

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgenossen

herausgegeben

von

C. DOELTER und H. LEITMEIER

Sulfate, Chrom, Molybdän, Wolfram,
Uran, Haloidsalze, und Salzlagerstätten

HANDBUCH
DER MINERALCHEMIE

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

bearbeitet von

Prof. Dr. G. d'Achiardi-Pisa, Dr.-Ing. R. Amberg-Nürnberg, Dr. F. R. von Arlt-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. M. Bauer-Marburg †, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Hofrat Prof. Dr. F. Becke-Wien, Dr. E. Berdel-Grenzhausen, Prof. Dr. F. Berwerth-Wien †, Priv.-Doz. Dr. A. Bruckl-Wien, Hofrat Dr. F. W. von Dafert-Wien, Prof. Dr. E. Dittler-Wien, Prof. Dr. M. Dittrich-Heidelberg †, Hofrat Prof. Dr. E. Donath-Brünn, Hofrat Prof. Dr. C. Doelter-Wien, M. Doelter-Wien, Prof. Dr. M. Dolch-Halle a. d. S., Prof. Dr. L. Duparc-Genf, Betriebsleiter Dr.-Ing. K. Eisenreich-Schindlerswerk bei Bockau i. Sa., Prof. Dr. K. Endell-Berlin, Prof. Dr. A. von Fersmann-Leningrad, Prof. Dr. G. Flink-Stockholm, Priv.-Doz. Dr. R. von Görgey-Wien †, Dr. M. Goldschlag-Wien †, Dr. G. Hecht-Wien, Prof. Dr. W. Heinisch-Brünn, Prof. Dr. M. Henglein-Karlsruhe, Dr. K. Herold-Wien, Dr. M. Herschkowitsch-Jena, Dr. G. v. Hevesy-Freiburgi. B., Prof. Dr. A. Himmelbauer-Wien, Dr. C. Hlawatsch-Wien, Prof. Dr. O. Hönigschmid-München, Prof. Dr. Ernst Jäncke-Heidelberg, Prof. Dr. P. Jannasch-Heidelberg †, Hofrat Dr. L. Jesser-Wien, Prof. Dr. A. Kailan-Wien, Prof. Dr. E. Kaiser-München, Priv.-Doz. Dr. G. Kirsch-Wien, Prof. Dr. A. Klemenc-Wien, Hofrat Dr. R. Koechlin-Wien, Prof. Dr. J. Koenigsberger-Freiburg i. Br., Dr. R. Koetschau-Hamburg, Dr. E. Körner-Wien, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. St. Kreutz-Krakau, Prof. Dr. A. Ledoux-Brüssel, Prof. Dr. H. Leitmeier-Wien, Dr. R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., Geh.-Rat Prof. Dr. G. Linck-Jena, Obercustos Dr. J. Loczka-Budapest †, Staatsgeologe Ing. A. Marin-Madrid, Dr. R. Mauzelius-Stockholm †, Prof. Dr. W. Meigen-Freiburg i. Br., Prof. R. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. St. Meyer-Wien, Direktor Prof. Dr. H. Michel-Wien, Prof. Dr. L. Moser-Wien, Prof. Dr. R. Nasini-Pisa, Prof. Dr. F. Paneth-Königsberg, Dir. Dr. K. Peters-Oranienburg-Berlin, Prof. Dr. W. Prandtl-München, Hofrat Prof. Dr. R. Pribram-Wien †, Prof. Dr. G. T. Prior-London, Prof. Dr. K. Redlich-Prag, Dr. R. Rieke-Charlottenburg, Prof. Dr. A. Ritzel-Jena †, Prof. Dr. J. Samojloff-Moskau, Hofrat Prof. Dr. R. Scharizer-Graz, Prof. Dr. H. Schneiderhöhn-Freiburg i. Br., Prof. Dr. Fr. Schöndorf-Hildesheim, Dr. M. Seebach-Leipzig, Priv.-Doz. Dr. H. Sirk-Wien, Prof. Dr. H. J. Sjögren-Stockholm †, Dr. Albrecht von Skopnik-Berlin, Prof. Dr. F. Slavík-Prag, Prof. Dr. E. Späth-Wien, Prof. Dr. H. Stremme-Berlin, Prof. Dr. St. J. Thugutt-Warschau, Prof. Dr. St. Tolloczko-Lemberg, Hofrat Prof. Dr. G. v. Tschermak-Wien †, Prof. Dr. P. v. Tschirwinsky-Nowo-Tcherkassk, Direktor Dr. C. Ulrich-Wien, Prof. Dr. R. Vogel-Göttingen, Prof. Dr. J. H. L. Vogt-Trondhjem, Hofrat Prof. Dr. R. Wegscheider-Wien, Prof. Dr. F. Zambonini-Neapel, Dr. E. Zschimmer-Jena

herausgegeben von

C. DOELTER und H. LEITMEIER

VIER BÄNDE

MIT VIELEN ABBILDUNGEN, TABELLEN, DIAGRAMMEN UND TAFELN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1929

HANDBUCH
DER
MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgenossen

herausgegeben

von

C. DOELTER und **H. LEITMEIER**

BAND IV

Zweiter Teil

Sulfate, Chrom, Molybdän, Wolfram,
Uran, Haloidsalze und Salzlagerstätten

MIT 218 ABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1929

ISBN 978-3-642-49580-9 ISBN 978-3-642-49871-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-49871-8

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright 1929 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Theodor Steinkoff Dresden und Leipzig 1929
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1929

VORWORT.

Infolge des großen Umfanges des noch zu bearbeitenden Stoffes, mußte der IV. Band in drei Teile geteilt werden. Die letzte Abteilung, mit deren Herausgabe nächstens begonnen werden soll, wird die übrigen Haloidsalze und die organischen Verbindungen zur Darstellung bringen.

Wien, Juni 1929.

C. DOELTER.
H. LEITMEIER.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Die Oxysalze der Metalle der sechsten Vertikalreihe des periodischen Systems C. Doelter (Wien)	1
Die Sulfate M. Dittrich † (Heidelberg)	1
Analytische Methoden der Sulfate M. Dittrich † (Heidelberg)	1
Natriumsulfate 4. — Kaliumsulfate 5. — Magnesiumsulfate 5. — Calciumsulfate 6. — Syngenit 6. — Glauberit 7. — Polyhalit 7. — Mangansulfate 7. — Fauserit 7. — Eisensulfate, Eisenvitriol 8. — Jarosit 8. — Basische Eisensulfate 8. — Nickelsulfate 8. — Zinksulfate 8. — Kupfersulfate 9.	
Die Sulfate C. Doelter (Wien)	9
Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden C. Doelter (Wien)	10
A. <i>Ammoniumsalze</i> C. Doelter (Wien)	11
Mascagnin C. Doelter (Wien)	11
Taylorit C. Doelter (Wien)	13
Boussingaultit C. Doelter (Wien)	14
Lecontit C. Doelter (Wien)	15
Guanovulit C. Doelter (Wien)	16
B. <i>Die wasserhaltigen Sulfate, welche auf Salzlagerstätten vorkommen</i>	
E. Jänecke (Heidelberg)	17
Glaubersalz. E. Jänecke (Heidelberg)	18
Bittersalz. E. Jänecke (Heidelberg)	19
Hexahydrat E. Jänecke (Heidelberg)	21
Kieserit E. Jänecke (Heidelberg)	22
Astrakanit E. Jänecke (Heidelberg)	24
Löweit E. Jänecke (Heidelberg)	25
Schönit E. Jänecke (Heidelberg)	26
Leonit E. Jänecke (Heidelberg)	27
Kainit E. Jänecke (Heidelberg)	28
Syngenit E. Jänecke (Heidelberg)	29
Polyhalit E. Jänecke (Heidelberg)	32
Krugit E. Jänecke (Heidelberg)	34
Löslichkeit der Sulfate, welche auf Salzlagerstätten vorkommen	
E. Jänecke (Heidelberg)	35
<i>Anhang</i> C. Doelter (Wien)	113
Mamanit 113. — Natronkalisimonyit 113. — Ammoniumsyngenit, Ammoniumkainit 113. — Kobaltführender Epsomit 114. — Wattevililit 114.	
Calciumsulfat C. Doelter (Wien)	115
Allgemeines 115. — Existenzgebiet und Übergang der einzelnen Sulfate ineinander 115. — Umwandlung Anhydrit → Gips, Hydrationswärme 116. — Verwandtschaft der Sulfate und graphische Darstellung 116. —	

	Seite
Bildung von Gips aus Halbhydrat 117. — Bildung von Gips aus löslichem Anhydrit 117. — Bildung von Gips aus gewöhnlichem, natürlichem Anhydrit 117. — Bildung von Halbhydrat aus löslichem Anhydrit 118. — Bildung von Kalkhydrat aus gewöhnlichem Anhydrit 118. — Umwandlungstemperaturen 118. — Umwandlung des Gipses in Anhydrit und Halbhydrat 118. — Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur 118. — Kristallwassertension 119.	
Gips C. Doelter (Wien)	120
Technische Analysen von Gips 121. — Physikalische Eigenschaften 122. — Temperatur der Einachsigkeit 126. — Thermische Eigenschaften 127. — Löslichkeit in Wasser 130. — Löslichkeit in Salzlösungen 133. — Löslichkeit in Säuren 133. — Entwässerung des Gipses 134. — Gewichtsverluste bei der Entwässerung des Gipses 135. — Entwässerungsprodukte 137. — Volumänderung bei der Umwandlung Anhydrit-Gips in der Natur 139. — Umwandlung des Gipses (Pseudomorphosen) 139. — Künstliche Umwandlung von Gips in Calciumcarbonat 140. — Schaumspat 142. — Weitere Pseudomorphosen 143. — Verwitterung 145. — Synthese des Gipses 245. — Zufällige Neubildungen von Gips 148. — Genesis des Gipses 150. — Vorkommen und Verbreitung 152. — Technische Verwertung des Gipses 155.	
<i>Nachtrag zu den wasserhaltigen Sulfaten der Alkalien</i> C. Doelter (Wien)	156
Boussingaultit C. Doelter (Wien)	156
Exanthalose C. Doelter (Wien)	156
<i>Wasserfreie Sulfate der Salzlagerstätten</i> C. Doelter (Wien)	157
Thenardit E. Jänecke (Heidelberg)	157
Vanthoffit E. Jänecke (Heidelberg)	160
Langbeinit E. Jänecke (Heidelberg)	161
Glauberit E. Jänecke (Heidelberg)	163
Ciempozuelit C. Doelter (Wien)	165
Glaserit C. Doelter (Wien)	165
Kaliumsulfat C. Doelter (Wien)	168
Dimorphie des Kaliumsulfats 170. — Dimorphie des Natriumsulfats 171. — Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4$ 171. — Das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 173. — Das System $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 175. — Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4\text{—}\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 176. — Die Systeme ($\text{K}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$) und ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$) 176.	
Misenit C. Doelter (Wien)	177
Die wasserfreien Sulfate von Ca, Sr, Ba C. Doelter (Wien)	179
Allgemeines über die Barytgruppe 179. — Feinbau des Anhydrits und Baryts 180. — Vergleich der optischen Konstanten der Sulfate von Ca, Sr, Ba, Pb (nach B. Kolb) 181. — Änderung der optischen und kristallograph. Konstanten mit der Temperatur 182. — Achsenverhältnisse bei -64° und bei hoher Temperatur 183. — Die Änderung der Brechungsquotienten mit der Temperatur 183. — Mischkristalle der Sulfate von Ca, Sr, Ba 184.	
Anhydrit C. Doelter (Wien)	187
Analysen 187. — Strontium- u. bariumhaltiger Anhydrit 188. — Kristallstruktur 188. — Dimorphie des Calciumsulfats 189. — Physikal. Eigenschaften 190. — Optische Konstanten 190. — Chemische Eigenschaften 193. — Löslichkeit des Calciumsulfats 194. — Ätzfiguren 195. — Wasseraufnahme 195. — Synthese des Anhydrits 196. — Genesis 198. — Umwandlungen des Anhydrits 204.	
Bassanit C. Doelter (Wien)	205

	Seite
Coelestin	C. Doelter (Wien) 205
Der Calcium- und Bariumgehalt der Coelestine 211. — Zusammenstellung der barium- oder calciumhaltigen Coelestine auf Sulfate umgerechnet nach W. Grahmann 214. — Physikal. Eigenschaften 214. — Optische Konstanten 216. — Elektrische Eigenschaften 219. — Löslichkeit des Coelestin 219. — Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Coelestin 220. — Synthese des Coelestins 221. — Genesis des Coelestins 223. — Umwandlung des Coelestins 224. — Vorkommen des Coelestins 225.	
Baryt	C. Doelter (Wien) 227
Analysen 227. — Dreelit 230. — Baryte mit hohem Strontiumgehalt 230. — Strontian- und Kalkgehalt der Baryte 231. — Leedsit 231. — Michel-Lévyt 231. — Analysen des Hepatits 232. — Synthese des Baryts 241. — Vorkommen des Baryts 248. — Hokulolit 251. — Verwendung des Baryts 252.	
Zinksulfate	C. Doelter (Wien) 253
Zinkosit (Almagrerit)	C. Doelter (Wien) 253
Goslarit	C. Doelter (Wien) 254
Cuprogoslarit	C. Doelter (Wien) 255
Eigenschaften 256. — Mischkristalle von Zinksulfat und Magnesiumsulfat 257. — Mischkristalle von Zinkvitriol und Eisenvitriol 258. — Mischkristalle von Zinkvitriol und Boothit 259. — Löslichkeit 260. — Vorkommen und Genesis 261.	
Zinkaluminat	C. Doelter (Wien) 262
Dietrichit 263.	
Cadmiumsulfate	C. Doelter (Wien) 264
Kupfersulfate	C. Doelter (Wien) 265
<i>Wasserfreie Sulfate</i> C. Doelter (Wien) 265	
Hydrocyanit	C. Doelter (Wien) 265
Dolerophanit (Dolerophan)	C. Doelter (Wien) 266
Antlerit und Stelznerit	C. Doelter (Wien) 267
Euchlorin	C. Doelter (Wien) 270
Brochantit	C. Doelter (Wien) 272
Warringtonit 287.	
<i>Verbindung von wasserfreiem Kupfersulfat mit Chlorid</i> C. Doelter (Wien) 278	
Chlorothionit	C. Doelter (Wien) 278
<i>Wasserhaltige Kupfersulfate</i> C. Doelter (Wien) 279	
Kupfervitriol (Chalkantit)	C. Doelter (Wien) 279
Chem. Eigenschaften 281. — Physikal. Eigenschaften 281. — Optische Eigenschaften 281. — Löslichkeit 285. — Synthese 286. — Genesis und Vorkommen 286.	
Boothit	C. Doelter (Wien) 288
Cupromagnesit 290.	
Pisanit	C. Doelter (Wien) 290
Analysen von Salvadorit 291. — Formel 291. — Untersuchungen der Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol 293.	
<i>Mischkristalle von Kupfersulfat mit Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Magnesium- und Zinksulfaten</i> C. Doelter (Wien) 296	
Zinkhaltiger Boothit. Zinkhaltiger Chalkanit 296. — Zinkboothit (Kupfer-Zink-Melanterit) 297. — Serpierit 299.	
<i>Basische und wasserhaltige Cuprisulfate</i>	C. Doelter (Wien) 300
Langitgruppe 300.	
Langit	C. Doelter (Wien) 301

	Seite
Kamarezit	C. Doelter (Wien) 305
Wernadskyt 305. — Arnimit 305. — Herrengrundit 307. — Chlorhaltige Kupfersulfate 308.	
Connellit	G. Doelter (Wien) 308
Footeit 310.	
<i>Sulfate von Kupfer und Natrium</i>	C. Doelter (Wien) 311
Kröhnkeit (Kröhnkit)	C. Doelter (Wien) 311
Natrochalzit 313.	
<i>Kaliumcuprisulfat</i>	C. Doelter (Wien) 314
Darstellung des Doppelsalzes $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ 314. — Cyano- chroit 315. — Arzrunit 316.	
<i>Aluminiumcuprisulfate</i>	C. Doelter (Wien) 317
Lettsomit	C. Doelter (Wien) 317
Beziehung des Lettsomits zu Bisbeeit 318. — Woodwardit 318.	
Enysit	C. Hlawatsch (Wien) 319
Chalcoalumit 320.	
Spangolith	C. Doelter (Wien) 321
Phillipit	C. Doelter (Wien) 323
Silbersulfat	C. Doelter (Wien) 323
Argentojarosit	C. Doelter (Wien) 324
<i>Quecksilbersulfate</i>	C. Doelter (Wien) 324
Mercurosulfat	C. Doelter (Wien) 324
Mercurisulfat	C. Doelter (Wien) 325
<i>Aluminiumsulfate</i>	C. Hlawatsch (Wien) 326
A. Allgemeines 327. — B. Analytische Methoden 339. — Spezieller Teil 346.	
Alunogen	C. Hlawatsch (Wien) 361
Analysen 362. — Physikalische Eigenschaften 367. — Chemische Eigen- schaften 367. — Synthese, technische Darstellung und Entstehung 369.	
Basische Salze	C. Hlawatsch (Wien) 381
Alumian	C. Hlawatsch (Wien) 381
A. <i>Wasserhaltige, basische Salze</i>	C. Hlawatsch (Wien) 383
Felsöbányit	C. Hlawatsch (Wien) 387
Paraluminit	C. Hlawatsch (Wien) 384
Doughtyit	C. Hlawatsch (Wien) 385
Pissophan-Garnsdorfit	C. Hlawatsch (Wien) 386
Werthemannit	C. Hlawatsch (Wien) 386
Aluminit	C. Hlawatsch (Wien) 387
B. <i>Doppelsalze</i>	C. Hlawatsch (Wien) 392
Lithium-Aluminium-Sulfat	C. Hlawatsch (Wien) 392
Tamarugit	C. Hlawatsch (Wien) 393
Mendozit	C. Hlawatsch (Wien) 394
Natronalaun	C. Hlawatsch (Wien) 395
Basische Salze	C. Hlawatsch (Wien) 399
Wasserhaltige Salze	C. Hlawatsch (Wien) 400
Alaune im engeren Sinne	C. Hlawatsch (Wien) 403
Allgemeines 403. — Physikalisch-chemische Konstanten 407. — Optische Eigenschaften 410. — Schmelzpunkt 418. — Löslichkeit 421. — Isomorphe Mischbarkeit 428.	
Kaliumalaun	C. Hlawatsch (Wien) 433
Physikalisch-chemische Eigenschaften. Wachstum 438. — Lösung 446. —	

	Seite
Dichtebestimmungen und Molekularvolumina 449. — Optische Eigenschaften 449. — Löslichkeit 455. — Genesis, Vorkommen und Gewinnung 467.	
Tschemigit (Ammonalaun)	C. Hlawatsch (Wien) 471
Physikalische Eigenschaften 473. — Genesis und Vorkommen 480.	
Kalium- und Ammonchromalaun	C. Hlawatsch (Wien) 482
Darstellung und Verwendung 490.	
Eisenalaune	C. Hlawatsch (Wien) 491
Kaliumeisenalaun, $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$	C. Hlawatsch (Wien) 491
Eisenammonalaun	C. Hlawatsch (Wien) 492
Basische Salze	C. Hlawatsch (Wien) 495
Alunitgruppe	C. Hlawatsch (Wien) 495
Natronalunit	C. Hlawatsch (Wien) 495
Alunit (Kalioalunit)	C. Hlawatsch (Wien) 497
Analysen 498. — Formel und Konstitution. Wassergehalt 502. — Physikalische Eigenschaften 504. — Chemische Eigenschaften 504. — Synthese 508. — Genesis und Vorkommen 508. — Technische Verwendung 514.	
Löwigit	C. Hlawatsch (Wien) 518
Kauait	C. Hlawatsch (Wien) 521
Plagiocitrit	C. Hlawatsch (Wien) 522
Doppelsulfate mit zweiwertigen Metallen.	C. Hlawatsch (Wien) 522
Pickeringit	C. Hlawatsch (Wien) 523
Formel 527. — Physikalische Eigenschaften 527. — Chemische Eigenschaften 528. — Genesis und Vorkommen 528.	
Seelandit	C. Hlawatsch (Wien) 529
Sesquimagnesiaalaun	C. Hlawatsch (Wien) 530
Aromit, Sonomait und Dumreicherit 530.	
Stüvenit	C. Hlawatsch (Wien) 532
Magnesiazinkalaun	C. Hlawatsch (Wien) 533
Apjohirit und Bosjemannit	C. Hlawatsch (Wien) 533
Ettringit	C. Hlawatsch (Wien) 535
Klinophaeit	C. Hlawatsch (Wien) 536
Klinverocit	C. Hlawatsch (Wien) 537
Millosevichit	C. Hlawatsch (Wien) 537
Die Eisensulfate	R. Scharizer (Graz) 537
Geschichtliches 537.	
A. Ferrosulfate	R. Scharizer (Graz) 540
1. Melanterit	R. Scharizer (Graz) 540
2. Tauriscit	R. Scharizer (Graz) 543
3. Szomolnokit	R. Scharizer (Graz) 543
B. Doppelsalze des Ferrosulfates mit dem Aluminiumsulfat.	R. Scharizer (Graz) 545
1. Halotrichit	R. Scharizer (Graz) 545
C. Ferrisulfate	R. Scharizer (Graz) 546
1. Rhomboklas	R. Scharizer (Graz) 546
2. Coquimbit	R. Scharizer (Graz) 548
3. Quenstedtit	R. Scharizer (Graz) 552
4. Janosit	R. Scharizer (Graz) 553
5. Ihleit	R. Scharizer (Graz) 553
6. Kornelit	R. Scharizer (Graz) 555
7. Copiapit	R. Scharizer (Graz) 555
8. Der B-Copiapit	R. Scharizer (Graz) 560

	Seite
9. Die Ferrisulfate vom Typus $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_6 + x \text{aq}$	R. Scharizer (Graz) 560
a) Der Amarantit	R. Scharizer (Graz) 561
b) Castanit	R. Scharizer (Graz) 562
c) Fibroferrit	R. Scharizer (Graz) 563
10. Utahit	R. Scharizer (Graz) 565
11. Planoferrit	R. Scharizer (Graz) 566
12. Karphosiderit	R. Scharizer (Graz) 566
13. Borgströmit	R. Scharizer (Graz) 567
14. Raimondit	R. Scharizer (Graz) 568
15. Cyprusit	R. Scharizer (Graz) 568
16. Vitriolocher Glockerit	R. Scharizer (Graz) 569
17. Pastreit	R. Scharizer (Graz) 569
Die Paragenese der Ferrisulfate 570.	
D. <i>Doppelsalze</i>	R. Scharizer (Graz) 574
a) Verbindungen der Ferrisulfate mit Monoxyden	R. Scharizer (Graz) 574
1. Botryogen	R. Scharizer (Graz) 574
2. Römerit	R. Scharizer (Graz) 575
3. Bilinit	R. Scharizer (Graz) 578
4. Quetenit	R. Scharizer (Graz) 578
5. Idrizit	R. Scharizer (Graz) 579
6. Kubeit	R. Scharizer (Graz) 579
b) Natriumferrisulfate	R. Scharizer (Graz) 580
1. Sideronatrit	R. Scharizer (Graz) 580
2. Ferrinatrit	R. Scharizer (Graz) 581
c) Die Kaliumferrisulfate	R. Scharizer (Graz) 582
1. Metavoltin	R. Scharizer (Graz) 582
d) Alkalien- und monoxydehaltende Ferrisulfate	R. Scharizer (Graz) 585
1. Voltait	R. Scharizer (Graz) 585
2. Die Jarositgruppe	R. Scharizer (Graz) 587
Nachtrag	R. Scharizer (Graz) 591
Slavikit	R. Scharizer (Graz) 591
Mangansulfate	C. Doelter (Wien) 592
Wasserfreies Mangansulfat	C. Doelter (Wien) 592
Wasserführende Sulfate	C. Doelter (Wien) 592
Untersuchungen von E. S. Larsen 594.	
Symikit	C. Doelter (Wien) 595
Mallardit	C. Doelter (Wien) 596
Illesit	C. Doelter (Wien) 598
Fauserit	C. Doelter (Wien) 599
Mangan-Fauserit 599. — Magnesium-Fauserit 600. — Mischkristalle 600.	
— Mischkristalle von Mangansulfat und Kupfersulfat 602. — Misch-	
kristalle von Mangansulfat und Eisensulfat 603. — Mischbarkeit von Zink-	
sulfat und Mangansulfat 604. — Manganolangbeinit 604.	
Kobaltsulfate	C. Doelter (Wien) 605
Bieberit (Kobaltvitriol)	C. Doelter (Wien) 606
Nickelsulfate	C. Doelter (Wien) 610
Morenosit (Nickelvitriol)	C. Doelter (Wien) 611
Bleisulfate	C. Doelter (Wien) 618
Das neutrale Bleisulfat PbSO_4 618. — Das System $\text{PbO}-\text{SO}_3$ 618. —	
Das System $\text{PbSO}_4-\text{PbCrO}_4$ 621. — Das System $\text{PbSO}_4-\text{PbMoO}_4$ 622.	
— Das System $\text{PbSO}_4-\text{PbWO}_4$ 623. — Reaktionen von Bleisulfat mit	
Oxyden in pulverförmigen Gemengen 624.	
Anglesit	C. Doelter (Wien) 624
Analysen 625. — Physikalische Eigenschaften 625. — Chemische Eigen-	
schaften 627. — Synthese 627. — Genesis 629.	
Lanarkit	C. Doelter (Wien) 630
Linarit	C. Doelter (Wien) 632

	Seite
Palmierit	C. Doelter (Wien) 634
Caracolit	C. Doelter (Wien) 636
Lamprophan	C. Doelter (Wien) 638
<i>Doppelsalze aus Bleisulfaten und Bleicarbonaten</i>	<i>C. Doelter (Wien) 639</i>
Caledonit	C. Doelter (Wien) 639
Leadhillit	C. Doelter (Wien) 642
Vegasit	R. Scharizer (Graz) 646
Beaverit	R. Scharizer (Graz) 646
Uransulfate	C. Doelter (Wien) 647
Johannit	C. Doelter (Wien) 648
Gilpinit	C. Doelter (Wien) 649
Medjidit	C. Doelter (Wien) 650
Uraconit	C. Doelter (Wien) 651
Uranopilit	C. Doelter (Wien) 651
Uranvitriol 652.	
Basisches Uranoxydoxydulsulfat (Voglianit) C. Doelter (Wien) 652	
A. Kalkhaltige Varietät 653. — B. Basisches Kupferuransulfat 653.	
Uranochalcit	C. Doelter (Wien) 654
Zippeit	C. Doelter (Wien) 655
Minasragrit	C. Doelter (Wien) 656
<i>Komplexe Verbindungen von Sulfaten mit Haloiden, Carbonaten, Phosphaten und Nitraten</i>	<i>C. Doelter (Wien) 657</i>
Das System Na ₂ SO ₄ —NaCl—NaF 658. — Das Doppelsalz Na ₂ SO ₄ .NaF 659. — Das ternäre System Na ₂ —NaCl—NaF 659.	
Sulfohalit	C. Doelter (Wien) 660
Burkeit 661.	
Creedit	C. Doelter (Wien) 661
Trudellit	C. Doelter (Wien) 662
Natriumsulfocarbonat	C. Doelter (Wien) 663
Hanksit	C. Doelter (Wien) 663
Tychit	C. Doelter (Wien) 665
Das System Natriumsulfat—Natriumnitrat—Wasser 666.	
Darapskit	C. Doelter (Wien) 668
Nitroglauberit	C. Doelter (Wien) 669
Chromsulfate	C. Doelter (Wien) 670
Redingtonit 670. — Knoxvillit 671.	
Chrom	E. Dittler (Wien) 671
Das Vorkommen des Chroms in der Natur	E. Dittler (Wien) 671
Qualitative Reaktionen des Chroms 672. — Mikrochemische Prüfung auf Chrom 673. — Quantitative Bestimmungsmethoden 673. — Analyse des Chromeisensteines 673. — 1. Die jodometrische Methode 676. — 2. Die Ferrosulfat-Permanganatmethode 676. — Analyse des Rotbleierzses und der übrigen basischen Bleichromate 677. — Bestimmung des Chroms in Gesteinen und Silicaten 678. — Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Chrom in Gesteinen, Mineralien und Erzen 679.	
Chromverbindungen	C. Doelter (Wien) 680
Chromit	C. Doelter (Wien) 680
Mitchellit	C. Doelter (Wien) 692
Chrompicotit	C. Doelter (Wien) 692
Magnochromit	C. Doelter (Wien) 693
Chromohercynit	C. Doelter (Wien) 693
Diskussion der Chromitanalysen 695. — Formel der Chromspinelle 698. — Einteilung der Chromspinelle 699. — Mischbarkeit der Verbindungen der Chromite 700. — Physikalische Eigenschaften des Chromits 701. — Chemische Eigenschaften 702. — Synthese 704. — Weitere Chromspinelle 705. — Genesis des Chromits 706. — Vorkommen 709. — Verwendung des Chromeisensteins 714. — Chromitit 715.	

	Seite
Einteilung der Spinellgruppe C. Doelter (Wien)	716
Chromoxyd 720. — Synthese 721.	
Chromate C. Doelter (Wien)	722
Kaliumchromat. C. Doelter (Wien)	723
Löslichkeit 724. — Optische Eigenschaften von Kaliumchromat 724. — Das System K_2CrO_4 — Na_2CrO_4 725. — Chromglaserit 725. — Natriumchromat 726. — Löslichkeit in Wasser 726. — Tarapacáit 726. — Das System K_2SO_4 — K_2CrO_4 727.	
Bleichromate C. Doelter (Wien)	730
Krokoit C. Doelter (Wien)	733
Jossait C. Doelter (Wien)	738
Melanochroit C. Doelter (Wien)	738
Beresowit C. Doelter (Wien)	739
Vauquelinit (Laxmannit) C. Doelter (Wien)	740
Molybdän E. Dittler (Wien)	743
1. Die geochemische Verteilung der Elemente Wolfram und Molybdän in der Natur E. Dittler (Wien)	743
A. Sulfide 744. — B. Oxyde und Hydrate 744. — C. Salze 745.	
2. Analytische Methoden der Molybdänmineralien E. Dittler (Wien)	745
I. Qualitativer Nachweis des Molybdäns 745. — II. Quantitative Analysemethoden der Molybdänmineralien 748. — 1. Abscheidung des Mo als Trisulfid 748. — 2. Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd MoO_3 749. — 3. Bestimmung des Molybdäns als Bleimolybdat 750. — 4. Maßanalytische Bestimmung des Molybdäns. — Trennungen des Molybdäns von anderen Elementen 752. — Spezielle Methoden 756.	
I. Die analytischen Methoden der Wolframmineralien E. Dittler (Wien)	762
II. Qualitativer Nachweis des Wolframs E. Dittler (Wien)	762
III. Quantitative Bestimmungsmethoden der Wolframmineralien E. Dittler (Wien)	763
A. Trennungsmethoden der Wolframsäure von den übrigen Metallen 764. — B. Spezielle Untersuchungsmethoden 765. — C. Bestimmung des Wolframs in solchen Erzen, die außer W noch beträchtliche Mengen Sn, Cu, As, P und SiO_2 enthalten 767. — D. Analyse des Scheelit und Stolzit 769.	
<i>Molybdänoxyde</i> E. Dittler (Wien)	770
Molybdänocker E. Dittler (Wien)	770
Analysen 770. — Chemische Eigenschaften und Formel 771. — Physikalische Eigenschaften 772. — Synthese 772. — Vorkommen und Genesis 772.	
Molybdänoxyd E. Dittler (Wien)	773
Chemische Eigenschaften und Formel 773. — Physikalische Eigenschaften 773. — Künstliche Darstellung 774. — Vorkommen 775.	
Ilsemannit E. Dittler (Wien)	775
Analyse 775. — Chemische Eigenschaften und Formel 776. — Physikalische Eigenschaften 776. — Synthese 777. — Vorkommen u. Genesis 778.	
Chemisch-kristallographische Beziehungen der Molybdat-Wolframamatgruppe E. Dittler (Wien)	779
Molybdate E. Dittler (Wien)	781
Belonesit E. Dittler (Wien)	781
Powellit E. Dittler (Wien)	781
Analysen 781. — Chemische Eigenschaften 783. — Physikalische Eigenschaften 781. — Synthese 783. — Paragenese und Vorkommen 783.	
Wulfenit E. Dittler (Wien)	784
Strukturbestimmung des Wulfenits und Scheelits 784. — Analysen 785. — Chemische Eigenschaften 787. — Verhalten gegen Säuren und Natron-	

	Seit
lauge 787. — Verhalten gegen NaHCO_3 und NaCl 787. — Verhalten gegen H_2S 787. — Verhalten vor dem Lötrohre und chemische Reaktionen 787. — Physikalische Eigenschaften 788. — Die Farbe des Wulfenits und die Natur des Pigments 789. — Verhalten der Farbe des Wulfenits gegen Radium und ultraviolette Strahlen 790. — Schmelzpunkt und Verhalten im Schmelzflusse 791. — Das System $\text{PbO}-\text{MoO}_3$ 792. — System $\text{PbMoO}_4 + \text{PbCrO}_4$ 794. — Spezifische Wärme 796. — Thermische Leitfähigkeit 796. — Thermoelektrische Eigenschaften 796. — Elektrische Leitfähigkeit 796. — Synthesen 797. — Genesis, Vorkommen und Paragenesis 798. — Technische Verwendung der Molybdänerze 802.	
Chillagit (Bleimolybdowolframat)	E. Dittler (Wien) 804
Koechlinit (Wismutmonomolybdat)	E. Dittler (Wien) 804
Künstliches Wismutmolybdat 805.	
Paterait	E. Dittler (Wien) 805
Eosit	E. Dittler (Wien) 806
Achrematit	E. Dittler (Wien) 806
Uranmolybdat	E. Dittler (Wien) 807
Thoriummolybdat	E. Dittler (Wien) 807
Die Molybdate dreiwertiger Elemente	E. Dittler (Wien) 807
Wolframoxyde	E. Dittler (Wien) 807
Wolframocker	E. Dittler (Wien) 807
Analysen 809. — Synthese 811.	
Meymacit	E. Dittler (Wien) 812
Ferritungstit (Ferriwolframathexahydrat)	E. Dittler (Wien) 813
Wolframate	E. Dittler (Wien) 813
Scheelit (Calciumwolframat)	E. Dittler (Wien) 813
Analysen 814. — Seltene Elemente im Scheelit 819. — Chemische Eigenschaften 820. — Physikalische Eigenschaften 820. — Synthese 821. — Vorkommen und Genese 822. — Umwandlung des Scheelits 822. — Technische Verwendung des Scheelits 823.	
Cuproscheelit	E. Dittler (Wien) 823
Wolframit	E. Dittler (Wien) 824
Analysen 825. — Schlüsse aus den Analysen 842. — Seltene Elemente im Wolframit 846. — 1. Hübnerit 846. — 2. Ferberit 847. — Vorkommen und Paragenese 848. — Wolframit 849. — Chemische Eigenschaften des Wolframits 850. — Synthese 851. — Vorkommen und Paragenese 851. — Neuere Vorkommen und technische Verwendung des Wolframs 857. — Die Verarbeitung der Wolframerze 861.	
Reinit	E. Dittler (Wien) 862
Stolzit (Bleiwolframat)	E. Dittler (Wien) 863
Analysen 863. — Synthese 864. — Binäres Schmelzdiagramm von Bleioxyd und Bleiwolframat 865. — Binäres Schmelzdiagramm von Bleichromat und Bleiwolframat 865. — Vorkommen und Paragenese 867.	
Raspit	E. Dittler (Wien) 867
Die Wolframate dreiwertiger Elemente 868. — Wismutwolframat 868.	
Thorotungstit	E. Dittler (Wien) 868
Chemische Eigenschaften 870. — Physikalische Eigenschaften 870.	
Uran	G. Kirsch (Wien) 870
Allgemeines 870.	
Analytische Untersuchung der Uranmineralien	Eduard Körner (Wien) 871
Methode nach W. F. Hillebrand 871. — Methode nach Ellen Gleditsch 874. — Methode nach P. Jannasch 878. — Methode nach C. W. Davis 880. — Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen nach R. Fresenius und E. Hintz 890. — Methode nach A. Schoep und W. Steinkuhler 891. — Colorimetrische Bestimmung	

	Seite
kleiner Mengen Uran in Mineralien nach A. Bruttini 892. — Bestimmung des Eisens neben Uran durch Titration mit Kaliumpermanganat nach W. Elsholz 897.	
Das Atomgewicht des Bleis in Uranmineralien Friedr. Hecht (Wien)	900
A. Atomgewichtsbestimmungen von Uran 902. — B. Atomgewichtsbestimmungen des Bleis 906.	
Pechblende G. Kirsch (Wien)	909
Synonyme 909. — Analysen 910. — Chemische Zusammensetzung und Formel 928. — Chemische Eigenschaften 934. — Physikalische Eigenschaften 934. — Synthese 934.	
Übersicht über die uranföhrenden Mineralien Friedrich Hecht (Wien)	935
Uranate Friedrich Hecht (Wien)	937
Becquerelit Friedrich Hecht (Wien)	937
Schoepit Friedrich Hecht (Wien)	939
Janthinit Friedrich Hecht (Wien)	941
Curit Friedrich Hecht (Wien)	942
Fourmarierit Friedrich Hecht (Wien)	944
Soddyit (Soddit) Friedrich Hecht (Wien)	946
Sklodowskit Friedrich Hecht (Wien)	947
Kasolit Friedrich Hecht (Wien)	949
Gummit Friedrich Hecht (Wien)	950
<i>Anhang</i> Friedrich Hecht (Wien)	953
I. Uranhaltige Titanoniobate, Niobate, Tantalate Friedrich Hecht (Wien)	953
Mendelejevit Friedrich Hecht (Wien)	953
Toddit Friedrich Hecht (Wien)	954
Ellsworthit Friedrich Hecht (Wien)	955
Ampangabeit Friedrich Hecht (Wien)	957
II. Uranphosphate Friedrich Hecht (Wien)	959
Bassetit Friedrich Hecht (Wien)	959
Uranospathit Friedrich Hecht (Wien)	959
Metatorbernit Friedrich Hecht (Wien)	960
Parsonsit Friedrich Hecht (Wien)	962
Dumontit Friedrich Hecht (Wien)	963
Dewindtit Friedrich Hecht (Wien)	964
III. Uranvanadate Friedrich Hecht (Wien)	967
Uvanit Friedrich Hecht (Wien)	967
Rauvit Friedrich Hecht (Wien)	968
Die Genesis der Uranlagerstätten G. Kirsch (Wien)	969
1. Die Geochemie des Urans 969. — 2. Das Pechblendevorkommen von St. Joachimsthal in Böhmen 970. — 3. Die Uranlagerstätten von Cornwall in England 972. — Die Uranlager von Colorado in U. S. A. 973. — Die Katanga-Erzvorkommen 974.	
Die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor E. Dittler (Wien)	974
Analysenmethoden der Halogenide E. Dittler (Wien)	974
Bestimmung des Chlors 974. — Bestimmung des Broms 975. — Bestimmung des Jods 975. — Trennung der Halogene voneinander 975. — Die Bestimmung des Silbers im Kerargyrit und ähnlichen Mineralien 975. — 1. Trennung durch direkte Analyse 976. — 2. Trennung durch indirekte Analyse 977. — Trennung von Jod, Brom und Chlor nach der Methode C. Friedheim und R. J. Meyer 977. — Fluoride 980. — Analyse des Flußspats 980. — Quantitative Bestimmung des F im Flußspat 981. — Quantitative Bestimmung des Calciums im Flußspat 982. — Kryolith 982. — Quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoff 983.	
Vorkommen des Chlors C. Doelter (Wien)	987
Vorkommen von Fluor C. Doelter (Wien)	993

	Seite
Vorkommen von Brom	C. Doelter (Wien) 997
Vorkommen von Jod	C. Doelter (Wien) 1000
<i>Verbindungen von Chlor, Brom, Jod, Fluor mit Metallen</i>	
Haloidsalze	C. Doelter (Wien) 1007
Einteilung 1008. — Oxyhalogenide 1010. — Die Alkalihalogenide 1010. — Mischbarkeit der Alkalihalogenide 1010.	C. Doelter (Wien) 1007
Zusammenstellung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Alkalihalogenide	C. Doelter (Wien) 1011
Parallele Verwachsungen der Alkalihalogenide 1012. — Kristallstruktur der Alkalihalogenide 1013. — Gitterkonstanten der Alkali- und Ammo- niumhalogenide 1016. — Dichten der Alkalihalogenide. 1017. — Quo- tienten aus Molekularvolumen (fest) bei Zimmertemperatur und Molekular- volumen (flüssig) beim Schmelzpunkte 1018. — Molekularvolum der festen Chloride bei Zimmertemperatur, verglichen mit dem Schmelz- punkt 1019. — Vergleich der Dichte und Lichtbrechung der Alkali- halogenide 1019.	
Steinsalz	C. Doelter (Wien) 1026
Kristallgitter 1027. — Analysen 1028. — Steinsalzanalysen aus Argentinien 1034. — Technische Analysen 1039. — Steinsalzanalysen von galizischen Bergwerken 1040. — Salinen Siebenbürgens 1043. — Analysen des Steinsalzes vom Benther Salzgebirge 1046. — Analysen von Salzgesteinen von Glückauf-Sondershausen 1048. — Löslichkeit 1051. — Löslichkeit von Chlornatrium in Wasser 1051. — Löslichkeit von Natriumchlorid 1052. — Dichte der Chlornatriumlösungen 1052. — Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit von Steinsalz 1054. — Löslichkeit des Steinsalzes in Alkohol 1055. — Löslichkeit in Amylalkohol und Aceton 1056. — Syn- these 1056. — Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Chlornatriums 1057. — Lösungswärme, Bildungswärme 1067. — Ätz- figuren 1067. — Schmelztemperatur von Natriumchlorid 1068.	
Physikalische Eigenschaften	C. Doelter (Wien) 1069
Härte 1071. — Plastizität des Steinsalzes 1073. — Dichte 1081. — Die Elastizitätskoeffizienten des Steinsalzes 1082. — Optische Eigenschaften 1084. — Ultrarote Strahlen 1086. — Reststrahlen 1088. — Dispersion 1089. — Veränderung des Wertes des Brechungsquotienten bei Temperaturerhöhung 1090. — Thermische Eigenschaften 1092. — Diathermansie 1094. — Elektrizitätsleitung im Steinsalz 1097. — Elektrische Leitfähigkeit 1097.	
Die Farbe des Steinsalzes	C. Doelter (Wien) 1105
Das blaue Steinsalz 1105. — Erhitzungsversuche von C. Doelter 1111. — Künstliche Färbung farblosen Steinsalzes 1112. — Verfärbung durch Strahlungen 1112. — Blaufärbung von gepreßtem, bestrahltem Salz 1118. — Neue Versuche 1120. — Blaue Färbungen anderer Salze 1121. — Lumineszenzerscheinungen 1122. — Färbung durch Natriumsubchlorid 1125. — Vergleich des natürlichen Blausalzes mit künstlich gefärbtem 1126. — Zusammenfassung 1128.	
Pseudomorphosen 1135. — Vorkommen und Genesis 1135. — Natrium- chloridhydrat 1135. — Natriumbromid 1136. — Eigenschaften 1137. — Elektrische Leitfähigkeit 1138. — Natriumjodid 1138. — Löslichkeit 1139. — Elektrische Leitfähigkeit 1139. — Das System NaCl—NaBr 1139. — Das System NaCl—NaBr—H ₂ O 1139. — Das System NaBr—MgBr ₂ 1140. — Das System NaBr—CaBr ₂ 1141. — Das System NaBr—KBr 1141.	
Sylvin (Kaliumchlorid)	C. Doelter (Wien) 1142
Synthese 1143. — Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform 1144. — Chemische Eigenschaften 1146. — Schmelztemperatur von Kaliumchlorid 1147. — Löslichkeit des Sylvins 1148. — Physikalische Eigenschaften des Sylvins 1150. — Dichte des Sylvins 1153. — Dichte von geschmolzenem Kaliumchlorid 1154. — Optische Eigenschaften 1154. — Reststrahlen 1156. — Farbe 1157. — Thermische Eigenschaften 1159. — Wärmeleitfähigkeit 1159. — Spezifische Wärme 1160. — Elektrische Eigenschaften 1160. — Sylvingesteine 1161.	

	Seite
Mischungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid.	
C. Doelter (Wien)	1161
Sublimierte Alkalichloride des Vesuvus 1162. — Analysen von Sublimationsprodukten vom Vesuv 1162. — Das System NaCl—KCl 1168. — Versuche von R. Nacken über Entmischung der Kalium- und Natriumchloridmischkristalle 1171. — Chlornatrokalit 1173. — Doppelsalze von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid mit Cadmiumchlorid 1175. — Kaliumbromid 1175. — Eigenschaften 1175. — Kaliumjodid 1177. — Elektrische Leitfähigkeit 1179. — Das System NaCl—KCl—H ₂ O 1179. — Das System KCl—KBr 1180. — Das System KCl—KBr—H ₂ O 1181. — Mischungen von KCl und KJ 1182. — Das System KBr—KJ 1183.	
Doppelsalze von Kaliumchlorid mit anderen Chloriden.	
C. Doelter (Wien)	1184
Carnallit C. Doelter (Wien)	1185
Analysen 1185. — Carnallitgestein 1186. — Technische Analysen 1186. — Gehalt an Rubidium und Cäsium 1188. — Bromgehalt des Carnallits 1189. — Ammoniakgehalt des Carnallits 1190. — Eisengehalt des Carnallits 1191. — Physikalische Eigenschaften des Carnallits 1191. — Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperaturen einiger Salzminerale 1192. — Glaubersalz 1192. — Kainit 1192. — Carnallit 1193. — Farbe des Carnallits 1194. — Brechungsquotienten 1197. — Synthese 1197. — Chemische Eigenschaften 1198. — Genesis und Vorkommen 1199. — Bromcarnallit 1200. — Synthese des Bromcarnallits 1200. — Das System MgCl ₂ —MgBr ₂ —H ₂ O 1202. — Mischkristalle von Chlorcarnallit und Bromcarnallit 1203. — Jodcarnallit 1204. — Ammoniumcarnallit 1205. — Jod-Ammoniumcarnallit 1205. — Mischkristalle von Kaliumcarnallit und Ammoniumcarnallit 1206. — Bromammoniumcarnallit 1209.	
Magnesiumchlorid-Hexahydrat (Bischofit) . . . C. Doelter (Wien)	1209
Chemische und physikalische Eigenschaften 1210. — Geologische Schlüsse aus den Schmelzuntersuchungen von Bischofit, Carnallit und Kainit 1212. — Synthese 1213. — Vorkommen und Genesis 1213. — Magnesiumbromid-Hexahydrat 1214.	
Tachhydrit (Calciumhexachlorodimagnesiätdodekahydrat)	
C. Doelter (Wien)	1215
Eigenschaften 1215. — Farbe des Tachhydrits 1215. — Chemische Eigenschaften 1218. — Synthese 1219. — Genesis 1219.	
Eisenhaltige Doppelsalze C. Doelter (Wien)	1221
Das System KCl—FeCl ₃ —H ₂ O 1221. — Das System NaCl—FeCl ₃ —H ₂ O 1222. — Das System NaCl—KCl—FeCl ₃ ·4H ₂ O 1223.	
Rinneit C. Doelter (Wien)	1225
Formel 1225. — Eigenschaften 1226. — Synthese 1227. — Genesis und Vorkommen des Rinneits 1228. — Kristallisation gemischter Lösungen von Eisenchlorür und Magnesiumchlorid 1229. — Paragenese der Chlorkalium, Chlormagnesium und Eisenchlorür enthaltenden Verbindungen 1231. — Douglasit 1232. — Synthese 1232. — Entstehungsart 1233.	
Chemische Profile durch die Salzlagerstätten . . . C. Doelter (Wien)	1233
Profil im Berlepschbergwerk bei Staßfurt 1234. — I. Ältere primäre Salzfolge 1234. — II. Ältere deszendente Salzfolge 1236. — III. Der graue Salzton 1237. — Analysen von Salzgesteinen 1237. — Chemische Zusammensetzung des Salztons 1240. — Grauer Salzton von Staßfurt 1240. — Roter Salzton 1241. — Bromgehalt der Salzlager 1242. — Jodgehalt der Salzlagerstätten 1243. — Eisengehalt der Salzlagerstätten 1244. — Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in Kalilagerstätten 1244. — Brom- und Ammoniakgehalt des Salzlagers im Berlepschbergwerk 1246. — Verbreitung von Borsäure in den Kalilagerstätten 1246. — Borgehalt der Salzlagerstätten 1247. — Kupfergehalt der Staßfurter Proben 1249. — Rubidiumgehalt der Salzlager 1250.	
Die Entstehung der Salzlagerstätten E. Jänecke (Heidelberg)	1250
A. Einleitung E. Jänecke (Heidelberg)	1250

	Seite
B. Löslichkeitsverhältnis der im Meerwasser gelösten Salze	
E. Jänecke (Heidelberg)	1251
1. Allgemeines 1251. — 2. Zusammensetzung des Meerwassers 1252. —	
3. Die Löslichkeitsdarstellung der im Meerwasser gelösten Salze 1253. —	
4. Räumliches Löslichkeitsbild für eine bestimmte Temperatur 1256. —	
5. Löslichkeit der Kalksalze 1258. — 6. Borate 1258. — 7. Löslichkeit	
von bromhaltigen Salzen 1258.	
C. Verhalten der Lösungen bei konstanter Temperatur	
E. Jänecke (Heidelberg)	1261
1. Kristallisationsbahnen 1261. — 2. Feststellung der Mengen der sich	
ausscheidenden Salze 1263. — 3. Auflösung von Salzen bei konstanter	
Temperatur 1264.	
D. Schmelzen kristallwasserhaltiger Doppelsalze und Salz-	
mischungen E. Jänecke (Heidelberg)	1266
1. Das Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze 1266. — 2. Das Schmelzen	
bei verschiedenen Temperaturen 1266. — 3. Schmelzen von Astrakanit	
und Loewit 1267. — 4. Schmelzung von Kainit 1268. — 5. Schmelzen	
von Carnallit-Kainitgemisch 1269. — 6. Andere Schmelzvorgänge 1271.	
E. Die primäre Ausscheidungsfolge der Salze	
E. Jänecke (Heidelberg)	1271
1. Allgemeines 1271. — 2. Ausscheidungsfolge ohne Berücksichtigung der	
Kalksalze 1272. — 3. Salzmengen bei isothermem Verdunsten bei 25°	
1275. — 4. Salzausscheidungen bei periodischer Schwankung der Ver-	
dunstungstemperatur zwischen 15 und 35° 1276. — 5. Kalksalze 1278. —	
Der gesamte Schichtenstoß der primären Ausscheidung 1279. — 6. Zeit-	
dauer der Salzausscheidungen 1280. — 7. Mutmaßliche Temperatur bei	
der primären Salzausscheidung 1282. — 8. Seltener Salze 1283.	
F. Umwandlung der Salzsichten beim Absinken in die Erde	
und beim Aufsteigen E. Jänecke (Heidelberg)	1283
1. Allgemeines 1283. — 2. Veränderung der nicht kalkhaltigen Schichten	
beim Einsinken in die Erde 1284. — 3. Veränderung der kalkhaltigen	
Schichten 1286. — 4. Zusammensetzung der Salzsichten nach ihrer	
stärksten Erwärmung 1286. — 5. Veränderung des Profils beim Ver-	
mischen der in der Tiefe gebildeten Laugen 1287. — 6. Veränderung	
der durchtränkten Salzmassen beim Abkühlen 1288. — 7. Salzfolgen	
nach dem Erkalten 1289. — 8. Verhalten der Laugen 1290. — 9. Um-	
wandlung von Anhydrit und anderer calciumhaltiger Salze 1291. —	
10. Hutbildungen 1291. — 11. Bildung seltener Salze 1291.	
G. Schlußwort E. Jänecke (Heidelberg)	1291
Literaturübersicht zur Genesis der Salzlagerstätten	
C. Doelter (Wien)	1292
Die geologischen Verhältnisse der deutschen Kalisalzlagerstätten	
Fr. Schöndorf (Hildesheim)	1297
A. Untersuchungsmethoden Fr. Schöndorf (Hildesheim)	1297
B. Räumliche Verteilung, Lagerstättentypen	
Fr. Schöndorf (Hildesheim)	1299
C. Allgemeine stratigraphische Übersicht	
Fr. Schöndorf (Hildesheim)	1300
D. Beschreibung der wichtigsten Lagerstättentypen	
Fr. Schöndorf (Hildesheim)	1301
1. Staßfurt-Typus Fr. Schöndorf (Hildesheim)	1301
Das ältere Steinsalz 1303. — Anhydritregion 1304. — Polyhalitregion	
1305. — Kieseritregion 1306. — Carnallitregion 1308. — Kieseritischer	
Halitcarnallit 1310. — Hartsalz 1311. — Grauer Salzton 1312. — Haupt-	
anhydrit 1313. — Jüngeres Steinsalz 1313. — Roter Salzton 1314. —	
Pegmatitanhydrit 1314. — Jüngstes Steinsalz 1314. — Lagerungsver-	
hältnisse 1316.	

	Seite
2. Südharz-Typus	Fr. Schöndorf (Hildesheim) 1317
3. Werra-Typus	Fr. Schöndorf (Hildesheim) 1321
4. Hannover Typus	Fr. Schöndorf (Hildesheim) 1326
Älteres Steinsalz 1326. — Das ältere Kalilager 1328. — Decksteinsalz 1329. — Grauer Salzton 1329. — Hauptanhydrit 1331. — Jüngeres Steinsalz 1332. — Unteres jüngeres Kalilager, Sylvinitlager, Ronnenberglager 1332. — Steinsalz über dem unteren Sylvinitlager 1333. — Oberes jüngeres Kalilager, Sylvinit, Riedellager 1333. — Roter Salzton 1334. — Pegmatitanhydrit 1334. — Allerjüngstes Steinsalz 1334. — Lagerungsverhältnisse 1334.	
E. Zusammenfassung	Fr. Schöndorf (Hildesheim) 1334
Alpine Salzlagerstätten	A. Himmelbauer (Wien) 1340
Die karpathischen Salzlagerstätten	A. Himmelbauer (Wien) 1349
Kalisalzlager im Elsaß	A. Himmelbauer (Wien) 1361
Die Kalisalzlagerstätten Rußlands Peter Tschirwinsky (Nowotscherkassk)	1368
Die spanischen Kalilagerstätten Aug. Marin (Madrid) übersetzt von C. Doelter (Wien)	1379
Die übrigen Salzlagerstätten	C. Doelter (Wien) 1382
Balkan 1382. — Schweiz 1383. — Frankreich 1383. — Spanien 1384. — Italien 1385. — England 1385. — Irland 1386. — Rußland 1386. — Außereuropäische Länder 1386. — Afrika 1386. — Asien 1388. — Nord-Amerika 1391. — Süd-Amerika 1394. — Australien 1397.	
Verwendung der Salzminerale	C. Doelter (Wien) 1397
Steinsalz	C. Doelter (Wien) 1397
1. Verwendung des Steinsalzes 1398. — Reinigung des Steinsalzes 1400. — 2. Verwendung der Kalisalze 1401. — Die Verarbeitung der Kalisalze 1401. — Die Kalisalzsarten 1404. — Lösen der Kalisalze 1404. — 1. Carnallit 1404. — Lösen des Sylvinites 1406. — Lösen des Hartsalzes 1407. Weitere Verarbeitung der Kalisalze 1407. — Gewinnung der schwefelsauren Kalimagnesia 1408. — Die Nebenprodukte der Kaliumsalzverarbeitung 1409. — Gewinnung von Brom 1410. — Rubidium 1411. — Statistische Daten 1412.	
Literatur	1413
Weitere Doppelsalze des Kaliumchlorids	C. Doelter (Wien) 1414
Chlorocalcit (Bäumlerit)	C. Doelter (Wien) 1414
Doppelsalz von Kaliumchlorid und Eisenchlorid	C. Doelter (Wien) 1415
Erythrosiderit (Kaliumpentaferriat-monohydrat)	C. Doelter (Wien) 1415
Synthese 1416. — Vorkommen und Genesis des Erythrosiderits 1417.	
Chloromanganokalit	C. Doelter (Wien) 1418
Eigenschaften 1419. — Synthese 1419. — Wasserhaltige Doppelsalze 1420.	
Fluoride der Alkalien	C. Doelter (Wien) 1421
Fluorwasserstoff 1421.	
Villiaumit (Natriumfluorid)	C. Doelter (Wien) 1421
Physikalische und chemische Eigenschaften des Natriumfluorids 1423. — Spezifische Wärme und Molekularwärme 1424. — Löslichkeit 1424. — Schmelzpunkt des Natriumfluorids 1425. — Synthese des Natriumfluorids 1426. — Das System NaCl—NaF 1426. — System NaF—NaCl 1427. — Kaliumfluorid 1428. — Natriumhydrofluorid 1428.	
Druckfehler und Berichtigungen	1429
Autorenregister	1433
Sachregister	1459

Die Oxysalze der Metalle der sechsten Vertikalreihe des periodischen Systems.

Von **C. Doelter** (Wien).

An die Sulfide und analogen Verbindungen der Metalle, welche wir im ersten Teile dieses Bandes betrachtet haben, reihen sich jetzt die Sauerstoffverbindungen an: Sulfate, Chromate, Molybdate, Wolframate, Uranate. Die ganz seltenen und spärlichen Selenate und Tellurate haben wir wegen ihrer geringen Wichtigkeit bereits bei den Seleniden bzw. Telluriden betrachtet.

Zahlreich sind die Salze der Schwefelsäure, wobei gleich zu bemerken ist, daß andere Thiosäuren als die Schwefelsäure für die Mineralien nicht in Betracht kommen, da Salze der schwefeligen Säure in der Natur nicht vorkommen.

Mit den Sulfaten zeigen die Chromate, Molybdate, Wolframate viel Ähnlichkeit in chemischer Hinsicht, so daß wir mehrere isomorphe Gruppen zu betrachten haben. Namentlich Sulfate und Chromate zeigen chemisch-kristallographische Analogien. So sind Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph, ebenso Bariumsulfat und Bariumchromat. Andererseits sind Calciummolybdat, Bleimolybdat, Calciumwolframat verwandt.

Abseits dagegen stehen die Uranate, welche wir nach den Sulfaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten betrachten wollen.

DIE SULFATE.

Analytische Methoden der Sulfate.

Von **M. Dittrich** † (Heidelberg).

Die Sulfate sind chemisch zusammengesetzt aus Metallen verschiedenster Art und dem Schwefelsäurerest SO_4 ; außerdem enthalten dieselben vielfach Wasser in mehr oder minder festgebundener Form.

Die Bestimmungsmethoden der Metalle werden wegen ihrer großen Mannigfaltigkeit zweckmäßiger erst bei den einzelnen Mineralien besprochen werden, dagegen können für die Bestimmung der Schwefelsäure und des Wassers allgemeine Methoden angegeben werden.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Sulfate sind entweder in Wasser oder in Säuren löslich und nur zum geringen Teile darin unlöslich; danach richtet sich der Gang der analytischen Bestimmung.

Sind die Sulfate in Wasser oder in verdünnten Säuren löslich, so fällt man direkt aus einer schwach salzsauren Lösung das SO_4 -Ion durch Zusatz von Ba-Ion als BaSO_4 heraus und bringt es als solches zur Wägung. Von Metallen stört nur die Gegenwart von Eisen die Bestimmung, da dasselbe mit dem Bariumniederschlag zum Teil mitgerissen wird.

Ausführung der SO_4 -Bestimmung in löslichen Sulfaten.

a) Bei Abwesenheit von Eisen.

Man löst etwa 0,6–0,7 g des Minerals in Wasser oder wenig verdünnter Salzsäure, fügt ungefähr 150 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure hinzu und fällt die zum Sieden erhitzte Lösung unter beständigem Umrühren in einem Guß mit einer ebenfalls kochend heißen, ziemlich verdünnten Lösung der ungefähr nötigen Menge Bariumchlorid. Wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sich geklärt hat und ein Tropfen Bariumchloridlösung keine weitere Fällung mehr hervorruft, läßt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am besten in der Wärme stehen. Man filtriert durch ein Bunsensches Doppel-filter (ein größeres und ein kleineres Filter ineinandergelegt), muß aber, um etwa noch mitgerissenes Bariumchlorid zu entfernen, das gefällte Bariumsulfat nach dem Abfiltrieren der überstehenden Flüssigkeit erst einige Male mit verdünnter warmer Salzsäure dekantieren und schließlich gut mit heißem Wasser auswaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird entweder noch naß im Platintiegel oder auch erst nach dem Trocknen im Porzellantiegel verascht und längere Zeit im unbedeckten Tiegel geblüht. Nach dem Wägen durchfeuchtet man den Rückstand mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure, um eventuell durch Reduktion gebildetes Bariumsulfid in Sulfat überzuführen, verjagt die Schwefelsäure vorsichtig und glüht wieder mit vollem Brenner bis zur Gewichtskonstanz.

Im Filtrat vom Bariumsulfat können, besonders bei Mangel an Substanz, auch noch vielfach die Metalle bestimmt werden. Näheres siehe bei den einzelnen Mineralien.

b) Bei Anwesenheit von Eisen.

Man fällt entweder das Eisen durch Ammoniak heraus und bestimmt im Filtrat davon das SO_4 -Ion oder führt das Eisen nach dem Verfahren von F. W. Küster und J. Thiel¹⁾ in eine undissoziierte Verbindung über.

Auf andere Weise ist es nämlich nicht möglich, Bariumsulfat eisenfrei zu erhalten. P. Jannasch und Richards²⁾ hatten schon gezeigt, daß die Sulfatfällung stets niedrigere Resultate gibt, wenn Eisen zugegen ist, indem Ferrischwefelsäure mit ausfällt, welche nachher beim Glühen Schwefeläure abgibt; führt man aber das Eisen in undissoziiertes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ über und fällt dann das Bariumsulfat, so kann sich keine Ferrischwefelsäure bilden und das BaSO_4 ist eisenfrei.

Die salzsaure Lösung des Sulfates wird nach Oxydation vorhandener Ferroverbindungen durch Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd fast bei Siedehitze mit Ammoniak in geringem Überschuß gefällt, der Niederschlag auf 2 Filtern gesammelt, einige Male ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und von neuem mit Ammoniak gefällt. Nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen wird er naß im Platintiegel verascht und durch Glühen in Fe_2O_3

¹⁾ F. W. Küster u. J. Thiel, Journ. prakt. Chem. **39**, 321 (1889).

²⁾ P. Jannasch u. Richards, Z. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899).

übergeführt. In dem eingedampften Filtrat wird dann das SO_4 -Ion, wie oben beschrieben, gefällt.

Will man die doppelte Fällung des Eisens vermeiden, so verfährt man folgendermaßen: man versetzt die Eisenlösung mit Ammoniak, bis der Geruch eben dauernd bleibt, fügt sodann noch, um die Bildung von basischem Salz zu verhindern, etwa 40–50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Ammoniak hinzu und erhitzt 15 Min. auf etwa 70° . Nach dem Absetzen des Niederschlags wird derselbe abfiltriert und verascht; in dem eingedampften und angesäuerten Filtrat wird das SO_4 -Ion in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Nach F. W. Küster und J. Thiel fügt man der wie oben oxydierten Eisenlösung bei etwa 70° Ammoniak im Überschuß hinzu, führt also die Fe^{+++} -Ionen in undissoziiertes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ über, erhitzt unter Umrühren zum Sieden, setzt sodann tropfenweise Bariumchlorid in geringem Überschuß hinzu, fällt also das SO_4 -Ion aus und macht dann die alkalische Lösung durch Zusatz starker Salzsäure sauer; dadurch löst sich alles Eisen, geht also wieder in den Ionenzustand über, während das BaSO_4 ungelöst bleibt und in der üblichen Weise zur Wägung gebracht werden kann.

Ausführung der SO_4 -Bestimmung in unlöslichen Sulfaten.

In Säuren schwer- oder unlösliche Sulfate müssen durch Schmelzen mit Natrium- oder Natrium-Kaliumcarbonat in die Carbonate der betreffenden Metalle und in Alkalisulfat übergeführt („aufgeschlossen“) werden, die letzteren können dann mit Wasser ausgelaugt, und in der erhaltenen Lösung kann das SO_4 -Ion bestimmt werden.

Aufschluß. In einem größeren Platintiegel vermischt man etwa 0,5 g des Sulfates mit ungefähr 5 g wasserfreiem und gepulvertem Natrium- oder Natrium-Kaliumcarbonat und erhitzt den Tiegel, mit Deckel bedeckt, anfangs mit kleiner, später mit voller Bunsenflamme etwa 20 Minuten und schließlich 5 Minuten vor dem Gebläse, bis die Schmelze vollkommen durchsichtig geworden ist. Nach dem Erkalten erwärmt man den Tiegel mit der Schmelze in einer tiefen Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, bis die Schmelze vollkommen zerfallen ist. Das unlösliche Carbonat wird durch Filtration von dem Alkalisulfat getrennt, nur muß das Auswaschen, damit keine Rückzersetzung stattfinden kann, anfangs mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschehen.

SO_4 -Bestimmung. Das erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und darin die Schwefelsäure wie üblich gefällt und bestimmt.

Bestimmung des Metalls. Das auf dem Filter, an dem Tiegel und in der Schale zurückgebliebene Metallcarbonat löst man in verdünnter Salzsäure und bestimmt in dieser Lösung das Metall, wie später angegeben.

Bestimmung des Wassers.

Das Wasser ist in Sulfaten als Kristallwasser vorhanden, ist aber verschieden fest gebunden. Manche Sulfate verlieren ihr Wasser ganz oder zu einem gewissen Teile schon beim Liegen an der Luft, bei anderen muß eine etwas höhere Temperatur, 100, 110, 120° und mehr, angewendet werden, um dasselbe ganz oder teilweise zu entfernen; bei manchen Sulfaten ist eine noch höhere Temperatur notwendig, jedoch muß dann Vorsorge getroffen werden, daß keine Zersetzung des Sulfats infolge Abgabe von SO_4 stattfindet.

Zur Bestimmung des ganz locker sitzenden Wassers gibt man das abgewogene Mineralpulver, etwa 0,5 g, in einen mit konz. Schwefelsäure gefüllten Exsiccator, läßt es über Nacht darin liegen, wägt und wiederholt das Trocknen und Wägen, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Für die Bestimmung des erst bei etwas höherer Temperatur weggehenden Wassers gibt man die Substanz in einem Tiegelchen in einen mit einem Thermometer versehenen Trockenschrank oder in ein Nickelluftbad nach P. Jannasch, erhitzt bei verschiedenen Temperaturen (100, 110, 120° usw.) jedesmal bis zur Gewichtskonstanz, wobei man bis auf 200—220° gehen kann. Auf solche Weise wird man meist ebenfalls nur einen gewissen Teil des Wassers austreiben können.

Zur Bestimmung des Gesamtwassers wendet man den von P. Jannasch¹⁾ angegebenen Apparat an, welcher gleichzeitig gestattet, entweichende SO₃ zurückzuhalten.

In einem Kaliglasrohr wird im Schiffchen die Substanz erhitzt unter gleichzeitigem Durchleiten eines im Trockenapparat sorgfältig getrockneten Luftstromes; das ausgetriebene Wasser wird in dem vorgelegten Chlorcalciumrohr aufgefangen, gleichzeitig entweichende SO₃-Dämpfe jedoch durch die Bleioxyd-Bleisuperoxydschicht zurückgehalten. Den Luftstrom erzeugt man in der Weise, daß man mittels eines Gasometers Luft durch den Apparat preßt oder besser noch mittels eines Aspirators oder der Wasserstrahlluftpumpe Luft durch den Apparat saugt.

Vor jeder Bestimmung muß der Apparat sorgfältig getrocknet werden, indem man nach Vorlegen eines ungewogenen Chlorcalciumrohres Luft durch den Apparat saugt und gleichzeitig die Kaliglasröhre mit einer fächernden Flamme mäßig stark erwärmt. Nach dem Wiedererkalten des Rohres gibt man die in einem Porzellanschiffchen abgewogene Substanz, etwa 0,6—0,8 g, in das Rohr, schaltet das gewogene Chlorcalciumrohr ein und erhitzt unter langsamem Durchleiten von Luft das Schiffchen, von *d* aus anfangend ganz schwach und stellt gleichzeitig unter die Bleioxydschicht eine kleine leuchtende Flamme. Man steigert allmählich die Hitze so weit, bis kein Wasser mehr entweicht und treibt auch das in der Bleioxydschicht zurückgehaltene Wasser in das Chlorcalciumrohr hinüber; stets ist jedoch dabei zu beachten, daß kein Zurückströmen des verdampften Wassers nach dem Trockenapparate hin stattfindet. Nach dem Erkalten im Luftstrom nimmt man das Chlorcalciumrohr ab und wägt es; die Zunahme gibt die Menge des weggegangenen Wassers an.

Will man das bei verschiedenen Temperaturen weggehende Wasser mit Hilfe dieses Apparates bestimmen, so umgibt man die Stelle mit dem Schiffchen mit einem kleinen kästchenförmigen, mit Thermometer versehenen Luftbad und wägt das Chlorcalciumrohr jedesmal, nachdem man das Kästchen längere Zeit durch eine darunter gestellte Flamme auf eine bestimmte Temperatur, 100, 110, 120° und mehr, erhitzt hat.

Durchführung der Analyse an einigen Sulfaten.

Natriumsulfate.

Thenardit, Glaubersalz. Hauptbestandteile: Na, SO₄, H₂O. Nebenbestandteile: Ca, Mg, Cl.

¹⁾ P. Jannasch, Praktischer Leitfaden zur Gewichtsanalyse, II. Aufl. (1904).

Natrium: Dasselbe wird, da eine direkte Bestimmung nicht möglich ist, bei beiden Mineralien am einfachsten aus der Differenz der Summe von SO_4 und H_2O und dem Gesamtgewicht bestimmt. Sind auch Calcium und Magnesium vorhanden, so müssen diese vorher abgeschieden werden (siehe Bd. 1, S. 218 u. 570 flg.). Das Natrium wird dann als NaCl oder Na_2SO_4 bestimmt (Bd. 1, S. 574 flg.), nachdem vorher die Sulfate in Chloride umgewandelt sind. Es geschieht dies durch Ausfällen des SO_4 -Ions durch Bariumchlorid, Herausschaffen des überflüssigen Bariums aus dem Filtrat durch Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und Eindampfen des Filtrats unter Zusatz von Salzsäure.

Schwefelsäure: Die Ausführung der Bestimmung erfolgt in einer schwach salzsauren Lösung der Mineralien, wie oben, S. 2, beschrieben.

Wasser: Thenardit enthält nur manchmal etwas Wasser, man bestimmt es durch mäßig starkes Glühen des Mineralpulvers im Porzellantiegel.

Glaubersalz: Verwittert und zerfällt beim Liegen an der Luft unter Verlust von 8 Molekülen Wasser, der Rest entweicht bei höherer Temperatur, Bestimmung wie bei Thenardit.

Kaliumsulfate.

Glaserit. Hauptbestandteile: K, Na, SO_4 .

Kalium und Natrium: Zur Bestimmung und Trennung müssen die Sulfate erst in Chloride umgewandelt werden, Ausführung siehe oben bei Natriumsulfaten, S. 4. Die Trennung und Bestimmung von Kalium und Natrium erfolgt wie in Bd. 1, S. 574 flg. angegeben.

Schwefelsäure: Bestimmung, wie oben, S. 2, beschrieben.

Magnesiumsulfate.

Bittersalz, Kieserit. Bestandteile: Mg, SO_4 , H_2O .

Magnesiumbestimmung: siehe Bd. 1, S. 212.

Schwefelsäure: Bestimmung siehe oben, S. 2.

Wasser: Die Gesamtwasserbestimmung erfolgt durch Erhitzen im offenen Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz, wobei die Flammenspitze den Tiegel berühren darf, ohne daß zu befürchten wäre, daß gleichzeitig auch Schwefelsäure weggeht. Von den sieben Molekülen Wasser des Bittersalzes gehen alle bis 250° fort; dies läßt sich wie oben, S. 4, ermitteln.

Das eine Molekül Wasser des Kieserits entweicht erst über 250° .

Langbeinit. Hauptbestandteile: K, Mg, SO_4 . Nebenbestandteile: Na, Cl. Schwefelsäure: Ausführung der Bestimmung siehe oben, S. 2.

Im Filtrat von BaSO_4 wird das überschüssig zugesetzte Ba durch Kochen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat wieder ausgefällt und das nun erhaltene Filtrat mit Salzsäure zur Trockne verdampft; es hinterbleiben die Chloride von Magnesium und Kalium, eventuell Natrium.

Trennung von Magnesium bzw. Natrium siehe Bd. 1, S. 570—574.

Chlor: Bestimmung siehe Bd. 1, S. 140.

Blödit. Bestandteile: Mg, Na, SO_4 , H_2O .

Der Gang der Analyse ist analog des Langbeinit.

Wasser: Die eine Hälfte des Wassers entweicht bei 100° , die andere erst über 200° . Bestimmung siehe oben, S. 4.

Vanthoffit. Analyse analog Langbeinit.

Calciumsulfate.

Anhydrit. Bestandteile: Ca, SO₄.

Da das Mineral in Salzsäure nur wenig löslich ist, muß es durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden, siehe Bd. 1, S. 562. Der Rückstand der ausgelaugten Schmelze wird in Salzsäure gelöst und in dieser Lösung nach dem Alkalischemachen mit Ammoniak und wieder Ansäuern mit Essigsäure das Calcium mit Ammoniumoxalat gefällt und als CaO bestimmt; siehe bei Calcit Bd. 1, S. 215.

Etwas vorhandenes Eisen fällt dabei schon durch Ammoniak aus und ist nach Lösen (in Salpetersäure) und Wiederfällen usw. als Fe₂O₃ zu bestimmen.

Im Filtrat von den ausgelaugten Carbonaten wird das SO₄²⁻-Ion nach Ansäuern mit Salzsäure durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmt, siehe oben, S. 2. Ist auf Kieselsäure Rücksicht zu nehmen, so ist diese vorher durch Eindampfen mit Salzsäure abzuschneiden und zu bestimmen, siehe Bd. 1, S. 565.

Gips. Hauptbestandteile: Ca, SO₄, H₂O. Nebenbestandteile: SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃.

Wasser: Bei 107° entweicht 1/2 Molekül Wasser, dies entspricht der Formel 2CaSO₄ + H₂O; bei 145° geht alles Wasser fort.

Gang der Analyse: Das Mineral löst sich in warmer Salzsäure.

Kieselsäure: Zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure wird die Salzsäurelösung eingedampft und die Kieselsäure in üblicher Weise zur Trockne gebracht. Ausführung siehe Bd. 1, S. 565.

Eisen und Tonerde: Im Filtrat von der Kieselsäure sind, wenn vorhanden, Eisen und Tonerde durch Ammoniak (doppelt) zu fällen, siehe auch oben bei Anhydrit.

Calcium: Dasselbe wird, wenn reiner, kieselsäure-, eisen- und tonerdefreier Gips vorliegt, nach Alkalischemachen mit Ammoniak und nach schwachem Wiederansäuern mit Essigsäure durch Ammoniumoxalat gefällt und als CaO bestimmt.

Näheres siehe bei Calcit Bd. 1, S. 217.

Ist Kieselsäure und Eisen und Tonerde zugegen, so wird das Calcium in den mit Essigsäure angesäuerten Filtraten von Eisen und Tonerde ebenfalls durch Ammoniumoxalat gefällt.

Schwefelsäure: Dieselbe kann entweder in dem Filtrat von Calcium oder in einer besonderen in Salzsäure gelösten Portion des Minerals durch Bariumchlorid gefällt werden; sollten reichliche Mengen Eisen vorhanden sein, so sind diese vorher durch Ausfällen mit Ammoniak zu entfernen.

Syngenit.

Hauptbestandteile: K, Ca, SO₄, H₂O. Nebenbestandteile: Zuweilen etwas Mg.

Wasserbestimmung: Dieselbe wird entweder durch vorsichtiges Erhitzen im offenen Tiegel über direkter Flamme bis zur Gewichtskonstanz oder in dem oben, S. 4, beschriebenen Apparat ausgeführt.

Calcium: In der salzsauren Lösung des Minerals wird Calcium durch Ammoniumoxalat gefällt. Der Niederschlag muß aber nochmals gelöst und wieder gefällt werden, da er Kalium einschließt. Genaueres darüber siehe Bd. 1, S. 217 oder 569.

Magnesium: Ist Magnesium vorhanden, so muß dies nach Umwandlung der Sulfate in Chloride durch Quecksilberoxyd abgeschieden werden, siehe Bd. 1, S. 570.

Kalium: In den eingedampften Filtraten vom Calcium werden zunächst die Ammoniumsalze verjagt, siehe Bd. 1, S. 214, und sodann der Rückstand in einer Platinschale mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgedampft und nach völligem Eintrocknen zuletzt im Treadwellschen Luftbade unter Zusatz von wenig gepulvertem Ammoniumcarbonat schwach erhitzt; das zurückbleibende K_2SO_4 wird gewogen. War Magnesium zugegen, so werden die Filtrate ebenfalls eingedampft und die Ammoniumsalze verjagt, der Rückstand dagegen mit Salzsäure eingedampft und das Kalium als Kaliumplatinchlorid bestimmt, siehe Bd. 1, S. 574.

Letztere Bestimmung ist genauer als die erstere, da das Kaliumsulfat bei etwas stärkerem Glühen sich leicht verflüchtigt; es ist deshalb empfehlenswert, auch in ersterem Falle die Sulfate in Chloride überzuführen und das Kalium als Kaliumplatinchlorid zu bestimmen.

Schwefelsäure: Die Bestimmung geschieht an etwa 0,6 g der in verdünnter Salzsäure gelösten Substanz in der üblichen Weise.

Glauberit.

Hauptbestandteile: Na, Ca, SO_4 .

Die Ausführung der Analyse geschieht wie bei Syngenit; nur wird das Natrium als Na_2SO_4 bestimmt, siehe Bd. 1, S. 576, da dies auch vor dem Gebläse stark geblüht werden kann.

Chlor: Dasselbe wird nach Lösen des Mineralpulvers in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat als AgCl bestimmt, siehe Bd. 1, S. 140.

Polyhalit.

Hauptbestandteile: K, Ca, Mg, SO_4 , H_2O .

Das Mineral löst sich in Wasser unter Hinterlassung von Gips.

Die Ausführung der Analyse geschieht wie bei Syngenit.

Mangansulfate.

Mallardit. Bestandteile: Mn, SO_4 , H_2O .

Mangan: Die Bestimmung erfolgt in der salzsauren Lösung des Minerals durch Fällung mit $NH_3 + H_2O_2$, wie dies in Bd. 1, S. 403 beschrieben ist.

Schwefelsäure: Die Bestimmung geschieht wie oben, S. 2, angegeben.

Wasser: Das Wasser läßt sich durch mäßig starkes Erhitzen des Mineralpulvers im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz oder in dem oben, S. 4, beschriebenen Apparate ermitteln.

Fauserit.

Bestandteile: Mn, Mg, SO_4 , H_2O .

Die Bestimmungen sind die gleichen, wie bei Mallardit, nur muß das Mangan nochmals in Salpetersäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst werden und wieder mit Ammoniak gefällt werden, um die Trennung vom Magnesium vollständig zu machen.

Magnesium: In den eingedampften Filtraten vom Mangan wird das Magnesium, wie Bd. 1, S. 219, beschrieben, gefällt und bestimmt.

Wasser: Von den sieben Molekülen Wasser des Fauserits entweichen zwei Moleküle bereits beim Liegen an der Luft.

Eisensulfate, Eisenvitriol.

Hauptbestandteile: Fe^{II} , SO_4 , H_2O . Nebenbestandteile: Mn, Mg.

Eisen: Die Bestimmung des Eisens erfolgt in der salzsauren Lösung des Minerals nach Oxydation der Ferroverbindung mit Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd durch Fällung mit Ammoniak und Überführung in Fe_2O_3 , siehe Bd. 1, S. 568, wobei die oben, S. 2 u. 3, gemachten Vorsichtsmaßregeln wegen des Mitreißens der Schwefelsäure zu beachten sind.

Vorhandenes Mangan würde gleichzeitig ausfallen und müßte vom Eisen getrennt werden.

Magnesium: Dasselbe findet sich in den Filtraten von Eisen und wird daraus nach Eindampfen derselben in der üblichen Weise abgetrennt.

Schwefelsäure: Die Bestimmung geschieht wie oben, S. 2, beschrieben. Wenn kein Magnesium zugegen ist, kann die Bestimmung in den eingedampften Filtraten vom Eisen erfolgen; ist dagegen Magnesium vorhanden, so bestimmt man die Schwefelsäure besser in einer besonderen Portion, siehe oben, S. 3.

Wasser: Die Bestimmung des Wassers geschieht in dem S. 4 beschriebenen Apparat.

Jarosit.

Hauptbestandteile: K, Fe^{II} , SO_4 .

Die Analyse ist derjenigen des Eisenvitriols analog, nur muß das Filtrat vom Eisen eingedampft, darin die Ammoniums Salze verjagt und das Kalium als K_2SO_4 , siehe Bd. 1, S. 576, oder nach Überführung in Chlorid als Kaliumplatinchlorid bestimmt werden.

Die Schwefelsäurebestimmung muß in einer besonderen Portion erfolgen, wobei ebenso wie beim Eisenvitriol die Gegenwart von Eisen zu beachten ist.

Basische Eisensulfate.

Die Analyse erfolgt wie beim Eisenvitriol.

Nickelsulfate.

Nickelvitriol. Bestandteile: Ni, SO_4 , H_2O .

Nickel: Die Bestimmung erfolgt elektrolytisch oder durch Fällung mit reiner Natronlauge wie Bd. 1, S. 410, beschrieben.

Schwefelsäure: Die Ermittlung der Schwefelsäure erfolgt in einer besonderen Portion. Ausführung siehe oben, S. 2.

Wasser: Von den sieben Molekülen Wasser verliert Nickelvitriol ein Molekül schon beim Liegen in der Sonne oder bei 30—40°; beim Erhitzen auf höhere Temperatur geht auch Schwefelsäure weg. Die Gesamtwasserbestimmung geschieht in dem oben, S. 4, beschriebenen Apparat.

Zinksulfate.

Zinkvitriol. Hauptbestandteile: Zn, SO_4 , H_2O . Nebenbestandteile: Cu, Fe, Mg.

Zink: Liegt reiner, eisen- usw. -freier Zinkvitriol vor, so fällt man das Zink mit Natriumcarbonat als basisches Carbonat aus und führt es durch Glühen in ZnO über, wie dies Bd. 1, S. 407, beschrieben ist.

Ist gleichzeitig Eisen zugegen, so fällt dies mit dem Zink aus und wird mit diesem zugleich als Fe_2O_3 gewogen. Nach Lösen des Niederschlags in

verdünnter Salzsäure trennt man beide durch Eingießen der Lösung in ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd. Ausführung siehe Bd. 1, S. 410.

Bei Gegenwart von Magnesium darf dagegen das Zink nicht als Carbonat gefällt werden, da sonst Magnesium mitfallen würde, sondern muß durch Ammoniumsulfid abgeschieden und als ZnS oder ZnO bestimmt werden, siehe Bd. 1, S. 219.

Wasser: Von dem Kristallwasser gehen bis 100° etwa 40% weg.

Die Gesamtwasserbestimmung erfolgt entweder durch mäßig starkes Erhitzen der Substanz in einem Porzellantiegel über direkter Flamme, bis Gewichtskonstanz erreicht ist (siehe oben S. 5, Bittersalz) oder in dem S. 4 beschriebenen Apparat.

Kupfersulfate.

Kupfervitriol und Verwandte: Brochanit, Stelznerit, Langit. Bestandteile: Cu, SO₄, H₂O.

Kupfer: Die Bestimmung erfolgt entweder elektrolytisch oder durch Fällung mit reiner Natronlauge, siehe Bd. 1, S. 458.

Die Sulfate.

Von C. Doelter (Wien).

Eine Einteilung dieser Salze ist nicht leicht. Sie werden meistens nach dem Verhältnis der Basis zur Säure eingeteilt und dabei wasserhaltige Salze von wasserfreien unterschieden.

Dann kann man unterscheiden die Sulfate, welche mehrere Metalle enthalten von jenen, welche nur ein einziges Metall enthalten. Es ist aber nicht möglich, alle diese Gesichtspunkte gleichzeitig bei der Einteilung zu berücksichtigen. Jedenfalls ist eine Trennung von einfachen Salzen und von Doppelsalzen oder Komplexsalzen von Vorteil. Bei der Einteilung in wasserhaltige und wasserfreie Salze ist auch eine Schwierigkeit zu berücksichtigen, nämlich verursacht durch diejenigen Sulfate, welche kein Kristallwasser, sondern Hydroxyl, also sog. Konstitutionswasser enthalten. P. Groth rechnet diese, was immerhin ganz plausibel erscheint, zu den wasserfreien und unterscheidet nur die kristallwasserhaltigen von den kein Kristallwasser aufweisenden Sulfaten.

Die Einteilung von P. Groth und K. Mieleitner ist folgende:

Wasserfreie Sulfate.

Basische und überbasische wasserfreie Sulfate.

Wasserfreie Verbindungen von Sulfaten und Haloiden.

Wasserfreie Verbindungen von Sulfaten und Carbonaten.

Wasserhaltige Sulfate je eines Metalles.

Wasserhaltige Sulfate mehrerer Metalle.

Wasserhaltige Verbindungen von Sulfaten mit Haloiden und Nitraten.

P. Groth zieht dabei Sulfate mit Chromaten, Molybdaten und Uranaten zusammen, während wir diese besonders behandeln und jede dieser Salzarten getrennt erörtern.

Bei unserer Art der Einteilung müssen wir mehr Gewicht auf das Vorkommen verschiedener Metalle legen, als auf die Basizität des betreffenden Salzes. Die Unterscheidung der wasserhaltigen Salze von den wasserfreien wird beibehalten, wobei jedoch diese Unterscheidung doch mehr als unter-

geordnetes Unterscheidungsmittel bei den einzelnen Abteilungen durchgeführt wird.

Es ist aber auch das genetische Moment einigermaßen zu berücksichtigen. Diesem Gesichtspunkte wird in der Mineralogie von G. Tschermack-Becke Rechnung getragen, indem dort die Sulfate der Salzlagerstätten unter dem Namen „Salinosulfate“ (wasserführende Sulfate) eine besondere Gruppe bilden; ferner werden dort (außer den wasserfreien Sulfaten), Gruppen der Vitriole, Alaune, basischen Kupfer- und Bleisulfaten unterschieden.

Wir unterscheiden die großen Gruppen der Sulfate der alkalischen Erden und Alkalien, dann der Kupfer- und Zinksulfate, ferner der Aluminiumsulfate und der Eisen- und Mangansulfate, sowie der Kobalt- und Nickelsulfate, endlich der Bleisulfate.

Innerhalb dieser einzelnen Abteilungen werden wir wasserfreie und wasserführende Sulfate zu unterscheiden haben.

Demnach ergäbe sich folgende allgemeine Einteilung:

1. Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden.

Innerhalb dieser werden unterschieden: A. Ammoniumsulfate. B. Sulfate der Salzlagerstätten. C. Wasserfreie andere Sulfate der alkalischen Erden und Alkalien.

2. Zink- und Kupfersulfate.

3. Alumosulfate. A. Wasserfreie. B. Wasserführende mit Aluminium als einziges Metall. C. Alumosulfate mit einem zweiten Metall.

4. Eisensulfate.

5. Mangansulfate.

6. Kobalt- und Nickelsulfate.

7. Bleisulfate. A. Wasserfreie. B. Wasserführende.

8. Komplexe Sulfate. A. Wasserfreie Verbindungen von Sulfaten mit Carbonaten. B. Wasserfreie Verbindungen von Sulfaten mit Haloidsalzen. C. Wasserhaltige Verbindungen mit Haloiden. D. Wasserhaltige Verbindungen von Sulfaten und Nitraten.

1. Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden.¹⁾

Wir trennen diese in wasserfreie (wobei die hydroxylhaltigen hier mitgerechnet werden), und in wasserhaltige Sulfate. Hierbei ergeben sich aber 1. die Gruppe der Ammoniumsulfate, 2. die der Salinosulfate (welche wieder in wasserfreie und wasserhaltige zerfallen), und 3. die übrigen Sulfate der Alkalien und der alkalischen Erden.

Wir beginnen mit den Ammoniumsalzen.

A. Ammoniumsalze.

Zu diesen gehören:

Mascagnin
Guanovulit
Lecontit
Boussingaultit
Taylorit

¹⁾ Nach einer soeben veröffentlichten Mitteilung von A. v. Fersmann u. N. Wladawitz kommt im Innern der Wüste Kara Kum Schwefelsäure im freien Zustand als Mineralspezies vor. C. R. 1926, 149.

B. Salinosulfate. Sulfate der Salzlagerstätten.

a) Wasserfreie:

Thenardit
Glaserit
Anhydrit

Wasserfreie Doppelsalze:

Glauberit
Vanthoffit
Langbeinit

b) Wasserführende Salinosulfate:

I. Mit einem Metall.

Gips
Glaubersalz
Bittersalz
Magnesiumsulfathexahydrat
Kieserit

II. Wasserführende Salinosulfate mit zwei Metallen.

Astrakanit
Loewit
Schoenit
Leonit
Kainit
Syngenit
Polyhalit
Krugit

C. Die übrigen Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden.

I. Wasserfreie.

Kaliumsulfat
Misenit
Baryt mit Barytcoelestin
Coelestin.

Bei der Betrachtung der einzelnen Mineralien konnte aber aus redaktionellen Gründen deren Reihenfolge nicht ganz genau eingehalten werden, z. B. haben wir Anhydrit und Gips wegen ihres Zusammenhangs in chemischer und genetischer Hinsicht unmittelbar nach den wasserhaltigen Salinosulfaten gebracht, ebenso wurden die wasserfreien Salinosulfate nach den wasserhaltigen angeführt, wodurch dann sämtliche wasserfreie Sulfate beisammen bleiben.

A. Ammoniumsalze.

Von **C. Doelter** (Wien).

Mascagnin.

Synonyma: Ammoniumsulfat, Selammoniac secret de Glauber. Kristallform. Rhombisch - dipyramidal: $a:b:c = 0,5642:1:0,7309$, nach E. Mitscherlich¹⁾ oder $0,5645:1:0,7319$, nach A. E. H. Tutton.²⁾

¹⁾ E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 168.

²⁾ A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **38**, 602 (1904).

Zusammensetzung.

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	39,4
SO_3	60,6
		100,0

Formel: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Eigenschaften. Spaltbarkeit der Kristalle nach c . Härte 2—2,5. Dichte 1,76—1,77. An künstlichen Kristallen erhält A. E. H. Tutton 1,7687.

Glasglanz, durchsichtig, Farbe gelblichgrau bis citronengelb. Geschmack salzig, bitter.

Die optischen Konstanten wurden an künstlichem Ammoniumsulfat durch A. E. H. Tutton bestimmt. Siehe die Tabelle für verschiedene Richtungen in dessen Arbeit.

Früher hatte Erofejeff (nach A. E. H. Tutton) folgende Werte erhalten:

	N_α	N_β	N_γ
Li-Licht	1,5177	1,5200	1,5289
Na-Licht	1,5208	1,5232	1,5332

Bei Erhitzung auf 80° verminderten sich die Werte.

Die Ebene der optischen Achsen ist parallel dem Makropinakoid.

Die spitze Bissextrix liegt senkrecht zum Brachypinakoid.

Optisch positiv. Der Betrag des Achsenwinkels ist:

$$2E = 87^\circ 44'; \quad 2E = 88^\circ 47'$$

(der erste Wert für Rot, der zweite für Blau).

Nach A. Des Cloizeaux steigt der Wert dieses Winkels bei Temperaturerhöhung. Siehe auch die Bestimmungen von A. E. H. Tutton.

Im Kölbchen entweicht Wasser; mit Kalk erhält man Ammoniakdämpfe. Schmilzt leicht. Im Wasser leicht löslich.

Löslichkeit des Ammoniumsulfats.

Die Löslichkeit an künstlichen Kristallen wurde von Alluard bestimmt. Bei 0° lösen 100 g Wasser 71,0 g Ammoniumsulfat, bei 20° 76,3 g, bei 100° ist die Löslichkeit 97,5 g. Die gesättigte Lösung siedet bei $107,5^\circ$.

A. E. H. Tutton fand, daß bei $8,2^\circ$, 100 g Wasser 73,8 g Ammoniumsulfat lösen. Die Dichten der Lösungen bei $20,4^\circ$ sind:

Konzentrationsprozent	Dichte
40,64	1,2339
40,35	1,2334
35,00	1,2030

Isomorphie mit anderen Sulfaten. Folgende als Mineralien vorkommende Sulfate sind isomorph bzw. homöomorph.

Name	Formel	Achsenverhältnis
Mascagnin	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5642 : 1 : 0,7309
Taylorit	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$	
Thenardit	Na_2SO_4	0,5976 : 1 : 1,2524
Kaliumsulfat	K_2SO_4	0,5727 : 1 : 0,7464

E. v. Fedorow¹⁾ macht auf die geometrische Verwandtschaft von Mascagnin, Glaserit und Thenardit aufmerksam. A. Fock²⁾ studierte die Mischkristalle von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat; siehe darüber auch die Untersuchungen von G. Wulff.³⁾

Vorkommen. Mascagnin kommt in den Spalten der Laven am Ätna und Vesuv vor, ebenso auf den Liparischen Inseln. Das Ammonium dürfte sich durch die Einwirkung der Lava auf Pflanzen gebildet haben. Dieses vereinigte sich mit der Schwefelsäure, die sich an Vulkanen aus den Exhalationen von schwefliger Säure bildet. Zuerst bildet sich der Salmiak, welcher ja ebenfalls an den genannten Vulkanen beobachtet wird, offenbar durch Einwirkung von Salzsäure-Exhalationen auf organische Substanzen (Sträucher, Gräser usw.). Der Mascagnin bildet sich dann sekundär durch Einwirkung von schwefliger Säure und dem Sauerstoff der Luft, wodurch zuerst Schwefelsäure gebildet wird, deren Einwirkung auf Salmiak dann das Sulfat ergibt.

Eine ganz andere Art der Entstehung ist die auf den Guanapeinseln (Peru) beobachtete, wo sich das Ammoniumsulfat aus dem Stickstoff des Guanos bildet.

Technische Verwertung. In Pommern enthält der Seeschlick größere Mengen von Ammoniumsulfat. Dieser wird zur Gewinnung mit überhitztem Wasserdampf trocken destilliert.

Ammoniumsulfat ist ein sehr wichtiges Düngemittel, dessen Produktion eine ganz bedeutende ist. Die Kohle enthält das Salz und in den Kokereien werden große Mengen desselben produziert.

Taylorit.

Analysen.

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$. . .	5,37	5,10
Na_2O . . .	1,68	—
K_2O . . .	43,45	46,49
SO_3 . . .	48,40	48,30
Org. Subst. . .	Spur	Spur
	98,90	99,89

Von den Guanofeldern der Chinchainseln; anal. W. J. Taylor, Proc. Acad. Philadelphia 1859, 359.

Von J. D. Dana⁴⁾ benannt.

Formel. $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Diese Formel verlangt nach E. S. Dana:⁵⁾

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5,2
K_2O	46,9
SO_3	47,8

Eigenschaften. Härte 2. Farbe gelblichweiß, schmeckt bitter und verändert sich nicht an der Luft. Vor dem Lötrohr schmilzt das Mineral schwer, und hinterläßt einen Rückstand, welcher weiß und in Wasser löslich ist;

¹⁾ E. v. Fedorow, Z. Kryst. **25**, 135 (1902).

²⁾ A. Fock, ebenda **28**, 373 (1897).

³⁾ G. Wulff, ebenda **42**, 569 (1907).

⁴⁾ J. D. Dana, System of Miner. 1868, 614.

⁵⁾ E. S. Dana, ebenda 1892, 805.

er schmeckt etwas salzig und bitter. In einem Platintiegel erhitzt, wird er zuerst schwarz, dann weiß, ohne zu schmelzen.

Synthese. Schon im Jahre 1796 beschrieb Link ein künstliches Kali-Ammoniumsulfat. V. v. Lang¹⁾ untersuchte das Salz $10K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$; es kristallisiert pseudo-hexagonal und ist isomorph mit Kaliumsulfat.

Boussingaultit.

Synonym: Cerbolit.

Monoklin nach Messungen von künstlichen Kristallen, ausgeführt durch A. E. Tutton. $a:b:c = 0,7400:1:0,4918$. $\beta = 107^\circ 6'$.

Analysen.

	1.	2.	3.
$(NH_4)_2O$. . .	5,03	9,38	9,32
MgO . . .	15,56	11,05	10,27
SO ₃ . . .	38,86	44,39	44,30
H ₂ O . . .	40,55	35,16	34,67

1. u. 2. Wahrscheinlich aus Californien, aus der Nähe des Geisirs von Sonoma Co. (nach A. S. Eakle); anal. E. Goldsmith, Proc. Philadelphia Acad. **28**, 264 (1873).

3. Umkristallisierte Krusten vom Monte Cerboli; anal. O. Popp, Ann. Chem. **8**, Suppl. I (1870).

Nach C. F. Rammelsberg²⁾ untersuchte E. Bechi ein solches Salz aus den Borsäuresuffioni von Travolo, wobei er 7,2 Eisensulfat, 1,5 Magnesiumsulfat und 0,1 Natriumsulfat und 9,8% H₂O fand; doch dürfte dieses Salz von C. F. Rammelsberg irrtümlich unter Boussingaultit eingereiht worden sein.

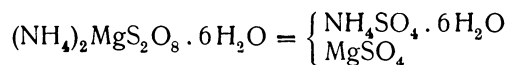
Cerbolit wurde ein Doppelsulfat genannt, welches von C. Schmidt beobachtet wurde und dessen Formel von O. Popp³⁾ aufgestellt wurde. Es wurde aus der Lösung der borsäurehaltigen Salzkrusten in Toscana erhalten; möglicherweise handelt es sich um ein ähnliches Vorkommen, wie das von E. Bechi untersuchte, wobei vielleicht der Ammoniumgehalt diesem entging.

O. Popp erhielt:

$(NH_4)_2O$. . .	13,8—14,4
MgO . . .	10,0—11,0
SO ₃ . . .	43,5—44,4

Außerdem etwas CaO, FeO und MnO.

Formel. C. F. Rammelsberg gab auf Grund der Analyse von O. Popp die Formel:



Das Mineral wurde Cerbolit genannt. Eigentlich verdient dieser Name die Priorität, da die Untersuchung von E. Bechi kein Bild der Verbindung ergab.

Die Formel kann geschrieben werden:



¹⁾ V. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. **31**, 97 (1858).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 259.

³⁾ O. Popp, Ann. Chem. u. Pharm. **8**, Suppl. I (1870).

Sie fordert nach C. F. Rammelsberg:

(NH ₄) ₂ O	14,5
MgO	11,1
SO ₃	44,4
H ₂ O	30,0
	100,0

Die Zahlen weichen also von der Analyse von E. Goldsmith sehr ab, so daß vielleicht doch zwei verschiedene Verbindungen vorliegen. Die Werte nähern sich mehr den von O. Popp erhaltenen Daten, jedoch ist der Wassergehalt der Popp'schen Analysen zu hoch, wenn auch nicht so hoch, wie der der Analyse von E. Goldsmith. Künstlich von A. E. H. Tutton dargestellt.¹⁾

Lecontit.

Synonym: Natriumammoniumsulfat-Dihydrat.

Rhombisch-Bipyramidal:

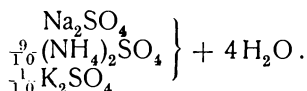
$$a:b:c = 0,4859:1:0,6330 \text{ (nach E. Mitscherlich).}$$

Analyse.

(NH ₄) ₂ O	12,94
Na ₂ O	17,56
K ₂ O	2,67
SO ₃	44,97
P ₂ O ₅	Spur
Org. Rückstand	2,30
Anorg. Rückstand . . .	0,11

Das einzige natürliche Vorkommen war bisher das von Le Conte entdeckte in der Höhle von Las Piedras bei Comayagua in Honduras; anal. W. J. Taylor, Am. Journ. (2), **26**, 273 (1858).

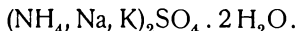
Formel. Aus der Analyse berechnet C. F. Rammelsberg²⁾ die Formel:



Er berechnete dafür die folgenden Zahlen:

(NH ₄) ₂ O	13,36
Na ₂ O	17,70
K ₂ O	2,69
H ₂ O	20,56
SO ₃	45,69
	100,00

Da Na, K₂, NH₄ wohl als isomorph angesehen werden können, so kann man schreiben:



P. Groth und K. Mieleitner schreiben: (NH₄)NaSO₄·2H₂O.

Eigenschaften. Spaltbar nach dem Prisma (110). Härte 2—2,5. Dichte des natürlichen Vorkommens nicht bestimmt. Dichte des Natriumammoniumsulfats NH₄NaSO₄·2H₂O nach H. Schiff 1,63.

¹⁾ A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **41**, 328 (1906).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 257.

Farblos, optisch negativ. Die optische Achsenebene ist (001), wobei die α -Achse die erste Mittellinie ist. Der Winkel $2E = 62^\circ 30'$ für Rot, $64^\circ 30'$ für Gelb, $66^\circ 30'$ für Grün und $69^\circ 0'$ für Blau.

Diese Messungen wurden von V. v. Lang¹⁾ an künstlichem Salz ausgeführt. Der Lecontit ist luftbeständig, er schmeckt salzig, bitter. In Wasser vollkommen löslich. Das künstliche Doppelsalz verliert nach H. Schiff über Schwefelsäure sein ganzes Wasser, welches aber dann in feuchter Luft ganz aufgenommen werden kann.²⁾

Synthese. Nach E. Mitscherlich³⁾ entsteht das Salz $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus einer Lösung, wenn Ammoniumsulfat in der Lösung im Überschusse ist.

H. Schiff⁴⁾ mengte Salmiak und festes Glaubersalz, sowie Natriumchlorid mit Wasser, wobei sich das Natriumammoniumsulfat bilden soll. Man kann es auch erhalten, indem man eine Lösung des Natriumsulfats mit einer solchen von Ammoniumsulfat mengt, ferner ebenfalls, wenn man ein Gemenge von Ammoniumsulfat mit Kochsalz mit Wasser zerreibt.

H. M. Dawson⁵⁾ erhielt die Verbindung bei -16° aus Glaubersalz und Ammoniumsulfat, wobei aber das Salz bei $59,3^\circ$ in die wasserfreien Komponenten zerfällt.

C. Matignon und F. Meyer⁶⁾ fanden, daß das Salz in Gegenwart seiner gesättigten Lösung zwischen $20-42^\circ$ beständig ist.

Über die Kristallformen des künstlichen Salzes siehe bei E. Mitscherlich,³⁾ V. v. Lang⁷⁾ und H. Kopp.

Guanovulit.

Kristallform unbekannt.

Analysen.

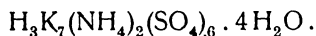
	1.	2.	3.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$. . .	3,46	(NH_3) 5,09	5,42
$\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$ } . . .	1,33	—	—
P_2O_5 . . .	34,75	33,49	34,27
SO_3	43,43	49,60	30,01
Cl	0,58	—	—
H_2O	—	9,82	10,30
Unlöslich . . .	0,26	—	—
Org. Substanz	1,11	—	—
		100,00	100,00

1. Aus einem Vogelei in rohem Guano, von den Chinchainseln bei Pisco (Peru); anal. F. Wibel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 392 (1874).

2. Nach Abzug der Beimengungen von CaO , Na_2O , P_2O_5 und organischer Substanz berechnet.

3. Zusammensetzung nach der unten angegebenen Formel.

Formel. F. Wibel berechnete aus den Zahlen 2 die Formel:



¹⁾ L. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. **45**, 108 (1862).

²⁾ H. Schiff, Ann. Chem. u. Pharm. **114**, 68 (1860).

³⁾ E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **58**, 568 (1843).

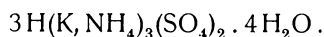
⁴⁾ H. Schiff, l. c.

⁵⁾ H. W. Dawson, Journ. chem. Soc. London **113**, 675 (1918).

⁶⁾ C. Matignon u. F. Meyer, C. R. **166**, 686 (1918).

⁷⁾ V. v. Lang, l. c.

P. Groth¹⁾ ist der Ansicht, daß sich Kalium und Ammonium in dieser Verbindung isomorph vertreten, und daß daher kein konstantes Verhältnis $\text{NH}_4:\text{K}$ existiere, daher schreibt er die Formel:



Was die Konstitution dieses Salzes anbelangt, so könnte man an eine Mischung von $\text{HK}_3(\text{SO}_4)$ mit $\text{H}(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_3$ denken, indessen liegen dafür zu wenig Anhaltspunkte vor. B. Gossner²⁾ ist der Ansicht, daß die F. Wibel-sche Formel namentlich bezüglich des Wassergehaltes Zweifeln begegne; ich bin der Ansicht, daß möglicherweise eine Mischung zweier Substanzen vorliege.

Anhang. Ein ähnliches Salz, aber von bestimmter Zusammensetzung, ist folgendes:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. . .	28,1
K_2SO_4	. . .	45,7
H_2O	. . .	25,0

Aus Guanolagern der Insel Réunion; anal. A. Lacroix, Bull. soc. min. **35**, 114 (1912).

Das Mineral ist optisch zweiachsig.

Eigenschaften. Härte 2. Dichte 2,33—2,65. Bildet blätterige Aggregate. Seidenglänzend. Stich weiß.

Das Verhalten bei Erhitzung ist folgendes: Bis 100° tritt keine Gewichtsveränderung ein, erst bei 145° verflüchtigen sich $10,91\%$, welche aus Wasser und Ammoniak mit etwas Salmiak bestehen. Bei 100° wird das Salz schwarz.

Der gesamte Glühverlust beträgt $36,10\%$, wovon der größte Teil H_2SO_4 ist, nämlich $24,08\%$.

Wenn man das Salz in Wasser umkristallisiert, entsteht ein scheinbar rhombisches Salz, von welchem aber nicht bekannt ist, ob es chemisch mit dem ursprünglichen ident ist.

B. Die wasserhaltigen Sulfate, welche auf Salzlagerstätten vorkommen.

Von **Ernst Jänecke** (Heidelberg).³⁾

Es wurden behandelt die folgenden Salze:

Glaubersalz	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Bittersalz	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumsulfathexahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Astrakanit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Loewit	$2\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Schönit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ P. Groth, Tab. 1898.

²⁾ B. Gossner in C. Hintze, Miner. III, 4 (im Erscheinen).

³⁾ Mit Unterstützung von Herrn Dr. Eissner (Ludwigshafen) im rein mineralogischen Teile.

Leonit	MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 4H ₂ O
Kainit	MgSO ₄ · KCl · 3H ₂ O
Syngenit	CaSO ₄ · K ₂ SO ₄ · H ₂ O
Polyhalit	2CaSO ₄ · MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O
Krugit	4CaSO ₄ · MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O

Die Löslichkeit der Salze wurde in besonderen Kapiteln behandelt und zwar in folgender Reihenfolge:

Löslichkeit in den Systemen.

1. Na₂SO₄—H₂O.
2. Na₂(Cl₂—SO₄)—H₂O.
3. (Na₂—K₂)SO₄—H₂O.
4. (Na₂—K₂)(Cl₂—SO₄)—H₂O.
5. MgSO₄—H₂O.
6. Mg(Cl₂—SO₄)—H₂O.
7. (Na₂—Mg)SO₄—H₂O.
8. (Na₂—Mg)(Cl₂—SO₄)—H₂O.
9. (K₂—Mg)SO₄—H₂O.
10. (Na₂—K₂—Mg)SO₄—H₂O.
11. (K₂—Mg)(Cl₂—SO₄).
12. (Na₂—K₂—Mg)(Cl₂—SO₄)—H₂O.
13. (K₂—Ca)SO₄—H₂O.
14. (K₂—Mg—Ca)SO₄—H₂O.
15. (Na₂—K₂—Mg—Ca)(Cl₂—SO₄)—H₂O.

Glaubersalz (Na₂SO₄ · 10H₂O).

Synonyma: Mirabilit, Exanthalit.

Kristallform. Das Glaubersalz kristallisiert monoklin prismatisch; $a : b : c = 1,1158 : 1 : 1,2380$, $\beta = 107^\circ 45'$ (Rosizký, $a : b : c = 1,0904 : 1,23882$).¹⁾ Zwillinge finden sich nach (001).

Die Kristalle sind nach der b -Achse gestreckt, die Flächen {001} und {100} walten vor. In der Natur tritt das Salz meist in nadelförmiger oder spießiger Gestalt auf.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Glaubersalzes.

Einige Analysen aus neuerer Zeit hatten folgende Ergebnisse:

	1 ²⁾	2 ³⁾	3 ⁴⁾	4 ⁵⁾	berechnet
Na	13,85	Na ₂ O 19,19	Na ₂ O 17,84	20,46	19,27
SO ₄	30,19	SO ₃ 24,77	K ₂ O 0,72	SO ₃ 27,19	24,85
H ₂ O	55,28	H ₂ O 56,25	CaO Spur	0,28	—
—	—	Cl 0,24	SO ₃ 23,81	—	—
—	—	Mg 0,07	H ₂ O 51,40	51,88	55,88
—	—	—	Cl Spur	MgO 0,79	—
—	—	—	Unlös. 5,69	—	—
Summa	99,32	— 100,52	— 99,46	—	100,00

¹⁾ Rosizký, Z. Kryst. **45**, 473 (1908).

²⁾ Ch. O. Trechmann, Z. Kryst. **37**, 315 (1903). Fundort: Kerkby Thore (England).

³⁾ P. Poni, Z. Kryst. **36**, 201 (1902). Fundort: Lacul Sarat (Rumänien).

⁴⁾ J. Peck, Am. Min. **2**, 62 (1917).

⁵⁾ A. Raimondi, Min. Pérou, Paris 1878, 279. Fundort: Tarapacá (Chile).

Ältere Analysen ergaben:¹⁾

Fundort	Vesuv anal. F. Beudant	Guipuzcoa (Spanien) anal. Rivot	St. Rambert anal. Moissenet	Windsor anal. Haw
Schwefelsäure	44,8	24,8	26,0	} 44,54
Natron	35,0	19,5	20,0	
Kalk	—	0,3	—	—
Magnesia	—	0,5	0,7	—
Wasser	20,2	54,5	53,3	55,46
Summa:	100,0	99,6	100,0	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht liegt zwischen 1,4 und 1,5. R. Görgey²⁾ ermittelte 1,462.

Härte. Das Mineral ist sehr weich; der Härtegrad beträgt 1,8.

Spaltbarkeit. Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit ist nach der Fläche (100) vorhanden. Weitere, weniger gute Spaltbarkeiten treten auf nach (001), (010), und (011).

Brechungsquotienten.

$$\left. \begin{array}{l} N_{\alpha} = 1,396 \\ N_{\beta} = 1,4103 \\ N_{\gamma} = 1,4192 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für Na;} \\ N_{\gamma} \text{ berechnet.}^3) \end{array}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Der wahre Winkel der optischen Achsen ist: $2V_{Na} = 75^{\circ} 56'$; die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf (010). Das Glaubersalz besitzt eine auffallend starke gekreuzte Dispersion.

Vorkommen.

Das Glaubersalz ist als junges Bildungsprodukt in den Salzlageren häufig zu beobachten. Es kommt u. a. vor auf alpinen Lagerstätten meist als Beschlag auf Gips und Steinsalz. Schichtartig tritt es im Steinsalz bzw. Ton und Mergel auf, auch in Sizilien, Spanien und im Kaukasus. Ferner findet es sich an den ägyptischen Natronseen, in den Steppen am Kaspischen und Eltonsee, auch an Vulkanen. Für seine Bildung wäre zu bemerken, daß sich Stein- und Bittersalzlösungen zu Magnesiumchlorid und Glaubersalz umsetzen.

Bittersalz ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Synonyma: Epsonit, Reichardtite, (monoklin.) Mallardite.

Kristallform. Das Bittersalz ist dimorph. Im allgemeinen kristallisiert es rhombisch-bisphenoidisch. Aus übersättigter Lösung erhielt Ch. de Marignac,⁴⁾

¹⁾ Ausz. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 257.

²⁾ R. Görgey, Tsch. Min. Mit. XXIX, 205 (1910).

³⁾ V. Rosizky, Z. Kryst. 45, 473 (1908).

⁴⁾ Ch. de Marignac, Ann. d. mines 12, 50 (1857); Oeuvres 1, 526 (1857).

besonders in Gegenwart von FeSO_4 , Kristalle, die schließlich als monoklinprismatisch erkannt wurden. Bei künstlichen Kristallisationen erhält man unter Zusatz von Rechts- oder Linksweinsäure entsprechend hauptsächlich rechte oder linke (rhombische) Kristalle. — Rhombische Form: $a:b:c = 0,9901:1:0,5709$ (H. J. Brooke).¹⁾ Zwillingsbildungen zweier gleicher Kristalle treten, wenn auch selten, nach (100) auf; noch seltener sind Ergänzungszwillinge. — Monokline Form: $a:b:c = 1,220:1:1,582$, $\beta = 104^\circ 24'$.

Diese Beobachtungen sind nur angenähert, da die Kristalle nach Entnahme aus der Lösung rasch trübe wurden. — Künstliche Kristalle wurden von C. v. Hauer, H. v. Foullon (Verh. geol. R.A. 1881, 113) und von A. Johnsen erzeugt; letzterer zeigte den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Bittersalzes.

Einige Analysen aus neuerer Zeit hatten folgendes Ergebnis:

	1 ²⁾	2 ³⁾	3 ⁴⁾	4 ⁵⁾	5 ⁶⁾	6 ⁷⁾
MgO	15,42	19,35	16,26	Mg 9,77	16,66	16,59
SO ₃	31,12	38,51	32,41	SO ₄ 39,31	32,54	32,24
H ₂ O	46,62	42,03	51,32	51,20	50,80	51,32
SiO ₂	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	—	—	<0,05	—	—	—
Na ₂ O + K ₂ O	—	—	0,55	—	—	—
Cl	—	—	0,003	—	—	—
Unlöslich	6,74	—	0,005	—	—	—
Summa	99,90	99,89	100,598	—	100,00	100,15

Außer den in den Analyseergebnissen genannten fremden Beimengungen enthält das natürliche Bittersalz oft noch wenig Mangan, Kobalt und Kupfer. Ältere Analysen von F. Stromeyer siehe bei C. F. Rammelsberg 1860.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht der rhombischen Modifikation ist 1,677 [J. W. Retgers,⁸⁾ A. Johnsen⁹⁾], das der monoklinen 1,691 (J. W. Retgers).

Härte. Die Härte ist, gleich der des Steinsalzes, 2,5.

Spaltbarkeit. Das Bittersalz (rhombische Modifikation) besitzt eine gute Spaltbarkeit nach (010), eine weniger ausgeprägte nach (101).

Ätzfiguren. Die Ätzfiguren auf (010) und (110) der rhombischen Modi-

¹⁾ H. J. Brooke, Ann. of Philos. **22**, 40 (1823).

²⁾ W. Bornhardt u. B. Kühn, Z. Kryst. **36**, 421 (1902). Fundort: Kokwamdogobach (D.-Ost-Afrika).

³⁾ W. H. Hobbs, The Americ. Geologist **36**, 179. Fundort: Cripple Creek.

⁴⁾ T. L. Walker, Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser. **12**, 43 (1921). Fundort: Ashcroft, Brit. Columbien.

⁵⁾ G. Krause, Arch. Pharm. **6**, 41 (1875). Fundort: Leopoldshall.

⁶⁾ Kuss, Bull. soc. min. **7**, 70 (1884). Fundort: Psychagnard, Isère.

⁷⁾ L. Milch, Z. Kryst. **20**, 221 (1892). Fundort: Leopoldshall.

⁸⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **3**, 534 (1889).

⁹⁾ A. Johnsen, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. XXIII, 315 (1907).

fifikation sind vierseitig mit zwei der Vertikalachse parallelen Seiten (E. Blasius).¹⁾ Bei der monoklinen Modifikation sind die Ätzfiguren auf (110) und (001) Dreiecke.

Brechungsquotienten.

Alle folgenden Angaben für die rhombische Modifikation. Die Brechungsquotienten sind für:²⁾

Linie	N_α	N_β	N_γ	$N_{\alpha, D}$
B	1,42991	1,45226	1,45725	1,4324 ³⁾
D	1,43255	1,45540	1,46090	1,43207 ⁴⁾
F	1,43776	1,46111	1,46663	1,4319 ⁵⁾
G	1,44000	1,46426	1,46943	

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Der Winkel der optischen Achsen ist: $2E = 78^\circ 18'$ (H. Dufet); den wahren Winkel der optischen Achsen berechnet A. Borel für Linie:

$$\begin{array}{ll}
 B \text{ zu } 49^\circ 57' & F \text{ zu } 51^\circ 11' \\
 D \text{ " } 51^\circ 35' & G \text{ " } 50^\circ 25'.
 \end{array}$$

Die Ebene der optischen Achsen liegt parallel zu (001); die Dispersion ist schwach: $\rho < v$ um α .

Das Bittersalz besitzt außerdem ein Drehungsvermögen und zwar für 1 mm parallel den optischen Achsen für Na-Licht $2,6^\circ$.

Dielektrizitätskonstanten: $\epsilon_\alpha = 5,26$, $\epsilon_\beta = 6,05$, $\epsilon_\gamma = 8,28$.⁶⁾ Nach A. de Gramont⁷⁾ wurden die Flächen $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$ und $\{110\}$ beim Erwärmen elektrisch positiv.

Vorkommen.

Das Bittersalz ist häufig als Neubildung auf den Salzlagerstätten anzutreffen, z. B. als Umwandlungsprodukt (Reichardt) des Kieserits. Im übrigen tritt es an den Bittersalzseen der Wolgamündung und von Argentinien, auch als Ausblüfung in den sibirischen Steppen auf, ferner in Spanien. Schließlich befindet es sich noch gelöst in Meerwasser und in Bitterwässern (Epsom).

Neubildungen beobachtete A. Frenzel in einem Freiburger Stollen:

$$16,53\% \text{ MgO, } 32,62\% \text{ SO}_3 \text{ und } 50,81\% \text{ H}_2\text{O.}$$

Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Kristallform. Die meist dicktafelig ausgebildeten Kristalle des Hexahydrits sind monoklin-prismatisch; $a : b : c = 1,4039 : 1 : 1,6683$, $\beta = 98^\circ 34'$ (Ch. de Marignac).⁸⁾

¹⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 227 (1885).
²⁾ A. Borel, Arch. sc. phys. nat., Genf **34**, 230 (1895). Ausz. Z. Kryst. **28**, 105 (1897).
³⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. d. Phys. **4**, 28 (1878).
⁴⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **3**, 188 (1880).
⁵⁾ A. Fock, Z. Kryst. **4**, 583 (1880).
⁶⁾ A. Borel, Arch. sc. phys. nat., Genf **30**, 131 (1893). Ausz. Z. Kryst. **25**, 352 (1896).
⁷⁾ A. de Gramont, Bull. soc. franç. min. **7**, 235 (1884).
⁸⁾ Ch. de Marignac, Arch. sc. phys. nat., Genf. **14**, 234 (1857); Oeuvres **1**, 381 (1857); vgl. P. Groth, Chem. Kryst. II, 422 (1908).

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Hexahydrits.

Daten über Analysen sind sehr spärlich; es folgt eine Angabe aus E. S. Dana.¹⁾ Fundort: Bonaparte River, Lillooet District, Canada.

	gefunden	berechnet
MgO	17,15	17,65
SO ₃	34,52	35,04
H ₂ O	46,42	47,31
Unlöslich	1,78	—
Summa	99,87	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Auch die Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Hexahydrits sind sehr lückenhaft. Bekannt ist:

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht wurde von A. Thorpe und J. J. Watts²⁾ bestimmt: 1,734 (E. S. Dana: 1,757).

Spaltbarkeit. Das Salz spaltet sehr gut nach der Fläche (10 $\bar{1}$).

Brechungsquotienten.

Über die Lichtbrechungsverhältnisse liegen keine Daten vor. — Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Ebene der optischen Achsen ist die Fläche (010); für die Achsendispersion gilt: $\rho > v$.

Vorkommen.

Der Hexahydrit findet sich nur auf einer Lagerstätte als sekundäre Bildung.

Kieserit (MgSO₄·H₂O).

Kristallform. Der Kieserit ist monoklin-prismatisch. Die Angaben über das Achsenverhältnis und den Winkel β schwanken z. T. ziemlich stark: $a : b : c = 0,9147 : 1 : 1,7445$, $\beta = 91^\circ 7'$ (G. v. Tschermak);³⁾ $a : b : c = 0,9046 : 1 : 1,7739$, $\beta = 88^\circ 52\frac{1}{2}'$ (H. Bücking);⁴⁾ $\beta = 103^\circ 35'$ (H. Lück).⁵⁾ — Zwillingsbildungen werden nicht erwähnt. — Gut ausgebildete Kristalle sind verhältnismäßig selten; sie sind pyramidal oder kurz prismatisch entwickelt. Folgende Formen wurden beobachtet: {111}, {11 $\bar{1}$ }, {113}, {11 $\bar{3}$ } und {012}. Kristalle sind sehr selten; meist findet sich der Kieserit in Form von dichten kristallinen Aggregaten.

¹⁾ E. S. Dana, Syst. of Min. Appendix III, 38 (1915). Siehe R. A. A. Johnston, Summ. Rep. Geol. Surv. Canada 1911, 256.

²⁾ A. Thorpe u. J. J. Watts, Journ. Chem. Soc. London **37**, 102 (1880).

³⁾ G. v. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **63**, 305 flg. (1871).

⁴⁾ H. Bücking, Sitzber. Akad. Wiss. Berlin **104**, 533 (1895).

⁵⁾ H. Lück, Kali **4**, 540 (1910).

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Kieserits.

Die Analysendaten über Kieserit stammen meist aus früher Zeit:

	1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾		3 ⁴⁾	berechnet
MgO . .	29,00	29,09	29,06	MgSO ₄ . .	86,062	86,96
SO ₂ . .	57,93	57,92	57,39	H ₂ O . .	13,320	13,04
H ₂ O . .	13,07	13,40	12,40	NaCl . .	0,344	—
				KCl . .	0,156	—
				MgCl ₂ . .	0,118	—
Summa . .	100,00	100,41	—	Summa . .	100,000	100,00

Zuweilen wird ein höherer Wassergehalt gefunden, was wohl damit begründet ist, daß der Kieserit sehr stark Wasser anzieht, bis er schließlich in Bittersalz übergeht. Eine Analyse von H. Wieser⁵⁾ aus Hallstatt ergab:

28,89% MgO, 57,87% SO₃ und 13,24% H₂O.

Eine alte Analyse von H. Siewert und B. Leopold⁶⁾ ergab (Staßfurt):

28,78% MgO, 57,78% SO₃ und 14,13% H₂O.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht ist nach R. Görgey⁷⁾ 2,573 (20° C) (nach G. v. Tschermak natürliche Kristalle: 2,569).

Härte. Die Härteangaben schwanken zwischen 3 und 3,7; letzterer Wert nach genaueren Untersuchungen von R. Görgey.

Spaltbarkeit. Der Kieserit besitzt vollkommene Spaltbarkeit nach den Flächen (111) und (113), ferner eine mehr oder weniger deutliche nach (111), (101) und (012).

Brechungsquotienten.

$N_\alpha = 1,523$	} für Na in Benzol } u. Methylenjodid ⁷⁾	$N_\alpha = 1,5178$	} für Na (siehe H. Lück).
$N_\beta = 1,535$		$N_\beta = 1,5310$	
$N_\gamma = 1,586$		$N_\gamma = 1,5832$	

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Der wahre Winkel der optischen Achsen ist für Linie

$B = 55^\circ 10'$	$F = 54^\circ 20'$
$D = 54^\circ 54'$	$G = 54^\circ 4'$

Die Ebene der optischen Achsen liegt parallel (010); die Achsen-
dispersion ist: $\rho > \nu$ um γ .

Vorkommen.

Der Kieserit kommt auf den deutschen Lagerstätten in beträchtlicher Ausdehnung vor (Kieseritregion) und bildet meist mit Karnallit und Steinsalz wechsellagernde Bänke, die aus einer grauen, dicht kristallinen Masse bestehen. Mit Sylvin und Steinsalz zusammen stellt er das sogenannte Hartsalz dar. Seltener findet sich Kieserit auf den alpinen Lagern und bei Kalusz.

¹⁾ A. Bernoulli, Z. Dtsch. geol. Ges. **12**, 366. Fundort: Staßfurt.
²⁾ G. v. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **63**, I, 305 flg. (1871). Fundort: Hallstatt.
³⁾ H. Lück, Kali **4** (1910) Fundort: Hildesia, Hildesheim.
⁴⁾ H. Precht u. B. Wittjen, Z. Kryst. **9**, 103 (1884). Fundort: Staßfurt.
⁵⁾ H. Wieser, Verh. k. k. geol. R.A. 1871, 150.
⁶⁾ M. Siewert u. B. Leopold, Z. ges. Naturw. **17**, 49—56 (1860).
⁷⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXIX, 204 (1910).

Astrakanit [Blödit] ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Synonyma: Simonyit, Warthit.

Kristallform. Der ziemlich häufig vorkommende Blödit wurde zuerst von L. Liebener und J. Vorhauser¹⁾ beschrieben. Er kristallisiert monoklinprismatisch; $a:b:c = 1,3492:1:0,6717$, $\beta = 100^\circ 48\frac{1}{2}'$.²⁾

Der Simonyit ist eine intensiv grüne, durchscheinende Abart. Der Blödit findet sich oft in schönen und sehr flächenreichen Individuen.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Blödits.

Vom Blödit sind Analysen aus älterer und neuer Zeit vorhanden. (Nr. 5 stammt von besonders reinem Material.)

	1 ³⁾	2 ⁴⁾	3 ⁵⁾	4 ⁶⁾	5 ⁷⁾	a 3 b ⁶⁾	a 4 b ⁷⁾	5 ⁸⁾	6 ⁹⁾	ber.		
MgO	12,65	12,12	12,12	11,94	11,10	12,59	12,60	11,96	11,97	11,93	12,00	11,97
Na ₂ O	18,86	18,39	17,91	18,22	19,97	17,20	16,98	18,48	18,59	18,26	18,51	18,58
SO ₃	47,17	48,07	47,35	47,39	47,97	46,35	46,69	47,75	47,89	48,11	47,41	47,91
H ₂ O	21,82	21,60	21,50	21,95	19,60	23,78	24,11	21,59	21,50	21,37	21,42	21,54
NaCl	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,07	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	0,99	0,56	—	—	—	—	—
Unlös.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,49	—
Summa	100,50	100,18	98,88	99,50	98,64	100,91	100,94	99,85	100,02	99,67	99,83	100,00

Eine Analyse von Zimmermann¹⁰⁾ ergab:

36,13% MgSO₄, 42,90% Na₂SO₄, 21,07% H₂O.

Folgende Analyse stammt von C. H. Warren:¹¹⁾

18,20% Na₂O, 12,00% MgO, 47,49% SO₃, 21,60% H₂O.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht schwankt je nach der Reinheit des Minerals zwischen 2,22 und 2,28. R. Görgey¹²⁾ fand an gutem Material 2,232 (20° C).

Härte. Der Härtegrad liegt bei 3,2.

Spaltbarkeit. Eine Spaltbarkeit ist bei dem Blödit nicht nachgewiesen. Der Bruch ist muschelig.

Brechungsquotienten.

$$\left. \begin{array}{l} N_\alpha = 1,486 \\ N_\beta = 1,488 \\ N_\gamma = 1,489 \end{array} \right\} \text{für Na in Benzol und Alkohol.}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

¹⁾ L. Liebener u. J. Vorhauser, Die Minerale Tirols usw. Innsbruck 1852.

²⁾ P. Groth, Chem. Kryst. II, 505 (1908).

³⁾ G. v. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **60**, I, 718 (1869). Fundort: Hallstatt.

⁴⁾ H. Schulze, Verh. d. wiss. V. Santiago 1889. Fundort: Atacama (Chile).

⁵⁾ Aus C.F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 261. Fundort: Mendoza (Argentinien).

⁶⁾ H. B. v. Foullon, Z. Kryst. **18**, 658 (1891). Fundort: Hall (Tirol).

⁷⁾ F. R. Mallet, ebenda **31**, 198 (1899). Fundort: Penjab, Salt Range.

⁸⁾ W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. **610**, 148 (1916). Fundort: Soda Lake.

⁹⁾ F. Millosevich, R. Acc. d. Linc. **29**, 344 (1920). Fundort: Mte Sambuco (Sicilien).

¹⁰⁾ Zimmermann bei O. Lüdecke, Z. Kryst. **13**, 292 (1888). Fundort: Staßfurt.

¹¹⁾ C. H. Warren, Z. Kryst. **45**, 536 (1908). Fundort: Chile.

¹²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXVIII, 337 (1909) desgl. XXIX, 14 u. 207 (1910).

Der wahre Winkel der optischen Achsen ist: $2V_{Na} = 71^{\circ} 4'$ (aus $2E = 119^{\circ} 25'$). — Die Achsenebene liegt parallel der Fläche (010).¹⁾

Vorkommen.

Der Blödit kommt außer auf deutschen und alpinen Lagerstätten — auf letzteren zuweilen in ziemlicher Mächtigkeit — auch bei Kalusz, an den Bittersalzseen der Wolgamündung und von Argentinien (Mendoza, San Juan) u. a. O. vor. In Staßfurt findet er sich z. B. im Ausgehenden des Kainit als sekundäre Bildung. Bei Hall in Tirol tritt er oft in engster Vergesellschaftung mit Langbeinit, umhüllt von (rotem) Steinsalz auf; oft findet man dabei wohl ausgebildete Kristalle. Meist handelt es sich um feinkörnige Aggregate von weißlicher bis gelblicher Farbe. Die grüne Simonyitabart erscheint zusammen mit zahllosen Anhydritleisten und rötlichem Steinsalz bei Hallstadt.

Löweit ($2MgSO_4 \cdot 2Na_2SO_4 \cdot 5H_2O$).

Kristallform. Der verhältnismäßig seltene Löweit wurde zuerst von W. Haidinger²⁾ erkannt und beschrieben; er hielt ihn für tetragonal. R. Görgy³⁾ bewies in neuester Zeit an künstlichem Material — die Identität mit dem natürlichen wurde u. a. durch Übereinstimmung der Dichte und Lichtbrechung bestimmt —, daß der Löweit trigonal-rhomboedrisch kristallisiert. $a:c = 1:0,7017$. — Veröffentlichungen über Winkelwerte und Formen sind leider nirgends zu finden. Dies liegt wohl daran, daß der Löweit zwar in größeren einheitlichen Individuen, aber ohne jede kristallographische Begrenzung auftritt.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Löweits.

Auch die Analysenangaben sind recht spärlich; aus älterer Zeit sind folgende vorhanden:

	1 ⁴⁾	2 ⁵⁾	3 ⁶⁾	4 ⁶⁾	berechnet
MgO	12,78	14,31	40,5	38,3	13,02
Na ₂ O	18,97	18,58	43,8	41,4	20,21
SO ₃	52,35	52,53	—	—	52,12
H ₂ O	14,45	14,80	13,9	13,7	14,65
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,66	Spur	0,5	1,0	—
Summa . . .	99,21	100,22	100,00	99,80	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht wurde von R. Görgy zu 2,374 (17^o C) bestimmt (W. Haidinger: 2,42).

Härte. Die Härteangaben schwanken zwischen 2,5 und 3,6. Letzterer Wert stammt von R. Görgy.

Spaltbarkeit. Einwandfrei ist noch keine Spaltbarkeit verzeichnet worden, anscheinend ist eine solche nach (001) vorhanden.

¹⁾ R. Görgy, Tsch. min. Mit. XXIX, 207 (1910).

²⁾ W. Haidinger, Abh. kgl. böhm. Ges. d. Wiss., V. Folge 4 (1846).

³⁾ R. Görgy, Tsch. min. Mit. XXVIII, 343 (1909) und XXIX, 14 u. 198 (1910).

⁴⁾ Karafiat, Haid. Ber. u. Mit. 2, 266 (1846). Fundort: Ischl.

⁵⁾ K. v. Hauer, JB. geol. R.A. 1856, 605. Fundort: Ischl.

⁶⁾ K. Kubierschky, Sitzber. Berliner Ak. 1903, 404. Die Zahlen beziehen sich auf MgSO₄, Na₂SO₄, H₂O, NaCl; außerdem ist noch K₂SO₄ enthalten, 1,3% bzw. 5,4%. Fundort: Staßfurt.

Brechungsquotienten.

$$\left. \begin{array}{l} N_o = 1,4896 \\ N_e = 1,4712 \end{array} \right\} \text{für Na.}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist demnach negativ.

Vorkommen.

Auf deutschen Lagerstätten ist der Löweit verhältnismäßig recht selten. In spärlichen Mengen tritt er in alpinen Lagern auf. Hier bildet er meist körnige Einlagerungen im Blödit oder er umschließt seinerseits körniges Steinsalz und Anhydrittafeln. Die Färbung (wasserhell, gelblich, orange, rötlich, grünlich) wechselt sehr stark.

Schönit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Synonym: Pikromerit.

Kristallform. Der Schönit kristallisiert monoklin-prismatisch.

$a:b:c = 0,7413:1:0,4993$, $\beta = 104^\circ 48'$.¹⁾ In der Natur finden sich meist nur kristalline Aggregate, doch wurden auch Kristalle beobachtet.

Die Ausbildung der Kristalle ist meist kurz-prismatisch.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Schönits.

Eine Analysenzusammenstellung stammt von O. Luedecke:²⁾

	Leopoldshall 1	Aschersleben 2	Aschersleben 3	Leopoldshall 4	Kalusz 5 ³⁾	berechnet
MgO . .	10,41	11,56	9,64	10,40	10,01	9,95
K ₂ O . .	23,29	22,82	23,01	23,99	22,35	23,39
SO ₃ . .	39,74	38,52	38,85	39,49	39,78	39,80
H ₂ O . .	26,87	(26,54)	28,49	26,54	26,71	26,86
Cl. . .	0,28	—	—	0,99	0,5	—
Summa .	100,59	ohne H ₂ O: 72,90	99,99	101,41	—	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht gibt A. E. H. Tutton mit 2,034 an, in neuerer Zeit H. Gerhart⁴⁾ mit 2,029.

Härte. Die Härte liegt wenig über der des Steinsalzes: 2,6.⁵⁾

Spaltbarkeit. Der Schönit besitzt eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach der Fläche (20 $\bar{1}$).

Brechungsquotienten.

Die Lichtbrechung beträgt für:

¹⁾ A. E. H. Tutton, Trans. Chem. Soc. **63**, 244 (1893). Ausz. Z. Kryst. **21**, 494 (1893).

²⁾ O. Luedecke, Z. Kryst. **13**, 290 (1888).

³⁾ J. Niedzwiedzki, Verh. geol. R.A. 1890, 149.

⁴⁾ H. Gerhart, Tsch. min. Mit. **24**, 380 (1905).

⁵⁾ R. Görgyey, ebenda **29**, 208 (1910).

Lichtsorte ¹⁾	N_α	N_β	N_γ	Lichtsorte ²⁾	N_α	N_β	N_γ
Li . . .	1,4581	1,4603	1,4727	Linie C .	1,4582	1,4610	1,4743
Na . . .	1,4607	1,4629	1,4755	" D .	1,4602	1,4633	1,4768
Linie F .	1,4658	1,4678	1,4810	" F .	1,4649	1,4682	1,4827
" G . . .	1,4699	1,4720	1,4853				

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.
Die Winkel der optischen Achsen (A. E. H. Tutton) sind für:

Lichtsorte	2E, beobachtet	2V, berechnet
Li . . .	72° 43'	48° 0'
Na . . .	72° 47'	47° 54'
Linie F . .	72° 54'	47° 40'

Ebene der optischen Achsen ist die Fläche (010).

Vorkommen.

Der Schönit kommt besonders auf den norddeutschen Salzlagerstätten als sekundäre Bildung (durch Wasseraufnahme aus Kainit entstanden) vor. Bei Aschersleben und Westeregeln tritt er z. B. als Hutbildung auf dem Kainit in bedeutender Mächtigkeit auf. Gelegentlich entsteht er auch als Absatz der Fumarolen des Vesuvs. Er findet sich meist in Form von dichten, farblosen bis milchweißen Aggregaten.

Leonit (MgSO₄·K₂SO₄·4H₂O).

Kristallform. Die meist flachtafelig ausgebildeten Kristalle des Leonits sind monoklin-prismatisch; $a:b:c = 1,0382:1:1,2335$, $\beta = 95^\circ 10'$ (J. E. Strandmark).³⁾ Es finden sich häufig Durchwachsungszwillinge nach (001) und polysynthetische Zwillingsbildungen. J. E. Strandmark beobachtete folgende Formen: {001}, {010}, {100}, {011}, {111}, {101}, {013}, {102}, {120}, {113} und {211}. Messungen liegen nicht vor, wohl, weil sich die Kristalle an der Luft bald mit einer weißen Kruste überziehen.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Leonits.

Der Leonit ist gewissermaßen der Kali-Blödit. Die Analyse ergab folgendes:

	1 ⁴⁾	2 ⁵⁾	umgerechnet	2	berechnet
Mg . . .	6,54	6,26	MgO	10,37	11,01
K . . .	25,48	21,53	K ₂ O	25,62	25,68
SO ₄ . . .	43,73	52,50	SO ₃	43,76	43,68
H ₂ O . . .	18,99	19,57	H ₂ O	19,57	19,63
Cl . . .	4,84	0,24	KCl	0,50	--
Unlöslich .	0,42	--	--	--	--
Summa . .	100,00	100,10	--	99,82	100,00

¹⁾ A. E. H. Tutton, Trans. Chem. Soc. **69**, 356 (1896). Ausz. Z. Kryst. **27**, 123 (1897).
²⁾ H. Topsoe u. C. Christiansen, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 574 (1874).
³⁾ J. E. Strandmark, Z. Kryst. **36**, 465 flg. (1902).
⁴⁾ J. Braun bei C. A. Tenne, ebenda **30**, 655 (1899). Fundort: Leopoldshall.
⁵⁾ J. E. Strandmark, ebenda **36**, 465 flg. (1902). Fundort: Leopoldshall.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das [von R. Görgey¹⁾ bestimmte] spezifische Gewicht ist 2,201 (20° C).

Härte. Die Härte des Leonits liegt zwischen Steinsalz und Kalkspat: 2,7.

Spaltbarkeit. Eine deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Brechungsquotienten.

$$\left. \begin{array}{l} N_{\alpha} = 1,483 \\ N_{\beta} = 1,487 \\ N_{\gamma} = 1,490 \end{array} \right\} \text{für Na in Benzol und Methylenjodid (R. Görgey).}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Der wahre Winkel der optischen Achsen ist: $2V_{Na} = 86^{\circ}$ (angenähert); Achsenebene ist die Fläche (010).

Vorkommen.

Der Leonit kommt gleich dem Schönit und dem nahe verwandten Astrakanit ebenfalls als sekundäre Bildung vor. Er findet sich in wasserhellen, grünlichen oder gelblichen Aggregaten vorzugsweise auf deutschen Salzlagerstätten, in geringen Mengen auch auf alpinen.

Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$).

Kristallform. Der auf deutschen Lagerstätten ebenso häufige wie wichtige Kainit bildet selten Kristalle; meist tritt er in dichten feinkörnigen Massen auf. Er kristallisiert monoklin - prismatisch; $a : b : c = 1,2186 : 1 : 0,5863$, $\beta = 94^{\circ} 54\frac{1}{2}'$ (P. Groth).²⁾

Bei den natürlichen Kristallen sind die Formen: $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ und $\{001\}$ vorherrschend, infolgedessen dicktafelige Ausbildung nach letzterer Fläche.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Kainits.

Analysen, größtenteils aus früherer Zeit, hatten folgendes Ergebnis:

	1 ³⁾	2 ⁴⁾	3 ⁵⁾	4 ⁶⁾	5 ⁷⁾	berechnet
MgO	16,49	16,41	16,75	16,61	16,82	16,10
K	13,54	16,29	15,66	14,99	18,01	15,70
Cl	14,52	14,15	14,56	13,97	14,52	14,29
SO ₃	32,98	33,54	32,34	34,30	32,86	32,19
H ₂ O	21,00	19,47	20,73	21,11	—	21,72
Na	1,30	—	0,03	—	0,65	—
Summa	99,83	99,86	100,07	100,98	—	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Die Angaben für das spezifische Gewicht schwanken zwischen 2,07 und 2,19. R. Görgey⁸⁾ fand 2,132 (20° C).

¹⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXIX, 207 (1910).

²⁾ P. Groth, Chem. Kryst. II, 443 (1908).

³⁾ Philipp, Z. Dtsch. geol. Ges. 17, 649 (1865). Fundort: Leopoldshall.

⁴⁾ B. Frank, Ber. Dtsch. Chem. Ges. I, 121 (1868). Fundort: Staßfurt.

⁵⁾ G. v. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. 63 [1], 311 (1871). Fundort: Kalusz.

⁶⁾ H. Bücking, Ref. Mit. Min. Inst. Univ. Straßburg 13; Z. Kryst. 15, 572 (1889). Fundort: Douglashall.

⁷⁾ C. v. John, J. k. k. geol. R.A. 42, 347 (1892). Fundort: Kalusz.

⁸⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXIX, 201 (1910).

Härte. Auch die Werte für die Härte wechseln: 2,5—3; letzterer Wert von R. Görgey.

Spaltbarkeit. Der Kainit besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Fläche (100), eine weniger gute nach (110).

Brechungsquotienten.

$$\begin{array}{l} N_{\alpha} = 1,49475 \\ N_{\beta} = 1,50611 \\ N_{\gamma} = 1,5203 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} N_{\alpha} \\ N_{\beta} \\ N_{\gamma} \end{array}} \right\} \text{für Na.}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Der wahre Winkel der optischen Achsen ist: $2V_{Na} = 84^{\circ} 34' 52''$. Achsenebene ist die Fläche (010); die Achsendispersion ist schwach: $\rho > v$. (Sämtliche optischen Daten nach K. Busz.)¹⁾

Vorkommen.

In großer Ausdehnung kommt der Kainit besonders auf den permischen Lagerstätten Norddeutschlands als „Hutbildung“ vor; auch auf den tertiären Lagern von Kalusz ist er zu finden. Vorwiegend tritt er in der Karnallitregion auf, untergeordnet auch in der Kieseritregion und zwar hier als primäre Ausscheidung aus dem Meerwasser. Der Kainit findet sich sehr selten rein, sondern meist in inniger körniger Verwachsung mit Steinsalz. Dieses Gemenge weist die verschiedensten Färbungen von reinem Weiß über Gelblich, Grünlich, Rötlich bis zum Dunkelgrau und Schwarz auf.

Syngenit (CaSO₄·K₂SO₄·H₂O).

Synonym: Kaluszit.

Kristallform. Syngenit wurde ursprünglich von V. v. Zepharovich²⁾ für rhombisch gehalten, bis J. Rumpf³⁾ nach genaueren Untersuchungen seinen monoklinen Charakter nachwies. Der Syngenit ist also monoklin-prismatisch; $a:b:c = 1,3699:1:0,8738$, $\beta = 104^{\circ} 5'$. „Beim Erhitzen auf 200° C ändert sich das Achsenverhältnis $a:b:c = 1,352:1:0,871$ und $\beta = 104^{\circ} 5'$ zu $a:b:c = 1,359:1:0,894$ und $\beta = 103^{\circ} 57',4''$ “³⁾ — Annähernd 50% der Kristalle sind Zwillinge. Zwillings- und zugleich Verwachsungsebene ist (100). —

H. Schreiber⁴⁾ bestimmte Winkelwerte bei 20 bis 200° C.

Die Flächen {100} und $\{\bar{1}00\}$ herrschen stets vor und bewirken eine dünntafelige Form der Kristalle, die gewöhnlich farblos und vollkommen durchsichtig auftreten.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Syngenits.

An älteren Analysen liegen solche von F. Ullik⁵⁾ (Nr. 1—4) und O. Völker⁶⁾ (Nr. 5) vor, eine neuere (Nr. 6) stammt von H. Schreiber.⁴⁾ Nr. 7 gibt die theoretischen Werte an, die das Doppelsalz nach der Formel CaSO₄·K₂SO₄·H₂O haben muß:

¹⁾ K. Busz, N. JB. Min. etc. Festb. 116 (1907).

²⁾ V. v. Zepharovich, Lotos. 1872, 137; Dies. Jahrb. 1872, 536.

³⁾ J. Rumpf, Tsch. min. Mit. 1872, 117.

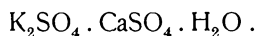
⁴⁾ H. Schreiber, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVII, 247 (1913).

⁵⁾ F. Ullik, Tsch. min. Mit. 1872, 117.

⁶⁾ O. Völker (V. v. Zepharovich), Lotos. 1872, 211; Dies. Jahrb. 1873, 88.

	1	2	3	4	5	6	7
	Kalusz	Kalusz	Kalusz	Kalusz	Kalusz	Sonders- hausen	berechnet
CaO . . .	17,14	17,09	16,67	16,62	16,97	17,20	17,06
K ₂ O . . .	28,57	28,53	28,40	28,72	28,03	28,80	28,70
SO ₄ . . .	—	48,63	48,33	48,35	49,04	48,40	48,75
H ₂ O . . .	5,50	5,46	5,46	5,45	5,81	5,41	5,48
NaCl . . .	—	—	1,42	—	—	—	—
MgO . . .	—	—	—	—	0,46	—	—
Summa .	51,21	99,71	100,28	99,14	100,31	99,81	99,99

Da das Mineral unter Zurücklassung von Calciumsulfat von Wasser leicht angegriffen wird, ist für die Formel folgende Schreibweise vorzuziehen:



Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht gibt J. Rumpf mit 2,252 (17,5° C) und K. Vrba mit 2,603 (17,5° C) an. In neuerer Zeit erhielt H. Schreiber im Mittel 2,579 (17,5° C); hingegen gibt C. Przibylla¹⁾ nur 1,987 an.

Härte. Die Härte führen J. Rumpf und V. v. Zepharovich mit 2,5 an; nach H. Schreiber liegt sie zwischen 2 und 3 der Mohsschen Härteskala; R. Görgy²⁾ findet 2,8.

Spaltbarkeit. Der Syngenit besitzt eine deutliche Spaltbarkeit nach (100) und (110), undeutlich ist sie nach (010).

Ätzfiguren. H. Schreiber stellte Ätzfiguren mit Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Natronlauge her und erhielt mit sämtlichen Mitteln die gleichen Figuren. „Auf (100) sind die Grübchen in Form langgestreckter Rechtecke mit der langen Kante orientiert nach der *c*-Achse. — Auf (110) finden wir trapezähnliche Grübchen . . .“²⁾

Wasserabgabe. Beim Erhitzen des Syngenits tritt unter Wasserabgabe ein unter Umständen heftiges Dekrepitieren ein. H. Schreiber beobachtete bei etwa 250° C ein explosionsartiges Zerspringen. Bei langsamem Erhitzen trat noch unter 220° C ein Trübwerden ein. Unter dem Mikroskop bemerkte er dabei das Auftreten kleiner scharfumrandeter Kristalle von stärkerer Doppelbrechung. „Es scheint sich hier um ein wasserärmeres oder wasserfreies Calciumkaliumsulfat zu handeln“ (nach Mikroanalyse).³⁾

Brechungsquotienten.

$$\left. \begin{array}{l} N_{\alpha} = 1,5000 \\ N_{\beta} = 1,5170 \\ N_{\gamma} = 1,5183 \end{array} \right\} \text{für Na, nach P. Gaubert.}^4)$$

¹⁾ C. Przibylla, ZB. Min. etc. 1904, 235.

²⁾ R. Görgy, Tsch. min. Mit. XXIX, 206.

³⁾ H. Schreiber, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVII, 247flg.

⁴⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. 30, 104 (1907); Dies. Jahrb. II, 143 (1908).

H. Schreiber.¹⁾

Lichtfarbe	N_α	N_β	N_γ	θ
Rot ($\lambda = 0,7065 \mu$) . . .	1,4979	1,5133	1,5139	21° C
Gelb ($\lambda = 0,5876 \mu$) . . .	1,5010	1,5166	1,5176	"
Grün ($\lambda = 0,5016 \mu$) . . .	1,5050	1,5206	1,5217	"
Blau ($\lambda = 0,4713 \mu$) . . .	1,5071	1,5228	1,5240	"

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ; die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht {010}.

Achsenwinkel.¹⁾

Lichtfarbe	2 E	2 V	θ
Rot ($\lambda = 0,70652$) . . .	38° 50'	25° 22'	21 1/2° C
Gelb ($\lambda = 0,58757$) . . .	43° 30'	28° 18'	"
Grün ($\lambda = 0,50157$) . . .	46° 24'	30° 2'	"
Blau ($\lambda = 0,47131$) . . .	47° 19'	30° 34'	"

Das Achsenbild zeigt demnach eine starke Dispersion $\rho < v$. — Erhitzt man den Syngenit, so wandern die beiden Achsen zunächst langsam, dann immer schneller der 1. Mittellinie zu. Hierauf gehen die Achsen erst schnell, dann langsamer wieder auseinander. Mit steigender Temperatur nehmen die Brechungsquotienten alle ab und γ wird für jede Farbe bei der Temperatur der Einachsigkeit gleich β . Bei weiterer Temperaturzunahme wird das frühere β der größte Brechungsquotient. Diese Änderungen sind vollständig umkehrbar.²⁾ Die Einachsigkeit tritt ein für:

- Rot ($\lambda = 0,7065 \mu$) bei 127° C
- Gelb ($\lambda = 0,5876 \mu$) " 158
- Grün ($\lambda = 0,5016 \mu$) " 172
- Blau ($\lambda = 0,4713 \mu$) " 177 1/2°.

Vorkommen.

V. v. Zepharovich entdeckte das Mineral im Winter 1871/72. Er fand es in Drusenräumen von Steinsalz bei Kalusz entweder tafelförmig aufgewachsen, z. T. auch mit Steinsalz regelmäßig verwachsen und zuweilen auch nur als Zwischenlagen unter den Steinsalzkristallen. „Wegen seiner chemischen Verwandtschaft mit dem Polyhalit“ nannte V. v. Zepharovich das Salz Syngenit ($\sigma\upsilon\gamma\gamma\epsilon\nu\iota\varsigma =$ verwandt); J. Rumpf bezeichnete es nach dem Fundorte, dessen Stelle leider wenige Jahre danach verstürzt wurde, Kaluszit. Etwa 35 Jahre später fand Zimmermann²⁾ den Syngenit auch auf deutscher Lagerstätte unter bemerkenswerten Umständen: Auf dem Kaliwerk „Glück Auf - Sondershausen“ hatte sich eine Strecke im anhydritischen Hartsalze (Halitosylvin) mit abfließenden Laugen aus Fabrikrückständen und mit Schachtsickerwasser gefüllt. Diese wurde 3 Jahre später ganz und, nachdem sie sich

¹⁾ H. Schreiber, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVII, 247 flg.

²⁾ Zimmermann, Ztschr. „Kali“ 1909, 24.

bis zu halber Höhe wieder gefüllt hatte, 4 Jahre danach nochmals fast ganz ausgepumpt. Während sich beim ersten Male nichts Wesentliches zeigte, fand man nach dem zweiten Ausschöpfen neben Neubildungen von Steinsalz und Sylvin in der sogen. Salzkammer stellenweise auch solche von Syngenit und zwar z. T. prächtige Kristalle und in großen Mengen. Diese Syngenitkristalle sitzen entweder dem Hartsalz unmittelbar auf und dienen den Steinsalzkristallen als Unterlage oder sie finden sich auch dem Steinsalz aufgewachsen, sowohl wie als Durchwachsungen desselben. Merkwürdig bleibt, daß der Syngenit, obwohl ein Kalimineral, in der Welt sonst kaum als natürliches Vorkommen gefunden wird.

Polyhalit ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Kristallform. Die kristallographischen Daten für den Polyhalit festzulegen, ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da sich, trotz seiner großen Verbreitung äußerst selten einigermaßen gut ausgebildete Kristalle finden. Erst in neuerer Zeit sind den eingehenden Untersuchungen von R. Görgy¹⁾ genauere Angaben zu danken. Nach ihm ist der Polyhalit triklin; $a:b:c = 0,9314:1:0,8562$, $\beta = 123^\circ 4'$. Die Kristalle stellen durchweg vielfache Zwillingsbildungen dar, kombiniert nach zwei Gesetzen. Nach dem ersten ist $\{010\}$, nach dem zweiten die Basis $\{001\}$ Zwillingsenebene. Von den von R. Görgy beobachteten 28 Formen seien nur die häufigeren angeführt: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{100\}$, $\{210\}$, $\{6\bar{1}0\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{2\bar{3}0\}$, $\{2\bar{5}0\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{0\bar{2}1\}$, $\{2\bar{2}1\}$, $\{2\bar{3}2\}$, $\{2\bar{1}2\}$ und $\{2\bar{3}2\}$.

Auffällig ist, daß die positiven Formen zugunsten der negativen stark in den Hintergrund treten und daß gerade Formen mit komplizierteren Symbolen besonders häufig auftreten. Die Kristalle sind entweder flach bis dicktafelig nach $\{010\}$ oder nadelförmig nach $\{010\}:\{001\}$ entwickelt. Meist findet sich der Polyhalit in grobkristallinen blättrigen Aggregaten.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Polyhalits.

Ältere Analysen über den Polyhalit sind mehr vorhanden als neuere:

	1 ²⁾			2 ³⁾ Aussee		Hallstatt	Hallstatt
	a	b	c	a	b	3 ²⁾	4 ²⁾
CaSO ₄ . . .	44,98	43,75	61,18	45,43	45,62	43,48	64,24
MgSO ₄ . . .	20,14	19,48	13,53	20,59	18,97	18,78	12,56
K ₂ SO ₄ . . .	27,85	28,74	19,12	28,10	28,39	27,85	16,86
H ₂ O . . .	5,98	6,56	6,05	5,24	6,02	6,27	6,34
Na ₂ SO ₄ . . .	—	0,77	—	—	0,61	2,67	—
NaCl . . .	—	—	—	—	—	—	—
Summa	98,95	99,30	99,88	99,36	99,61	99,05	100,00
Nach Abzug } von NaCl }	0,19	1,75	0,23	0,11	0,31	1,38	12,16
Eisenoxyd	0,34	0,47	0,41	0,33	0,24	1,35	—

¹⁾ R. Görgy, Tsch. min. Mit. XXIX, 2 u. 208 (1910); desgl. XXXIII, 48 flg. (1914).

²⁾ Ausz. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 262.

³⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 68, 512 (1854).

	Berchtesgaden	Staßfurt	Vic (Lothringen)		Neu-Staßfurt		berechnet	
	5 ¹⁾	6 ²⁾	a	b	a	b		
CaSO ₄ . . .	45,71	43,05	44,72	44,11	45,04	45,12	44,47	45,18
MgSO ₄ . . .	20,63	22,70	19,08	19,78	19,67	19,58	20,22	19,93
K ₂ SO ₄ . . .	26,44	20,26	27,77	25,78	28,60	28,55	27,14	28,90
H ₂ O . . .	6,40	8,56	7,40	6,16	6,04	5,82	6,25	5,99
Na ₂ SO ₄ . . .	—	2,43	—	1,69	—	—	—	—
NaCl . . .	—	—	—	—	0,65	0,93	1,61	—
Summa . .	99,18	97,00	98,97	97,52	100,00	100,00	99,61	100,00
Nach Abzug v. NaCl	3,14	1,95	0,44	0,24	—	—	—	—
Eisenoxyd .	0,40	—	0,59	1,01	—	—	—	—

CaO ³⁾	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₃	Cl	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Summa
18,33	6,48	14,76	0,72	7,31	52,25	0,15	0,13	—	0,18	100,31
18,34	6,59	14,16	1,79	5,88	51,15	2,15	—	—	—	—

Da sich das Mineral unter Zurücklassung von Gips in Wasser löst, erscheint folgende Schreibweise für die Formel angebracht:



Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht liegt, je nach der Reinheit des Polyhalits, zwischen 2,72 und 2,775 (20° C).

Härte. Die Härteangaben schwanken zwischen 2,5 und 3,6. Es liegt dies wohl daran, daß z. T. unreines Material vorlag. Der letztere Wert stammt von R. Görgey⁸⁾ und beruht auf genaueren Untersuchungen.

Spaltbarkeit. Deutliche Spaltbarkeit ist nach der Fläche (100) vorhanden. Angaben über Spaltbarkeit nach anderen Richtungen sind mit Vorsicht aufzunehmen. Anscheinend hat man es dabei mit einem Loslösen der einzelnen Zwillingindividuen nach den weiter oben erwähnten Flächen zu tun.

Zersetzung beim Erwärmen unter Wasserverlust bei 340°.⁶⁾

Brechungsquotienten.

$$\left. \begin{aligned} N_\alpha &= 1,548 \\ N_\beta &= 1,562 \\ N_\gamma &= 1,567 \end{aligned} \right\} \text{für Na in Benzol und Methylenjodid.}^7)$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Der Winkel der optischen Achsen ist von 70° nicht sehr verschieden.

¹⁾ L. Schober, N. JB. Min. etc. 1869, 370.

²⁾ Ausz. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 262.

³⁾ G. Jentzsch, Pogg. Ann. **97**, 175 (1865).

⁴⁾ E. Pfeiffer, Z. Kryst. **10**, 524 (1885).

⁵⁾ M. v. Lill, Tsch. min. Mit. 1874, 89. Fundort: Stibnik (Galizien).

⁶⁾ V. Dürrfeld, N. JB. Min. etc. I, 242 (1912). Fundort: Varangéville (Lothr.).

⁷⁾ C. v. John, J. k. k. geol. R.A. **42**, 356 (1892). Fundort: Aussee.

⁸⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXIX, 209 (1910).

Vorkommen.

Der Polyhalit kommt im allgemeinen auf allen Salzlagerstätten vor, nur am Salzberge von Hall in Tirol tritt er völlig in den Hintergrund. Er findet sich dann hauptsächlich in der nach ihm benannten Polyhalitregion des älteren Steinsalzes in Form von etwa 1 bis 20 cm mächtigen Lagern, in geringeren Mengen in den sogen. Jahresringen des jüngeren Steinsalzes und gelegentlich auch in anderen Teilen der Salzlager als Nester und Knollen. Meist tritt er in Gestalt von feinfaserigen, stengeligen oder blätterigen Massen oder auch von sehr festen fein- bis mittelkörnigen Aggregaten von rötlich-gelber bis dunkelfleischroter Färbung auf.

Krugit ($4\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Kristallform. Über die Kristallform des Krugits läßt sich zurzeit noch nichts aussagen, wie denn überhaupt nur sehr spärliche Angaben über dieses Mineral vorhanden sind. Es ist bisher nur in derben grauen Stücken gefunden worden und oft stellt sich als „Krugit“ geführtes Mineral bei genauerer Untersuchung als Polyhalit heraus (siehe: Vorkommen). Wahrscheinlich ist der Krugit monoklin.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Krugits.

Analytisch ist der Krugit ehemals von H. Precht¹⁾ und H. Lück²⁾ untersucht worden. H. Lück erkannte ein Gemenge von Polyhalit und Anhydrit.

	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ²⁾	4 ²⁾	berechnet
CaSO ₄	63,15	63,81	67,84	42,5	62,24
MgSO ₄	13,71	13,34	9,68	17,2	13,73
K ₂ SO ₄	18,60	17,85	18,32	25,0	19,91
H ₂ O	4,16	4,20	3,64	5,0	4,12
NaCl	0,38	0,80	0,58	11,4	—
Summa	100,00	100,00	100,06	101,1	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht ist 2,801.

Härte. Die Härte schwankt zwischen 3 und 3,5 (Härte und spezifisches Gewicht gleichfalls nach H. Precht).

Vorkommen.

Das Bestehen natürlichen Krugits wird neuerdings vielfach bestritten; er wird für ein dichtes Gemenge von Anhydrit und Polyhalit erklärt. Das von H. Precht analysierte und als einheitlich gekennzeichnete Material stammt aus dem jüngeren Steinsalze von Neu-Staßfurt und trat dort, wie erwähnt, nur in derben grauen Stücken auf. Künstlich wurde der Krugit von J. d'Ans und A. Geiger im Laboratorium von J. H. van't Hoff dargestellt.

¹⁾ H. Precht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2138 (1884). Fundort: Neu-Staßfurt.

²⁾ H. Lück, Diss., Leipzig 1913, S. 6 u. 7. Fundort: Neu-Staßfurt.

Löslichkeit der Sulfate, welche auf Salzlagerstätten vorkommen.

1. Die Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser. $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Die Löslichkeit des Natriumsulfats in Wasser läßt sich in verschiedener Art ausdrücken. Von den Möglichkeiten der Darstellung soll diejenige bevorzugt werden, nach der die Wassermenge in Molekülen angegeben wird, die nötig ist, um 1 Mol Natriumsulfat aufzulösen. Der Grund hierfür liegt nicht darin, daß diese Darstellung an sich die beste wäre. Aber sie wird direkt zu einer Notwendigkeit, wenn die Löslichkeit sehr kompliziert zusammengesetzter Lösungen zeichnerisch dargestellt werden soll [vgl. E. Jänecke, Kali **14**, 140 (1920); Z. anorg. Chem. **100**, 161, 176 (1917); **102**, 41 (1918); **103**, 1 (1918)] und aus diesem Grunde soll auch bereits für die einfach zusammengesetzten Lösungen diese Darstellung gewählt werden. Es ergeben sich hiernach für die Löslichkeit von Glaubersalz die Werte, die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt sind. Aus ihr läßt sich die Fig. 1 konstruieren.

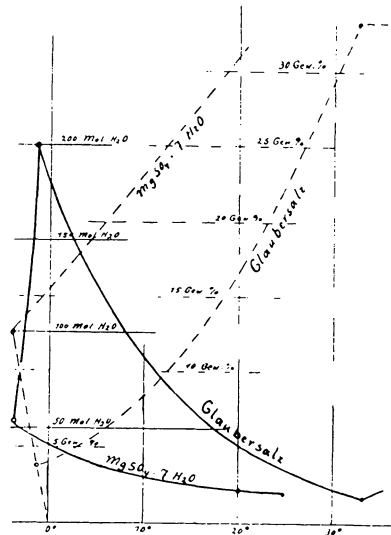


Fig. 1. Löslichkeit von Na_2SO_4 in Gew.-% und Molen H_2O auf 1 Mol Na_2SO_4 .

Tabelle 1. Löslichkeit von Na_2SO_4 .

Temp.	Mole H_2O auf 1 Mol Na_2SO_4	Gewichts- Proz.	Bodenkörper
- 1,2°	196,5	3,85	Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
0	178,5	4,22	
10	87,5	8,25	
15	59,4	11,7	
20	41,3	16,2	
25	28,1	21,9	
30	19,2	29,1	
33,283	15,85	33,2	
35°	15,95	33,1	Thernadit, Na_2SO_4
40	16,35	32,5	
50	16,8	31,9	
- 3,77°	54,2	12,7	Heptahydrat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (metastabil)
0	40,0	16,4	
10	25,8	23,4	
20	17,6	30,9	
24,4	15,0	34,1	

Hieraus geht hervor, daß Glaubersalz eine maximale Löslichkeit bei 32,38° hat. Oberhalb dieser Temperatur ist es als Bodenkörper gesättigter Lösungen nicht mehr möglich, sondern an seine Stelle tritt das wasserfreie Natriumsulfat, der Thenardit. Festes Glaubersalz schmilzt deswegen bei Wärmezufuhr bei 32,38° unter Bildung einer gesättigten Lösung und Ausscheidung von Thenardit. Die Löslichkeit des Glaubersalzes nimmt mit sinkender Temperatur stark ab; dies führt dazu, daß in komplizierten, noch andere Salze enthaltenden Lösungen auch dann Glaubersalz zur Ausscheidung gelangt, wenn dieses verhältnismäßig wenig vorhanden ist. Infolge seiner Schwerlöslichkeit verdrängt es andere Salze als Bodenkörper. Außer dem Glaubersalz gibt es noch ein wasserhaltiges Natriumsulfat mit 7 Mol. H₂O, doch sind die an diesem Natriumsulfathydrat gesättigten Lösungen stets metastabil. Deswegen ist es bei gleicher Temperatur leichter löslich als Glaubersalz. Mineralogisch ist es nicht von Interesse. In der Fig. 1 ist gestrichelt gezeichnet auch noch die Löslichkeit nach Gewichtsprozenten angegeben. Auch diese Kurve zeigt, daß Glaubersalz bei 32,38° die größte Löslichkeit hat und bei tiefer Temperatur recht schwer löslich ist.

Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes Na₂SO₄ wurde bis zum kritischen Punkte des Wassers verfolgt.¹⁾ Naturgemäß sind bei höherer Temperatur gesättigte Lösungen nur in geschlossenen Gefäßen herzustellen. Bis 234° ist Thenardit, die rhombisch kristallisierende Form von Na₂SO₄ als Bodenkörper möglich. Die Löslichkeit ist wenig veränderlich und hat bei 125° ein Maximum. Bei 234° tritt die monoklin kristallisierende Form von Na₂SO₄ als Bodenkörper auf, deren Löslichkeit stetig abnimmt und bei 365° praktisch Null ist.

2. Natriumsulfat in chlornatriumhaltigen Lösungen. Na₂(Cl₂—SO₄)—H₂O.

Untersuchungen der Löslichkeit von Natriumsulfat in chlornatriumhaltigen Lösungen sind vielfach ausgeführt worden.²⁾ Die verschiedenen Bestimmungen lassen sich zu einem gemeinsamen Bilde zusammenfügen.

Die folgende Tabelle 2 gibt einige Untersuchungen der Löslichkeit wieder.

Tabelle 2.

Neben Steinsalz Glaubersalz oder Thenardit-Bodenkörper.

Temp.	0°	15°	17°	17,9°	25°	35°	55°	83°
Mol.-Proz. Na ₂ Cl ₂	97,8	83,5	77,8	77,9	90,3	82,2	85,7	87
Mole H ₂ O auf 1 Mol Na ₂ (Cl ₂ +SO ₄)	18,0	16,4	15,9	16,0	15,7	16,0	15,9	153

Die Zahlen sind berechnet auf eine Formel 100 *m* H₂O *x* Na₂Cl₂ *y* Na₂SO₄. Ausführlich wiedergegeben sind in Tabelle 3 Untersuchungen von A. Seidell für

¹⁾ J. P. Wuite, Z. f. phys. Chem. **86**, 349 (1914). — A. Smits u. J. P. Wuite, Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **12**, 244 (1909).

²⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. **35**, 579 (1904); **39**, 1418 (1904). — W. G. Browne, Journ. phys. Chem. **5**, 287 (1902). — A. Seidell, Am. Journ. Chem. Soc. **28**, 52 (1902). — W. Meyerhoffer u. A. P. Saunders, Z. f. phys. Chem. **27**, 368 (1898); **28**, 416 (1899). — C. Gross, Diss., Erlangen 1914, 30. — Cameron Bell Robinson, Journ. phys. Chem. **11**, 401 (1907). — F. A. H. Schreinemakers u. W. C. de Baat, Z. f. phys. Chem. **67**, 554 (1909). — F. A. H. Schreinemakers, Kon. Ak. v. Wet. Amsterd. **13**, 1167 (1911). — N. S. Kurnakow, Chem. ZB. 1902, I, 1127.

die Temperaturen zwischen 10 und 33°, sowie in Tabelle 4 von F. A. H. Schreinemakers und W. C. de Baat. Diese Werte lassen sich zu den folgenden 3 Figuren 2, 3 und 4 zusammenfassen. Es handelt sich um die Darstellung dreier Veränderlicher zueinander: des Wassergehaltes m , des Mischungsverhältnisses x und der Temperatur t . In der Fig. 2 ist die Beziehung zwischen x und t bildlich wiedergegeben. Die Fig. 2 zeigt verschiedene Grenzkurven, welche die Löslichkeit des Glaubersalzes in Bezug auf Mischung und Temperatur zum Ausdruck bringen, wenn es mit einem anderen Salze gleichzeitig Bodenkörper ist. Bei 17,9° im Punkt A tritt gleichzeitig in der gesättigten Lösung neben Glaubersalz Steinsalz und Thernardit auf. Bei B finden sich die beiden Chlornatrium ent-

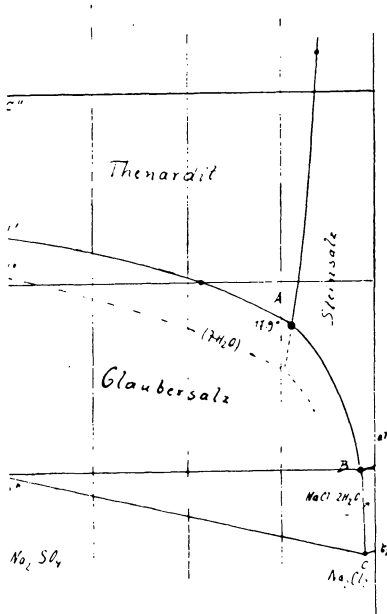


Fig. 2. $\text{Na}_2(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Temperatur.

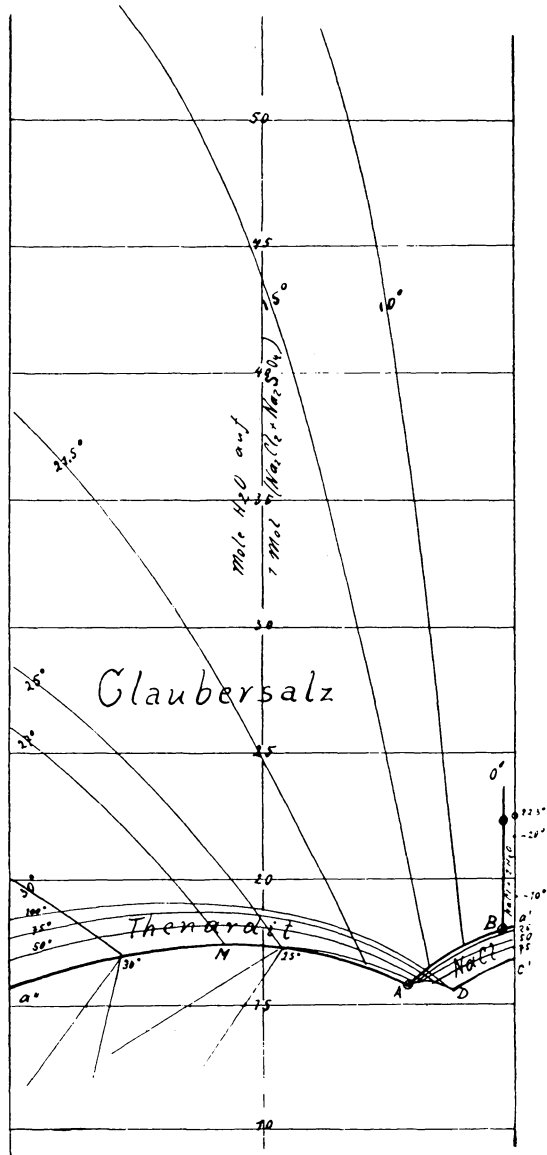


Fig. 3. $\text{Na}_2(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Wassergehalt.

haltenden Salze, das Steinsalz und das wasserhaltige $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gleichzeitig mit Glaubersalz als Bodenkörper. Außerdem gibt es noch eine

Kurve *AD*, welche sich auf die gleichzeitige Anwesenheit von Steinsalz und Thenardit als Bodenkörper bezieht. Punktiert eingezeichnet ist auch noch die sich auf das metastabile Heptahydrat beziehende Kurve, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

In Fig. 3 sind die Beziehungen zwischen dem Mischungsverhältnis und dem Wassergehalt angegeben. Die Kurven beziehen sich speziell auf die

Tabelle 3.

Löslichkeit von $\text{Na}_2(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$, umgerechnet nach A. Seidell,

Am. Journ. Chem. Soc. **27**, 51, 62 (1902).

10°

21,5°

Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper	Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper
0	86	Glaubersalz	0	37	Glaubersalz
44,8	68	"	41,5	29,8	"
71,0	48	"	60,7	24,6	"
82,7	34,3	"	64,6	20,6	"
87,1	25,8	"	67,7	17,0	"
89,2	20,6	"	69,0	16,9	"
89,4	19,3	"	71,5	16,7	"
89,5	18,0	"	78,2	16,2	"
89,6	17,3	Steinsalz	79,0	15,3	"
			82,2	16,6	"
			89,6	17,3	Steinsalz
			93,6	17,9	"
			100	18,3	"

25°

27°

Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper	Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper
0	27,7	Glaubersalz	0	25,8	Glaubersalz
11,1	26,3	"	10,2	24,7	"
30,0	23,9	"	19,1	23,5	"
54,0	17,7	Thenardit	26,9	22,2	"
67,6	18,0	"	44,2	17,8	"
79,2	16,5	"	51,2	17,6	"
80,2	16,3	"	52,6	17,4	"
			56,7	17,8	Thenardit
			80,5	16,2	"

30°

33°

Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper	Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper
0	19,9	Glaubersalz	0	16,3	Thenardit
7,2	19,1	"	3,1	16,7	"
15,8	18,4	"	5,1	16,5	"
21,2	17,2	"	6,8	16,6	"
27,9	18,0	Thenardit	9,2	17,2	"
33,9	17,6	"	32,9	17,6	"
43,2	17,9	"	61,2	18,2	"
51,4	18,0	"	82,0	16,2	"
56,2	18,3	"	90,0	17,2	"
81,4	16,3	"	93,8	17,4	"

Tabelle 4.
 Löslichkeit von $\text{Na}_2(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$, bei 15° umgerechnet
 nach F. A. H. Schreinemakers und W. C. de Baat.
 15°

Mol.-Proz. Na_2Cl_2	Mole H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2(\text{Cl}_2 + \text{SO}_4)$	Bodenkörper
0	60,7	Glaubersalz
52,8	52,8	"
70,4	33,0	"
78,8	25,6	"
83,8	18,9	"
83,5	16,5	"
91,6	17,1	"
100,0	18,2	Steinsalz

Untersuchungen von A. Seidell, F. A. H. Schreinemakers und W. C. de Baat; die Bezeichnung der einzelnen Punkte ist die gleiche wie in der vorhergehenden Figur. Eigentümlich ist das Ansteigen und wieder Abfallen des Wassergehaltes auf der Kurve $a''MA$. Die ebenfalls eingezeichneten Kurven für Thenardit zeigen, daß $a''A$ ein Maximum der Löslichkeit darstellt: alle gesättigte Lösungen, die nicht auf dieser Kurve liegen, enthalten einen höheren Gehalt an Wasser, sind also verdünnter. In Fig. 4 sind die Beziehungen von

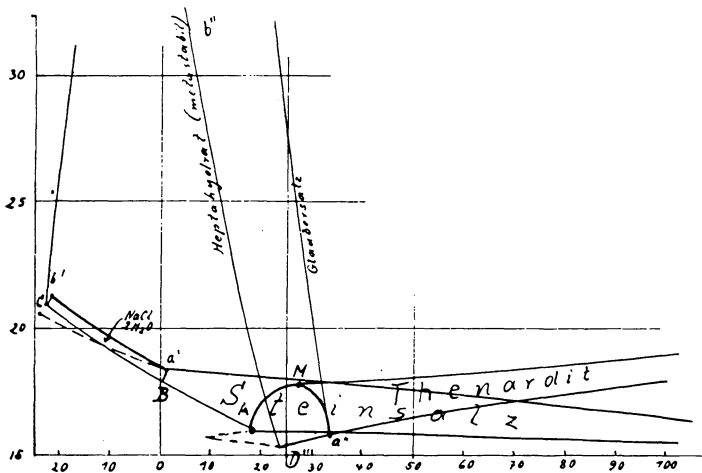


Fig. 4. $\text{Na}_2(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$. Temperatur-Wassergehalt.

Wassergehalt m und Temperatur t dargestellt. Die Fig. 4 enthält auch die Löslichkeitskurven der beiden einfachen Salze Na_2SO_4 und NaCl . Die Bezeichnung der Lösungen ist wiederum die gleiche wie in der vorhergehenden Figur. Auch das labile Natriumheptahydrat ist in der Figur aufgenommen. Für das Ausscheidungsgebiet des Glaubersalzes ergibt sich eine gewisse Fläche $b''a''MABC$. Eigentümlich ist die Kurve AMa'' mit dem Maximum in M , das der gleichen Kurve in Fig. 3 entspricht. Auch für die beiden anderen Salze Thenardit und Kochsalz ergeben sich gewisse Felder, die wie die Figur zeigt, das Löslichkeitsfeld des Glaubersalzes teilweise überdecken.

3. Die Löslichkeit von Natriumsulfat und Glaserit in kaliumsulfathaltigen Lösungen. $(\text{Na}_2-\text{K}_2)\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Die Löslichkeit von Glaubersalz in kaliumsulfathaltigen Lösungen ist in

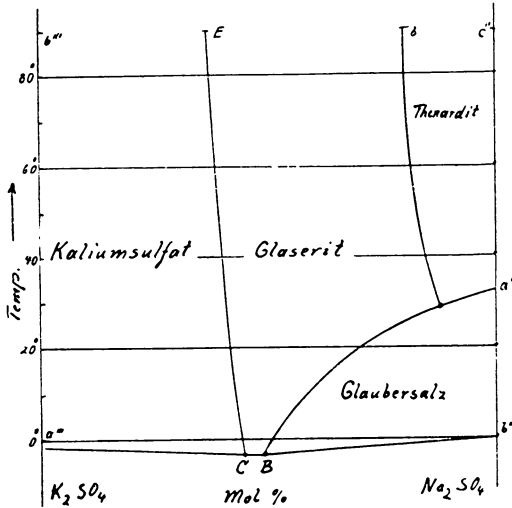


Fig. 5. $(\text{K}_2-\text{Na}_2)\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Temperatur.

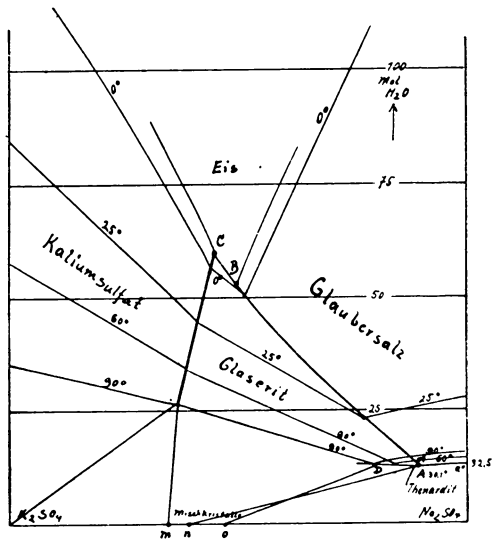


Fig. 6. $(\text{K}_2-\text{Na}_2)\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Wassergehalt.

der Tabelle 5 niedergelegt. Das System wurde mehrfach untersucht.¹⁾

In gleicher Art wie früher ist in den Figg. 5, 6 und 7 das Verhalten zeichnerisch zum Ausdruck gebracht. Na_2SO_4 und K_2SO_4 bilden miteinander die interessante Doppelverbindung Glaserit, welche eine wechselnde Zusammensetzung hat. In Fig. 5 sind die Beziehungen zwischen Mischungsverhältnis und Temperatur zum Ausdruck gebracht. Diese zeigt die Zerlegung des gesamten Löslichkeitsgebietes in 4 Felder. Glaubersalz tritt auf als Bodenkörper innerhalb des Gebietes $a''ABb''$. Man erkennt deutlich, wie das Glaubersalz das Glaseritfeld mit sinkender Temperatur immer mehr verdrängt. Es läßt sich vorstellen, daß, falls kein wasserhaltiges Na_2SO_4 als Bodenkörper aufträte, das Glaseritfeld sich in etwa gleicher Breite bis zu den Kryohydraten fortsetzte. Die Fig. 6 gibt die Beziehungen zwischen dem Mischungsverhältnis und dem Wassergehalt wieder. Die Beziehung ist gleichartig der Fig. 3. Die Figur zeigt ähnlich der für NaCl und Na_2SO_4 , daß für Lösungen zwischen Aa''

¹⁾ W. Meyerhoffer u. A. P. Saunders, Z. phys. Chem. **28**, 479 (1899). — R. Nacken, Sitzber. Berliner Ak. **37**, 1016 (1910); Diss., Göttingen 1907; N. JB. Min. etc. Beil.-Ed. **24**, 56 (1907). — J. H. van't Hoff u. M. Barschall, Sitzungsber. 1903, 364.

Tabelle 5.
 Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$
 [umgerechnet nach J. D'Ans, Kali 9 (1915)].
 Bodenkörper, Glaserit und Natriumsulfat.

Nr.	Temp.	Na_2SO_4	K_2SO_4	H_2O	
1	0°	50	50	50	Glaubersalz
2	25	78	22	22,2	
3	30,1	90,5	19,5	14,5	
4	34	90	10	14,55	
5	35	86,8	13,2	14,8	} Thenardit
6	60	80,55	19,45	15,0	
7	60	80,2	19,8	15,1	
8	90	79,75	20,25	14,9	
zwei Bodenkörper.					
9	0	42,8	57,2	57,2	} Glaserit + Kaliumsulfat
10	25	37,8	62,2	44,5	
11	34	44,9	55,1	44,0	
12	35	38,0	62,0	40,5	
13	60	36,2	63,8	34,2	
14	60	36,7	63,3	35,0	
15	90	46,8	53,2	26,6	
16	- 3	53	47	52	
17	- 3,5	44,5	55,3	60	
18	90	37	63	16,5	
19	90	78,5	21,5	29	

eine maximale Löslichkeit besteht. Für einige Temperaturen sind noch die Verbindungsgeraden zwischen Bodenkörper und gesättigten Lösungen gezogen, um zu zeigen, daß Glaserit eine veränderliche Zusammensetzung hat. In Gegenwart von K_2SO_4 als Bodenkörper ist die Zusammensetzung des Glaserits durch m bei 90° angegeben, in Gegenwart von Thenardit durch o ; der dazwischenliegende Wert n gibt den Wert der Mischkristalle in Gegenwart von Glaubersalz bei 30° wieder.

Fig. 7 endlich zeigt die Beziehung des Wassergehaltes m zu der Temperatur t für die betrachtenden Lösungen. Auch hier sind die Löslichkeitskurven der Grenzsalze Na_2SO_4 und K_2SO_4 eingezeichnet. Es ergeben sich die verschiedenen in der Figur vermerkten Felder, wobei wiederum eine teil-

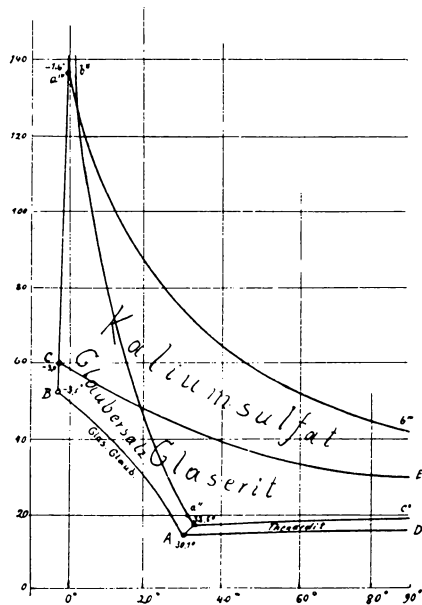


Fig. 7. $(\text{K}_2 - \text{Na}_2)\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
 Temperatur-Wassergehalt.

weise Überdeckung von Glaubersalz und Kaliumsulfat oder Glaserit stattfindet. Die Figuren zeigen, daß Glaserit bis zu den tiefen Temperaturen Bodenkörper gesättigter Lösungen sein kann. Seine Lösungen sind aber stets (vgl. Fig. 6) inkongruent gesättigt.

4. Natriumsulfat und Glaserit in Lösungen, die gleichzeitig Natriumchlorid und Kaliumsulfat enthalten. $(\text{Na}_2 - \text{K}_2)(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$.

Das System der gesättigten Lösungen, das sich aus Salzen aufbaut, die gleichzeitig Na, K, Cl und SO_4 enthalten, ist verhältnismäßig einfach zu übersehen. Es liegt das daran, daß sich in diesem System nur das eine Doppelsalz, der Glaserit, bildet, und daß von den anderen Salzen außer den wasserfreien Verbindungen nur die beiden Hydrate Glaubersalz und $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auftreten. Untersucht wurde das System in mehrfacher Hinsicht von verschiedener Seite.¹⁾

Tabelle 6.

Löslichkeit im System $(\text{Na}_2 - \text{K}_2)(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4)$.

Die untersuchten Lösungen umgerechnet auf die Formel:

$100m\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2(100 - x)\text{Na}_2y\text{SO}_4(100 - y)\text{Cl}_2$.

Nr.	Temp.	$m\text{H}_2\text{O}$	$x\text{K}_2$	$y\text{SO}_4$
1	0 "	20,7	5,3	15,6
2	0,2	20,1	5,3	15,7
3	4,4	21,8	8,2	16,1
4	16,3	13,0	23,2	14,2
5	24,5	14,3	20,9	14,3
6	25	15,3	20,9	14,5
7	25	17,4	20,3	14,5
8	55	20,85	16,4	14,0
9	68,5	24,4	15,4	13,6
10	83	27,2	14,5	12,8
11	16,3	25,9	6,9	14,7
12	25	19,3	6,4	14,6
13	25	19,2	6,6	14,6
14	55	39,5	5,3	13,4
15	83	47,0	5,3	12,1
16	0,3	59,2	6,3	22,9
17	25	71,0	5,7	19,6
18	55	70,5	4,9	16,2
19	90	71,0	5,3	13,5
20	-0,4	29,0	6,3	17,7
21	0	23,2	5,7	16,3

Die gefundenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 6 vermerkt, umgerechnet auf die Formel:

$100m\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2(100 - x)\text{K}_2y\text{Cl}_2(100 - y)\text{SO}_4$.

Zur vollständigen Angabe der Löslichkeit sind neben der Temperatur also

¹⁾ W. Meyerhoffer u. A. P. Saunders, Z. f. phys. Chem. **28**, 469 (1899). — C. Gross, Diss., Erlangen 1914, 32. — J. H. van't Hoff, **35**, 580 (1904). — R. Rüdorff, Pogg. Ann. **148**, 559 (1873). — C. C. Page u. Keightley, Am. Journ. Chem. Soc. **10**, 570 (1872). — L. Mazotto, Nuovo Cimento (3) **29**, 21 (1891). — H. Precht u. P. Wittgen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1667 (1882).

drei Veränderliche vorhanden. Die folgenden Figuren geben eine vollkommene Übersicht über die Löslichkeit aller Gemische. Von besonderer Bedeutung sind in dem System drei gesättigte Lösungen, die gleichzeitig vier Salze als Bodenkörper enthalten. Es sind das die Lösungen: I mit Sylvin, Steinsalz, Glaserit und Glaubersalz als Bodenkörper; II mit Thenardit, Steinsalz, Glaubersalz und Glaserit und endlich III mit den beiden Chlornatriumverbindungen und Sylvin und Glaubersalz als Bodenkörper. In den Figg. 8, 9, 10 und 11 ist für die Temperaturen von 0, 4,4, 16,3 und 25° das Löslichkeitsbild angegeben, und zwar ist die Beziehung des Mischungsverhältnisses der Salze in bezug auf die Art der Bodenkörper zum Ausdruck gekommen. Der Wassergehalt ist also nicht berücksichtigt. Die Zusammensetzung der Lösungen für die Gemische I, II und III ist neben einigen anderen in der Tabelle 7 vermerkt. Die Fig. 8 zeigt, in welcher Art die

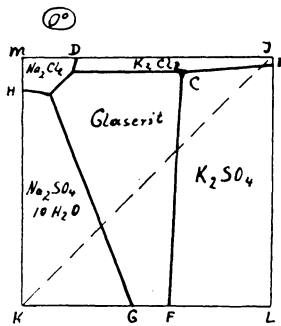


Fig. 8.

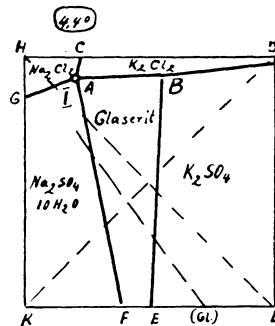


Fig. 9.

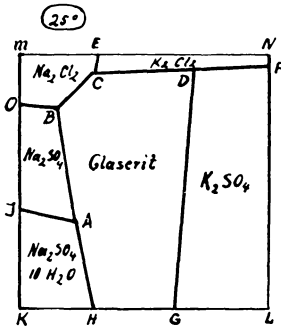


Fig. 10.

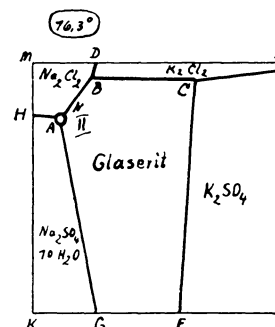


Fig. 11.

($\text{Na}_3\text{—K}_2$)($\text{Cl}_2\text{—SO}_4$)— H_2O . Zustandsfelder bei 0°; 4,4°; 16,3°; 25°.

vier bei 0° auftretenden Salze sich auf sämtliche möglichen gesättigten Lösungen in dem Quadrat verteilen. In Fig. 9 hat sich das Bild insofern geändert, als daß der Glaserit im Punkte I gleichzeitig mit Steinsalz Bodenkörper sein kann. Beim Überschreiten dieser Temperatur von 4,4° verändert sich die Paragenese, wie dieses auch die Fig. 10 zeigt, derart, daß ein gleichzeitiges Vorkommen von Sylvin und Glaubersalz nicht mehr möglich ist, dagegen ein solches von Glaserit und Steinsalz. In der Fig. 10 ist auch Punkt II

ein Viersalzpunkt, der sich allerdings von dem Viersalzpunkt I dadurch wesentlich unterscheidet, daß hier ein neues Salz Thenardit zum ersten Male als

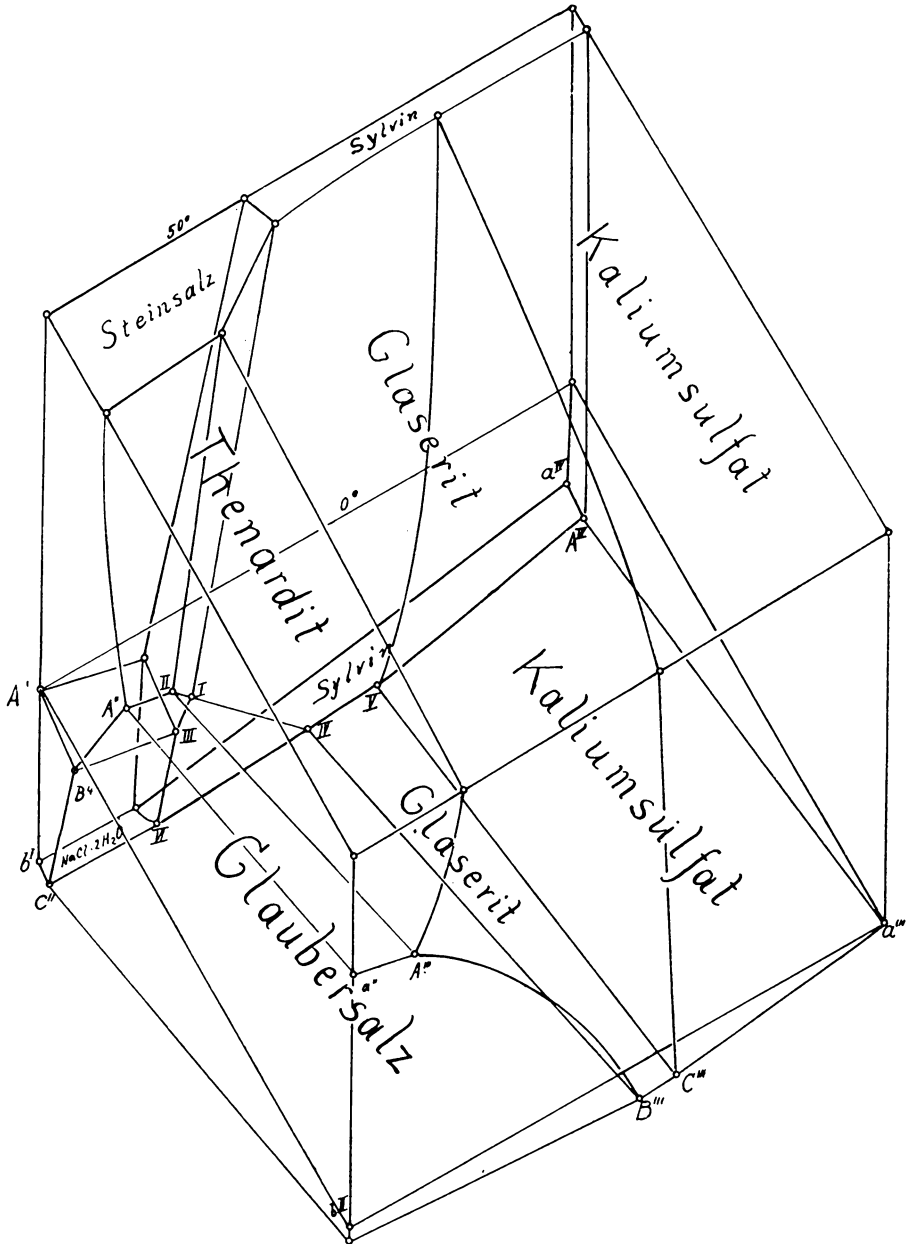


Fig. 12. $(\text{Na}_2 - \text{K}_2)(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$. Perspektive Darstellung: Mischungsverhältnis-Temperatur.

Bodenkörper auftritt, scheinbar unterscheidet sich dieser Viersalzpunkt nicht von Dreisalzpunkten, indem auch nur drei Kurven bei dieser Temperatur von

Punkt II auslaufen, werden von Punkt I vier Kurven auslaufen. Mit steigender Temperatur wächst, wie Fig. 11 zeigt, das Thenarditfeld auf Kosten des Glaubers-

Tabelle 7.

Löslichkeit von $(\text{Na}_2 - \text{K}_2)(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4)$, interpolierte Werte für die an vier Salzen und die bei 90° gesättigten Lösungen.

	Temp.	Mol.-Proz.	Mol.-Proz.	Mole H ₂ O
I.	4,5 ⁰	7 SO ₄	79 Na ₂	16
II.	16,3	23 "	88 "	15,5
III.	- 6	7 "	83 "	17,1
IV.	- 18	6 "	65 "	24,5
V.	- 16	8 "	48 "	25,2
VI.	- 23	7 "	91,5 "	21,2
VII.	90	4 "	28 "	14,0
VIII.	90	5 "	51 "	12,5
IX.	90	13 "	73 "	12,8

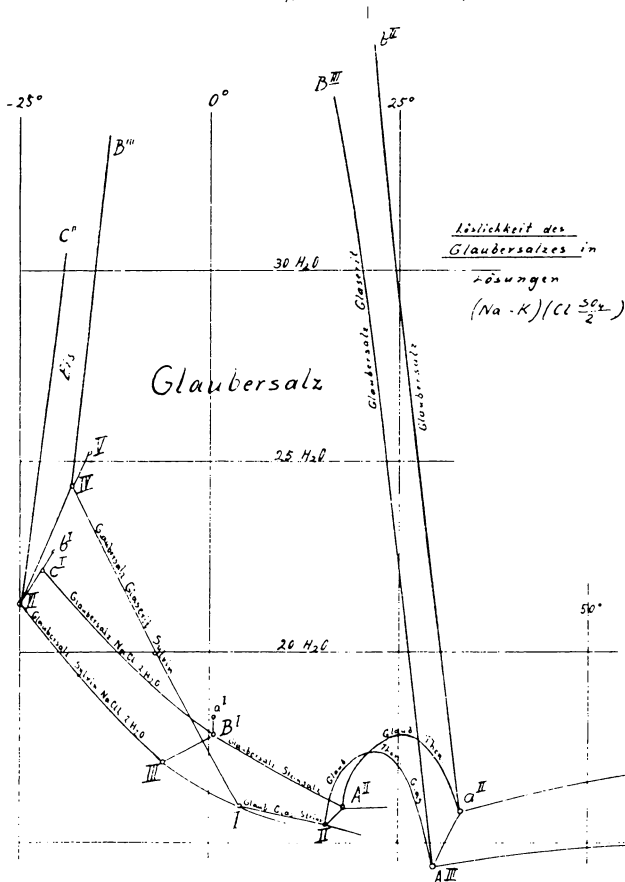


Fig. 13. $(\text{Na}_2 - \text{K}_2)(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$. Wassergehalt-Temperatur.

salzfeldes, und wird dieses schließlich bei $32,5^\circ$ vollständig verdrängen. Eine vollständige Übersicht über die Art der Bodenkörper bei den verschiedenen

Temperaturen gibt in perspektivischer Darstellung die Fig. 12. Diese zeigt, wie, von den tiefsten Temperaturen anfangend, die Bodenkörper mit fortschreitender Temperatur ihre Gebiete in dem vierseitigen Prisma verändern. Man erkennt, wie der „Glaubersalzkörper“ von besonderer Bedeutung ist. Er verdrängt den Glaserit; das Gebiet der Ausscheidung von Glaubersalz wird mit sinkender Temperatur immer größer. Diese perspektivische Darstellung gibt also den Zusammenhang zwischen den Größen x , y und z . Eine vollständige Übersicht über die wirkliche Löslichkeit ist jedoch nur möglich, wenn noch der Wassergehalt m hinzugenommen wird. Dieses ist in der Fig. 13 geschehen. Sie zeigt deutlich, in welcher Art die Löslichkeit des Glaubersalzes bei Gegenwart anderer Salze mit der Temperatur sich verändert. In der Figur sind auch die Löslichkeitskurven der Grenz-mischungen eingezeichnet, und es ist leicht zu übersehen, wie auch für die übrigen Salze die Löslichkeit ist. Es findet ein teilweises Überdecken der Flächen statt, die sich auf die Ausscheidung eines bestimmten Salzes beziehen. Die Bezeichnung ist die gleiche wie in den vorhergehenden Figuren gleicher Art, so daß alles Wesentliche aus ihnen abgelesen werden kann.

5. Über die Löslichkeit von Reichardt, Hexahydrat und Kieserit. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

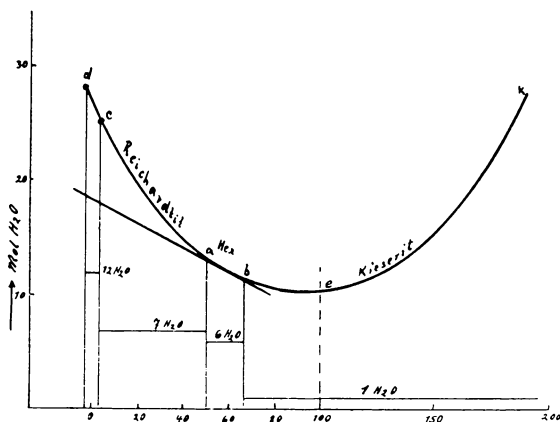


Fig. 14. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wassergehalt-Temperatur.

Die Löslichkeit dieser drei Salze ist durch die Tabelle 8 und Fig. 14 wiedergegeben. Hieraus geht hervor, daß von $1,8 - 48^\circ$ Reichardt Bodenkörper gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist (c bis a), zwischen 48° und 68° Magnesiumhexahydrat (a bis b) und von 68° an Kieserit (b e k). Die Löslichkeitsangaben sind gemacht in der bisher immer benutzten Art, als Mol Wasser auf ein Mol Salz. Daneben sind auch in diesem speziellen Fall die

Tabelle 8.
Löslichkeit von Magnesiumsulfat.

	Temp.	Mole H_2O auf 1 Mol MgSO_4	Gew.-Proz. MgSO_4
a	48°	13,5	33,0
b	$67,5$	11,4	37,0
c	$1,8$	25	20,6
d	-5	28,5	19,0
e	100	9,9	42,5
f	190	28	20,0

Gewichtsprozent mit vermerkt worden. Von Interesse ist es, daß es außer dem normalen $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ auch ein leichter lösliches metastabiles Salz gleicher Zusammensetzung gibt. Ferner ist man imstande, auch das Hexahydrat bei Temperaturen unter 48° und über 68° als Bodenkörper metastabiler Lösungen zu erhalten. Der Kieserit zeigt die Eigentümlichkeit, daß seine Löslichkeit sich oberhalb etwa 100° umkehrt: er wird von hier an mit wachsender Temperatur schwerer löslich. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch andere schwefelsaure Salze, z. B. Na_2SO_4 (Thenardit). Die Löslichkeitskurve des Kieserits würde bis 390° gehen, wobei alsdann unter Wasserverlust das wasserfreie $MgSO_4$ entsteht (H. Lück, Diss., Leipzig 1913, S. 5).

6. Die Löslichkeit von Reichardtit, Hexahydrat und Kieserit in den gemischten Lösungen von Chlormagnesium und Magnesiumsulfat. $Mg(Cl_2 - SO_4) - H_2O$.

In gesättigten Chlormagnesiumlösungen sind die Magnesiumsulfate nur in geringen Mengen löslich. Die Folge hiervon ist, daß in Lösungen, die gleichzeitig Chlormagnesium und Magnesiumsulfat enthalten, die Sulfate fast über das ganze Löslichkeitsgebiet die Bodenkörper sind. Die Löslichkeitsangaben gehen hervor aus den Werten von m und x und der Formel:

$$100mH_2O \ xMgCl_2(100 - x)MgSO_4.$$

Die Beziehung zwischen der Temperatur und den beiden variablen Größen m und x sind durch die beiden Figg. 15 u. 16 zum Ausdruck gebracht. Eine Darstellung der Beziehungen zwischen Temperatur (t) und Wassergehalt (m) hat in diesem Falle geringes Interesse, da die Kurve, die gleichzeitig die

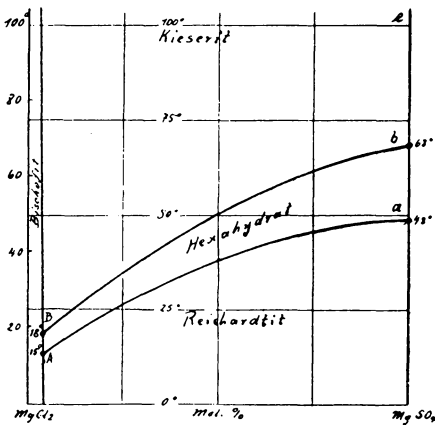


Fig. 15. $Mg(Cl_2 - SO_4) - H_2O$.
Mischungsverhältnis-Temperatur.

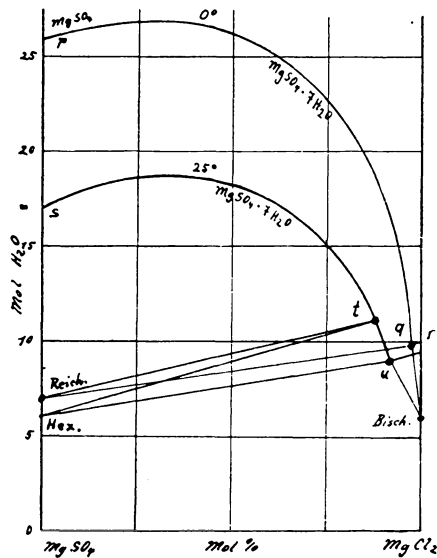


Fig. 16. $Mg(Cl_2 - SO_4)H_2O$.
Mischungsverhältnis-Wassergehalt
(60° u. 25°).

Löslichkeit von Chlorid und Sulfat zum Ausdruck bringt, praktisch mit der sulfatfreien Löslichkeitskurve übereinstimmt. Die Fig. 15 zeigt, daß die

Temperaturen, bei denen sich Reichardtite in Hexahydrat und Hexahydrat in Kieserit beim Erwärmen verwandeln, in den chlormagnesiumhaltigen Lösungen stark herabgedrückt werden von 48° und 68° auf 13° und 18°. Die Figur zeigt ferner, daß schon bei einem Gehalt von nur etwa 5 Mol. MgSO_4 auf 95 MgCl_2 das Sulfat als Bodenkörper auftritt. Über die Lage der Punkte gibt die Tabelle 9 Aufschluß. Die angegebenen Werte wurden nach den bisher

Tabelle 9.

Löslichkeit von MgCl_2 — MgSO_4 . Interpolierte Werte.

	Temp.	MgCl_2	MgSO_4	H_2O	Bodenkörper
A	13 °	95,0	5,0	9,9	Reichardtite + Hexahydrat + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
B	18	94,8	5,2	9,8	Hexahydrat + " + " $6\text{H}_2\text{O}$
C	116,5	97,0	3,0	6,0	" + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + " $4\text{H}_2\text{O}$
D	181,5	98,0	2,0	4,0	" + " $4\text{H}_2\text{O}$ + " $2\text{H}_2\text{O}$
E	- 3,5	94,6	5,4	10,0	Reichardtite + " $6\text{H}_2\text{O}$ + " $8\text{H}_2\text{O}$

gemachten Untersuchungen interpoliert, so daß gleichmäßig verlaufene Kurven entstehen. Das System wurde zuerst untersucht von R. Löwenherz.¹⁾ Besonders eingehend ist die Löslichkeit bei 0° und 25° von N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny²⁾ untersucht worden. Die gefundenen Werte sind umgerechnet, für die Fig. 16 verwertet und in die Tabelle 10 aufgenommen. Die

Tabelle 10.

Löslichkeit von MgCl_2 — MgSO_4 .

Nr.	Temp.	MgCl_2	MgSO_4	H_2O
1	0°	96,6	3,4	9,9
2	15	87,6	12,4	11,1
3	15	91,0	9,0	11,1
4	25	83,0	17,0	11,4
5	25	82,7	17,3	11,4
6	25	91,5	8,5	9,1
7	25	89,7	10,3	11,2

1, 6, 7 nach N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny.

Löslichkeit des Reichardtite ist durch eine stark nach oben gekrümmte Kurve angegeben, an die sich bei 25° die Löslichkeitskurve für Hexahydrat schließt. Die starke Krümmung bestätigt, daß auf Zusatz von festem Chlormagnesium zu den gesättigten Lösungen eine starke Sulfatausscheidung erfolgt. Es findet also hier ein starkes Aussalzen statt. Es ist anzunehmen, daß auch die Löslichkeit des Kieserit in den gemischten Lösungen von Chlormagnesium und Magnesiumsulfat in ähnlicher Weise erfolgt.

¹⁾ R. Löwenherz, Z. f. phys. Chem. **13**, 480 (1894). — A. Debler, Diss., Erlangen 1913, 40. — C. Gross, Diss., Erlangen 1914, 28. — J. H. van't Hoff, Sitzungsberichte **84**, 300 (1908). — J. H. van't Hoff u. H. M. Dawson, Z. f. phys. Chem. **22**, 602 (1897).

²⁾ N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, Z. anorg. Chem. **140**, 154 (1924).

7. Die Löslichkeit von Natriumsulfat, Glaserit, Magnesiumsulfat, sowie Astrakanit, Loewit und Vanthoffit in den gemischten Lösungen von Natrium-Magnesium. $(Na_2 - Mg)SO_4 - H_2O$.

Auch in diesem Falle ist es richtig, die Lösungen obiger Salze in den angegebenen Gemischen gemeinsam zu behandeln. Die Löslichkeitsdarstellung ist wiederum wie früher gemacht worden. Die Untersuchungen über dieses System sind sehr zahlreich, wie die in der Anmerkung angegebene Literatur¹⁾ besagt. Am besten wurde es untersucht von E. H. Archibald und W. A. Gale, deren Untersuchungen auch hier im wesentlichen zugrunde gelegt sind. Wenn die Lösungen durch eine Formel



ausgedrückt werden, so ergeben sich für die Löslichkeit Beziehungen zwischen diesen beiden Größen x und m und der Temperatur. Die Untersuchung läßt sich durch die Figg. 17, 18, 19 u. 20 zum Ausdruck bringen, wobei den angegebenen Punkten die Werte der Tabelle 11 zugrunde liegen.

Tabelle 11.

Natriumsulfat-Magnesiumsulfat-Wasser.

Punkt	Temperatur in °	Mol.-Proz. Na_2SO_4	Mole H_2O
A	20,6	37	14,7
B	24	50	14,8
C	27	65	14,9
D	46	15	12,5
E	57	60	13,7
F	61	12	11,4
G	63	13	11,3
H	71	58	12,6
I	130	20?	10,5
K	-1	16	22,0
L	-4	13	23,3
M	15	32 ¹ / ₂	16,2
N	70 ¹ / ₂	50	14,3
O	100	16	11,2
P	100	25 ¹ / ₂	12,8
Q	100	66	13,7
Astrakanit	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4 H_2O$	50	2,0
Loewit	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$	50	1,25
Vanthoffit	$Na_2SO_4 \cdot 3 MgSO_4$	75	0

¹⁾ E. H. Archibald u. W. A. Gale, Am. Journ. Chem. Soc. 1924, 1760. — H. W. Bakhuis-Roozehoorn, Rec. trav. chim. **6**, 333 (1888). — J. H. van't Hoff, Ocean. Leipzig 1912. — J. H. Hildebrandt, J. Ind. Eng. Chem. **10**, 96 (1918). — W. C. Blasdale, J. Ind. Eng. Chem. **10**, 344 (1918); **12**, 164 (1920). — J. D'Ans, Kali **9**, 177 (1915). — C. F. Seidell, Dictionary of Chemical Solubilities D. Van Nostrand Co. 1920. — G. J. Mulder, Steinkundige Verhandl. usw., Onduzocknige 1864, vol. 3, part. 2, **52**, 123. — E. R. Smith, Landolt-Börnstein 1912, 481. — M. E. Diacon, Jahresber. Fortschr. Chem. 1866, 61. — M. de Coppet, Ann. chim. phys. [4] **25**, 528 (1872). — F. G. Cottrell, Sitzber. Berliner Ak. 1902, 276. — A. Weston, Journ. Chem. Soc. **121**, 1223 (1922). — Th. W. Richards u. H. L. Wells, Z. f. phys. Chem. **43**, 471 (1903). — J. Dickinson u. H. Mueller, Am. Journ. Chem. Soc. **45**, 578 (1923). — J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. 1902, 370. — E. Jänecke, Kali **14**, 164, 177 (1920). — Derselbe, ebenda **11**, 11 (1913).

Tabelle 12.
Gesättigte Lösungen von Na_2SO_4 — MgSO_4 , umgerechnet auf die Formel:
 $100 m \text{H}_2\text{O} \cdot x \text{Na}_2\text{SO}_4 (100 - x) \text{MgSO}_4$.

Nr.	Temp.	$\text{Na}_2\text{SO}_4(x)$	$\text{H}_2\text{O} m$	Bodenkörper
1	0 °	15,6	21,5	Glaubersalz - Reichardt
2	15	26,8	16,2	" "
3	15,5	29,7	15,6	" "
4	17,9	32,3	15,2	" "
5	18,5	32,1	17,9	" " (metastabil)
6	22,4	38,4	13,2	" "
7	24,1	41,3	12,7	" "
8	24,5	43,3	12,3	" "
9	20,6	—	—	Astrakanit - Glaubersalz - Reichardt
10	24,5	48,5	14,1	" "
11	24,5	48,1	15,8	" "
12	27	—	—	" " - Thenardit
13	30	61,2	13,4	" - Thenardit
14	35	60,9	14,2	" "
15	55	57,1	12,7	" "
16	57	—	—	" "
17	65	59,3	12,9	Vanthoffit " - Vanthoffit
18	96	64,2	13,9	" "
19	18,5	49,4	13,0	Astrakanit - Reichardt (metastabil)
20	24,5	36,1	13,4	" "
21	30	30,2	13,1	" "
22	35	22,8	13,1	" "
23	46	—	—	Reichardt - Hexahydrat - Astrakanit
24	55	12,3	11,7	" "
25	61	—	—	Hexahydrat - Astrakanit
26	64	—	—	" " - Loewit
27	65	11,4	10,4	Kieserit - Loewit
28	90	15,2	11,2	" - Loewit
29	57	—	—	Thenardit - Astrakanit - Vanthoffit
30	65	54,3	13,3	Astrakanit - Vanthoffit
31	71	—	—	" " - Loewit
32	65	23,0	12,4	" - Loewit
33	90	41,3	12,8	Loewit - Vanthoffit

Tabelle 13.
Löslichkeit von Astrakanit und Loewit, umgerechnet und interpoliert nach E. H. Archibald u. W. A. Gale.

Mole H_2O auf $\frac{1}{2}$ Mol Na_2SO_4 + $\frac{1}{2}$ Mol MgSO_4	Bodenkörper Astrakanit					
		15	14,3	14,75	14,6	14,45
Temperatur in ° C	25	30	40	50	60	70
Mole H_2O	Bodenkörper Loewit					
	14,3	13,95	13,65	13,45	13,0	
Temperatur in ° C	70	75	80	85	90	

Die früher bestimmten Werte sind in der Tabelle 12 niedergelegt und in Tabelle 13 einige Zahlenwerte von E. H. Archibald und W. A. Gale, alle diese Werte umgerechnet auf die benutzte Formel. Die Fig. 17 gibt die Beziehung zwischen Temperatur und Mischungsverhältnis t und x , Fig. 18 zwischen Temperatur und Wassergehalt t und m und Fig. 19 zwischen Wassergehalt und Mischungsverhältnis m und x wieder. Aus Fig. 19 sind einige Isothermen bei 25,50 und 80° in Fig. 20 noch einmal wiedergegeben. Die Figur 17 zeigt, in welcher Art der Übergang von Reichardtit zu Hexahydrat und Kieserit erfolgt. Die Umwandlungstemperatur dieser Salze in wäßriger Lösung wird auf Zusatz von Na_2SO_4 von 48 auf 46° und von 68 auf 61° erniedrigt. Die Figur zeigt ferner die Lage der Löslichkeitsflächen für Astrakanit und Loewit, da diese beiden Salze äquimolekulare Mengen von Natrium- und Magnesiumsulfat neben Wasser ($4\text{H}_2\text{O}$ und $2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$) enthalten, so sind sie beide in gewissen Grenzen kongruent löslich: die durch die Mitte der Figur gehende Senkrechte durchschneidet beide Felder. Astrakanit ist nur in einem kleinen Gebiet nicht kongruent gesättigt, während Loewit nur ein kleines Gebiet kongruenter Löslichkeit besitzt. Astrakanit zeigt eine untere Bildungstemperatur bei $20\frac{1}{2}^\circ$, wo er aus den einfachen Salzen Reichardtit und Glaubersalz entsteht. In diesem Falle also ist in Gegenwart von Eis nicht, wie bei dem

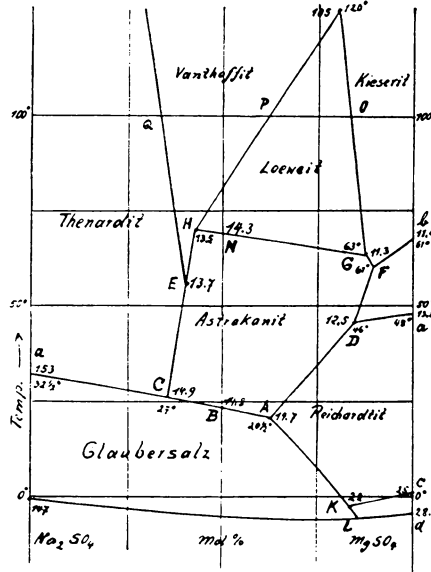


Fig. 17. $(\text{Na}-\text{Mg})\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Mischungsverhältnis-Temperatur.

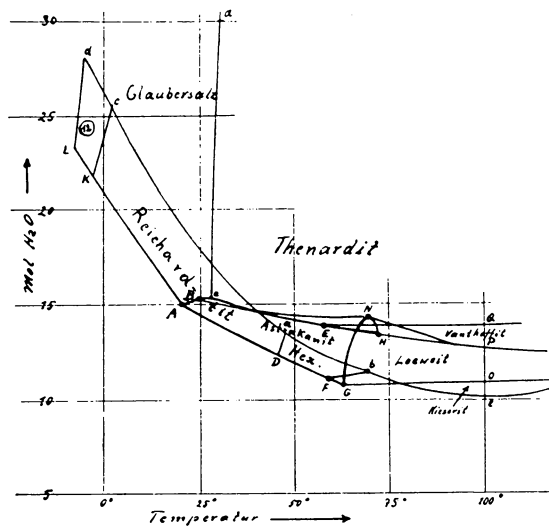


Fig. 18. $(\text{Na}_2-\text{Mg})\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Temperatur-Wassergehalt.

Astrakanit zeigt eine untere Bildungstemperatur bei $20\frac{1}{2}^\circ$, wo er aus den einfachen Salzen Reichardtit und Glaubersalz entsteht. In diesem Falle also ist in Gegenwart von Eis nicht, wie bei dem

System Kalium-, Magnesiumsulfat die gleichzeitige Anwesenheit eines Doppelsalzes (Schönit) möglich. Der Grund hierzu liegt offenbar darin, daß Na_2SO_4 bei $32\frac{1}{2}^\circ$ in rein wäßrigen Lösungen und bei Gemischen bei entsprechender tieferer Temperatur Glaubersalz bildet. Die Löslichkeit des Glauberselzes nimmt mit sinkender Temperatur derart ab, daß es das Doppelsalz verdrängt. Die Figur zeigt auch, wie das Feld für Glaubersalz mit sinkender Temperatur immer größer wird und sich sehr weit nach der Magnesiumseite hin erstreckt.

Die Fig. 18 gibt das eigentliche Löslichkeitsbild, wenn man so will, der Salzgemische wieder, nämlich die Beziehung zwischen Temperatur und der Wassermenge, die zum Auflösen eines Moles Salz erforderlich ist. In der Figur bilden sich auch verschiedene Felder aus, die die Ausscheidungsgebiete der verschiedenen Salze zeigen und sich teilweise überlagern. Im allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, also der Wassergehalt für ein Mol Salz ab. Dieses ist jedoch nicht für alle Salze der Fall. Wie bekannt, nimmt oberhalb $32\frac{1}{2}^\circ$ in rein wäßrigen Lösungen die Löslichkeit von Na_2SO_4

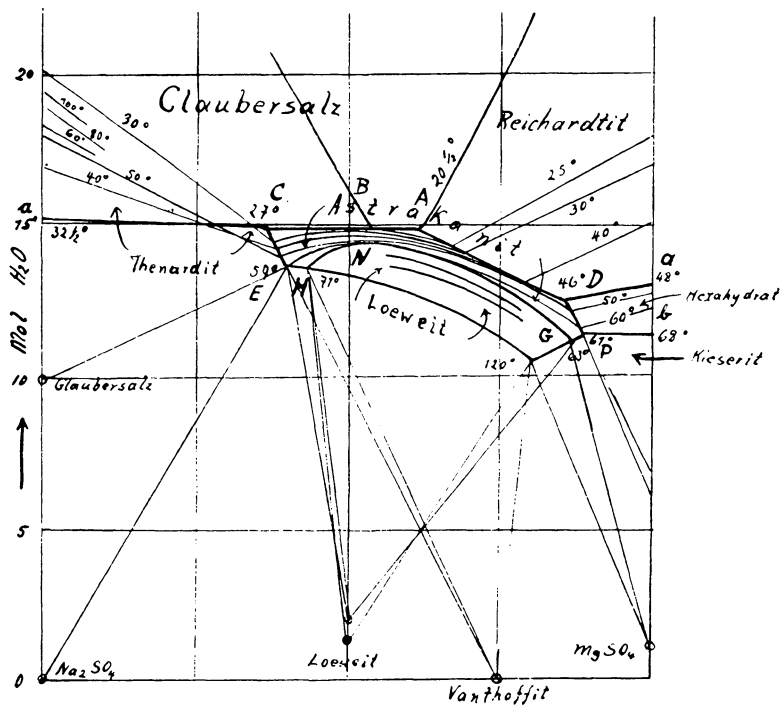


Fig. 19. $(\text{Na}-\text{Mg})\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Mischungsverhältnis-Wassergehalt.

ab und Figur und Tabelle zeigen, daß dieses auch für Vanthoffit besteht. Für die übrigen Salze ist es wie in den meisten Fällen: Die Löslichkeit der Salze nimmt mit wachsender Temperatur zu, der Wassergehalt also ab. Dies kommt besonders deutlich in der Fig. 19 zum Ausdruck, welche den Wassergehalt als Ordinate und das Mischungsverhältnis als Abszisse ent-

hält. Es zeigen die eingezeichneten Isothermen, von denen einige in Fig. 20 noch einmal gezeichnet sind, daß sie für höhere Temperaturen beim Magnesiumsulfat, Astrakanit und Loewit stets unterhalb denen für niedrige Temperaturen liegen. Für die beiden Doppelsalze ist die Abnahme des Wassergehaltes oder die Zunahme der Löslichkeit, allerdings gering, weshalb auch früher manchmal für Loewit eine rückläufige Löslichkeit angenommen wurde. Die genaue Untersuchung von E. H. Archibald u. W. A. Gale hat diese Ansicht jedoch endgültig widerlegt. Die in der Fig. 20 gezeichneten Isothermen zeigen z. B., in welcher Art vom Übergang von 25 - 80° eine Veränderung in dem Bodenkörper eintritt. An Stelle von Glaubersalz tritt Thenardit, an Stelle von Astrakanit Loewit, und Reichardtitt wird zu Hexahydrat und Kieserit. Die gezogenen Kurven für Astrakanit und Loewit zeigen, daß diese kongruentgesättigte Salzlösungen bilden können.

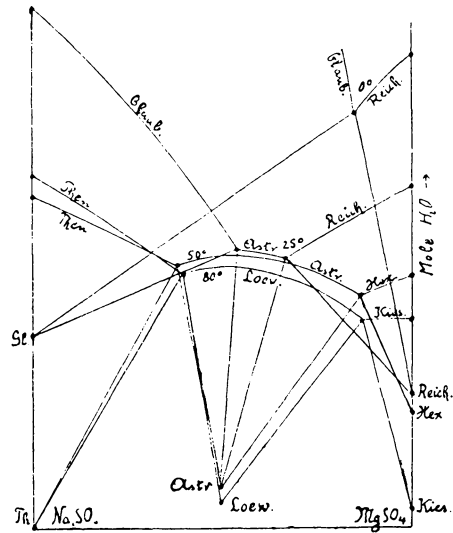


Fig. 20. (Na₂-Mg)SO₄-H₂O. Mischungsverhältnis-Wassergehalt. (0°, 25°, 50° u. 80°).

Mit diesen Figuren ist im wesentlichen alles auseinandergesetzt, was die gesättigten Lösungen umfaßt; alle Veränderungen in den Mengen der beteiligten Salze und des Wassers lassen sich aus ihnen unschwer ableiten.

8. Die Löslichkeit von Natriumsulfat, Glaserit, Magnesiumsulfat, Astrakanit, Loewit und Vanthoffit in den gesättigten Lösungen, die gleichzeitig Chloride und Sulfate von Natrium und Magnesium enthalten. (Na₂-Mg)(Cl₂-SO₄)-H₂O.

Die Löslichkeit der in der Überschrift angegebenen Salze ähnelt denen, die Kalium statt Natrium enthalten, wie später auseinandergesetzt werden wird. Es besteht allerdings insofern ein wesentlicher Unterschied, als bei den Natriumsalzen kein dem Kainit analoges Salz auftritt, und daß andererseits das Natriumsulfat in Lösungen unter 32° auch als Hydrat (Glaubersalz) Bodenkörper sein kann. Wegen der geringen Löslichkeit des Glaubersalzes wird das Sättigungsbild hierdurch stark beeinflusst. Das System, welches diese Salze umfaßt, wurde wegen seiner geringen technischen Bedeutung gegenüber dem kalihaltigen System weniger untersucht. Die grundlegende Untersuchung wurde von J. H. van't Hoff und C. Deventer¹⁾ gemacht. Eine neuere Untersuchung bei 0° und 25° wurde von N. S. Kurnakow und S. F. Zencuzny²⁾ kürzlich veröffentlicht. Eine Zusammenstellung der früheren Untersuchungen findet

¹⁾ J. H. van't Hoff, Z. f. phys. Chem. I, 183 (1887); Sitzber. Berliner Ak. IX, XXI, XXIII, XXXI, XXXII, XXXV, XXXIX; ozeanische Salzablagerungen I, 1916.

²⁾ N. S. Kurnakow u. S. F. Zencuzny, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 104, 154 (1918).

sich bei J. d'Ans, doch ist im folgenden die Darstellungsweise gewählt, die sich an die vorige anschließt.

Die Löslichkeitsangaben wurden zurückgeführt auf die Formel:

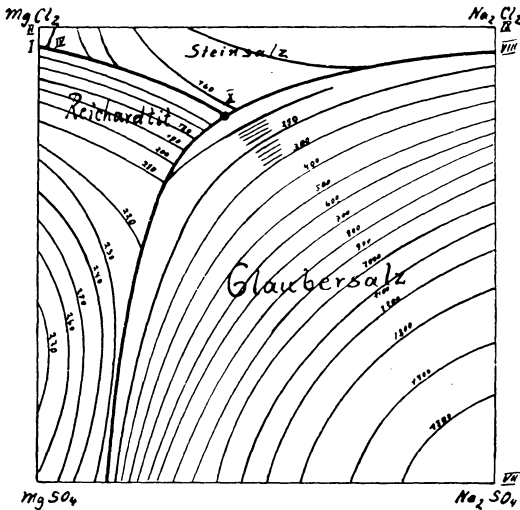
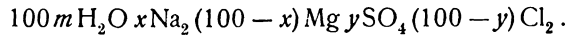


Fig. 21. $(\text{Mg}-\text{Na}_2)(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$. Zustandsdiagramm für 0° . Mischungsverhältnis-Wassergehalt.

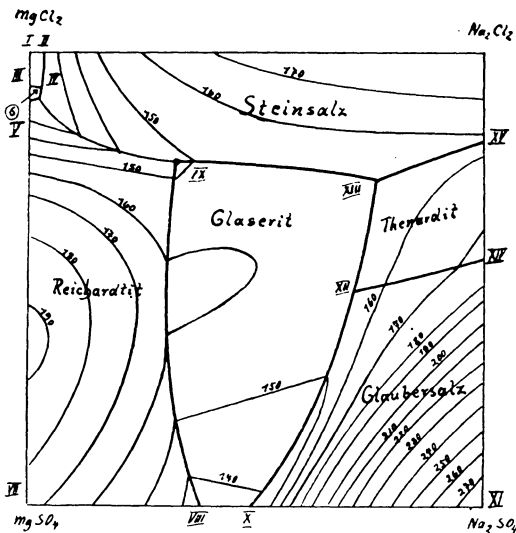


Fig. 22. $(\text{Mg}-\text{Na}_2)(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$. Zustandsdiagramm für 25° . Mischungsverhältnis-Wassergehalt.

Für 25° gibt die Fig. 22 die Löslichkeit wieder. Zu den bei 0° vorhandenen Salzen ist das wasserarme Magnesium-Hexahydrat und Thenardit

Die Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur führt zu einer räumlichen Darstellung. Die Grundfläche ist ein Quadrat, das das Mischungsverhältnis der Salze angibt, und hierauf projiziert, ergibt sich eine bestimmte Felderverteilung des Quadrates, in die sich der Wassergehalt als „Höhenkurve“ einzeichnen läßt. Das räumliche Bild der Sättigung wird hierdurch leicht vorstellbar. In der Tabelle 14 sind die Werte angegeben, die, umgerechnet auf obige Formel, die N. S. Kurnakow und S. F. Zernitsky für 0 und 25° gefunden haben. Aus diesen Werten lassen sich die beiden Fig. 21 u. 22 konstruieren. In den Figuren sind auch die interpolierten Werte des Wassergehaltes eingetragen. Fig. 21 gibt in der Verteilung der Felder für 0° an, daß das Glaubersalz weit aus das größte Ausscheidungsgebiet hat, ein Zeichen für seine Schwerlöslichkeit. Im Gegensatz ist das Gebiet des sehr leicht löslichen Bischofit nur sehr gering. Der Wassergehalt nimmt im Glaubersalzfeld nach dem Eckpunkt hin rasch zu, im Reichardtfeld zeigt sich ein Maximum des Wassers auf der Außenseite des Quadrates. Die Änderung im Wassergehalt ist in diesem und auch im Kochsalzfeld viel geringer als im Glaubersalzfeld.

(Na_2SO_4) hinzugetreten, sowie das Doppelsalz Astrakanit. Das Glaubersalzfeld ist zusammengeschrumpft, entsprechend seiner großen Löslichkeit, dagegen umfaßt das Doppelsalz ein weites Gebiet des Quadrates. Die Kurven gleichen Wassergehaltes zeigen, daß für Astrakanit als Bodenkörper nur eine geringe Änderung vorhanden ist. Im Glaubersalzfeld nimmt der Wert nach der Ecke zu ab, aber weniger als 0° . Das Reichardtfeld zeigt wieder ein Maximum auf der Außenkante des Quadrates.

Tabelle 14.

Löslichkeit von $(\text{Na}-\text{Mg})-(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$ in Wasser bei 0° und 25° nach N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny (umgerechnet).

0°				
Nr.	$\text{Na}_2(x)$	$\text{SO}_4(y)$	$\text{H}_2\text{O}(m)$	Bodenkörper
1	0	0	10,1	Bischofit — —
2	1,7	0	10,2	" - Steinsalz —
3	0	3,4	9,9	" - Reichardttit —
4	1,1	3,8	9,9	" " - Steinsalz
5	0	100	25,7	Reichardttit — —
6	14,4	100	22,2	" - Glaubersalz —
7	100	100	158,7	Glaubersalz — —
8	100	3,6	17,9	" - Steinsalz —
9	100	0	18,2	Steinsalz — —
10	40,5	19,2	16,0	" - Glaubersalz - Reichardttit
25°				
1	0	0	9,5	— - Bischofit —
2	2,3	0	9,5	— " - Steinsalz
3	0	8,5	9,1	Hexahydrat " —
4	2,2	8,5	8,9	" " - Steinsalz
5	0	10,3	11,2	" - Reichardttit —
6	1,6	10,9	11,1	" " - Steinsalz
7	0	100	17,2	Reichardttit — —
8	38,2	100	13,6	" - Astrakanit —
9	32,7	22,4	14,9	" " - Steinsalz
10	49,8	100	13,9	Glaubersalz " —
11	100	100	28,2	" — —
12	63,2	52,7	15,6	" - Astrakanit - Thenardit
13	75,4	28	15,4	Steinsalz " " —
14	100	46,2	17,2	Glaubersalz - Thenardit " —
15	100	19,6	15,8	Steinsalz " —
16	100	0	18,0	" — —

In der Tabelle 15 sind die sonstigen untersuchten Lösungen bezogen auf die angegebenen Temperaturen und umgerechnet auf die gleiche Formel vermerkt. Unter Benutzung dieser und der bekannten Umwandlungstemperatur ist die Tabelle 16 zusammengestellt, und angegeben, in welcher Art sich die gesättigten Lösungen mit vier Salzen als Bodenkörper interpolieren lassen. Für 15 und 100° sind auch die interpolierten Werte für drei Salze als Bodenkörper vermerkt. In gleicher Weise wie später für das kaliumhaltige System sind hieraus die Figg. 23 und 24 konstruiert. Die erste gibt in perspektivischer Ansicht den Zusammenhang zwischen Mischungsverhältnis der trockenen Salze und Art der Bodenkörper in den gesättigten Lösungen

an. Der Wassergehalt kommt nicht mit zur Darstellung. Die vier Seitenflächen des Quadrates zeigen die vorher erörterte Löslichkeit der zugehörigen zwei Salze enthaltenden Salzlösungen an. Die Figur zeigt, wie auch in den

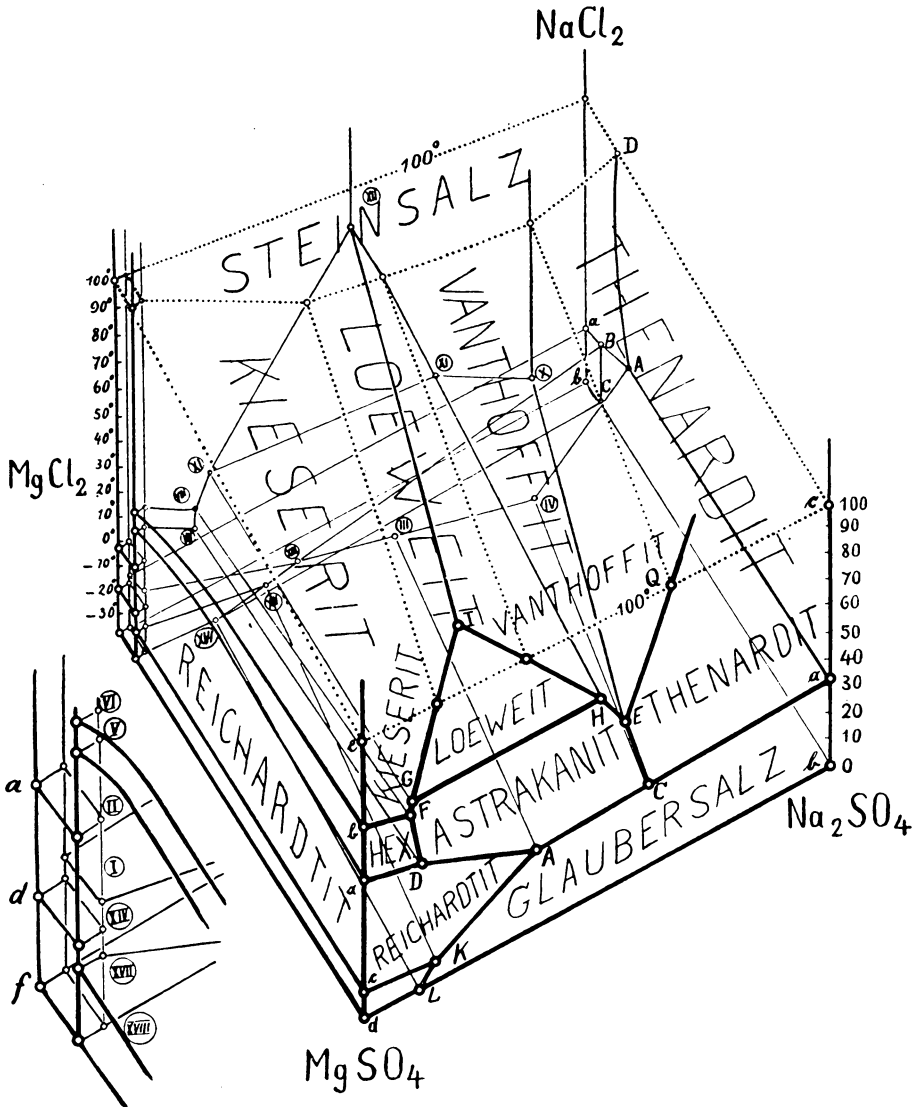


Fig. 23. $(\text{Mg}-\text{Na})_2(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Perspektivische Darstellung. Mischungsverhältnis-Temperatur.

gemischten Lösungen das Verhalten beherrscht wird von der Löslichkeit der Sulfate. Die Sättigung dieser erstrecken sich bis nahe an die gegenüberliegende Fläche, so daß die in dem einfachen Systeme vorhandenen Dreisalzlösungen zu Viersalzlösungen werden, indem noch Steinsalz als Bodenkörper

Tabelle 15.

Gesättigte Lösungen von $(\text{Na}_2-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$.
 Formel $100m\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2(100-x)\text{Mg} \cdot y\text{SO}_4(100-y)\text{Cl}_2$.

Temp.	m	x	y	Bodenkörper
0 °	16,0	38,5	18,7	Reichardt - Glaubersalz - Steinsalz
4,5	15,4	38	23,7	" " "
25	15,1	69,5	30	Thenardit - Astrakanit "
45	14,5	67	25,3	" " "
55	14,8	75,4	23,2	" - Vanthoffit "
83	15,2	78	18,8	" " "
25	12,5	21,5	21,5	Reichardt - Astrakanit "
35	12,4	8,9	23,5	Hexahydrat " "
55	11,5	8,1	15,1	Kieserit - Loewit "
83	13,5	24,5	14,9	" " "
55	15,3	63	23,5	Astrakanit - Vanthoffit "
55	14,8	36,4	22,5	" - Loewit "
83	14,5	50,8	18	Vanthoffit " "
0	10,0	0,3	2,5	Bischoffit - Reichardt " "
25	9	0,8	4,7	" - Kieserit " "
55	8,5	0,6	3,9	" " "
83	8	0,5	0,7	" " "
25	11	5,0	14,3	Reichardt - Hexahydrat " "
25	10	3,1	11,7	Hexahydrat - Kieserit "

Tabelle 16.

Löslichkeit im System $(\text{Na}_2-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$.

Die mit vier Salzen als Bodenkörper in Gleichgewicht befindlichen Lösungen sowie die Lösungen bei 100°.

	Temp.	xNa ₂	ySO ₄	mH ₂ O	Bodenkörper
I.	- 15 °	0,5	5	9,8	R., St., MgCl ₂ ·8H ₂ O, NaCl·2H ₂ O
II.	- 3,5	0,5	5	9,7	B., St., R., MgCl ₂ ·8H ₂ O
III.	5	44,5	24	15,3	Astr., R., Gl., St.
IV.	15	67	32	15,3	Th., Astr., Gl., St.
V.	13,5	0,5	5	9,3	B., St., R., H.
VI.	20	0,5	5	9,2	B., St., H., K.
VII.	31	7	18	13	H., R., Astr., St.
VIII.	35,5	7	17	12	K., H., Astr., St.
IX.	49	10	16	13	Lw., K., Astr., St.
X.	49	72	26	15,2	V., Astr., Th., St.
XI.	59	55	21	14,2	St., Lw., Astr., V.
XII.	120	43	12	15,0	St., K., Lw., V.
XIII.	- 7	29	16	16,7	Astr., Gl., St., NaCl ₂ ·2H ₂ O
XIV.	- 17	0,5	5	10,0	R., MgCl ₂ ·8H ₂ O, MgCl ₂ ·12H ₂ O, NaCl·2H ₂ O
XV.	- 15	24	14	17,5	R., Gl., MgSO ₄ ·12H ₂ O, NaCl·2H ₂ O
XVI.	- 28	15	14,5	19,0	Gl., MgSO ₄ ·12H ₂ O, NaCl·2H ₂ O, Eis
XVII.	- 32	0,5	5	16,1	R., MgSO ₄ ·12H ₂ O, MgCl ₂ ·12H ₂ O, NaCl·2H ₂ O
XVIII.	- 35	0,5	5	10,2	MgSO ₄ ·12H ₂ O, MgCl ₂ ·12H ₂ O, NaCl·2H ₂ O, Eis
XIX.	100	0,5	3	7,3	B., St., K.
XX.	100	32	13	14,2	K., Lw., St.
XXI.	100	48	14	14,8	Lw., V., St.
XXII.	100	80	15	15,1	V., Th., St.

Die Salze sind folgendermaßen abgekürzt: Bischoffit: B.; Reichardt: R.; Steinsalz: St.; Astrakanit: Astr.; Loewit: Lw.; Vanthoffit: V.; Glaubersalz: Gl.; Thenardit: Th.; Hexahydrat: H.; Kieserit: K.

hinzutritt. Auch in dem später erörterten kaliumhaltigen Systeme ist die Löslichkeit der Sulfate sehr viel geringer als die der Chloride; der Vollständigkeit halber ist hier auch das Verhalten der verschiedenen Magnesiumchloridsalze, das hier nicht von Interesse ist, angegeben worden. Würden von unten nach oben Schnitte durch das Modell gelegt, so zeigen diese an, in welcher Art die Bodenkörper sich ändern. Die Temperaturen, bei denen in dem Grenzsysteme drei Salze vorkommen, werden in dem komplizierteren erniedrigt, wie Figur und Tabelle im einzelnen zeigen. Es ergibt sich, daß von 0—5°, wo zum ersten Male Astrakanit auftritt (Punkt III), die Löslichkeitsverhältnisse qualitativ dieselben bleiben. Mit steigender Temperatur dehnt sich das Astrakanitfeld aus. Bei 15° tritt Thenardit auf (Punkt IV) und ist bei 18° mit den chlorfreien Lösungen (A) im Gleichgewichte. Bei 20° erreicht das Astrakanitfeld die Seitenflächen (Punkt A). Das gleichzeitige Vorkommen von Astrakanit und Glaubersalz hört bei 27° (C) in der Grenzfläche auf. Vollständig verschwindet Glaubersalz als Bodenkörper erst bei 32,5° (A). Bei 35,5° tritt Kieserit an Stelle von Hexahydrat in der Paragenese Hexahydrat-Astrakanit. Bei 49° tritt gleichzeitig Loewit (IX) und Vanthoffit (X) auf; bei 59,5° verschwindet die Paragenese von Astrakanit und Kochsalz (XI), und es beginnt hier die von Vanthoffit und Loewit. Bei 57° erreicht das Vanthoffitfeld die Grenzfläche (E), und es hört damit die Paragenese Astrakanit-Thenardit auf. Astrakanit verschwindet vollständig bei 71° (H), und es wird von hier ab das Bild nur noch wenig verändert. Das Loewitfeld wird kleiner bis bei etwa 120° (XII) kein gleichzeitiges Vorkommen mit Kochsalz mehr möglich ist. Bei 130° verschwindet Loewit (I) vollständig als Bodenkörper. In bezug auf die Magnesiumsulfate besteht folgendes: bei 13° tritt Hexahydrat (VII) und bei 35,5° (VIII) Kieserit auf; auch das Verhalten der nicht erwähnten Gemische läßt sich aus der Figur leicht ablesen.

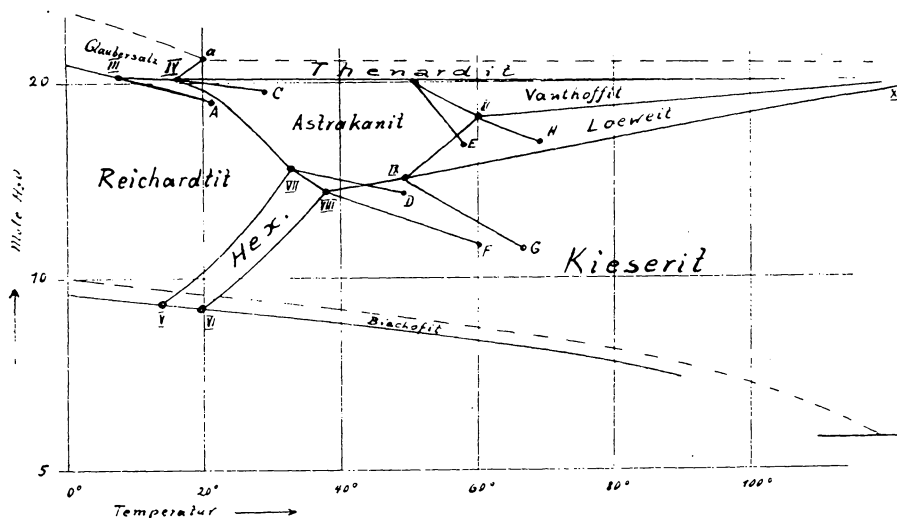


Fig. 24. $(\text{Mg}-\text{Na}_2)(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$. Wassergehalt-Temperatur.

Ein vollständiges Bild der Löslichkeit ergibt sich jedoch erst unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, der in Fig. 24 für die Temperaturen über

0° zusammengestellt ist. Wie auch früher, ist hier die Abszisse die Temperatur und die Ordinate der Wassergehalt (die Zahl *m* der Tabelle). In der Fig. 24 ist das sulfatfreie System (Na₂Mg)(Cl₂) unten als Kurvenzug vermerkt und das magnesiumfreie (Na₂)(ClSO₄) oben. Die übrigen Kurven, welche sich auf die Anwesenheit dreier Salze als Bodenkörper beziehen, zerlegen die Felder derart, daß sich Flächengebiete herausbilden, die sich auf die gleichzeitige Anwesenheit zweier Salze als Bodenkörper beziehen. Die Fig. 24 zeigt im besonderen, daß die Löslichkeit der Salze Loewit, Vanthoffit und Thenardit bei Anwesenheit von Kochsalz im Gegensatz zu anderen Salzen mit der Temperatur abnimmt. Mit Hilfe dieser Figur und den Tabellen läßt sich die Löslichkeit für alle Temperaturen bestimmen. Das ganze System würde durch eine experimentelle Untersuchung bei höherer Temperatur noch größere Genauigkeit bekommen.

9. Die Löslichkeit von Reichardtit, Hexahydrat, Kieserit, sowie Schönit, Leonit und Langbeinit in den gemischten Lösungen von K₂SO₄ und MgSO₄. (K₂—Mg)SO₄—H₂O.

Es ist praktisch, die Löslichkeit der in der Überschrift angegebenen Salze in den gemischten Lösungen von K₂SO₄ und MgSO₄ gemeinsam zu behandeln. Die beiden Doppelsalze treten naturgemäß überhaupt erst in den gemischten Lösungen als Bodenkörper auf. Die folgenden Resultate sind zusammengestellt unter Benutzung der verschiedenen für das System angegebenen Werte. Die Auffassung über die Löslichkeit hat im Laufe der Zeit verschiedene Behandlung erfahren. Nach den ersten Untersuchungen nach von der Heide sollte Schönit beim Abkühlen bei — 3° eine Zersetzung erfahren unter Bildung von Reichardtit und Kaliumsulfat. Diese Auffassung hat sich später als irrig erwiesen. Das System wurde kurz zusammengefaßt von J. d'Ans,¹⁾ sowie von E. Jänecke.²⁾ Die dort gewählte Darstellungsart soll auch hier benutzt werden. In einzelnen Punkten ist sie noch korrigiert worden nach einer später erschienenen Untersuchung von S. M. Levy.³⁾ Abweichend von allen in der Literatur sich sonst findenden Angaben ist angenommen worden, daß Kieserit und Leonit gleichzeitig bei bestimmter Temperatur Bodenkörper gesättigter Lösungen sein können. Wollte man der Annahme folgen, daß dieses nicht der Fall ist, sondern daß statt dessen Langbeinit und Hexahydrat gleichzeitig als Bodenkörper auftreten können, so würde man in Widerspruch geraten mit den genauen Untersuchungen komplizierter Systeme, bei welchen noch Chlorid und insbesondere Kochsalz vorhanden sind. Es handelt sich also um eine grundsätzliche Auffassung, die sich auf die Untersuchung der komplizierteren Systeme stützt. An sich ist die in der Löslichkeit vorzunehmende Änderung geringfügig. Bei der Untersuchung der Lösungen von Chloriden und Sulfaten von Kalium und Magnesium ist hierauf noch näher eingegangen. Untersucht wurde das System von verschiedener Seite.⁴⁾ Die Tabelle 17 gibt die Zahlen-

¹⁾ J. d'Ans, Kali 1915, Heft 15—17.

²⁾ E. Jänecke, Jahrbuch des Halleschen Verbandes 1920, S. 246—248.

³⁾ S. M. Levy, Z. f. phys. Chem. 106, 93—104 (1923).

⁴⁾ J. K. van der Heide, Z. f. phys. Chem. 12, 416 (1893). — J. H. van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1892; ozeanische Salzablagerung I, 16, Braunschweig 1905; II, 83, Braunschweig 1909. — C. Debler, Diss., Erlangen 1913. — A. Geiger, Diss., Berlin 1904. — J. H. van't Hoff, Sitzungsberichte X, 16, 25. — H. Precht u. P. Wittgen, Berichte 15, 1668 (1881). — J. d'Ans, Kali 9, 148 (1915). — S. M. Levy, Z. f. phys. Chem. 56, 93—104 (1923).

werte für die Lösungen an, die gleichzeitig an drei Salzen gesättigt sind. Die Werte sind umgerechnet auf die Formel:

$$100 m \text{H}_2\text{O} \cdot x \text{K}_2\text{SO}_4 (100 - x) \text{MgSO}_4.$$

Diese wurden, wie bereits erwähnt, gewählt, weil sie für die Darstellung am

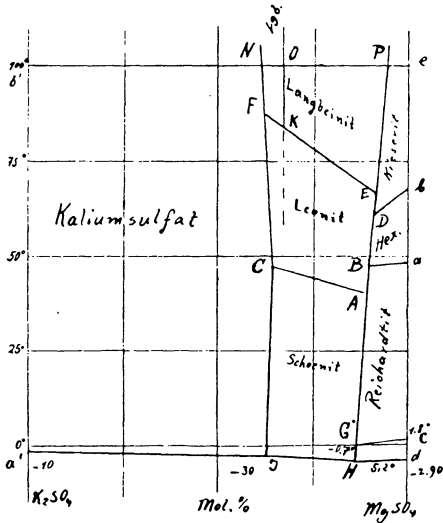


Fig. 25. $(\text{K}_2\text{-Mg})\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Temperatur.

geeignetsten ist und sich auch in die für noch kompliziertere Salzgemische gut einführt. Die Formel weist zwei Veränderliche auf: x , den in Molekülprozenten ausgedrückten Gehalt an K_2SO_4 (die Molekülsumme $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 = 100$), sowie m , den Wassergehalt. Diese Größen verändern sich mit der Temperatur t , so daß also drei Variable vorhanden sind. Diese drei Variablen können gleichzeitig in einem räumlichen Modell zur Anschauung gebracht werden. In den folgenden vier Figuren sind jedoch jeweilig zwei der Variablen miteinander in Beziehung gebracht, so daß jede Figur eine Projektion des räumlichen Modells darstellt. Die Fig. 25 gibt die Beziehung zwischen der Temperatur und dem Mischungsverhältnis der Salze wieder,

Tabelle 17.

Interpolierte Werte.

(R. = Reichardt; H. = Magnesiumsulfathexahydrat; Kies. = Kieserit;
 $12\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Sch. = Schönit; L. = Leonit; Lgb. = Langbeinit;
Kal. = Kaliumsulfat.)

	Temp.	K_2SO_4	MgSO_4	H_2O	Bodenkörper
A	41 °	7 $\frac{1}{2}$	92 $\frac{1}{2}$	12,4	R. + Sch. + L.
B	47,2	7 $\frac{1}{2}$	92 $\frac{1}{2}$	12,0	R. + H. + L.
C	47,5	35 $\frac{1}{2}$	64 $\frac{1}{2}$	17	Sch. + L. + Kal.
D	61	7	93	11,0	H. + Kies. + L.
E	66,5	7	93	10,8	Kies. + L. + Lgb.
F	89	38 $\frac{1}{2}$	61 $\frac{1}{2}$	15	L. + Lgb. + Kal.
G	- 7	10	90	21,5	R. + 12H ₂ O + Sch.
H	- 5,15	10	90	22,5	Sch. + 12H ₂ O + Eis
I	- 3	37	63	40,5	Sch. + Kal. + Eis
K	83	33 $\frac{1}{2}$	66 $\frac{1}{2}$	16	L. + Lgb.
L	15	37	63	31,5	Sch. + Kal.
M	15	9	91	18,2	R. + Sch.
N	100	39 $\frac{1}{2}$	60 $\frac{1}{2}$	14,6	Lgb. + Kal.
O	100	33 $\frac{1}{2}$	66 $\frac{1}{2}$	13,9	Lgb.
P	100	5 $\frac{1}{2}$	94 $\frac{1}{2}$	10,7	Lgb. + Kal.
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		50	50	3	Schönit
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		50	50	2	Leonit
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$		33 $\frac{1}{3}$	66 $\frac{2}{3}$	0	Langbeinit

läßt also den Wassergehalt unberücksichtigt. Sie ist also gleichsam die eine Projektion des räumlichen Bildes. Die Figur zeigt, in welcher Art sich die Löslichkeitsfelder in Beziehung auf Temperatur und Gehalt an Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat verteilen. Reichardt tit und Hexahydrat gehen in Gegenwart von Leonit bereits bei 47 und 61° in Hexahydrat und Kieserit über, während sie in den kaliumsulfatfreien Lösungen dieses bei 48 und 65° tun. Das Feld des Schönits erstreckt sich von Temperaturen unter 0°, wo es mit Eis im Gleichgewicht ist, bis zu 41° im Gleichgewichte mit Reichardt tit und 47,5° mit Kaliumsulfat. Bei diesen Temperaturen beginnt das Gebiet des Leonits, das bis 61° im Gleichgewichte mit Kieserit geht und 89° im Gleichgewichte mit Kaliumsulfat. Bei höherer Temperatur setzt hier das Gebiet des Langbeinit ein.

Die Fig. 26 gibt die Beziehung zwischen Temperatur und Wassergehalt (t und m) wieder. Auch hier bilden sich gewisse Felder aus, die sich aber teilweise überdecken. Die Fig. 26 zeigt, daß mit wachsender Temperatur der Wassergehalt auf den Kurven, die gleichzeitig Schönit und Leonit mit den Magnesium- und Kaliumsulfaten als Bodenkörper enthalten, immer geringer wird. Die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur zu. Die Grenzkurve EKF , welche die obere Beständigkeitsgrenze für Leonit angibt, ist durch ein Maximum in K ausgezeichnet, das auf den ohne Zersetzung löslichen Langbeinit zurückzuführen ist.

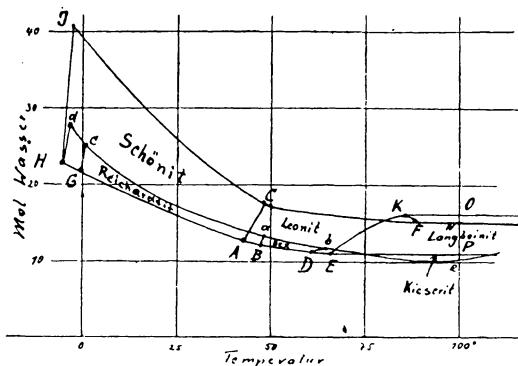


Fig. 26. $(K_2-Mg)SO_4-H_2O$. Temperatur-Wassergehalt.

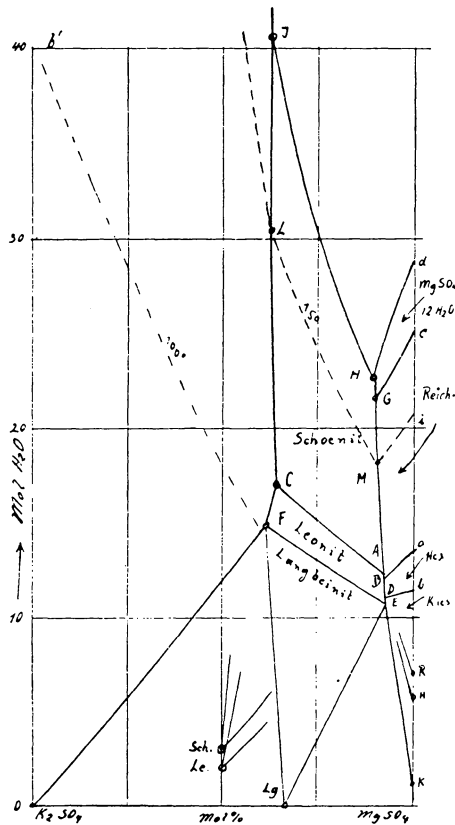


Fig. 27. Darstellung der Zusammensetzung der Lösungen in bezug auf den Wassergehalt als Ordinate und das Mischungsverhältnis der Salze K_2SO_4 und $MgSO_4$ als Abszisse (Mol H_2O auf 1 Mol $K_2SO_4 + MgSO_4$).

Die Figg. 27 u. 28 geben die wohl wichtigste Beziehung zwischen Zusammensetzung (x) und Wassergehalt (m) an, wobei Fig. 28 zwei Löslichkeitsisothermen bei 15 und 50° zeigt. Die Fig. 27 zeigt, daß mit Verringerung des Wassergehaltes aus Lösungen von Schönit bei höherer Temperatur gesättigte Lösungen von Leonit und hieraus von Langbeinit entstehen. Ebenso bilden sich aus Reichardtit solche von Hexahydrat und hieraus von Kieserit,

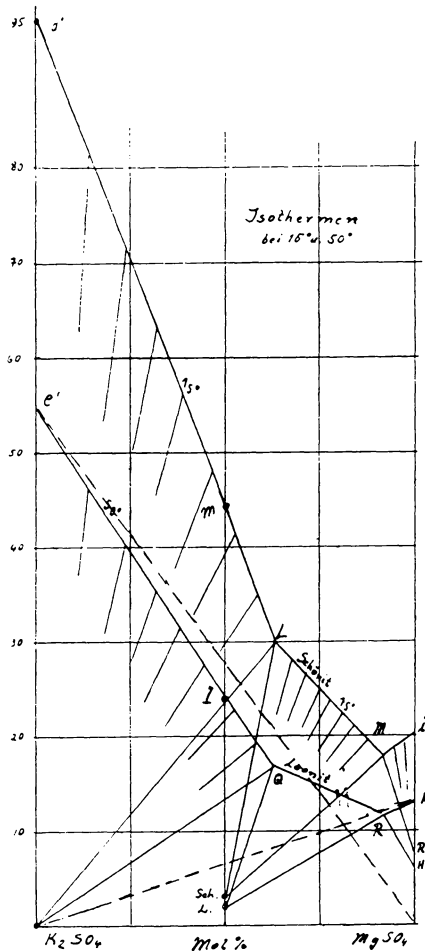
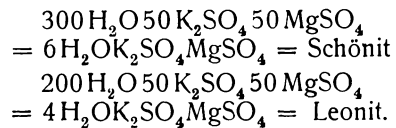


Fig. 28. $(K_2-Mg)SO_4-H_2O$.
Mischungsverhältnis-Wassergehalt (15° u. 50°).

QR und Hexahydrat auf Rk . Die beiden Punkte m und l stellen Lösungen dar, die sich aus gleichen Molekülen K_2SO_4 und $MgSO_4$ mit bestimmter Menge Wasser zusammensetzen. Sie sind also unmittelbar aus Schönit und Wasser herstellbar, dabei aber mit K_2SO_4 und nicht mit den Doppelsalzen als Bodenkörper im Gleichgewichte. Beim isothermen Verdunsten entstehen also nicht die Doppelsalze, sondern K_2SO_4 . Es ist das die erwähnte Inkongruenz der Salze Schönit und Leonit. Für 50° sind von e' und k gerade Linien

wenn die Sättigungstemperatur steigt und damit der Wassergehalt abnimmt. Die Löslichkeitszunahme im Schönitfelde erfolgt erheblich rascher mit der Temperatur als im Leonitfelde, was daraus hervorgeht, daß das Feld für dieses Salz viel größer ist als für jenes, obwohl die Temperaturunterschiede für beide nicht so erheblich sind. Die Fig. 27 zeigt im besonderen, daß die beiden Felder für Schönit und Leonit, wie dieses bereits auch Fig. 25 zeigte, auf inkongruent gesättigte Lösungen hinweisen. Die Punkte, die diesen Salzen selbst entsprechen, liegen in der Mitte der Figur unten bei Sch. und Ln.



Die Senkrechten in diesen Punkten durchschneiden niemals die Felder für Schönit und Leonit, was besagt, daß diese Salze, für sich in Wasser gelöst, beim Verdunsten nicht wieder als solche zur Ausscheidung kommen. Besonders deutlich wird dieses in Fig. 28, wo zwei Isotherme für 15 und 50° gezeichnet sind. Bei 15° sind die Lösungen auf dmL mit K_2SO_4 , auf LM mit Schönit und auf Mi mit Reichardtit als Bodenkörper im Gleichgewichte, also an diesen Salzen gesättigt. Bei 50° sind es K_2SO_4 auf $e'lQ$, Leonit auf

nach den beiden unteren Ecken der Figur gezogen worden. Diese Geraden liegen oberhalb der Löslichkeitskurve für 50°, was ein merkwürdiges Verhalten der gemischten Lösungen darstellt. Während meistens durch Zusatz eines festen Salzes der gesättigten Lösung zu einem anderen dieses zur Ausfällung gebracht wird, „ausgesalzen“ wird, führt der Zusatz von festem K_2SO_4 zu gesättigter Magnesiumsulfatlösung zu verdünnten Lösungen, denn die Sättigungskurve KR liegt unterhalb der Geraden von K nach K_2SO_4 . Man bezeichnet KR als eine sogenannte Löslichkeitskurve im Gegensatz zu einer Verdrängungskurve, die dem Aussalzen von Lösungen entspricht. Wird also einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung noch festes Kaliumsulfat hinzugefügt, so löst sich dieses nicht nur auf, sondern die entstandene, jetzt verdünnte Lösung, kann noch festes Magnesiumsulfat lösen, bis sie hieran gesättigt ist. Für gesättigte Kaliumsulfatlösung gilt für die Kurve $e'IQ$ dasselbe in bezug auf $MgSO_4$, doch hat dieses hier kein Interesse. Sämtliche an Schönit und Leonit gleichzeitig an den beiden Salzen $MgSO_4$ und K_2SO_4 gesättigten Lösungen enthalten dann, auf die gleiche Menge Wasser berechnet, mehr $MgSO_4$ bzw. K_2SO_4 , als die reinen gesättigten Lösungen dieser beiden Salze bei der gleichen Temperatur. Die folgenden Tabellen geben die beobachteten Löslichkeiten wieder für die Lösungen, die gleichzeitig Schönit und Leonit enthalten.

Tabelle 18.
Löslichkeit von K_2SO_4 - $MgSO_4$, wenn Schönit oder Leonit Bodenkörper sind.

Nr.	Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$	H_2O	Bodenkörper
a) Lösungen, deren einer Bodenkörper K_2SO_4 ist.					
1	0°	37,5	62,5	30,5	} Schönit
2	0	37,0	63,0	39,3	
3	0	39,4	61,6	39,3	
4	15	40,0	60,0	27,0	
5	20,4	36,8	63,2	27,3	
6	25	41,8	58,2	26,3	
7	34,4	38,3	61,7	22,1	
8	44,7	33,9	67,1	18,7	
9	45	35,6	64,4	16,5	
10	49,6	32,2	67,8	17,4	} Leonit
11	55	35,4	64,6	14,9	
12	55,2	32,7	67,3	16,9	
13	63,4	36,5	63,5	16,9	
14	83	37,6	62,6	14,7	
15	90	38,8	61,2	14,2	
16	88	39,7	60,1	14,6	
b) Lösungen, deren einer Bodenkörper Magnesiumsulfat ist.					
17	0	7,6	92,4	22,8	} Schönit
18	0	9,9	90,1	21,5	
19	0	10,2	89,8	21,5	
20	15	6,0	94,0	18,5	
21	19,8	9,4	90,6	16,9	
22	25	8,6	91,4	15,9	
23	26,1	10,1	89,9	15,8	
24	37,8	8,8	91,2	13,5	
25	45	9,2	90,8	12,1	Leonit

Nr.	Temp.	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	H ₂ O	Bodenkörper
c) Lösungen, die gleichzeitig Schönit und Leonit als Bodenkörper haben.					
26	45	16,0	84,0	14,9	
27	70	11,6	88,4	11,3	

10. Die Löslichkeit von Glaubersalz, Thenardit, Glaserit, Astrakanit, Loewit, Reichardt, Hexahydrat, Kieserit, Schönit, Leonit und Langbeinit in den gemischten Lösungen der Sulfate von Na, K und Mg.
 $(\text{Na}_2 - \text{K}_2 - \text{Mg})\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Die Untersuchung der Löslichkeit in diesem System ist nicht mit der Ausführlichkeit gemacht wie in den Grenzsystemen, aber auch nicht wie in den erheblich komplizierten Systemen, das noch Chlor enthält. Das System ist erheblich kompliziert, infolge seines Zusammenhanges mit dem noch komplizierteren, aber besser untersuchten chlorhaltigen Systemen ist es möglich, einen ziemlich genauen Überblick zu gewinnen, obwohl hierbei im einzelnen sicherlich noch Ergänzungen von Bedeutung sind. Von J. d'Ans¹⁾ wurde für 0, 35, 55 und 90° die Löslichkeit bestimmt. Die umgerechneten Werte sind in der Tabelle 19 vermerkt. Die Löslichkeit ist also dargestellt durch eine Formel der Zusammensetzung:

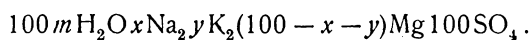


Tabelle 19.

Löslichkeit von $(\text{Na}_2 - \text{K}_2 - \text{Mg})\text{SO}_4$ nach J. d'Ans, umgerechnet auf $100 m \text{H}_2\text{O} x \text{Na}_2 \text{SO}_4 y \text{K}_2 \text{SO}_4 (100 - x - y) \text{MgSO}_4$.

Nr.	Temp.	Na ₂ SO ₄ (x)	K ₂ SO ₄ (y)	MgSO ₄ (100 - x - y)	H ₂ O (m)	Bodenkörper
1	0	22,8	30,3	46,9	2890	Glaub. - Glas. - Schön.
2	0	15,3	37,7	47,0	2950	K ₂ SO ₄ - Glas. - Schön.
3	0	13,1	9,7	67,2	1905	Reich. - Glaub. - Schön.
4	35	63,1	10,5	26,4	1265	Then. - Glas. - Astr.
5	35	15,0	32,9	52,2	1970	K ₂ SO ₄ - Glas. - Schön.
6	35	40,9	14,2	44,9	1255	Glas. - Schön. - Astr.
7	35	33,7	11,1	55,3	1205	Schön. - Astr.
8	35	26,1	6,9	67,0	1120	Reich. - Schön. - Astr.
9	55	50,2	13,0	36,8	1190	Then. - Glas. - Astr.
10	55	11,9	31,8	56,3	1580	K ₂ SO ₄ - Glas. - Leon.
11	55	29,9	13,6	56,5	1175	Glas. - Astr. - Leon.
12	90	55,4	17,9	26,7	1210	Then. - Glas. - Vanth.
13	90	16,6	26,6	56,8	1140	K ₂ SO ₄ - Glas. - Leon. (?)
14	90	33,3	19,0	47,7	1080	Glas. - Vanth. - Leon.
15	90	27,6	20,1	52,3	1000	Glas. - Loew. - Langb.
16	90	9,5	5,1	85,4	1035	Kies. - Loew. - Langb.

¹⁾ J. d'Ans, Kali **9**, 148 (1915).

Es lassen sich demnach Beziehungen angeben zwischen vier Variablen, nämlich außer der Temperatur t , den Werten von x, y und m . Das Mischungsverhältnis x, y wird in diesem Falle durch ein gleichseitiges Dreieck zum Ausdruck gebracht. Bei Veränderung der Größen x und y zwischen 0 und 100° werden sämtliche möglichen Gemische der drei Sulfate umfaßt. Die Figg. 29, 30, 31 und 32 geben nun für die angegebenen Temperaturen 0, 35, 55 und 90° den Zusammenhang der Bodenkörper der gesättigten Lösungen

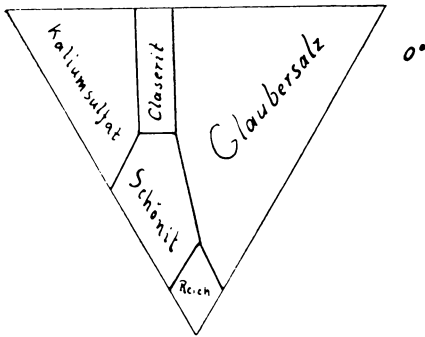


Fig. 29.

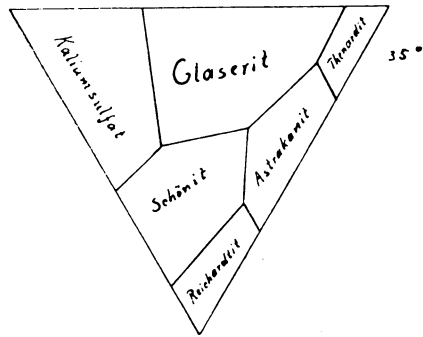


Fig. 30.

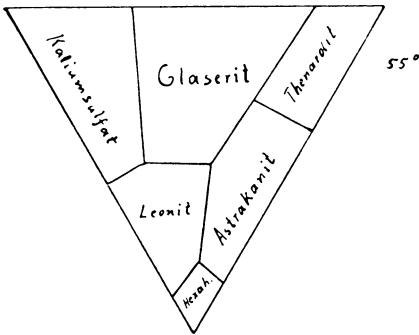


Fig. 31.

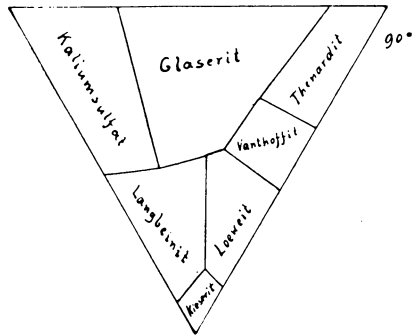


Fig. 32.

(Na₂-K₂-Mg)SO₄-H₂O. Mischungsverhältnis für 0°, 35°, 55° u. 90°.

mit dem Mischungsverhältnis der Salze. Bei 0° finden sich fünf Salze als Bodenkörper. Außer den einfachen Salzen und zwar Glaubersalz, Reichenit und Kaliumsulfat die Doppelverbindungen Schönit und Glaserit. Die Figur zeigt, in welcher Art ein gleichzeitiges Vorkommen der verschiedenen Salze möglich ist. Es bilden sich bei der Temperatur drei Lösungen heraus, die gleichzeitig drei Salze als Bodenkörper enthalten können. Bei 35° (Fig. 30)

hat sich das Bild dadurch geändert, daß zu den beiden Doppelverbindungen Astrakanit hinzugekommen ist und daß das

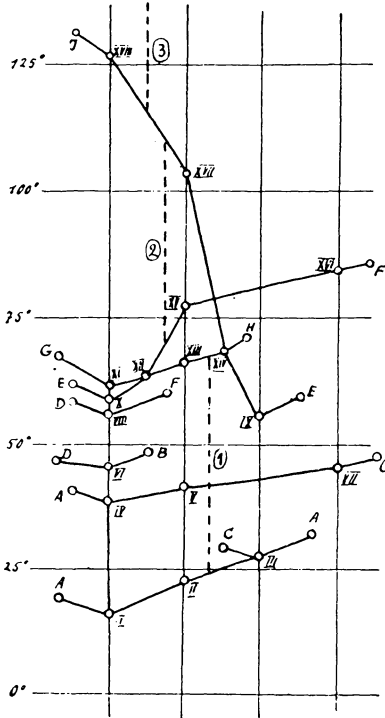


Fig. 33. $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Beziehung der Dreisalzlösungen zur Temperatur (schematisch).

Glaubersalz verschwunden und Thenardit an seine Stelle getreten ist. Dementsprechend gibt es vier Lösungen, die gleichzeitig drei Salze als Bodenkörper enthalten. Bei 55° (Fig. 31) ist an Stelle von Schönit Leonit getreten und an Stelle von Reichardtite Magnesiumhexahydrat. Das Löslichkeitsbild zeigt sonst eine gewisse Ähnlichkeit mit der vorhergehenden. In der Fig. 32 ist für 90° das Löslichkeitsbild angegeben, das gegenüber dem vorhergehenden dadurch kompliziert ist, daß noch ein viertes Doppelsalz hinzugekommen ist. Außerdem ist Loewit an Stelle von Astrakanit, Langbeinit an Stelle von Leonit und Kieserit an Stelle von Hexahydrat getreten. Entsprechend finden sich vier gesättigte Lösungen, die gleichzeitig drei Salze als Bodenkörper enthalten. Sind diese Löslichkeitsbilder verhältnismäßig einfach, so ist es doch

Tabelle 20.

Numerierung der Viersalzlösungen im System $(\text{Na}_2 - \text{K}_2 - \text{Mg})\text{SO}_4$.

Hier benutzte Nummern . . .	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Numerierung nach J. d'Ans . . .	5	6	4	13	14	2	15	9	7
Numerierung in den an NaCl gesättigten Lösungen i. System $(\text{Na}_2 - \text{K}_2 - \text{Mg})(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4)$. . .	32	31	27	21	20	17	(35) ¹⁾	15	11
Hier benutzte Nummern . . .	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
Numerierung nach J. d'Ans . . .	16	3	fehlt	10	8	17	18	11	12
Numerierung in den an NaCl gesättigten Lösungen i. System $(\text{Na}_2 - \text{K}_2 - \text{Mg})(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4)$. . .	13	12	10	8	7	5	(34) ¹⁾	2	1

¹⁾ Bei den Lösungen 34 und 35 ist nicht NaCl sondern K_2SO_4 Bodenkörper.

im Gegensatz hierzu erheblich schwierig, den vollkommenen Übergang der verschiedenen Salze zueinander, die zugehörige Temperatur und Löslichkeit, festzustellen. Die Sache wird dadurch ein wenig einfacher, daß sämtliche Übergangspunkte, bei welchen vier Salze bei den bestimmten Temperaturen miteinander im Gleichgewichte sein können, auch in dem kochsalzhaltigen

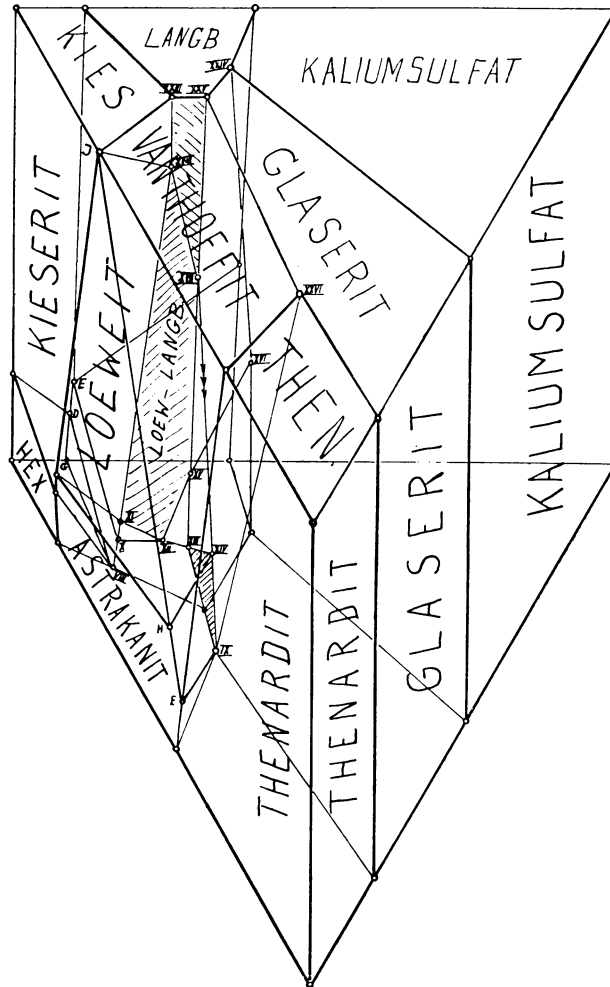


Fig. 34. $(\text{Na}_3\text{—K}_2\text{—Mg})\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Temperatur (55—120°).

System bekannt sind. Die Temperaturen sind von J. H. van't Hoff genau festgelegt, wodurch sich auch ein Anhalt für dieses System ergibt. Von J. d'Ans ist versucht worden, den Zusammenhang anzugeben, jedoch hat er hierbei einen solchen Viersalzpunkt übersehen, der in den Tabellen und

Figuren mit XII bezeichnet ist. Die Tabelle 20 gibt einen Zusammenhang zwischen der Numerierung bei diesen Figuren mit denen, wie sie J. d'Ans in seiner Arbeit gegeben hat, sowie mit der des komplizierten Systems, und das später angegeben werden wird. Die Fig. 33 gibt in ihrem rechten Teile schematisch einen Zusammenhang zwischen den Dreisalzlösungen und dem

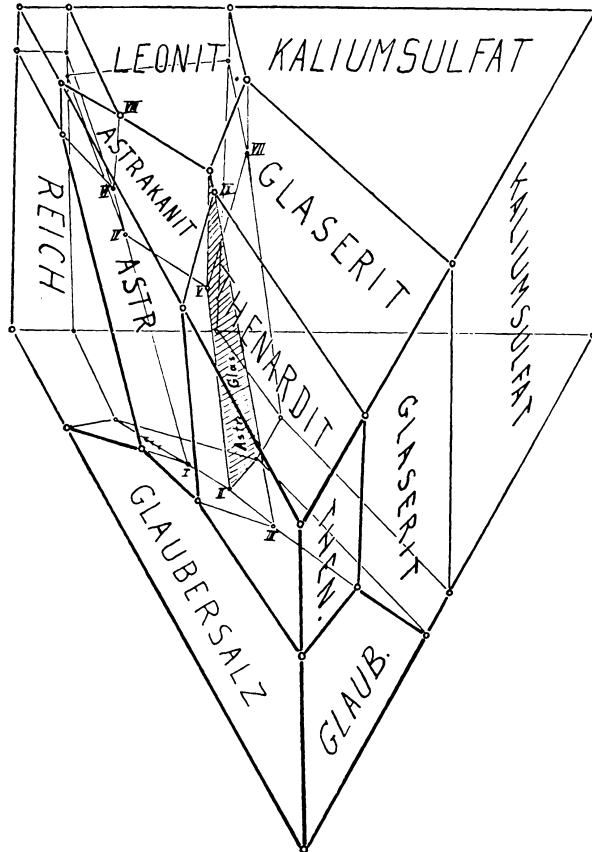


Fig. 35. $(\text{Na}_2-\text{K}_2-\text{Mg})\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.
Mischungsverhältnis-Temperatur (0—55°).

Viersalzpunkt wieder. In den Figg. 34 und 35 ist versucht worden, in einer perspektivischen Darstellung diesem Zusammenhang quantitativ Ausdruck zu geben und die Temperatur in Beziehung zu den verschiedenen Bodenkörpern zu bringen. Die erste Figur erstreckt sich von 0—55°, die zweite von 55—120°, die sich durch Interpolation ergebenden Werte sind in der Tabelle 21 zusammengefaßt, wobei nochmals bemerkt werden soll, daß sicherlich verschiedene Werte vielleicht nicht unwesentlich zu ändern sind. Die

Tabelle umfaßt auch noch einige andere Lösungen, die von geringer Bedeutung sind. Die beiden Figuren lassen verhältnismäßig deutlich erkennen, in welcher Art die verschiedenen „Salzkörper“ in dem dreieitigen Prisma liegen, wie also die Bodenkörper sich mit der Temperatur verändern. Auf den Grenzflächen liegen naturgemäß die genau untersuchten Lösungen von nur je zwei der Sulfate.

Die Löslichkeitsangaben werden selbstverständlich erst dann vollständig, wenn auch der Wassergehalt berücksichtigt ist. Dieses ist, so gut es ging, in

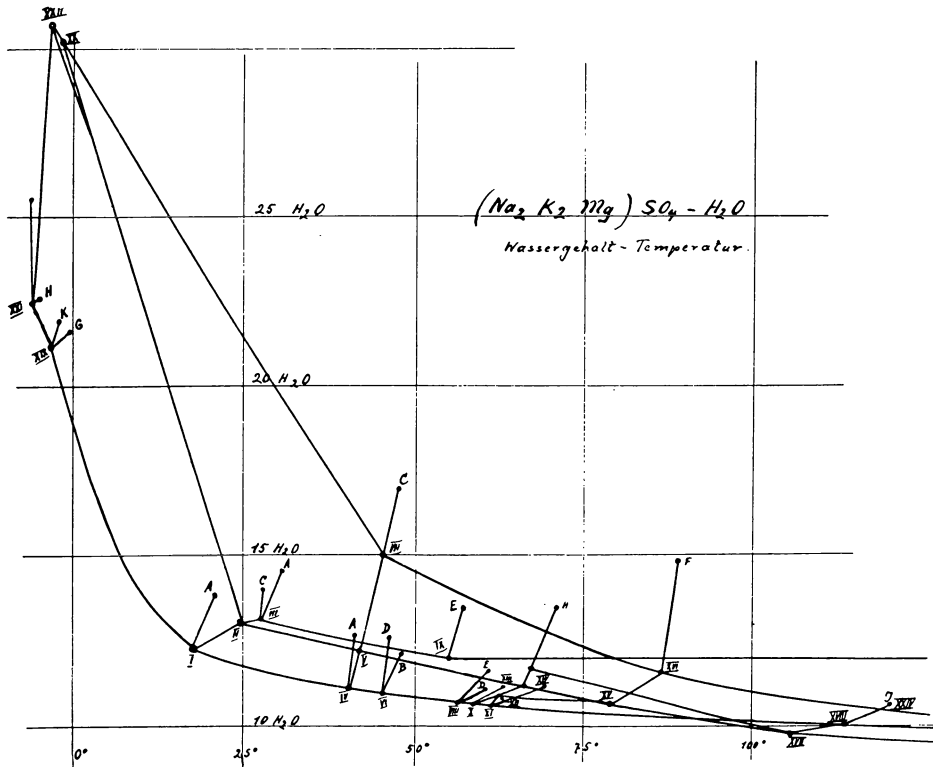


Fig. 36. $(Na_2-K_2-Mg)SO_4 \cdot H_2O$.
Temperatur-Wassergehalt.

der Fig. 36 versucht worden. Aus ihr lassen sich die Werte für sämtliche gesättigte Lösungen leicht interpolieren und bei Berücksichtigung der Figg. 33 und 34 und der Tabelle 21 lassen sich die Löslichkeitsbilder aller Salze für jede in Betracht kommende Temperatur angeben. Hinzuzunehmen ist hierbei auch noch in jedem Falle die Löslichkeit der Grenzlösungen für zwei Salze oder auch nur für eines der Salze, die in den Eckpunkten des Dreiecks liegen. Die Löslichkeit aller oben angegebenen Salze ist also hiermit alles wesentliche umfassend dargestellt.

Tabelle 21.

Interpolierte Werte der gesättigten Lösungen im System
 $(\text{Na}_2-\text{K}_2-\text{Mg})\text{SO}_4$. Berechnet auf die Formel:
 $100 m \text{H}_2\text{O} \cdot x \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot y \text{Na}_2\text{SO}_4 (100 - x \cdot y) \text{MgSO}_4$.

Nr.	Temp.	$x(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$y(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$(100 - x - y)$ (MgSO_4)	$m(\text{H}_2\text{O})$
I	17°	8	42	50	12,2
II	24	14	56	30	13,0
III	27	9	70	21	13,2
IV	39	7	20	73	11,0
V	42	11	31	58	12,2
VI	45	7	10	83	11,0
VII	45	32	16	52	15,0
VIII	56	6	10	84	10,6
IX	55	13	50	37	12,0
X	58	6	10	84	10,5
XI	60	6	10	84	10,5
XII	64	12	15	73	10,8
XIII	66	16	29	55	11,0
XIV	67	15,5	44	40,5	11,7
XV	79	18	28	54	10,5
XVI	87	27	16	57	11,5
XVII	105	23	27	50	9,7
XVIII	115	4	10	85	10,0
XIX	-2	9,5	12	78,5	21,3
XX	-4	37	45	18	31,0
XXI	-8	10	11	79	22,5
XXII	-9	38	15	47	34,5
XXIII	120	4	10	86	9,9
XXIV	120	20	17	63	10,2
XXV	120	26	26	48	9,5
XXVI	120	25	63	12	11,9

**11. Reichardt, Hexahydrat, Kieserit, Schönit, Leonit, Langbeinit
 und Kainit in den gesättigten Lösungen,
 die gleichzeitig Chlorid und Sulfat von Kalium und Magnesium enthalten.
 $(\text{K}_2-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.**

Von den oben angegebenen Salzen kommen alle, bis auf Kainit, auch in einfacher zusammengesetzten Lösungen als Bodenkörper vor, wie vorher auseinandergesetzt ist. Kainit als ein Salz, das gleichzeitig Kalium, Magnesium, Chlor und Sulfat enthält, kann naturgemäß in diesen einfacheren Lösungen nicht Bodenkörper sein.

Das System $(\text{K}-\text{Mg})(\text{Cl}-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$ ist weitgehend untersucht worden, so besonders von J. H. van't Hoff in seinem Buche über ozeanische Salzablagerungen (bei 25°) und später von J. d'Ans in der Zeitschrift Kali (1915). Es wurde zusammenfassend behandelt von E. Jänecke in dem Jahrbuch des Halleschen Verbandes 1920; die dort gegebene Darstellung ist hier zugrunde gelegt worden.

Es wurden die experimentellen Daten, wenn nötig, in möglichst geringem Umfange so geändert, daß ein gleichmäßiges Fortschreiten der Löslichkeit auftrat. Man könnte dieses das Prinzip der harmonischen Kontinuität nennen. Hierbei war die gewählte Darstellungsweise von besonderer Bedeu-

tung. Es zeigte sich nämlich, daß häufig die Zusammensetzung der Lösung, wenn vom Wassergehalt abgesehen wurde, sehr gut in das System paßte, während der Wassergehalt sich bei solchen Lösungen nur schwer gleichmäßig einfügen ließ. Dieses war ein Zeichen dafür, daß die Analyse vermutlich hieran schuld war, indem durch Verdunsten von Wasser eine Konzentrationsänderung eingetreten war, so daß die Zusammensetzung der Lösung, vom Wassergehalt abgesehen, richtig gefunden wurde, dieser selbst dagegen nicht. Bei anderen Lösungen war offenbar die Unstimmigkeit zurückzuführen auf metastabile Zustände.

Die Resultate wurden in zeichnerischer Weise zusammengefaßt in der Art, wie dies an verschiedenen Stellen erörtert ist.¹⁾ Die zeichnerische Darstellung beruht auf einer Zerlegung in zwei Teile, indem die Lösungen einmal in ihren Beziehungen zur Zusammensetzung abgesehen vom Wassergehalt und zweitens die Beziehungen des Wassergehaltes zur Temperatur für sich dargestellt werden. Diese Darstellungsart wird jetzt allgemein verwendet, besonders auch für die noch komplizierten Lösungen, wenn gleichzeitig Natrium vorhanden ist, und die Lösungen an Kochsalz gesättigt sind.²⁾ Diese Zerlegung der Löslichkeitsdarstellung in zwei verschiedene, wie sie auch im vorhergehenden verwendet wurde, ist deswegen besonders geeignet, weil sie es erlaubt, in besonders übersichtlicher Art einen Überblick über die Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur zu gewinnen, was bei den anderen in dem Maße nicht der Fall ist.

Die Löslichkeitsangaben sind sämtlich bezogen auf eine Formel der Zusammensetzung $100mH_2OxK_2(100-x)MgyCl_2(100-y)SO_4$. Für alle Temperaturen läßt sich die Zusammensetzung jeder beliebigen Lösung durch diese Formel zum Ausdruck bringen. Die Werte von m , x , y sind also bei den verschiedenen gesättigten Lösungen verschieden. Bei einer bestimmten Temperatur gibt es nun ganz bestimmte charakteristische Lösungen, nämlich solche, die gleichzeitig drei Salze als Bodenkörper enthalten. Diese Lösungen führen in den Darstellungen zu sogenannten Dreisalzpunkten. Die Veränderungen, welche derartige Lösungen mit der Temperatur erfahren, sind besonders wichtig, nämlich die Veränderung ihrer Zusammensetzung in bezug auf die negativen wie positiven Bestandteile sowohl wie in bezug auf den Wassergehalt mit der Temperatur. Bei Veränderung der Temperatur ergeben diese Dreisalzpunkte Dreisalzkurven. Diese Dreisalzkurven sind es, die analytisch bestimmt wurden, da sie in erster Linie zu einer Übersicht des ganzen Systems führen. Im phasentheoretischen Sinne sind es monovariante Kurven, das heißt solche, die eine Variable besitzen.

Die verschiedenen Dreisalzkurven können bei bestimmten Temperaturen in verschiedener Art aneinanderstoßen, was also bedeutet, daß sich in diesem Punkte die Bodenkörper, die gleichzeitig bei Lösungen vorkommen, in verschiedener Art verändern. Die Dreisalzkurven stoßen nach dem Gesetz der Phasenlehre in diesem Falle jedesmal zu vier in einem Punkte zusammen. Diese Punkte stellen Lösungen dar, die gleichzeitig vier Salze als Bodenkörper enthalten, sogenannte Viersalzpunkte. Das System ist bei diesem Punkt phasentheoretisch genommen invariant. Bei den Lösungen, die Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium enthalten, können, wenn bis zu der

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 161–175 (1917);

²⁾ Ausführlich: Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 176–236 (1917); **102**, 41–65 (1918); **103**, 1–54 (1918).

Temperatur von 100° gegangen wird, im ganzen nicht weniger als 24 derartige Punkte auftreten. Drei dieser Lösungen gehören allerdings wörtlich genommen nicht zu Viersalzpunkten, sondern der eine der vier festen Bodenkörper ist hier Eis.

Die Veränderlichkeit der Löslichkeit aller in Betracht kommenden Bestandteile mit der Temperatur (t) kann durch die Veränderung jeder der Größen m, x, y mit t zeichnerisch zum Ausdruck gebracht werden. Dies ergibt drei Darstellungen, nämlich die Beziehung mt, xt und yt , welche zusammengenommen das ganze System umfassen. Aus diesen Darstellungen kann man alle anderen ablesen, im besonderen die so wichtigen Darstellungen von x, y für konstante Temperaturen. Es soll zunächst vom Wassergehalt abgesehen werden und die Beziehungen zwischen x, y und t dargestellt werden.

Die Veränderung der Löslichkeit der Dreisalzlösungen mit der Temperatur im System $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)-H_2O$.

(Darstellung des Zusammenhanges von x, y, t)

Für die Beurteilung des Systems ist neben dem Wassergehalt die Beziehung von x, y und t das wichtigste. Die beiden Figg. 37 und 38. geben den Zusammenhang von Magnesium und Kalium und von Chlor und SO_4 mit der Temperatur wieder. Es ist außerordentlich beachtenswert, daß die Dreisalzkurven, wie sie sich durch die experimentellen Daten ergeben, durchaus

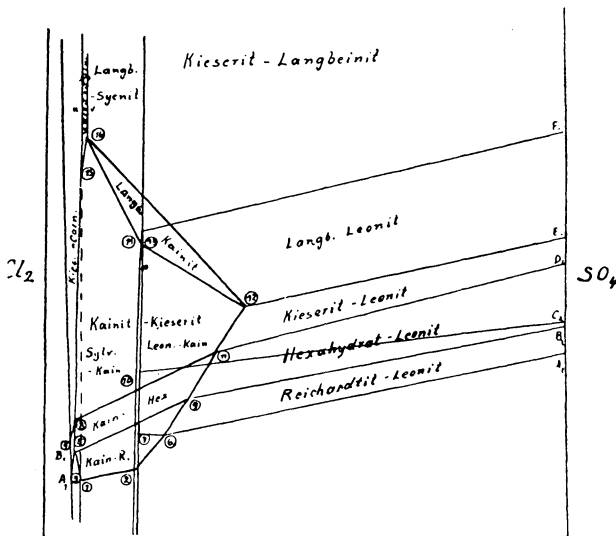


Fig. 37. Das Mischungsverhältnis in bezug auf Cl_2 u. SO_4 im System $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$.

als gerade Linien dargestellt werden können. Sicherlich sind in einigen Fällen an Stelle der geraden gebogene Linien zu setzen, doch dürfte deren Krümmung im ganzen nur sehr schwach sein. Daß mehrfach gebogene oder gar geschlängelte Linien den wirklichen Sachverhalt zum Wasser wiedergeben würde, erscheint ausgeschlossen.

In der Fig. 37 ist der Zusammenhang zwischen dem Chlor- und Sulfatgehalt der Lösungen mit der Temperatur angegeben. Auf der linken Kante befinden sich Lösungen, die nur Chloride der betreffenden Salze enthalten, auf der rechten Seite nur solche, die Sulfate enthalten. Hieraus folgt ohne weiteres, daß auf der linken Kanten-seite das einfache System $(K_2Mg)Cl_2-H_2O$ und auf der rechten Seite das System $(K_2Mg)SO_4-H_2O$ liegt. Die auf der rechten Kante angegebenen Punkte entsprechen also dem früher ausführlich auseinandergesetzten System.

Die rechte Kante ist die Projektion der Fig. 25 auf eine gerade Parallele zur Temperaturachse. Zwischen den beiden Kanten der Figuren befinden sich die Lösungen, die gleichzeitig Chloride und Sulfate enthalten.

Wie die Figur zeigt, liegen die Lösungen, die Kainit als Bodenkörper enthalten können, der Chloridseite wesentlich näher als der Sulfatseite. Die Gebiete für die Sulfate Schönit und Leonit erstrecken sich ebenfalls sehr weit von der rechten Kante nach der linken Seite der Figur. Es bedeutet dieses also, daß auch in den chloridreichen Lösungen die Sulfate noch Bodenkörper sind. Seinen Grund hat dieses naturgemäß darin, daß die Sulfate schwerer löslich als die Chlorverbindungen sind. Das Gebiet, in welchem Kainit als Bodenkörper auftreten kann, umfaßt Lösungen, die durch die Punkte 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16 dargestellt sind, sowie die entsprechende Verbindungsggeraden. Die durch Punkt 12 dargestellte Lösung enthält die geringste Menge Chlorid.

Durch die verschiedenen angegebenen Punkte, die zu den Kainitlösungen gehören, und durch die Verbindungslinien derselben werden gewisse Flächen erzeugt, welchen Lösungen zugehören, die neben Kainit ein anderes Salz als Bodenkörper enthalten können und zwar sind dies für folgende Flächen die folgenden Salze: 2, 6, 7 Schönit; 6, 7, 13, 12, 11, 9 Leonit; 12, 13, 16 Langbeinit; 2, 1, 15, 16, 13, 7 Sylvin; 1, 5, 8, 15 Carnallit; 1, 2, 6, 9, 5 Reichardt; 5, 8, 11, 9 Hexahydrat und 8, 15, 16, 12, 11 Kieserit. Diese Flächen überdecken in doppelter Weise das Gebiet 2, 1, 5, 8, 15, 16, 12, 11, 9, 6. Sie lassen sich, wie die Fig. 39 zeigen wird, räumlich leicht vorstellen.

Diese Darstellung gibt auch die Tatsache wieder, daß das Salz Kainit nur zwischen gewissen Temperaturen, nämlich oberhalb 12° (Punkt 1) und unterhalb 86° (Punkt 16) überhaupt Bodenkörper sein kann.

Die Fig. 38 gibt in ähnlicher Art den Zusammenhang wieder, wenn der Gehalt an Mg und K₂ in Beziehung zur Temperatur angegeben wird. Jetzt liegen auf der linken Kante die Magnesiumsalze, also das System Mg(Cl₂SO₄), und auf der rechten Kante die Kaliumsalze K₂(Cl₂SO₄). Ersteres ist also die Projektion von Fig. 15 seitlich auf die Temperaturachse. Zwischen diesen beiden Geraden liegen die Lösungen, die gleichzeitig Kalium und Magnesium enthalten, also im Grenzfall auch die, die nur Chlorid oder Sulfat enthalten.

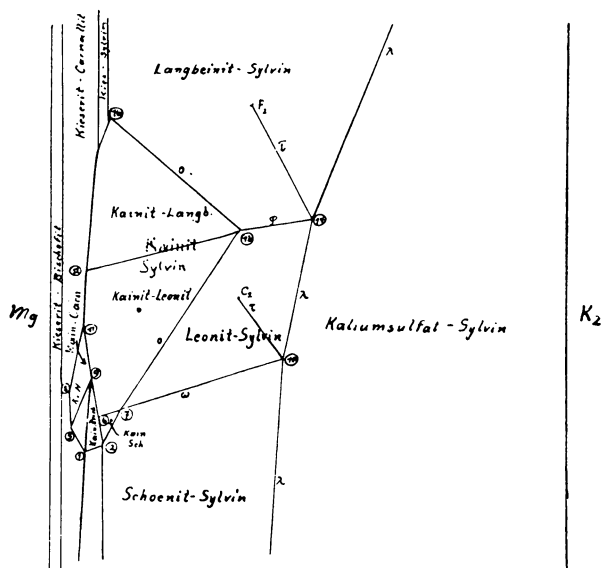


Fig. 38. Das Mischungsverhältnis in Bezug auf Mg und K₂ im System (K₂-Mg)(Cl₂-SO₄).

In der Fig. 38 sind von diesen beiden Systemen $(MgK_2)Cl_2$ und $(MgK_2)SO_4$ nur die Dreisalzpunkte angegeben worden. Es sind das die Punkte $A_2 \dots H_2$ und $A_4 \dots E_4$. Von diesen invarianten Dreisalzpunkten der einfachen Systeme gehen wiederum monovariante Dreisalzlösungen aus, die für das

Tabelle 22.

Nr.	Temp.	% K ₂	% SO ₄	H ₂ O	
a) Lösungen κ ; unter den drei Bodenkörpern stets Bischoffit und Carnallit.					
1	65°	1,7	4,7	9,5	
2	100	2,5	3,6	6,8	
b) Lösungen μ ; unter den drei Bodenkörpern Carnallit und Sylvin.					
3	0	5,5	5,8	13,0	
4	0	9,0	11,0	?	
5	25	7,3	15,9	11,4	
6	25	5,7	6,2	15,6	
7	35	7,3	7,3	15,8	
8	55	6,8	4,7	11,0	
c) Lösungen ν ; unter den drei Bodenkörpern stets Doppelsalz u. Magnesiumsulfat.					
9	0	13,6	14,3	16,9	
10	0	14,5	19,0	—	
11	12,5	6,6	9,1	12,2	
12	15	7,0	15,5	13,4	
13	25	6,8	21,5	16,6	
14	35	6,6	35,4	12,2	
15	55	4,2	39,1	11,4	
16	65	2,5	21,9	11,3	
17	85	13,5	5,5	9,2	
18	90	12,3	4,7	9,4	
d) Lösungen σ ; Bodenkörper: Kainit, Sylvin, Doppelsalze.					
19	15	8,0	16,0	13,8	
20	25	13,7	18,9	13,0	
21	25	10,3	18,8	?	
22	35	19,0	17,7	13,8	
23	45	22,1	17,3	12,9	
24	45	19,8	19,0	12,7	
25	55	39,0	17,9	13,6	
26	55	31,4	18,5	12,5	
27	65	35,7	19,2	12,9	
e) Lösungen λ ; unter den drei Bodenkörpern stets Sylvin und Kaliumsulfat.					
28	0°	43,0	16,5	21,0	
29	0	45,4	11,5	23,0	
30	0	37,2	14,9	21,6	
31	15	44,0	17,0	18,7	
32	25	44,0	19,3	17,5	
33	25	41,8	16,5	16,7	
34	35	43,4	18,4	16,3	
35	35	47,4	16,3	17,5	
36	45	47,3	17,1	15,6	
37	55	50,6	17,3	15,2	
38	55	47,5	18,5	14,8	
39	65	52,5	17,1	14,7	
40	70	52,5	18,6	14,0	
41	90	59,7	17,7	12,9	
f) Einige Punkte bei 25 und 35°.					
42	25	5,4	15,6	11,4	
43	25	9,4	17,6	11,8	
44	25	1,8	10,6	8,8	
45	25	19,3	17,8	18,6	
46	25	2,2	11,6	15,3	
47	25	9,2	23,3	17,3	
48	35	5,4	23,0	12,5	
49	35	8,8	61,5	13,2	
50	35	2,7	10,2	14,9	
51	55	8,1	54,0	11,7	
52	55	22,1	18,6	14,3	
63	55	18,1	21,8	12,0	
g) Lösungen mit zwei Bodenkörpern.					
Nr.	Temp.	% K ₂	% SO ₄	H ₂ O	Bodenkörper
54	35°	36,3	19,2	20,0	Sylv.-Leon.
55	55	5,6	25,9	11,7	Kai.-Kies
56	55	17,4	11,1	12,7	Sylv.-Kai.
57	71	36,0	19,9	12,4	Sylv.-Lgb.
58	100	24,2	14,2	—	Sylv.-Lgb.
59	100	76,7	10,8	13,5	Sylv.-Kal.
60	100	78,0	10,9	13,8	Sylv.-Kal.

kompliziertere System gelten. Diese endigen in den in gleicher Art wie in der vorigen Figur bezeichneten Punkten. Ebenso ist auch die Bezeichnung der Flächen durchgeführt und zwar in doppelter Schreibart, indem Salze auf Flächen, die einander überdecken, anders geschrieben sind.

Die Fig. 38 ist insofern einfacher als Fig. 37, als eine Überdeckung von Flächen nur für das Gebiet des Kainits vorkommt.

In Fig. 38 findet sich Kainit auch wieder auf einer Seite, und zwar in noch ausgesprochenerem Maße nur in den magnesiumreichen Lösungen. Diejenige Lösung, bei der am meisten Kalium vorhanden ist, ist durch den Punkt 13 angegeben, außer Kainit sind in diesem Falle Leonit, Langbeinit und Sylvin Bodenkörper. Die beiden Figuren zeigen also, daß besonders die Gerade 12, 13 zu beachten ist. Im übrigen ist die Fig. 38 bei Übertragung des vorhergehend Auseinandergesetzten leicht verständlich. Die vorstehende Tabelle 22 gibt sämtliche Lösungen in der angegebenen Art wieder. Aus diesen wurden die wichtigsten Punkte 1—24 berechnet in der Art, wie es die Tabelle 23 anzeigt. In den Tabellen ist auch der Wassergehalt angegeben, worauf erst weiter unten eingegangen werden soll.

Tabelle 23.
Interpolierte Werte. Vier Bodenkörper.

Nr.	Temp.	% K ₂	% SO ₄	H ₂ O
1	13°	6	17	11,5
2	14	10	7	14,0
3	13	2	5	9,8
4	18	2	5	9,75
5	18	4	6,5	11,0
6	21	9	22,5	13,5
7	22	13	17	13,6
8	25	3	6	10,9
9	30	7	28	12,6
10	35	44	17	16,0
11	40	6	32	12,0
12	52	6	38	11,4
13	62	36	18	14,0
14	65	50	18	14,5
15	78	8	6	9,4
16	85	10	7	9,5
17	— 4	2	6	10,0
18	— 17	2	6	11,5
19	— 22	6	7	14,9
20	— 27	10	17	24,0
21	— 28	6	7	19,5
22	— 29	42	17	32,0
23	— 34,5	10	17	27,5
24	— 36	6	7	22,5

Die beiden angegebenen Figuren, welche den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Gehalt der Lösungen an den positiven und negativen Salzbestandteilen angeben, sind die Grundlagen für das genaue Verständnis des ganzen Systems, wenn zunächst von dem Wassergehalte abgesehen wird. Man faßt die beiden Figuren zweckmäßig auf als die seitliche Projektion eines quadratischen Prismas mit der Temperatur als Zylinderachse. Die Fig. 39 gibt in sogenannter Militärperspektive die Verhältnisse zwischen 0 und 100° teilweise wieder. Es läßt sich unschwer erkennen, in welcher Art die verschiedenen körperlichen Gebilde sich zu dem Ganzen des quadratischen Zylinders zusammenfügen. Die Seitenflächen des Prismas enthalten die Lösungen der

Salze, wenn von den vier Salzbestandteilen immer nur drei vorhanden sind, die Vorderfläche enthält die Sulfate mit den Doppelsalzen Schönit, Leonit.

Die rechte Begrenzungsfläche enthält die Kaliumsalze und die linke Begrenzungsfläche die Magnesiumsalze.

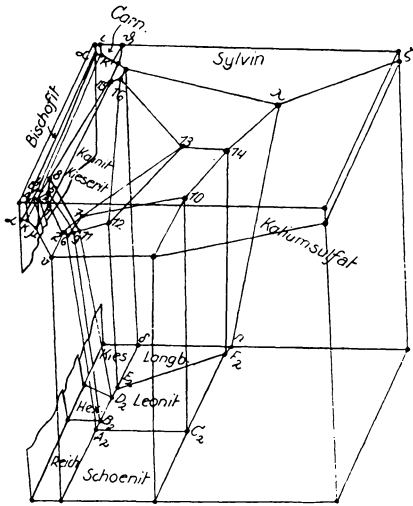


Fig. 39. Reichardttit, Hexahydrat, Kieserit, Schönit, Leonit u. Kainit in den Lösungen von $(K_2Mg)(Cl_2SO_4)$ zwischen 0° und 100° . (Temperatur-Zusammensetzung der Lösungen).

Im Innern des Prismas liegen die verschiedenen Salzkörper. Lösungen, die (abgesehen vom Wassergehalt) nach der benutzten Darstellungsart im Innern eines bestimmten Körpers zu liegen kommen, würden also bei Sättigung das betreffende Salz als Bodenkörper enthalten. Die Fig. 39 zeigt, wie der weitaus größte Teil des Prismas von den Kaliumsulfatlösungen erfüllt wird. Der innere Grund liegt in der relativ schweren Löslichkeit dieses Salzes. Auch die anderen Sulfate umfassen einen größten Teil des Körpers als Zeichen dafür, daß sie in ihrer Löslichkeit gegenüber den Chloriden erheblich zurücktreten.

Außer diesen Salzen kommt noch in der Figur das räumliche Gebiet des Kainits vor, das natur-

gemäß, weil dieses Salz nicht nur drei, sondern alle vier Bestandteile enthält, nicht bis zu den Grenzflächen kommen kann. Der „Kainitkörper“ ist nach unten und oben hin keilförmig und liegt einerseits dem Sylvin, andererseits den schwefelsauren Magnesiumsalzen benachbart.

Der „Kainitkörper“ wird von den angegebenen Begrenzungsflächen begrenzt und von einer Carnallitfläche (1, 5, 8, 15) und den Flächen für die schwefelsauren Doppelsalze: Schönit 2, 6, 7, Leonit 6, 9, 11, 12, 13, 7 und Langbeinit 12, 13, 16.

Bei Auseinandersetzung des Grenzsystems der Sulfate wurde früher erwähnt, daß die ältere Auffassung, wonach Langbeinit und Hexahydrat gleichzeitig Bodenkörper sein können, verlassen werden mußte, daß dieses vielmehr Leonit und Kieserit sind. Die Punkte D_2 und E_2 sind deswegen in der Art angegeben, wie es die Abbildung zeigt. Das Langbeinitfeld und das Feld des Hexahydrats haben auf der Grenzfläche des vierseitigen Prismas keine gemeinsame Kante. Die Kante D_2E_2 setzt sich in das Innere des Gebietes derart fort, daß es zu der Kante 11, 12 des Kainitkörpers wird. Die Punkte 11 und 12 geben die Änderung der Paragenese in der gefundenen Art an, die auch in gleicher Art bei dem natriumhaltigen System vorkommt. Wäre nun die Anschauung richtig, daß Langbeinit und Hexahydrat gleichzeitig Bodenkörper sein können, so würde auf der Grenzfläche D_2E_2 eine gemeinsame Berührungskante dieser Salze vorstellen. Diese Kante könnte sich dann aber nicht anders in das räumliche Gebiet fortsetzen, als daß außer den Punkten 11

und 12 noch ein neuer Schnittpunkt aufträte. Es müßte also eine Lösung geben, die gleichzeitig Leonit, Langbeinit, Hexahydrat und Kieserit als Bodenkörper enthielte. Eine solche Lösung steht aber im Widerspruch mit allen bisherigen Untersuchungen. Dieses hat auch dazu geführt, das Sulfatsystem in der angegebenen Weise gegenüber den Auffassungen von J. H. van't Hoff und J. d'Ans zu ändern.

Aus der Fig. 39 kann man durch Projektion auf die Grundfläche gerade wie durch Projektion auf die Seitenflächen eine besonders beachtenswerte Fig. 40 erhalten. Diese Projektion gibt die Zusammensetzung der verschiedenen Crenzlösungen wieder, wenn von der Temperatur abgesehen wird. Es müssen sich hierbei natürlich verschiedene Flächen, wie in der Figur gezeigt ist, mehrfach überdecken. In der Fig. 40 ist die obere Ecke des Quadrats gezeichnet, da hier die wesentlichsten Punkte des Systems liegen. Es ist besonders die Projektion des Kainitkörpers, die eine Umrandung ergibt, die durch die Punkte gezeichnet wurden. Die Figur zeigt deutlich, daß besonders wichtige Lösungen mit Kainit als Bodenkörper

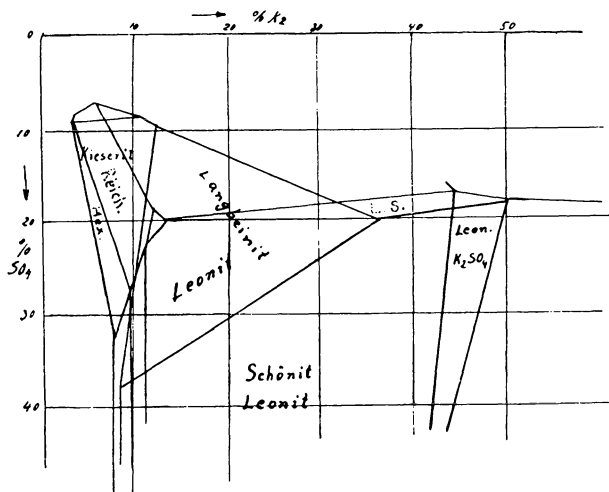


Fig. 40. Die Lage der an Kainit gesättigten Lösungen im Quadrat $(K_2Mg)(Cl_2SO_4)$.

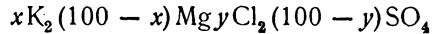
die kaliumreichste Lösung und die schwefelsäurereichste sind. Die Verbindungsgerade beider erstreckt sich am weitesten in das Gebiet hinein. Die Lage des Körpers zeigt im übrigen wie die vorige Figur deutlich, daß sich Kainit zwischen die Felder von Sylvin und schwefelsaurem Magnesium einschleibt. Einige eingeschriebene Namen zeigen die betreffenden vorkommenden Salze der verschiedenen Salzkörper beziehungsweise Salzgemenge auf den Begrenzungsflächen.

Ein Punkt für Kainit, welcher dieser Zusammensetzung entsprechen würde, liegt vollkommen außerhalb des „Kainitkörpers“. Ein Zeichen dafür, daß Kainit ausgesprochenerweise ein inkongruent lösliches Salz ist.

Die Löslichkeitsdarstellung bei Berücksichtigung des Wassergehaltes im System $(K_2—Mg)(Cl_2—SO_4)—H_2O$.

Ein wirkliches Verständnis der Lösungen ist natürlich erst zu erzielen, wenn nicht nur die Zusammensetzung der Lösungen in bezug auf die negativen und positiven Bestandteile berücksichtigt wird, sondern auch der Wassergehalt. Die Angabe des Wassergehaltes in bezug auf eine Einheitsmenge Salz gibt ja

im Grunde genommen überhaupt erst die eigentliche Löslichkeit an. Die benutzte Darstellungsart ist gerade in dieser Hinsicht besonders anschaulich. Sie beruht darauf, wie auch im vorhergehenden mehrfach auseinandergesetzt wurde, die Moleküle Wasser anzugeben, welche auf 1 g-„Molekül“ Salz nötig sind, um daraus die gerade gesättigten Lösungen zu bilden. In dem vorliegenden Falle hat man also anzugeben, wie viele Moleküle H_2O auf ein Molekül Salzgemenge kommen, wobei man die Formel:



benutzen muß.

Diese Formel entspricht 100 Molen Salzgemenge.

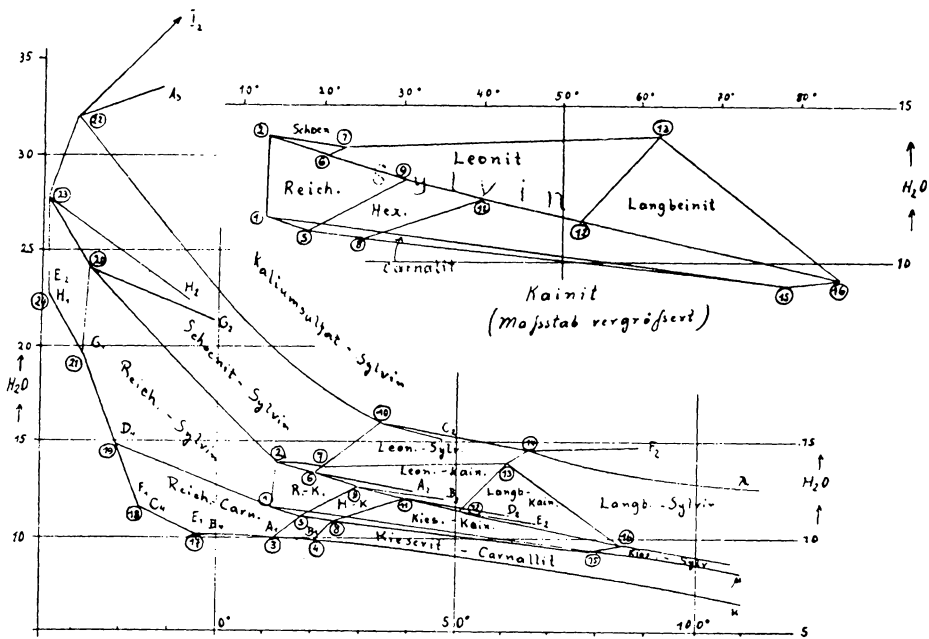


Fig. 41. Der Wassergehalt der gesättigten Lösungen von $(K_2Mg)(Cl_2SO_4)$ mit Reichardtit, Hexahydrat, Kieserit, Schönit, Leonit und Kainit als Bodenkörper.

In Fig. 41 ist diese Löslichkeit für das System zwischen den tiefsten Temperaturen bis etwas über 100° hinaus gezeichnet worden. Diejenigen Lösungen, die Kainit als Bodenkörper enthalten können, sind in dem oberen Teile der Figur noch einmal in größerem Maßstab gesondert dargestellt.

Gerade wie in der Darstellung der vorherrschenden Figuren diejenigen Lösungen, die zwei Bodenkörper enthalten können, durch bestimmte Flächengebiete dargestellt werden, ist dieses auch hier der Fall. In der Fig. 41 sind die beiden Bodenkörper für einzelne Flächen eingeschrieben worden. Hierbei kommt es vor, daß mehrere Flächen sich überdecken, insbesondere ist dieses für das noch einmal gesondert gezeichnete Kainitgebiet der Fall, wie aus der oberen Zeichnung hervorgeht. Die Flächenzerlegung des Gebietes ist also eine doppelte. Zum Beispiel ist die Sylvinfläche überdeckt von denen für Schönit, Leonit, Langbeinit, sowie die Reichardtit, Hexahydrat und Kieserit.

Die Flächengebiete werden begrenzt von Kurven, das sind also die Dreisalzkurven: Lösungen mit drei Salzen als Bodenkörper. Der Verlauf derselben ist im allgemeinen derart, daß der Wassergehalt mit wachsender Temperatur abnimmt, die Löslichkeit nimmt also mit wachsender Temperatur in der Regel zu.

Bei einigen Kurven, bei welchen sich die Zusammensetzung stark ändert, ist dieses nicht der Fall.

Bei Berücksichtigung des Wassergehaltes lassen sich jetzt auch sämtliche Beziehungen quantitativ genau verfolgen. Im besonderen ist man in stand gesetzt, die Veränderung bestimmter gesättigter Lösungen mit der Temperatur genau anzugeben, wenn sie mit oder ohne Bodenkörper erhitzt oder abgekühlt werden. Alle Lösungen, die ein einziges Salz als Bodenkörper enthalten, steigern ihre Löslichkeit mit der Temperatur. Es ist dieses besonders zu beachten und steht im Gegensatz z. B. zu den natriumhaltigen Lösungen, bei welchen Löslichkeitsabnahme mit der Temperatur eintreten kann. Für unser System tritt dieses allerdings auch für die Lösungen mit Kieserit als Bodenkörper ein, die sehr viel schwefelsaures Magnesium enthalten, jedoch erst bei Temperaturen über 100°, da die Löslichkeit des Kieserits alsdann mit wachsender Temperatur abnimmt. Da diese Temperatur nicht berücksichtigt wird, ist also die allgemein gültige Regel die, daß eine Lösung, die nur ein Salz als Bodenkörper enthalten kann, dieses beim Abkühlen zur Ausscheidung und beim Erwärmen zur Auflösung bringt.

Hat man Lösungen, die gleichzeitig mit zwei Salzen als Bodenkörper im Gleichgewichte sein können, so zeigt die Mehrzahl dieser Lösungen ein Verhalten derart, daß beim Abkühlen beide Salze zur Ausscheidung gelangen und beim Erwärmen sich lösen.

Auf einigen Flächen findet beim Erwärmen oder auch beim Abkühlen die Auflösung eines Salzes statt, indem sich ein zweites ausscheidet. Man unterscheidet solche Flächen als Kristallisationsflächen und Übergangsflächen.

Die Grenzflächen berühren sich in Grenzkurven, den schon mehrfach erwähnten „Dreisalzkurven“. Auch auf diesen ist ein verschiedenes Verhalten möglich, wie es bereits auch früher für ähnliche Lösungen genau auseinandergesetzt wurde.¹⁾ Hat man bei einer bestimmten Temperatur eine derartige Lösung mit drei Salzen im Gleichgewichte, so kann sich beim Abkühlen entweder die Menge aller drei Salze vermehren oder es kann ein Salz aufgezehrt werden unter Vermehrung der beiden anderen oder endlich, es können zwei Salze aufgezehrt werden unter Bildung des dritten. Die verschiedenen Fälle treten ein, je nachdem, welche räumliche Lage die beiden Lösungen und die drei Salze zueinander haben.

Am wichtigsten sind natürlich in dem System diejenigen Lösungen, bei welchen gleichzeitig vier Bodenkörper vorkommen können, die sich also in den Figuren als Schnittpunkte von vier Dreisalzkurven darstellen. Wie die verschiedenen Figuren zeigen, kommen in dem System unterhalb 100° 24 verschiedene derartige Lösungen vor. Von diesen sind 16 besonders zu beachten, da sich die anderen auf Temperaturen unter 0° beziehen. Das Verhalten der Lösungen, welche gleichzeitig mit vier Bodenkörpern bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewichte sein können, hat E. Jänecke für

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 103, 35. (1918), Figg. 78, 79 u. 80.

das natriumhaltige System genauer auseinandergesetzt.¹⁾ Alle die in dem natriumfreien System vorkommenden invarianten Punkte kommen in gleicher Weise auch in den natriumhaltigen Lösungen vor. Die Punkte entsprechen sich in der Art, wie es die Tabelle 24 angibt, indem einerseits die hier benutzte Numerierung vermerkt, andererseits die Numerierung, wie sie in dem natriumhaltigen System benutzt wurde. Außer diesem gibt es noch eine Anzahl invarianter Lösungen, welche sich auf Salze beziehen, die auch Natriumsulfat enthalten und in den chlorfreien Lösungen enthalten sind. Es geht dies auch aus der Tabelle hervor, in welcher nicht alle invarianten Punkte des natriumhaltigen Systems vorkommen (vgl. Tab. 20).

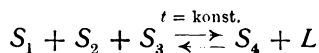
Tabelle 24.

Bezeichnung der invarianten Punkte im natriumfreien und natriumhaltigen System.[Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 194 (1917).]

Na-freies System	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Na-System	28	30	29	26	25	24	23	22	18	19	16	14	9	6	4	3

Am beachtenswertesten ist der Vorgang, der sich zwischen den Phasen im invarianten Gleichgewichte bei Wärmezufuhr oder bei Wärmeentziehung vollzieht. Es findet bei konstanter Temperatur eine Umsetzung zwischen den vier Salzen und der invarianten Lösung statt.

Da nun ein trockenes Salzgemisch nur beim Erwärmen flüssig werden kann, so müssen in einer Gleichung zwischen diesen fünf Phasen die an der Umsetzung beteiligten Lösungen stets an der rechten Seite stehen, wenn die Wärmezufuhr von rechts nach links erfolgt. Die in unserem Systeme im invarianten Gleichgewichte vorkommenden vier verschiedenen Reaktionen sind die folgenden: Erstens ist es möglich, daß bei der konstanten invarianten Temperatur drei Salze unter Bildung eines vierten und einer Lösung schmelzen, ein Vorgang, der sich durch die Gleichung:

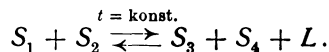


wiedergeben läßt, wenn S_1 , S_2 , S_3 und S_4 die Salze und L die Lösung darstellt. Die quantitativ richtige Gleichung läßt sich bei Berücksichtigung des Wassergehaltes der invarianten Lösung finden und zwar entweder durch Rechnung oder besser durch Zeichnung. Wegen der Einzelheiten muß auf die Auseinandersetzung der natriumhaltigen Lösungen verwiesen werden.²⁾ In unserem System findet sich eine solche Umsetzung einmal in dem wichtigen Punkt 1, in welchem sich Kainit aus den drei Salzen Carnallit, Sylvin und Reichardtīt unter Bildung der Lösung 1 umsetzt. Ein trockenes Gemisch dieser drei Salze schmilzt also unter Bildung von Kainit und der Lösung 1. Umgekehrt würde Kainit in Berührung mit dieser Lösung 1 bei konstanter Temperatur und Wärmeentziehung vollständig erstarren müssen unter Bildung der Salze Carnallit, Sylvin und Reichardtīt. Der Vorgang wird sich in Wirklichkeit wohl nur dann in der angegebenen Art vollziehen, wenn genügend Zeit für die Umsetzung vorhanden ist.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 202—205 (1917).

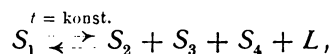
²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **103**, 39—43 (1918).

Eine zweite Umsetzung im invarianten Punkt wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Dieser Vorgang tritt bei verschiedenen invarianten Lösungen unseres Systems auf. Es ändert sich in diesem Punkte die Paragenese, indem oberhalb einer gewissen Temperatur andere Salze miteinander im Gleichgewichte sind als unterhalb. Außer dieser Änderung findet aber auch beim Erwärmen der beiden ersten Salze ein teilweises Schmelzen unter Bildung der beiden anderen statt, und umgekehrt würden die beiden anderen Salze mit der gebildeten Lösung bei derselben Temperatur bei Wärmeentziehung unter Bildung der beiden anderen Salze vollständig erstarren.

Eine dritte mögliche Umsetzung im invarianten Gleichgewichte läßt sich ausdrücken:



also ein Salz schmilzt beim Erwärmen unter Bildung dreier anderer und einer Lösung. Dieser Vorgang tritt in dem System einmal auf und zwar auch wieder beim Kainit, indem dieser beim Erwärmen unter Bildung von Sylvin, Kieserit und Langbeinit und der Lösung 16 schmilzt. Umgekehrt muß auch das Gemenge dieser drei Salze und der Lösung bei Wärmeentziehung mit gleicher Temperatur sich in Kainit umsetzen. In Wirklichkeit wird der Vorgang jedenfalls nur dann zu beachten sein, wenn man das System lange auf der Temperatur des Punktes 16 läßt. Noch weiter auf diese Umsetzung einzugehen, würde zu weit führen und sei auf die ausführlichen Auseinandersetzungen in dem natriumhaltigen System verwiesen.

Die Zustandsdiagramme des Systems $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)-H_2O$ für die Temperaturen von 0, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75 und 90°.

Aus den bisherigen Angaben lassen sich durch Rechnung oder Zeichnung für alle Temperaturen die zugehörigen Zustandsdiagramme finden. In der Fig. 42 ist dieses für die Temperaturen zwischen 0 und 90° geschehen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind in der Tabelle 25 vermerkt. Aus der Figur läßt sich, vom Wassergehalt abgesehen, genau das Verhalten ablesen, dieser muß aus der Tabelle 23 durch Interpolation entnommen werden. Da in der Chlormagnesiumecke die größten Veränderungen vor sich gehen, ist nur diese in Fig. 42 dargestellt worden. Die fehlenden Punkte lassen sich aus der Tabelle leicht ergänzen.

Die Figur zeigt, in welcher Art sich die Zustandsfelder verschieben. Man erkennt, wie sich das Kainitfeld bei 15° zwischen das Sylvin- und Reichardtfield schiebt, wie es sich mit wachsender Temperatur erweitert oder wieder verengert und schließlich bei 90° wieder verschwunden ist. Von den übrigen Feldern verändern ihre Lage das Sylvin- und das nicht gezeichnete Kaliumsulfatfeld nur sehr wenig. Die Figur zeigt, wie allmählich mit steigender Temperatur an Stelle der stärker wasserhaltigen Salze die wasserärmeren treten. Die Lage der Felder für die verschiedenen Magnesiumsulfate und der sulfatischen Doppelsalze ändert sich ebenfalls nur wenig. Von den verschiedenen Tem-

peraturendiagrammen hat das für 25° wohl das komplizierteste Bild. Es liegt das daran, daß, abgesehen von Langbeinit, alle Salze, die überhaupt zwischen 0 und 100° auftreten können, auch schon bei 25° auftreten, so daß jedes Salz ein Zustandsfeld in dem Bilde hat.

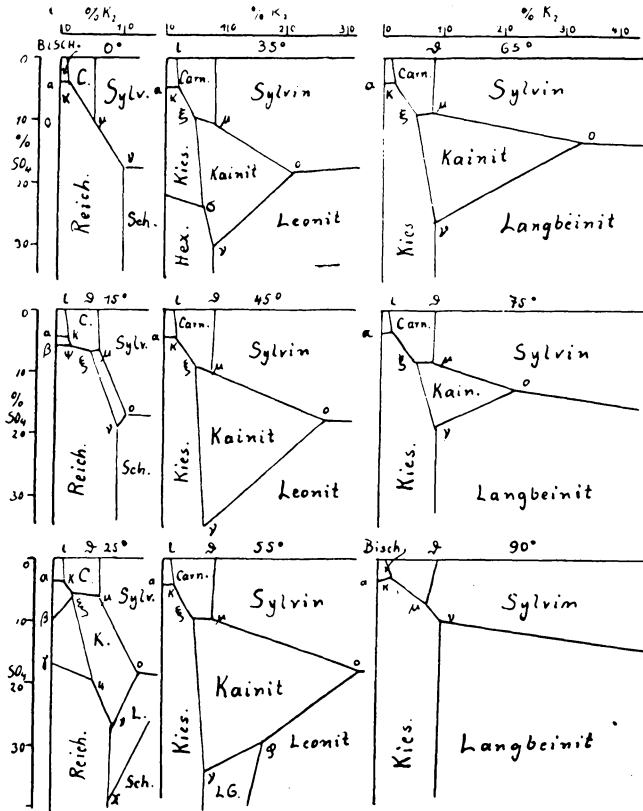


Fig. 42. $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)-H_2O$. Zustandsfelder in der $MgCl_2$ -Ecke bei 0°, 15°, 25°, 35°, 45°, 55°, 65°, 75°, 90°.

Es ist dieses insofern von besonderem Interesse, als zufälligerweise gerade J. H. van't Hoff diese Temperatur für die Untersuchung der Löslichkeit auch in den kochsalzhaltigen Lösungen gewählt hat.

Über die Löslichkeit von Glaubersalz, Reichardtit, Hexahydrat, Kieserit, Astrakanit, Loewit, Schöinit, Leonit und Kainit in den gesättigten Lösungen, die gleichzeitig Na, K, Mg, Cl und SO_4 enthalten.

Über die Löslichkeit obiger Salze in den komplizierteren Lösungen geben die Untersuchungen von J. H. van't Hoff und seinen Mitarbeitern, besonders J. d'Ans Aufschluß. Die Löslichkeit wurde festgestellt für solche Lösungen, die gleichzeitig Kochsalz als Bodenkörper enthalten. Hierdurch wird es möglich, wie unten gezeigt wird, die Löslichkeitsdarstellung zu vereinfachen. Wie von

E. Jänecke¹⁾ gezeigt wurde, lassen sich aber auch für alle Lösungen, die gleichzeitig Na, K, Mg, Cl und SO₄ enthalten, eine eindeutige Darstellung in

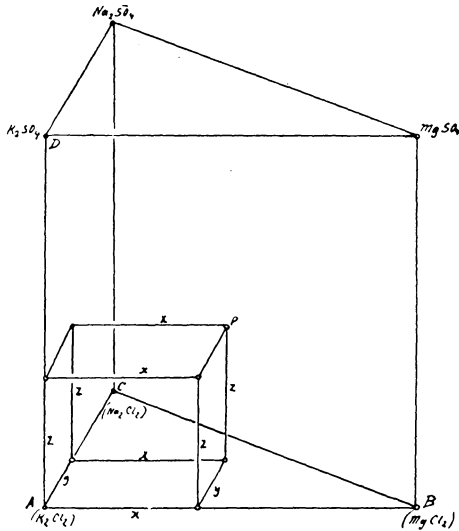


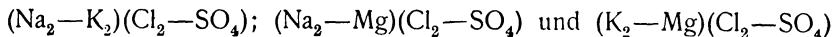
Fig. 43. Darstellung des Mischungsverhältnisses (Na₂—K₂—Mg)(Cl₂—SO₄).

einem Prisma gewinnen. Die Darstellung beruht auf dem auch vorher angewandten Kunstgriff, die Wassermenge, die zur Sättigung nötig ist, als Variable von den übrigen Veränderlichen, die sich auf die Zusammensetzung der Salzgemenge beziehen, zu trennen und als Faktor 100 *m* H₂O den Formeln, die für das Mischungsverhältnis der Salze gelten, hinzuzufügen. Der Wert *m* ist alsdann für irgendwelche gesättigte Lösung von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis abhängig. Die Salze, die in den Mischungen (Na₂—K₂—Mg)(Cl₂—SO₄) enthalten sind, gehören zu den sogenannten doppelternären Salzmischungen, weil sie sich als Mischungsbestandteile der beiden ternären Salzgemische

NaCl—KCl—MgCl₂ und Na₂SO₄—K₂SO₄—MgSO₄ angeben lassen. Die Gemische lassen sich durch die Fig. 43 darstellen. Von den drei Koordinatenachsen *AB*, *AC*, *AD* bilden *AB* und *AC* einen Winkel von 60° miteinander und *AD* steht senkrecht auf der Ebene dieser beiden. Sind *x*, *y* und *z* die Koordinaten, bezogen auf dieses Koordinatensystem, so wird durch den dargestellten Punkt eine Mischung der Formel:

$$x\text{Mg}y\text{Na}_2(100 - x - y)\text{Mg}z\text{SO}_4(100 - z)\text{Cl}_2$$

dargestellt. Bei Veränderung der Werte *x*, *y* und *z* zwischen 0 und 100 können alle neutralen Salzgemische zum Ausdruck gebracht werden. Wird einer der Werte 0 oder 100, so ergeben sich die fünf Begrenzungsflächen des Prismas, die also entweder die beiden ternären Salzgemische der Chloride oder Sulfate oder die reziproken Salzpaare:



enthalten. Von diesem System sind die in Betracht kommenden früher behandelt worden.

Bei einer bestimmten Temperatur erhält man ein Löslichkeitsbild, welches das dreiseitige Prisma in bestimmte räumliche Gebiete zerlegt, so daß ein jeder zusammenhängende Körper ein Salz als Bodenkörper enthält. Jede gesättigte Lösung einer bestimmten Mischung im Prisma hat außerdem einen bestimmten Wasserwert *m n*. In der Tabelle 26 (S. 85) ist als Beispiel die

¹⁾ E. Jänecke, Z. anorg. Chem. **53**, 319 (1907); Z. f. phys. Chem. **82**, 24 (1913).

Tabelle 26.

Löslichkeit bei 25° der gleichzeitig an Kochsalz gesättigten Lösungen.
 Lösungen: 100 m H₂O, x Na₂, y K₂, (100 - x - y)Mg, z Cl₂(100 - z)SO₄.

	m	x	y	z
O	18	100	0	100
A	9,5	1	0	100
B	15,5	69,5	30,5	100
C	16	100	0	80,5
D	9,5	1	0,5	100
E	13	2,5	7	100
F	14,5	71	29	93,5
G	14,5	85	15	79
H	15,5	75	0	70,5
I	15	39	0	49,5
J	12	5	0	85,5
K	11	3	0	89,5
L	9,5	1	0	95,5
M	14	31,5	19,5	80,5
N	13,5	26,5	19,5	80,5
P	12,5	12	12	82
Q	12,5	3	7,5	94
R	10,5	1	1	91,5
S	14	66,5	11	69,5
T	13,5	37,5	14,5	74,5
U	13,5	29,5	14	74,5
V	12,5	13,5	9,5	76
W	12,5	11	9,5	76
X	11,5	4	4	85
Y	11	1,5	2	79
Z	9,5	1	0,5	95,5

Löslichkeit für 25° angegeben worden für alle Lösungen, die gleichzeitig Kochsalz als Bodenkörper enthalten. Die Fig. 44 zeigt, in welcher Art diese Tabelle zu einer räumlichen Figur in dem Prisma führt. Der sich bildende „Kochsalzkörper“ hat verschiedene Grenzflächen, welche angeben, welche Salze für die durch sie dargestellten Lösungen außer Kochsalz Bodenkörper sind. Die Grenzflächen haben Kanten, auf denen gleichzeitig Kochsalz und zwei andere Salze Bodenkörper sind. Diese treffen sich wieder in Eckpunkten, die alsdann gesättigte Lösungen mit insgesamt 4 Salzen als Bodenkörper darstellen.

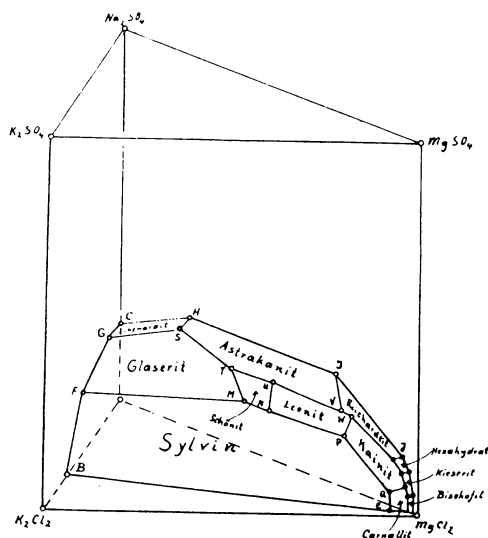


Fig. 44. Löslichkeitsdarstellung im Prisma bei 25° für die gleichzeitig an NaCl gesättigte Lösung im System (Na₂-K₂-Mg)(Cl₂-SO₄).

Auf diese Art der Löslichkeitsdarstellung soll hier aber nicht weiter eingegangen werden und es muß auf die angegebenen Veröffentlichungen von E. Jänecke, sowie auf dessen Buch „gesättigte Salzlösungen“ (Verlag von Knapp, Halle 1908) verwiesen werden.

Die folgende Darstellung soll ebenfalls nach der anderen von E. Jänecke angegebenen Art angegeben werden.¹⁾ Sie steht mit der eben vermerkten dadurch in Beziehung, daß sie sich als eine zentrale Projektion aus dem Punkte NaCl auf ein gegenüberliegendes Dreieck mit den Eckpunkten K_2Cl_2 , $MgCl_2$ und Na_2SO_4 auffassen läßt.

Darstellung des Mischungsverhältnisses der Salze unter Benutzung eines regulären Dreiecks.

Die Ursache dafür, daß die früher erörterte Löslichkeitsdarstellung vereinfacht werden kann, liegt darin, daß die untersuchten gesättigten Lösungen stets neben den übrigen Salzen Kochsalz als Bodenkörper enthalten. Es hat das seinen Grund in der von J. H. van't Hoff beabsichtigten Untersuchung der ozeanischen Salzablagerungen. Alle hierbei zu beachtenden Lösungen enthalten stets Kochsalz im Überschuß. Es ist möglich, die Angaben über den Gehalt an Kochsalz, der sonst in der Darstellung nicht berücksichtigt wäre, als besondere Variable heranzuziehen. Diese von E. Jänecke gegebene Darstellungsweise der J. H. van't Hoff'schen Untersuchung wird jetzt allgemein der älteren Darstellung vorgezogen. Die Angabe der Löslichkeit erfolgt nach einer Gleichung, in der die Molekülsumme $K_2 + Mg + SO_4 = 100$ gesetzt wird und die beiden Variablen, die dieses Mischungsverhältnis ausdrücken, in einem regulären Dreieck dargestellt werden. Der Gehalt an Na_2 und Cl_2 wird nach Maßgabe der Löslichkeit von Kochsalz und außerdem so weit herangezogen, daß zusammen mit den Werten von K_2 , Mg und SO_4 ein neutrales Salzgemisch entsteht. Außerdem wird der Wassergehalt, der in gesättigten Lösungen vorhanden ist, als $100mH_2O$ berücksichtigt. Es ergibt sich so die Formel:

$$100mH_2OxMgyK_2(100-x-y)SO_4; zNa_2(z+2x+2y-100)Cl_2.$$

Diese Gleichung enthält neben den Variablen x und y , die sich auf Kochsalz beziehende Veränderliche z und den Wassergehalt m . Die Benutzung der beiden Größen x und y führt bei Änderung ihrer Werte zu einem regulären Dreieck. In den Ecken dieses Dreiecks liegen die Salze $MgCl_2$ ($x = 100, y = 0$); K_2Cl_2 ($x = 0, y = 100$) und Na_2SO_4 ($x = 0, y = 0$). Für eine bestimmte Temperatur kann also durch dieses Dreieck die Löslichkeit angegeben werden, wobei der Wert von m als „Höhenkurve“ eingetragen wird. Ein dreiseitiges Prisma gibt demnach die Löslichkeit mit wechselnder Temperatur an, wobei die Höhe der Temperatur entspricht.

In den Kanten dieses Prismas liegen die angegebenen drei Salze, da aber stets Sättigung an Kochsalz nebenbei vorliegt, so umfassen die Kanten bereits die Löslichkeit zweier Salze. Die Seitenflächen des Prismas enthalten ent-

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 161—236 (1917); **102**, 41—65 (1918); **113**, 1—54 (1918).

sprechend die Salzmische ($\text{Na}_2\text{—K}_2\text{—Mg}$) Cl_2 oder die beiden reziproken Salzpaare ($\text{K}_2\text{—Na}_2$)($\text{Cl}_2\text{—SO}_4$) und ($\text{Na}_2\text{—Mg}$)($\text{Cl}_2\text{—SO}_4$), allerdings nur die gleichzeitig mit Kochsalz gesättigten Lösungen. Das Löslichkeitsbild ist also

Tabelle 27.

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen im System ($\text{Na}_2\text{—K}_2$)($\text{Cl}_2\text{—SO}_4$), wenn stets Chlornatrium einer der Bodenkörper ist.

Formel: $100m\text{H}_2\text{O}x\text{K}_2y\text{Na}_2(100-x)\text{SO}_4(2x+y-100)\text{Cl}_2$.

	Temp.	H ₂ O <i>m</i>	K ₂ <i>x</i>	SO ₄ 100 - <i>x</i>	Na ₂ 100 <i>y</i>
(C)	0 °	450	0	100	2450
F	0	60	79,5	20,5	305
(B)	0	80	100	0	405
I	4,4	50,5	73,5	26,5	235
II	16,3	39	27	63	175
A	17,8	72,5	0	100	315
(C)	25	80,5	0	100	410
(G)	25	40	42	58	235
(F)	25	41	81,5	18,5	195
(B)	25	51,5	100	0	235
(C)	55	108	0	100	576
(G)	55	37,5	56	44	215
(F)	55	30	87,5	12,5	135
(B)	55	36	100	0	155
(C)	83	125	0	100	665
(G)	83	31	64,5	35,5	170
(F)	83	23	89,5	10,5	100
(B)	83	27	100	0	105
(C)	120	135	0	100	970
(G)	120	20	91	9	160
(F)	120	18	70	30	50
(B)	120	21	100	0	35

gegenüber früheren Betrachtungen gewissermaßen verzerrt, da der Gehalt an Kochsalz nicht zu ersehen ist. Dasselbe gilt natürlich für die Löslichkeit im Innern des Prismas.

Die Umrechnung der von J. H. van't Hoff und seinen Schülern gemachten Untersuchungen obiger Löslichkeitsformel ergibt für die Temperaturen von 0, 25, 55 und 83° die Zahlen der folgenden Tabellen (Tabelle 27, S. 87; 28, S. 88 und 29, S. 89).

Die Tabelle 27 gibt die Löslichkeit des Steinsalzes an in den Lösungen des reziproken Salzpaars (Na_2Mg)(Cl_2SO_4). Die Angaben erstrecken sich auch auf höhere Temperaturen, da solche für die komplizierteren Lösungen notwendig sind, um ein vollständiges Bild hierfür zu erhalten. Von besonderem Interesse sind besonders die beiden Viersalzlösungen mit Kochsalz, Glaubersalz, Kieserit und Thenardit oder Sylvit als Bodenkörper. In dieser Darstellung sind sie durch einen Dreisalzpunkt dargestellt, da Kochsalz als Bodenkörper nicht berücksichtigt wird. Durch die Tabelle 27 ist in der an-

gegebenen Art dieses System $(\text{Na}_2\text{Mg})(\text{Cl}_2\text{SO}_4)$ wiedergegeben. Es stellt sich als ein System zweier Salze dar, so daß man auch imstande ist, die den Zweisalzlösungen entsprechende Figur zu konstruieren und danach das Verhalten zu studieren. Allerdings ist stets zu beachten, worauf hier noch

Tabelle 28.

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen im System $(\text{Na}_2-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$, wenn stets Chlornatrium einer der Bodenkörper ist.
Formel: $100m\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{Mg}y\text{Na}_2(100-x)\text{SO}_4(2+xy-100)\text{Cl}_2$.

	Temp.	H ₂ O <i>m</i>	Mg <i>x</i>	SO ₄ 100 - <i>x</i>	Na <i>y</i>
<i>H</i>	0 °	20	77	23	48
<i>L</i>	0	9	96,5	3,5	0,3
III	5	21	71,5	28,5	45
IV	15,3	24,5	52	48	140
V	13	9,5	96	4	0,4
VI	18	9,5	95,5	4,5	0,4
<i>H</i>	25	27,5	46	54	135
<i>I</i>	25	12,5	78,5	21,5	21,5
<i>J</i>	25	11	87	13	4
<i>K</i>	25	10	90,5	9,5	3
<i>L</i>	25	9	95,5	4,5	1
VII	31	11,7	80,5	19,5	10
VIII	35,5	11,5	82,5	17,5	10
IX	49	11,7	83,5	16,5	75
X	49	36	54	46	170
<i>H</i>	55	31	52	48	175
<i>I</i>	55	25,5	61	39	105
<i>J</i>	55	17,5	74	26	42
<i>K</i>	55	10	85,5	14,5	7,5
<i>L</i>	55	8,5	96	4	0,6
XI	59,5	23	66	34	—
<i>H</i>	83	39,5	58,5	41,5	200
<i>I</i>	83	21,5	73,5	26,5	75
<i>K</i>	83	15	83,5	16,5	17
<i>L</i>	83	8	99	1	1
XII	110	18	82	18	45
<i>H</i>	120	47,5	62	32	200
<i>I</i>	120	17,5	82,5	18,5	45
<i>L</i>	120	9	98	2	1

besonders hingewiesen werden soll, daß nur die an Kochsalz gesättigten Lösungen zur Darstellung kommen, und daß bei den quantitativen Angaben Kochsalz noch zu berücksichtigen ist. Die Figg. 45, 46 und 47 geben das Verhalten für die „Zweisalzlösungen $(\text{Na}_2\text{Mg})(\text{Cl}_2\text{SO}_4)$ “ wieder. Die Fig. 45 stellt die Gebiete der Bodenkörper in bezug auf das Mischungsverhältnis der Salze und Temperatur dar. Die großen Sättigungsgebiete der Sulfate zeigen, daß das Verhalten von diesen wesentlich beherrscht wird. In Fig. 46 ist der Wassergehalt in bezug auf die Temperatur vermerkt. Die schwer löslichen Sulfate zeigen auch hier wieder ein großes Ausscheidungsgebiet. Das inter-

Tabelle 29.

(Na₂ · K₂ · Mg)(Cl₂ · SO₄), wenn stets Chlornatrium Bodenkörper.
 Formel: 100mH₂OtMguK₂(100 - t - u)SO₄sNa₂(s + 2(t + u) - 100)Cl₂.

	Temp.	H ₂ O <i>m</i>	Mg <i>x</i>	K ₂ <i>y</i>	SO ₄ 100 - <i>x</i> - <i>y</i>	Na ₂ <i>z</i>
<i>M</i>	0 °	18,5	62	18	20	47,5
<i>N</i>	0	14	81	8,5	10,5	10,5
<i>S</i>	0	16	63	12	25	35
<i>T</i>	0	12,5	89	5,5	5,5	4
<i>Z</i>	0	9,5	94,4	0,2	5,4	0,2
<i>M</i>	25	16	56	22	22	37
<i>N</i>	25	14,5	58	21	21	28
<i>P</i>	25	12,2	72	11	17	12
<i>Q</i>	25	11,6	87	7	6	3
<i>R</i>	25	9,9	91	1	8	1
<i>S</i>	25	21,5	34,5	17,5	48	105
<i>T</i>	25	15,5	54,5	16,5	29	43
<i>U</i>	25	12,5	59	14,5	26,5	28
<i>V</i>	25	11,5	70	8,5	21,5	12
<i>W</i>	25	11	70,5	8	21,5	10
<i>X</i>	25	10,5	82	4	14	4
<i>Y</i>	25	10	88	2	10	2
<i>Z</i>	25	9	95	0,5	4,5	1
<i>M</i>	55	13,5	50	29	21	32
<i>N</i>	55	12	56	24	20	24,5
<i>Q</i>	55	11	87	9,5	3,5	2
<i>R</i>	55	10,5	89,5	7	3,5	0,3
<i>S</i>	55	27	23	37	40	130
<i>T</i>	55	17,5	38	26	36	86
<i>U</i>	55	14,5	47	21,5	31,5	50
<i>V</i>	55	14	52	19,5	28,5	41
<i>W</i>	55	15	60	15,5	24,5	32
<i>X</i>	55	10,5	79,5	7	13,5	6,5
<i>Y</i>	55	10,2	84	5	11	3,5
<i>Z</i>	55	8,5	96,2	0,2	3,6	0,3
<i>P</i>	83	15,5	34,5	50,5	15	45
<i>Q</i>	83	8,5	84,5	11	4,5	5
<i>R</i>	83	10	80,5	14,5	5	11
<i>S</i>	83	23,5	17,5	52,5	30	115
<i>V</i>	83	14,5	37	38	25	50
<i>W</i>	83	14,5	41	35	24	44
<i>Y</i>	83	12	69,5	13	17,5	20
<i>Z</i>	83	8,5	97,5	1,5	1	1
<i>a</i>	12,5	12	84	6,5	9,5	5
<i>b</i>	69	12	67,5	21,5	11	14,5
<i>c</i>	65	13	48,5	30,5	21	31
<i>d</i>	4,5	15,5	64	11,5	24,5	34
<i>e</i>	61,5	8,5	37,5	1,5	1	0,8
<i>S</i>	120	18,5	15,5	64,5	20	
<i>W</i>	120	14	34,5	44	21,5	
<i>Y</i>	120	12	63	17	20	
<i>P</i>	120	15(?)	28	61	11	
<i>R</i>	120	8,5	77,5	18	4,5	
<i>Z</i>	120	7,5	82,5	13,5	4	
<i>Q</i>	120	6	97	1,5	1,5	

essanteste Bild ist Fig. 47 das den Wassergehalt in bezug auf das Mischungsverhältnis angibt. In diese Figur lassen sich auch die den Salzen selbst entsprechenden Salzpunkte eintragen. Die Figur entspricht vollständig den früher angegebenen, die sich auf Zweisalzmischungen beziehen. Während aber dort fast immer die Löslichkeitskurven für höhere Temperatur unter denen für tiefere liegen, ist dieses hier für viele Gemische nicht der Fall, nur Glaubersalz und Reichardtite steigern ihre Löslichkeit mit wachsender Temperatur, alle übrigen werden schwerer löslich. Wie früher gezeigt wurde, nimmt die Löslichkeit in den kochsalzfreien Lösungen für Astrakanit und Loewit mit wachsender Temperatur zu. Die Fig. 47 zeigt demgegenüber, daß dieses bei

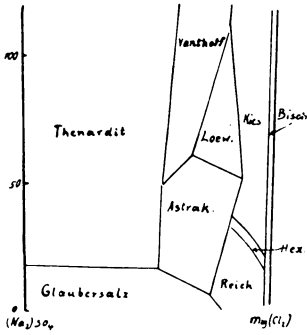


Fig. 45. $(\text{Na}_2-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Sättigungsbild:
Zusammensetzung-Temperatur
(NaCl gleichzeitig Bodenkörper).

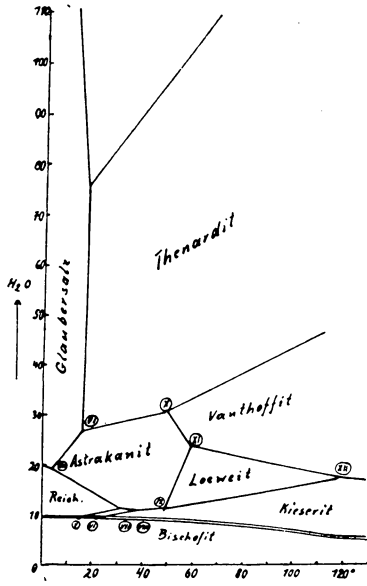


Fig. 46. $(\text{Na}-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Sättigungsbild:
Temperatur-Wassergehalt
(NaCl gleichzeitig Bodenkörper).

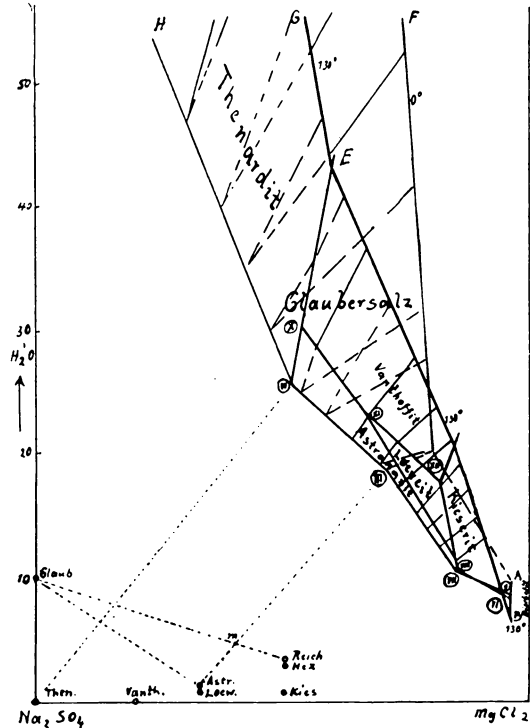


Fig. 47. $(\text{Na}_2\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Sättigungsbild:
Zusammensetzung-Wassergehalt
(NaCl gleichzeitig Bodenkörper).

Gegenwart von Kochsalz nicht mehr der Fall ist. In dieser Figur ergibt sich ein gewisser Kurvenzug C IV, III, VI, V, der ein Maximum der Löslichkeit

der entsprechenden Gemische entspricht. Alles sonst Wünschenswerte der in Betracht kommenden Salze läßt sich aus den Figuren ableiten.

Die andere Grenzfläche des dreiseitigen Prismas $\text{MgCl}_2\text{—K}_2\text{Cl}_2$ bietet hier kein besonderes Interesse. Die auftretenden Salze sind zwischen 0 und 110° stets Bischofit, Carnallit und Sylvin.¹⁾

Die dritte Grenzfläche, die sich auf das System $(\text{Na}_2\text{—Mg})(\text{Cl}_2\text{—SO}_4)$ bezieht, soll hier für sich nicht weiter erörtert werden. Sie ergibt sich aus den folgenden Betrachtungen.

Die Lösungen im Innern des Prismas.

Um ein vollständiges Löslichkeitsbild zu erhalten, sind die Untersuchungen bei den verschiedenen Temperaturen, die von J. H. van't Hoff und seinen Schülern, besonders J. d'Ans, gemacht wurden, zu benutzen. Zu diesen sind hinzuzunehmen die Angaben von J. H. van't Hoff über die Temperaturen, bei denen eine Änderung der Paragenese stattfindet. In Tabelle 29 sind die auf die benutzte Formel umgerechneten Werte der untersuchten Lösungen vermerkt. Die Angaben für 120° sind extrapoliert. Aus diesen Lösungen kann man das Gesamtbild bei allen Temperaturen zwischen 0 und 120° konstruieren. Für die invarianten Temperaturen waren die Zustandsdiagramme durch J. H. van't Hoff's Untersuchungen qualitativ schon längere Zeit bekannt. Unterhalb 25° hat sich durch J. d'Ans' Untersuchungen das Bild geändert, indem für Kainit eine untere Bildungstemperatur festgestellt wurde.

Außer den 12 invarianten Punkten auf den Grenzflächen des Prismas I bis XII kommen im Innern noch 33 invariante Lösungen vor, so daß man nicht weniger als 45 invariante Punkte der gleichzeitig an Chlornatrium gesättigten Lösungen in dem System $(\text{Na}_2\text{.K}_2\text{.Mg})(\text{Cl}_2\text{.SO}_4)$ kennt. Von den 33 invarianten Punkten im Innern des Prismas entsprechen 11 den 12 invarianten Punkten auf den Seitenflächen, da einer, der sich auf das Verschwinden von Thernadit bezieht, mit zwei Seitenflächen zusammenstimmt (Punkt II und IV).

Der Zusammenhang dieser 12 Punkte ist derart, daß im Innern des Prismas zu dem Bodenkörper auf den Grenzflächen schließlich noch ein anderes Salz hinzutritt, wobei die zugehörige gesättigte Lösung eine konstante Zusammensetzung bekommt.

Den Zusammenhang aller dieser Punkte zeigt schematisch Fig. 48. Diese ist in vier Teile von 0—25°, 25—55°, 55—83° und 83—120° zerlegt. Die Buchstaben geben für die Temperaturen 0, 25, 55 und 83° die untersuchten Lösungen an.

Die 33 invarianten Punkte im Innern des Prismas, die sich also stets auf an Chlornatrium gesättigte Lösungen beziehen, lassen sich in drei Arten zergliedern. Bei einem Teil der Lösungen finden zwischen den Bodenkörpern Umsetzungen statt, die sich in derselben Art auch in den natriumfreien Lösungen finden. Qualitativ schreiben sich die Gleichungen beim Umsetzen in diesen Punkt gleichartig, doch ist NaCl mit an der Umsetzung beteiligt.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 181—187 (1917); **102**, 49—53 (1918).

Da aber die entstandenen Lösungen bei den Na-freien Lösungen dieses nicht enthalten, so kann natürlich quantitativ auch keine Übereinstimmung der Gleichungen bestehen. Man hat also eine Gruppe von invarianten Lösungen, die mit dem System $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$ zusammenhängen.

Die zugehörigen Lösungen liegen auf der linken Seite der Figur.

Eine zweite Gruppe von invarianten Lösungen bezieht sich auf solche Umsetzungen, die gleichartig auch in den chlorfreien Lösungen vorkommen. Auch hier natürlich quantitativ nicht dieselben Umsetzungen, da ebenfalls NaCl beteiligt ist. Die Lösungen hängen also mit dem System $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)SO_4$ zusammen. In der Figur liegen sie auf der rechten Seite.

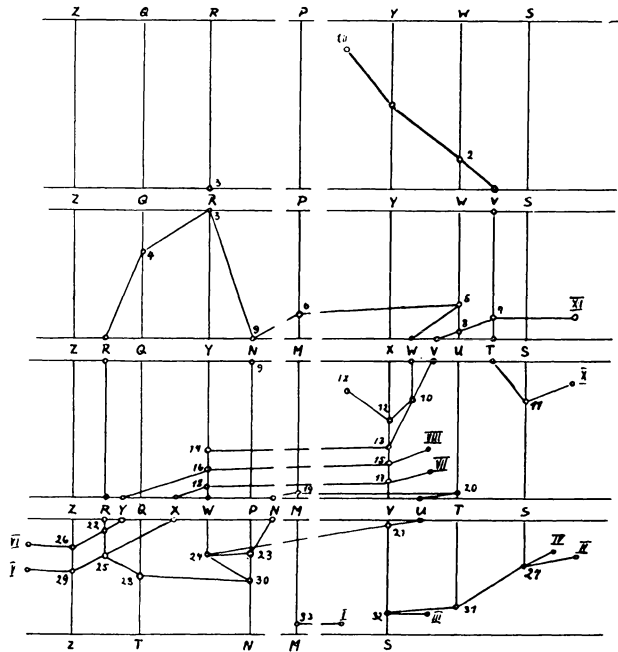


Fig. 48. Zusammenhang der neben Steinsalz an drei und vier Salzen gesättigten mono- und invarianten Lösungen im System $(Na_2-K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$.

Außerdem gibt es noch drei invariante Lösungen, die nicht unmittelbar mit den beiden Systemen $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$ und $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)SO_4$ zusammenhängen (Nr. 6, 19, 33). Bei den beiden ersten ist Glaserit beteiligt. Diesen beiden Lösungen entsprechen in den nicht an Kochsalz gesättigten Lösungen zwei andere, die Kaliumsulfat an Stelle von Kochsalz als Bodenkörper enthalten. Der dritten Lösung (Nr. 33), welche außer Kochsalz vier Salze als Bodenkörper enthält, entspricht kein weiterer Punkt mit einem anderen festen Salze an Stelle von Kochsalz. Vielmehr führen die von diesem Punkte ausgehenden Viersalzkurven zu niederen Temperaturen bis zum Auftreten von Eis, ohne daß andere Salze als Bodenkörper hinzukommen. Die drei Punkte 6, 19 und 33 liegen in der Mitte der Figur 48.

In jedem der 33 invarianten Punkte findet bei Zuführung oder Abführung von Wärme eine Veränderung in den Bodenkörpern statt. Diese ist entweder derart, daß ein vorher als Bodenkörper nicht vorkommendes Salz bei Temperaturerhöhung sich bildet, oder ein vorhandenes Salz als Bodenkörper verschwindet. Außerdem kann sich in den anderen Punkten die Paragenese ändern, derart, daß bei tieferer Temperatur andere zwei Salze gleichzeitig Bodenkörper gesättigter Lösung sein können als bei höherer. In jedem Falle sind im invarianten Punkte vier Salze mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht. Die Umsetzungsmöglichkeiten sind früher für das System $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$ eingehend erörtert worden. Die Fig. 48 zeigt deutlich, welcher Art die verschiedenen invarianten Punkte mit den beiden Systemen $(Na_2Mg)(Cl_2SO_4)$ im linken Teile der Figur und mit $(Na_2K_2Mg)SO_4$ zusammenhängen. Dazwischen liegen die drei invarianten Lösungen, die nicht direkt mit diesem System zusammenhängen. In der Fig. 49 ist angegeben, welche Salze im

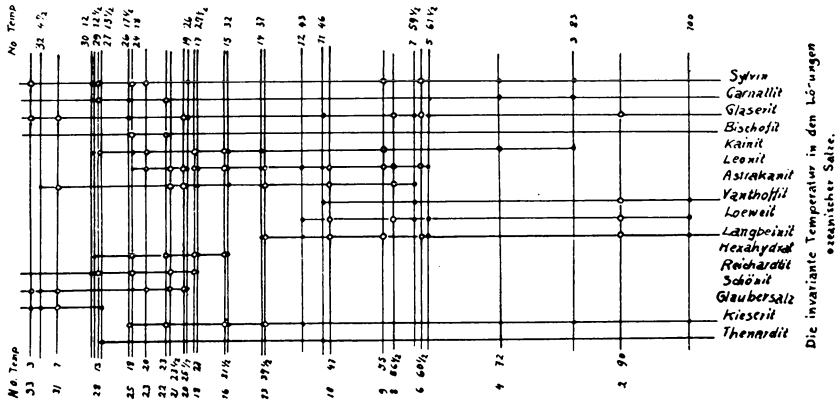


Fig. 49. Beständigkeitsgrenzen der oceanischen Salze in bezug auf die Temperatur in den gesättigten Lösungen.

speziellen Falle beteiligt sind und zwar sind die Temperaturen, bei denen Salze auftreten oder verschwinden, durch Punkte, die, bei denen die Paragenese sich ändert, durch kleine Kreise vermerkt. Die Figur gibt ein anschauliches Bild für die Existenzgrenzen der verschiedenen Salze. Von den vorkommenden Salzen sind nur wenige bei allen Temperaturen möglich, während die Mehrzahl nur oberhalb oder unterhalb bestimmter Temperaturen möglich sind. Einige haben sowohl eine untere wie obere Beständigkeitsgrenze.

Man erkennt, daß durch die Ausschaltung von $NaCl$ bei der Darstellung die Grenzsysteme $(Na_2.K_2)(Cl_2.SO_4)$, $(Na_2.Mg_2)(Cl_2.SO_4)$ und $(Na_2.K_2.Mg)Cl_2$ eine andere Art der Behandlung erfahren, als die sonst gleichartigen Grenzsysteme $(K_2.Mg)(Cl_2.SO_4)$ und $(Na_2.K_2.Mg)SO_4$. Die drei ersten kommen auf die Grenzflächen des Prismas, die anderen beiden dagegen in das Innere zu liegen. Aus den angegebenen Werten lassen sich für die invarianten Lösungen die Werte interpolieren für die Zusammensetzung, wie sie in der Tabelle 30 (S. 94) angegeben sind.

Tabelle 30.

Mischungsverhältnis der Salze in den invarianten Lösungen.

Formel: $m\text{H}_2\text{O}x\text{Mg}y\text{K}_2(100-x-y)\text{SO}_4z\text{Na}_2(z+2(x+y)-100)\text{Cl}_2$.

Nr.	Temp.	H ₂ O <i>m</i>	Mg <i>t</i>	K ₂ <i>u</i>	SO ₄ 100- <i>t</i> - <i>u</i>	Na ₂ <i>s</i>
1	100 °	13,0	64,0	16,0	20,0	26
2	90	14,4	35,5	41,5	23,0	47
3	83	10,0	80,5	14,5	5,0	11
4	72	9,85	86,4	9,4	4,2	3,5
5	61,5	14,3	47,5	22,0	30,5	52
6	60,5	12,8	49,5	29,5	21,0	79
7	59,5	14,8	41,5	24,0	34,5	71
8	56,5	14,35	47,0	21,5	31,5	50
9	55	12,2	56,0	24,0	20,0	20
10	47	12,0	70,0	10,7	19,3	19
11	46	28,0	27,5	30,5	42,0	140
12	43	10,9	79,2	6,7	14,1	12,5
13	37,5	10,9	77,8	6,7	15,5	12
14	37	10,7	80,1	6,0	13,9	10
15	32	10,95	76,5	6,5	17,0	11,5
16	31,5	10,75	78,5	6,0	15,5	10
17	27,5	11,0	74,3	6,7	19,0	11,5
18	27	10,9	76,0	6,0	18,0	10
19	26	15,9	54,0	22,0	24,0	38
20	25,5	15,5	54,0	17,0	29,0	44
21	23,5	11,6	68,2	9,3	22,5	28
22	23	9,9	91,1	1,4	7,5	2
23	20	12,1	74,5	9,5	16,0	10
24	18	11,6	74,5	7,5	18,0	9
25	18	10,8	90,5	2,0	7,5	1,5
26	17,5	9,0	94,8	0,5	4,7	0,5
27	13,5	18,0	38,0	10,0	52,0	95
28	12	12,0	89,2	3,7	7,1	3
29	12,5	9,0	94,7	0,4	4,9	0,5
30	12,5	12,05	77,4	8,0	14,6	11
31	7	16,7	55,5	14,5	33,0	39
32	4,5	14,8	57,0	14,5	28,5	38
33	3	18,4	61,0	18,5	20,5	47

Gemeinsame Darstellung sämtlicher Lösungen.

In den Figg. 50, 51, 52 und 53 ist eine gemeinsame Darstellung aller Lösungen zwischen 0 und 110° gemacht worden.

Die Fig. 50 behandelt die Gemische von 0—25°. Die Figur ist so gezeichnet, daß über das reguläre Dreieck, welches für 0° gilt, das Dreieck für 25° so aufgezeichnet ist, daß die Seiten der Dreiecke parallel sind. Der Zwischenraum ist in 25 Teile geteilt, entsprechend den 25 Temperaturgraden Unterschied und die invarianten Lösungen sind entsprechend ihrer Zusammensetzung und Temperatur eingetragen. Die so erhaltene Zeichnung gewährt

eine Art räumlicher Vorstellung. Alle Kurven im Innern des Prismas sind dünn und die Kurven auf der für 0° geltenden Fläche punktiert gezeichnet. Die Kurven sind mit einfachen, doppelten oder dreifachen Pfeilen versehen, deren Pfeilrichtungen die Verminderung des Wassergehaltes anzeigen.

Will man aus der Figur für eine bestimmte Temperatur das Zustandsdiagramm der Lösungen finden, so muß man ein reguläres Dreieck mit seinen

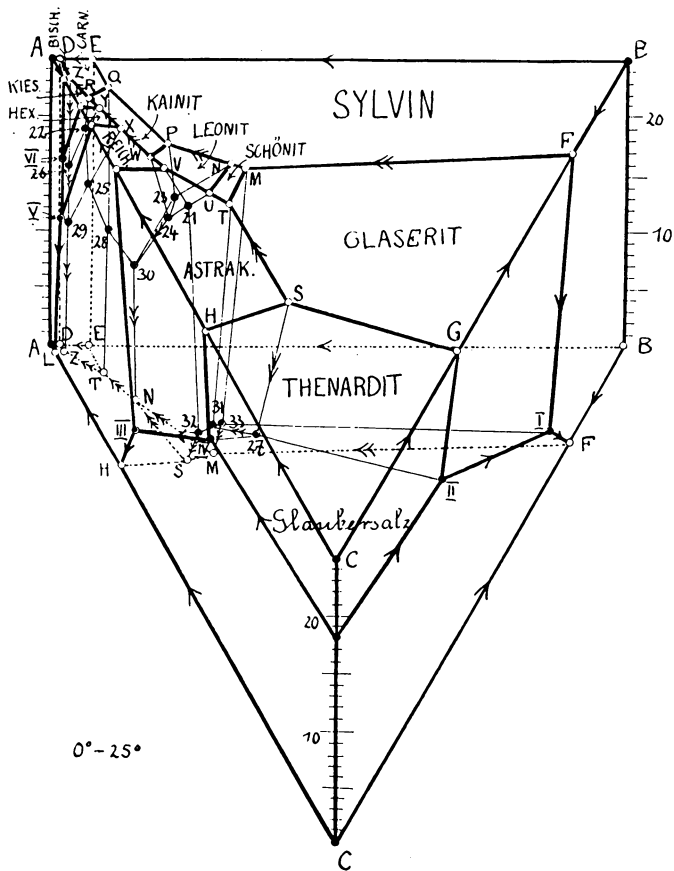


Fig. 50. $(\text{Na}-\text{K}_3-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Lässigkeitsbild im Prisma 0°-25°.

Eckpunkten auf die betreffenden Temperaturpunkte der Seitenkanten legen, und die Punkte auf den Kurven aufsuchen, die zu dieser Temperatur gehören. Auf den Grenzflächen sind es unmittelbar die Durchschnitte mit den Seiten des Dreiecks. Im Innern kann man sie leicht durch geradlinige Interpolation aus den bekannten Temperaturen der invarianten Lösungen und der Grenzlösungen bei 0 oder 25° finden.

Die Fig. 50 zeigt, wie die verschiedenen räumlichen Gebiete sich in der Kante *A* häufen. Deutlich zu erkennen sind die großen Räume für Sylvin, Glaubersalz, Thenardit, Glaserit und Reichardt, aber auch die Gebiete für die Salze Kainit und Leonit mit unterem Existenzpunkt, sowie für die durch-

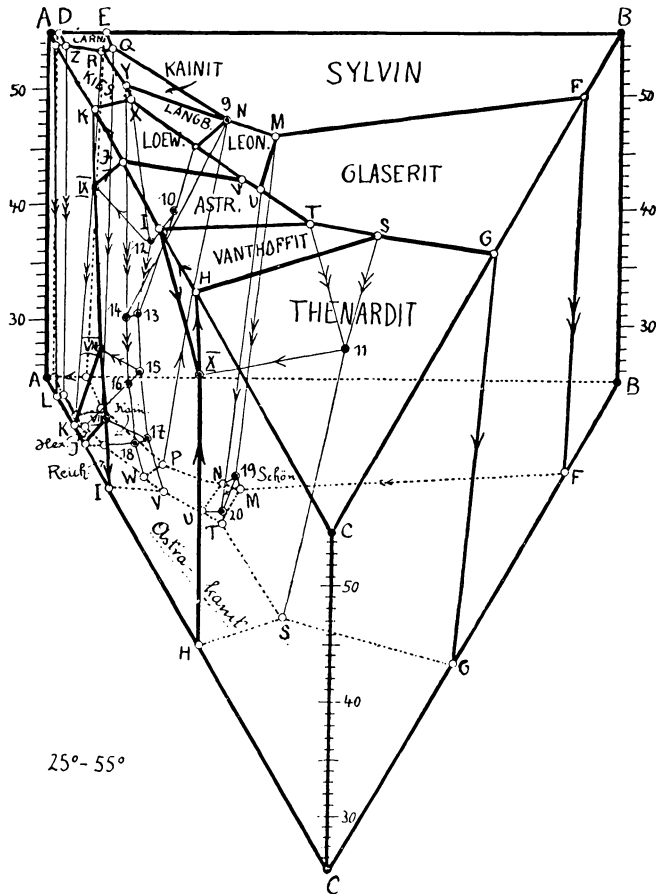


Fig. 51. $(\text{Na}_2-\text{K}_2-\text{Mg})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)-\text{H}_2\text{O}$.
Sättigungsbild im Prisma $25^\circ-55^\circ$.

gehenden Gebiete für Schönit, Bischofit und Carnallit lassen sich erkennen. Schwieriger ist dieses für Kaliumhexahydrat und den kleinen Kieseritraum.

In der Fig. 51 sind in gleicher Art die Lösungen zwischen 25° und 55° dargestellt. Einige Schwierigkeiten wird es machen, sich die räumlichen Gebiete für Kainit und Langbeinit vorzustellen. Neu auftretende Salze sind in diesem Temperaturgebiet Langbeinit, Loewit und Vanthoffit. Bei Temperaturerhöhung

verschwinden solche mit einer Höchsttemperatur Schönit, Reichardit und Kaliumhexahydrat.

Die räumliche Darstellung vereinfacht sich weiter bei Übergang zu dem Gebiet zwischen 55 und 83°. Die Fig. 52 gibt wohl allseitig deutlich das Verhalten wieder. Es verschwinden die Salze Astrakanit, Leonit und Kainit. Dieses erst im Punkt R des für 83° geltenden regulären Dreiecks. Außerdem

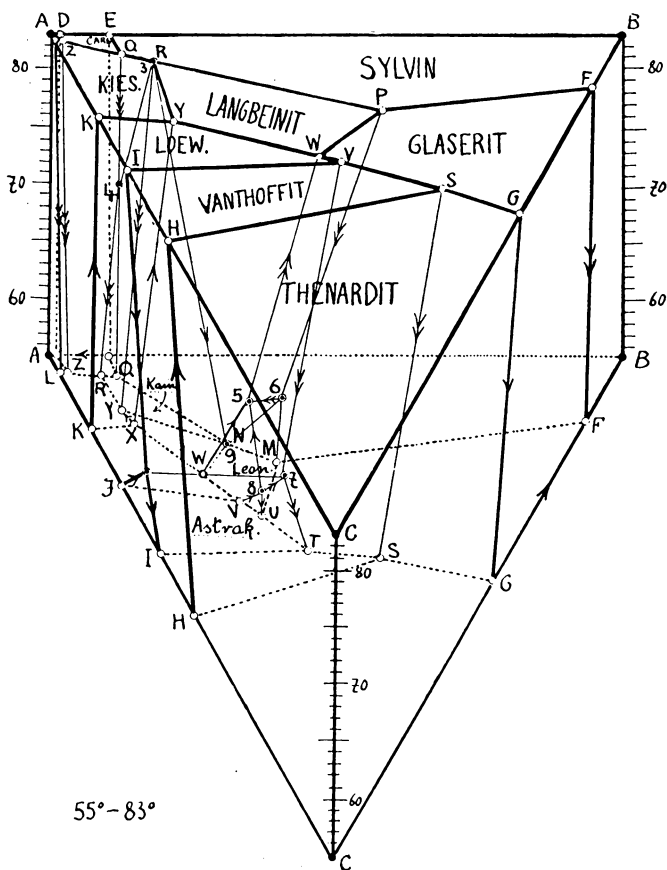


Fig. 52. $(\text{Na}_2\text{--K}_2\text{--Mg})(\text{Cl}_2\text{--SO}_4)\text{--H}_2\text{O}$.
Sättigungsbild im Prisma 55°–83°.

liegt in diesem Gebiet im Punkte 4 die vielgenannte Umwandlung Carnallit-Kainit in Kieserit-Sylvin.

Die Fig. 53 zeigt die aus den bekannten Werten extrapolierten Beziehungen zwischen 83 und 110°. Das Bild hat sich gegen die vorigen wesentlich vereinfacht. Von besonderer Art ist nur das Feld des Loewits, das auf der oberen Dreiecksfläche in XII endigt.

Der Deutlichkeit halber sind noch die Raumgebiete für die drei nicht an den Seitenflächen anliegenden Salze Schönit, Leonit, Kainit und Langbeinit aus den Figg. 50—53 herausgeschnitten und in den Figg. 54, 55 und 56 gesondert dargestellt. Die Figuren zeigen die Änderung der Löslichkeitsfelder mit der Temperatur. Eine punktiert gezeichnete Senkrechte

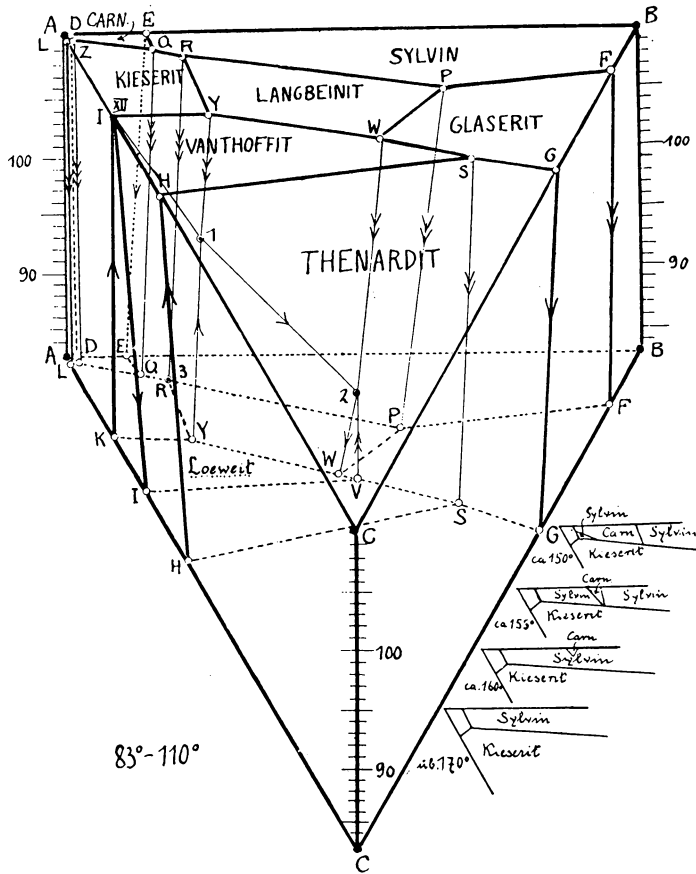


Fig. 53. $(\text{Na}_2\text{--K}_2\text{--Mg})(\text{Cl}_2\text{--SO}_4)\text{--H}_2\text{O}$.
Sättigungsbild im Prisma $83^\circ\text{--}100^\circ$.

verbindet gewisse Mischungsverhältnisse gleicher Zusammensetzung und gibt damit einen Anhalt für die Verschiebung des Sättigungsgebietes mit der Temperatur. Es ist deutlich zu sehen, daß mit wachsender Temperatur die Felder sich von der Ecke MgCl_2 entfernen. Man sieht ebenso an der Neigung des Körpers, wie die Lösungen insgesamt reicher an K_2 sowie

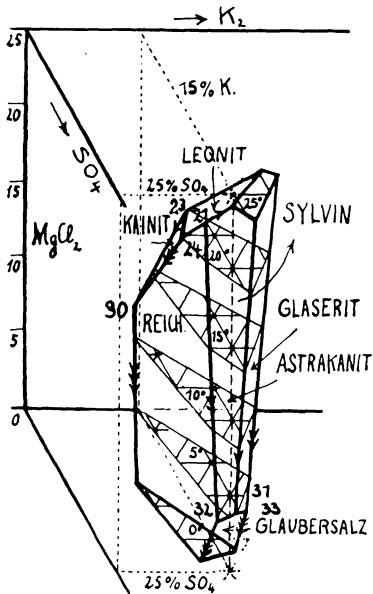


Fig. 54. Darstellung der Löslichkeit von Schönit im Prisma.

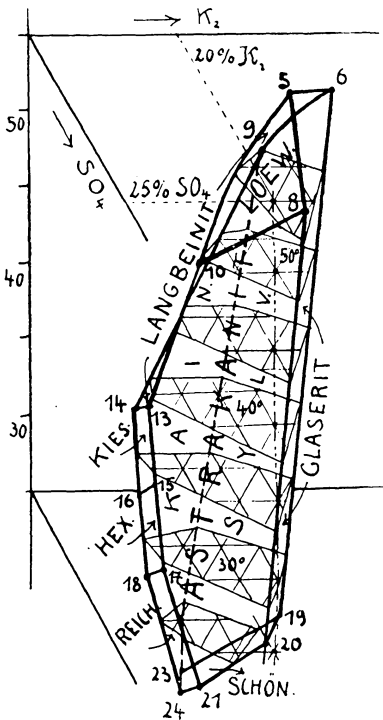


Fig. 55. Darstellung der Löslichkeit von Leonit im Prisma.

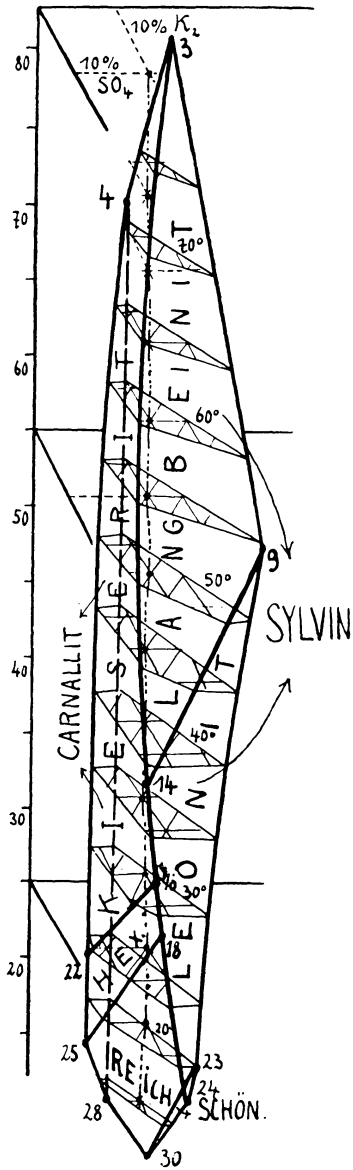


Fig. 56. Darstellung der Löslichkeit von Kainit im Prisma.

an SO_4 wurden. Besonders für den Langbeinit kommt dieses in Fig. 57 deutlich zum Ausdruck.

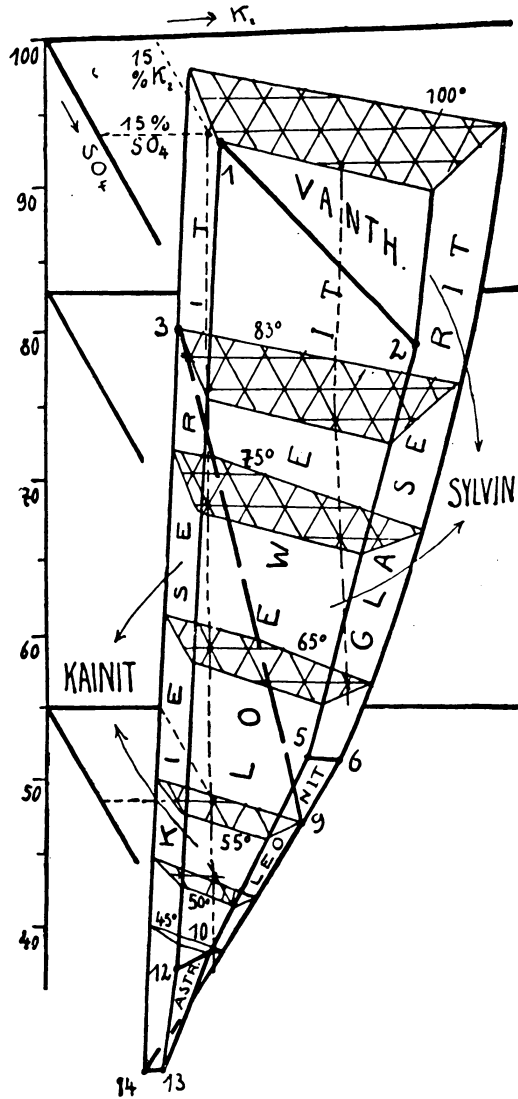


Fig. 57. Darstellung der Löslichkeit von Langbeinit im Prisma.

Die spezielle bildliche Darstellung in einer ebenen Darstellung mit der Temperatur und dem Wassergehalt als Koordinaten.

Werden, entsprechend der Formel für die verschiedenen Lösungen, $100 m \text{H}_2\text{O} \cdot t \text{Mg} u \text{K}_2(100 - t - u) \text{SO}_4$, die Werte für m und der Temperatur als Koordinaten in einer Ebene aufgetragen und die verschiedenen Punkte durch Dreisalzkurven verbunden, die in Viersalzpunkte auslaufen, so erhält

man ein Bild, wie es Fig. 58 darstellt. Die gezeichneten Kurven laufen ungezwungen durch die analytisch bestimmten Punkte, nur Punkt X_{25} müßte ein wenig verlegt werden.

In den invarianten Punkten der Grenzsysteme $(Na_3-Mg)(Cl_2-SO_4)$, $(Na_2-K_2)(Cl_2-SO_4)$ und $(Na_2-K_2-Mg)Cl_2$, die entweder kein K_2 oder Mg

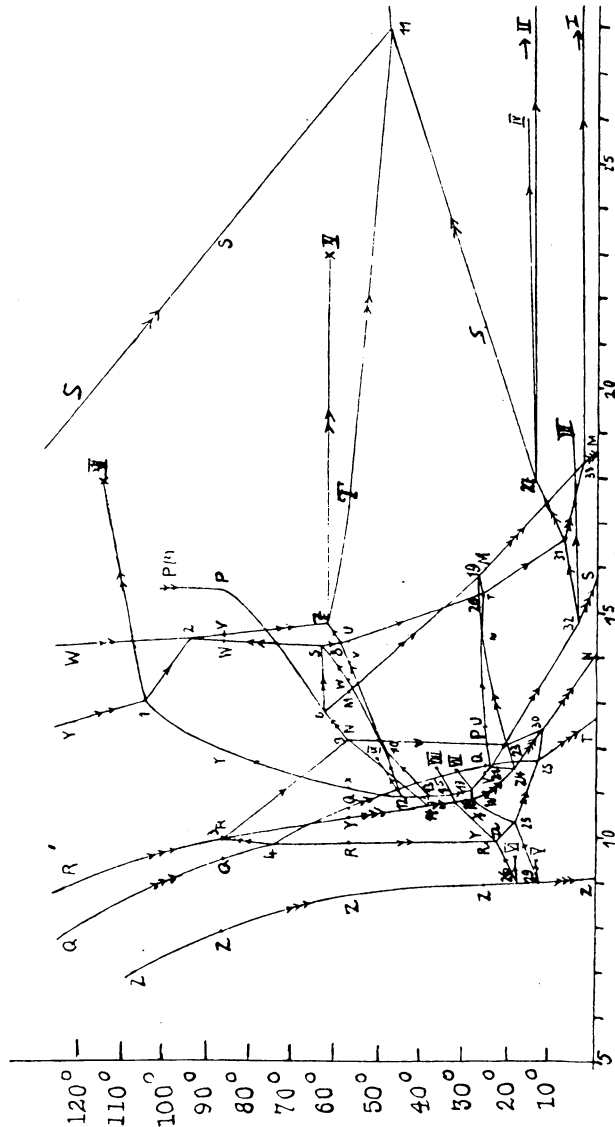


Fig. 58. Beziehungen zwischen Wassergehalt (Löslichkeit) und Temperatur in der zusammengesetzten Lösung. Salzgemische $(Na_2-K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$.

oder SO_4 enthalten, sind Lösungen dargestellt, die mit drei Salzen im Gleichgewicht sind. Diesen Dreisalzpunkten entsprechen in dem vollständigen System Dreisalzkurven. Die zugehörigen Lösungen enthalten die gleichen drei Salze als Bodenkörper. In Fig. 58 müssen also eine Anzahl Dreisalzkurven in Punkten endigen, die sich auf die Grenzsysteme beziehen. Um vollständig

zu sein, müssen auch die für die Grenzsysteme geltenden H_2O -Temperaturbilder mit in die Figur eingezeichnet werden. Auch die Löslichkeit der reinen Salze könnte hinzugenommen werden. Dieses ist jedoch unterlassen, da es ein noch verwickelteres Bild geben würde, als es die Fig. 58 so schon ist.

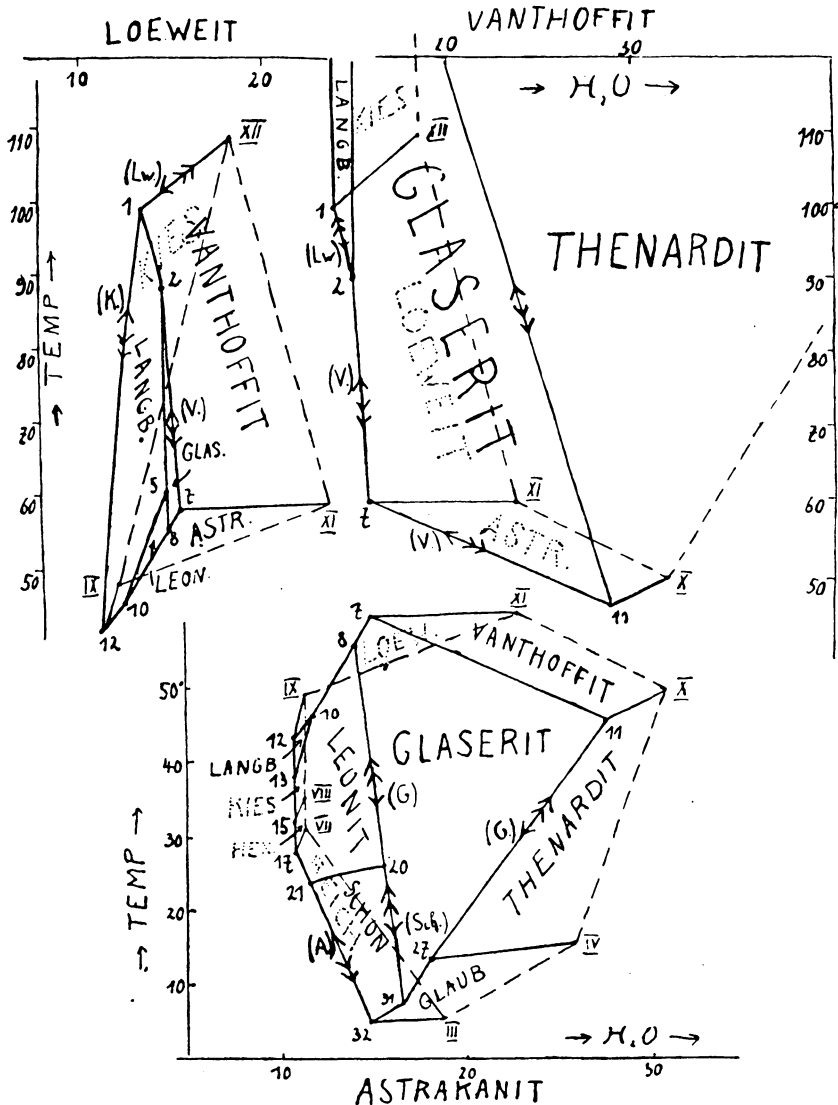


Fig. 59.

Werden aus dieser die Dreisalzkurven zusammengefaßt, auf denen ein bestimmtes Salz Bodenkörper der Lösungen ist, so erhält man das Löslichkeitsbild dieses bestimmten Salzes in Gegenwart anderer. Die Fig. 59 gibt in dieser Art die Löslichkeitsbilder der drei Salze Loewit, Astrakanit und Vanthoffit. Da die

beiden ersten eine untere und obere Temperaturgrenze haben, außerhalb der sie nicht Bodenkörper von Lösungen sein können, sind auch die zugehörigen Figuren nach oben und unten abgeschlossen. Man kann sich die Figur ebenso wie die folgenden auch als eine seitliche Projektion eines räumlichen Gebildes vorstellen. Als dritte Koordinate, die bei der Projektion nicht zum

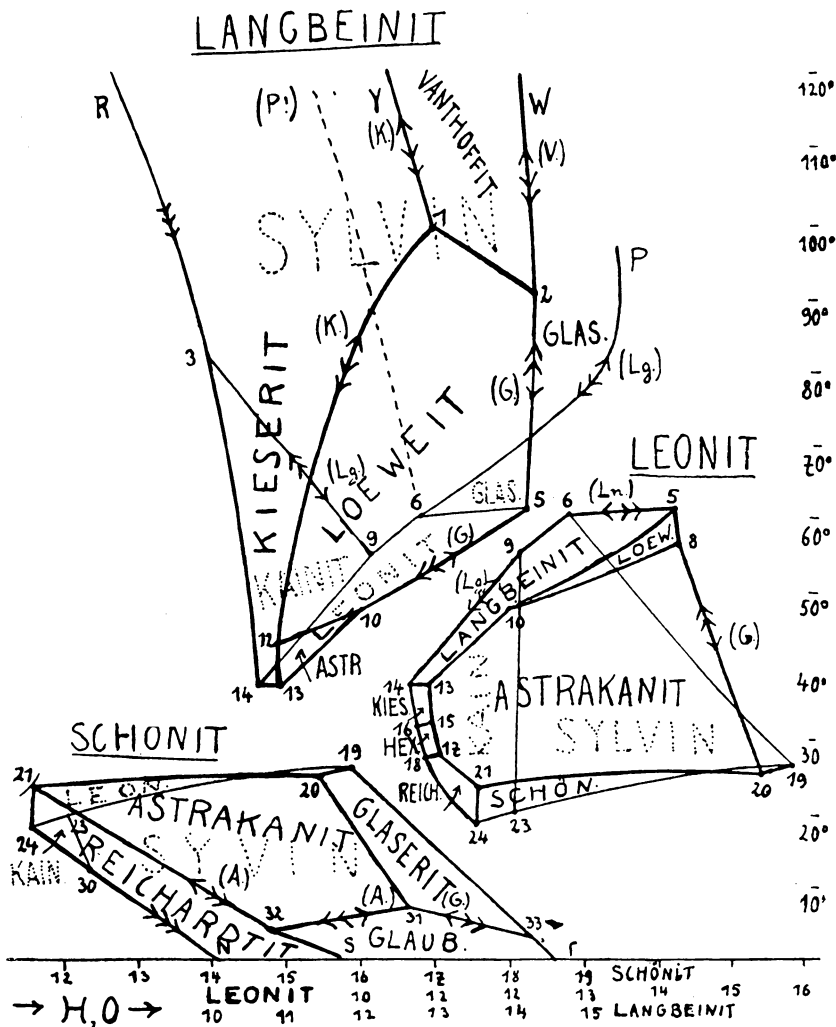


Fig. 60.

Ausdruck kommt, kann man irgendeine nicht mit dargestellte Variable, also z. B. den Gehalt an K₂, Mg oder SO₄ wählen. Das räumliche Gebilde ist dann allseitig von Flächen umschlossen. In ihm sind Lösungen dargestellt, die beide Salze als Bodenkörper enthalten. Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf die Grenzlösungen. Die Bodenkörper sind in dem räumlich gedachten Körper derartig eingeschrieben, daß die scheinbar nicht sichtbaren Flächen punktierte Namen, die übrigen voll ausgezogene enthalten.

In der Fig. 60 sind die Teile der Fig. 58 dargestellt, die sich auf die kaliumhaltigen Doppelsulfate: Leonit, Schönit und Langbeinit beziehen. Sämtliche Lösungen, die diese als Bodenkörper enthalten, liegen im Innern des Dreiecks $K_2-Mg-SO_4$. Die Figuren, räumlich aufgefaßt, sind demnach rund herum von Flächen begrenzt, die in der Darstellung im dreiseitigen Prisma liegen. Die Temperatur als Ordinate ist in der Figur für die drei Salze die gleiche, der Wassergehalt, der als Abszisse gewählt ist, jedoch verschoben. Dadurch läßt sich gut erkennen, wie sich die Figuren zu einer zusammenfügen lassen.

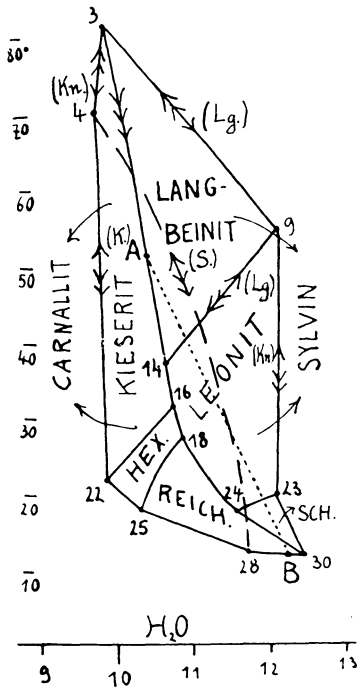


Fig. 61. $(Na_2.K_2Mg)(Cl_2.SO_4)-H_2O$. Löslichkeit von an Kainit gesättigten Lösungen. Temperatur-Wassergehalt.

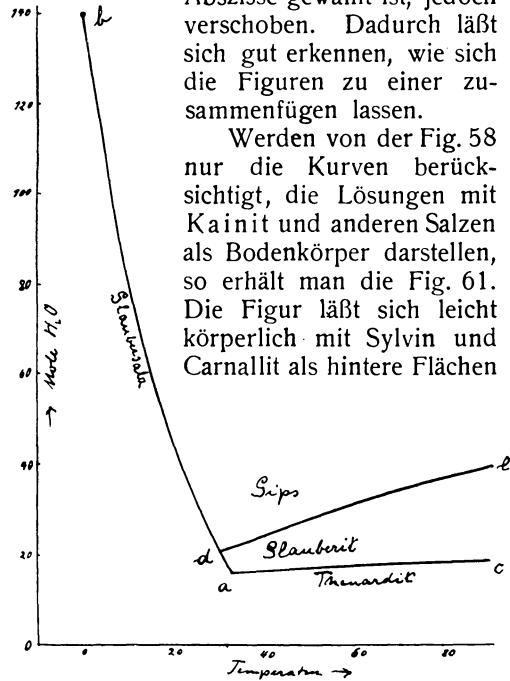


Fig. 62. $(Na_2-Ca)SO_4-H_2O$. Temperatur-Wassergehalt.

vorstellen, während die übrigen Flächen vorn liegen. Diese Figuren zeigen, in welcher Art aus der immerhin nicht leicht vorstellbaren Fig. 58 Teile herausgeschnitten werden können.

Aus der Tabelle ließe sich auch noch eine Kurve in bezug auf den Natriumgehalt konstruieren, wodurch dessen Wert für alle Lösungen interpoliert werden könnte. Der Gehalt an Natrium ist in den Lösungen außerordentlich verschieden.

Mit Hilfe der Figuren lassen sich unter Benutzung der zugehörigen Tabelle alle Umsetzungen der verschiedenen Salze der Lösungen bei allen in Betracht kommenden Temperaturen ableiten, wie dieses in den Arbeiten von E. Jänecke¹⁾ eingehend erörtert worden ist. Hier kann darauf nicht weiter eingegangen werden.

¹⁾ E. Jänecke, Z. anorg. Chem. **100**, 202—205 (1917).

Löslichkeit des Glauberits in Na₂SO₄-haltigen Lösungen.

Wegen des geringen Ca-Gehaltes der Lösungen, die Glauberit als Bodenkörper enthalten, ist es möglich, die Löslichkeitsdarstellung in einer Ebene zu machen. Dieses ist in der Figur in gleicher Art wie für die kaliumhaltigen Kalksalze geschehen. Die Fig. 62 und die Tabelle 31 geben die Resultate der Löslichkeitsuntersuchungen in der Art wieder, wie dieses hier immer geschehen ist. Die Kurve *cadb* bezieht sich auf die Löslichkeit von Natriumsulfat für sich.

Tabelle 31.
Bodenkörper: Glauberit und Gips.

Temp.	Mol.-Proz.		Mole H ₂ O auf 1 Mol Salz
	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	
29°	99,26	0,74	21,2
60	98,04	1,96	32,4

Über die Löslichkeit von Syngenit in den gemischten Lösungen von Kalium- und Calciumsulfat.

Die Löslichkeit von Syngenit wurde mehrfach untersucht.¹⁾ Eine Zusammenstellung findet man bei J. d'Ans, der auch einige Löslichkeitsbestimmungen selbst ausgeführt hat. Die Tabelle 32 und Fig. 63 geben die Löslichkeit zwischen 0 und 100° wieder. Da Syngenit die Formel



hat, so müßte die Löslichkeit eigentlich durch ein räumliches Bild zum Ausdruck gebracht werden. Die Menge des sich lösenden Calciumsulfats ist jedoch so gering, daß sie praktisch außer acht zu lassen ist. Deswegen ist es möglich, durch eine Figur die Löslichkeit wiederzugeben. Es geht aus ihr hervor, daß unterhalb 31,8° Syngenit einerseits gleichzeitig mit Gips, andererseits mit schwefelsaurem Kalium Bodenkörper sein kann. Oberhalb 31,8° tritt an Stelle von Gips das sogenannte Pentacalciumsulfat $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das mineralogisch ohne Interesse ist. Wegen des geringen Calciumgehaltes der gesättigten Lösungen wird der

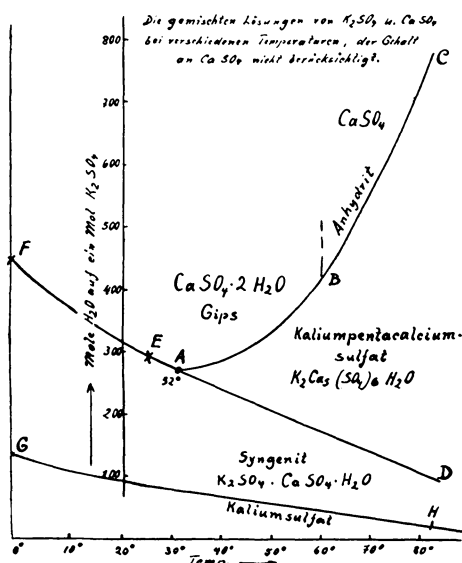


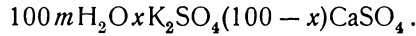
Fig. 63.

¹⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. pr. Akk. d. Wiss. 1905, 305. — Derselbe u. H. A. Wilson, 1900, 1142. — M. Cameron u. J. F. Brazeale, J. phys. Chem. 1904, 335. — J. d'Ans, Z. anorg. Chem. 62, 138 (1909).

Syngenit selbst unter Bildung von festem Calciumsulfat gelöst, wozu allerdings erhebliche Mengen Wasser erforderlich sind.

Tabelle 32.

Die gemischten Lösungen von K_2SO_4 und $CaSO_4$ bei verschiedenen Temperaturen. Umgerechnet auf die Formel:



[Nach J. H. van't Hoff, Akad. d. Wiss., Berlin 1905, I, 303 und J. d'Ans, Z. anorg. Chem. **62**, 138 (1909).]

	Temp.	(K_2SO_4) x	($CaSO_4$) $100 - x$	(H_2O) m
A	32°	ca. 100	wenig	270
B	60	" 100	"	420
C	83	" 100	"	770
D	83	" 100	"	100
E	25	93,5	6,5	310
F	0	94,9	5,1	450
G	-1,6	100	—	138
H	83	100	—	21,5

Syngenit, Polyhalit und Krugit in den gemischten Lösungen von Calcium-, Magnesium- und Kaliumsulfat.

Die Löslichkeit dieser Salze wurde von E. E. Basch für 25° und J. H. van't Hoff für 83° festgelegt. An sich handelt es sich um die Löslichkeit von Lösungen dreier Salze. Der Kalkgehalt ist jedoch so gering, daß es möglich ist, die Löslichkeit durch den Gehalt an Wasser, Magnesium- und Kaliumsulfat zum Ausdruck zu bringen. Die folgenden Tabellen 33 u. 34 enthalten, auf die Formel $100 m H_2O \cdot x K_2 y Mg (100 - x - y) Ca 100 SO_4$ berechnet, die gefundenen Löslichkeitswerte.

Die Tabellen zeigen, daß der Kalkgehalt keine Rolle spielt. Die Fig. 64 enthält die Daten von 83° graphisch dargestellt, wobei allerdings der Wassergehalt noch nach einer Formel, wie sie die Tabelle 33 anzeigt, umgerechnet ist. Andernfalls würde die Figur nicht anschaulich genug werden. Es geht aus ihr hervor, daß bei genügend verdünnten Lösungen stets Anhydrit an Stelle der anderen Kalksalze tritt, und daß in den kaliumreichen Lösungen sich vorher das Kaliumpentacalciumsulfat bildet. Theoretisch haben auch die nicht Kalk enthaltenden Salze ein Löslichkeitsfeld, doch sind ihre Flächengebiete praktisch gleich Null und reduzieren sich zu

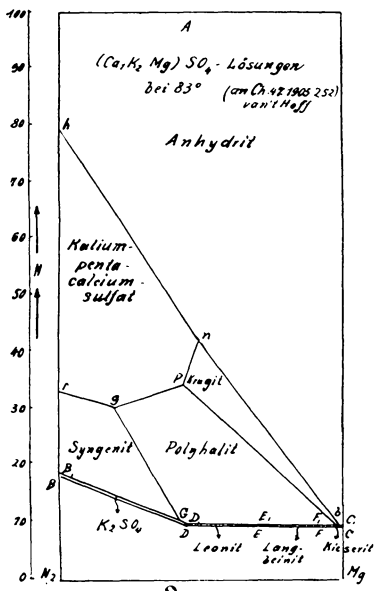


Fig. 64. $(Ca-K_2Mg)SO_4-HO$. Löslichkeit bei 83°. ($CaSO_4$ vernachlässigt.)

haben auch die nicht Kalk enthaltenden Salze ein Löslichkeitsfeld, doch sind ihre Flächengebiete praktisch gleich Null und reduzieren sich zu

Doppellinien, wie die Figur es darstellt. Bei 25° würde eine graphische Darstellung nur ein sehr kleines Feld für Polyhalit ergeben.

Tabelle 33.

Löslichkeit von Syngenith und Polyhalit im System (K₂—Mg—Ca)SO₄ bei 25°. (Umgerechnet nach E. E. Basch, Diss., Berlin 1901.)

	Mol.-Proz.			Mole H ₂ O
	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	
A	—	—	100	2860
B	100	—	—	83,4
C	—	100	—	18,3
D	93	—	7	28,2
E	42,1	57,9	—	25,3
F	8,3	91,7	—	15,7
G	fast 100	0	fast 0	83,4
H	—	fast 100	"	18,3
I	42,1	57,9	"	25,3
J	8,2	81,7	"	15,7
O ₁	6,1	93,9	"	16,9
O ₂	8,1	91,9	"	15,8
O ₃	5,9	94,1	"	16,6

Tabelle 34.

Löslichkeit bei 83°.

	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	H ₂ O	$n = \frac{100 m}{m + 100}$
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>m</i>	
A	unbestimmt		8	100
B	100	—	21,5	17,5
C u. C'	—	100	10	9
D u. D'	54,5	45,5	10,5	9,5
E u. E'	27,5	72,5	11	10
F u. F'	93,5	6,5	10,5	9,5
G	58	42	12,5	11
b	1	99	10,5	9,5
h	100	—	400	80
n	51,5	48,5	74	42,5
o	1	99	10,5	9,5
p	56,5	43,5	53	34,5
q	80,5	19,5	43,5	30,5
r	100	—	55	33,5

Die Löslichkeit von Syngenit, Polyhalit und Krugit in den an Chlor-natrium gesättigten Lösungen an (K₂, Na₂, Mg)—(Cl₂, SO₄).

Von J. H. van't Hoff wurde die Löslichkeit obiger Salze in den angegebenen Lösungen eingehend untersucht. Die Bedeutung dieser Untersuchungen liegt darin, daß es durch sie möglich ist, festzustellen, in welchen in der Natur vorkommenden Salzsichten die verschiedenen Kochsalze anzutreffen sind. Die Untersuchung wurde ergänzt von J. d'Ans. Hierbei wurde die Beobachtung von H. Lück als höchstwahrscheinlich angesehen, daß Krugit kein wirklich für sich bestehendes Mineral ist, sondern ein inniges

Gemisch von Polyhalit und Anhydrit darstellt. Die gefundenen Löslichkeitswerte sind in den Tabellen 35, 36, 37, 38, 39 nebst den zugehörigen Bodenkörpern vermerkt; aus ihnen lassen sich die vier Figg. 65—68 konstruieren. Es zeigt sich, daß mit wachsender Temperatur das Polyhalitfeld, welches bei 0° noch fehlt und bei 25° sehr klein ist, sich vergrößert. Dementsprechend findet sich auch Polyhalit in solchen Salzgemengen in der Natur

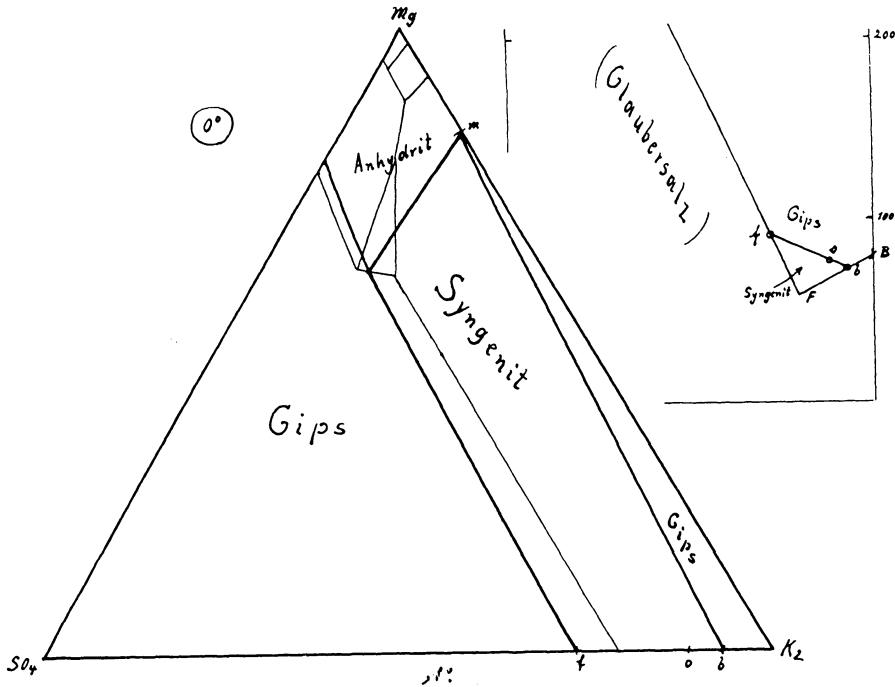


Fig. 65. Ausscheidungsgebiete der Kalksalze bei 0°.

Tabelle 35.

Die Löslichkeit der Kalksalze in den Lösungen $(Na_2-K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$. Umgerechnet auf die Löslichkeitsdarstellung nach E. Jänecke durch die Formel:
 $100MH_2O; aK_2bMg(100-a-b)SO_4; cNa_2dCa; eCl_2$
 unter Benutzung eines regulären Dreiecks.

Die Löslichkeit bei 0°. (J. d'Ans.)

	H ₂ O	K ₂	Mg	SO ₄	Na	Ca	Bodenkörper				
	M	a	b	100-a-b	c	d					
b	74,5	93,1	—	6,9	338	5,6	Gips	-	Syngenit	- NaCl	- KCl
f	91,5	73,3	—	24,7	457	2,9	"	-	"	- "	- Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
o	74,8	87,9	—	12,10	371	3,8	"	-	"	- "	- "
m	20,5	16,2	83,7	0,1	37	0,1	"	-	"	- "	- KCl ₂ - Schönit

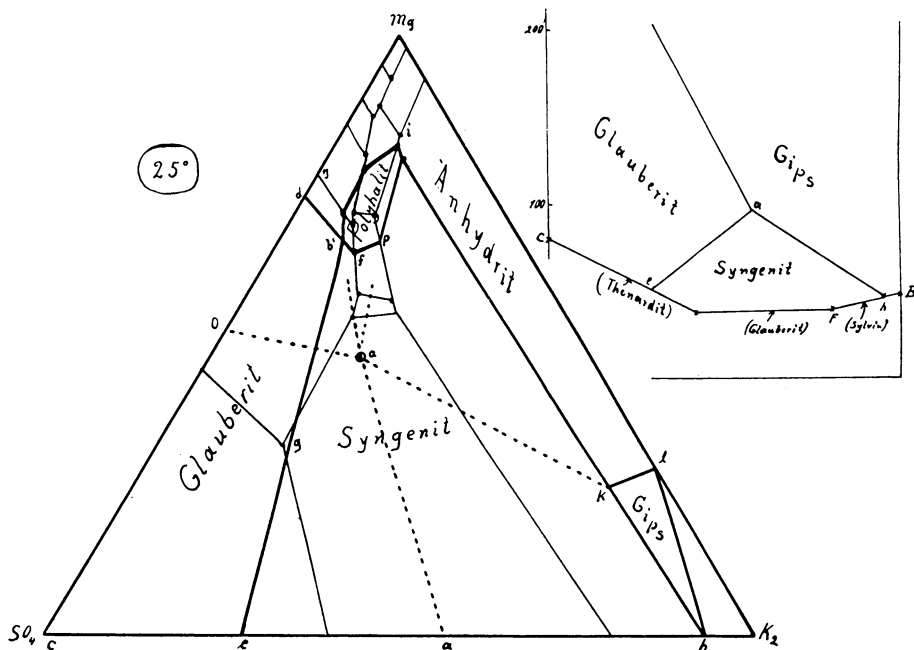


Fig. 66. Ausscheidungsgebiete der Kalksalze bei 25°.

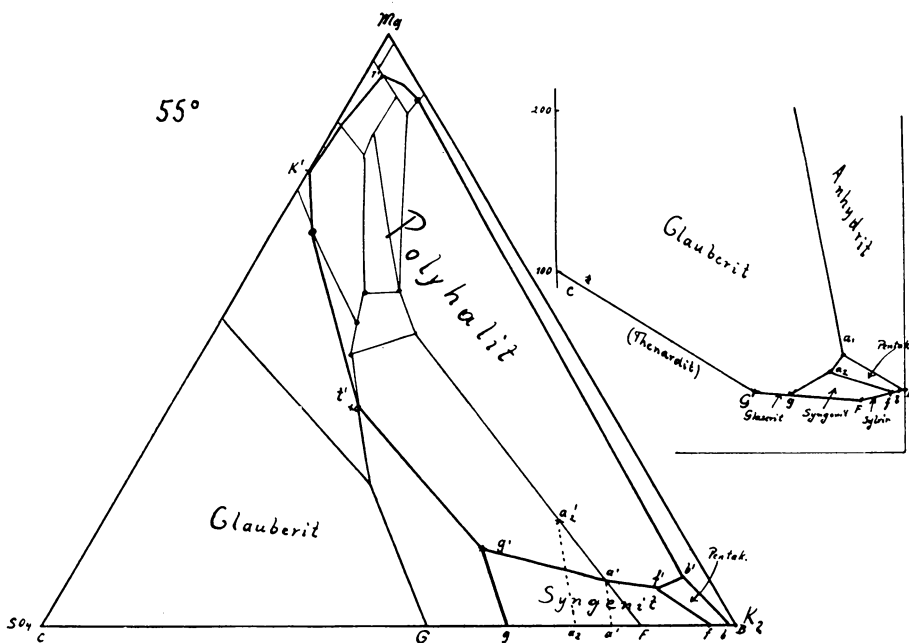


Fig. 67. Ausscheidungsgebiete der Kalksalze bei 55°.

Tabelle 36.

Löslichkeit bei 25°. (J. H. van't Hoff u. J. d'Ans.)

	H ₂ O <i>M</i>	K ₂ <i>a</i>	Mg <i>b</i>	SO ₄ 100- <i>a</i> - <i>b</i>	Na ₂ <i>e</i>	Ca <i>d</i>	Bodenkörper
<i>b</i>	12	6	68,5	25,5	17	0,89	{ Astrakanit - Syngenit - Glauberit Anhydrit - Steinsalz
<i>d</i>	13	0	74	26	19	0,10	{ Astrakanit - Glauberit - Anhydrit Steinsalz
<i>e</i>	51,5	28	0	72	315	0,10	{ Thenardit - Syngenit - Glauberit Steinsalz
<i>f</i>	12	6	65,5	28,5	18	0,10	{ Reichardt- Astrakanit - Glauberit Syngenit - Steinsalz
<i>h</i>	49,5	95,5	0	4,5	230	3,48	{ Sylvin - Gips - Syngenit Steinsalz
<i>i</i>	11,5	8,5	83	8,5	5	0,23	{ Sylvin - Kainit - Anhydrit Syngenit - Steinsalz
<i>j</i>	10,5	7	74	18,5	42	0,13	{ Reichardt- Kainit - Gips Syngenit - Steinsalz
<i>k</i>	35,5	64	30	6	150	0,40	{ Sylvin - Gips - Anhydrit Syngenit - Steinsalz
<i>l</i>	37,5	66	34	0	145	0,40	{ Sylvin - Gips - Anhydrit Steinsalz
<i>a</i>	96,5	57,5	0	42,5	540	3,85	Syngenit - Glauberit - Steinsalz
<i>i</i>	308	0	0	100	1760	7,6	Glauberit - Steinsalz
<i>g</i>	21,5	18	35	47	100	0,1	{ Thenardit - Astrakanit - Syngenit Anhydrit - Steinsalz
<i>m</i>	40	0	100	0	170	0,37	Gips - Anhydrit - Steinsalz
<i>n</i>	35	20	50	30	37	1,5	{ Syngenit - Glauberit - Anhydrit Gips - Steinsalz
<i>o</i>	96	0	53,5	46,5	505	2,5	?
<i>p'</i>	11,8	10,3	71,8	17,9	13,1	0,72	{ Syngenit - Polyhalit - NaCl KCl - Leonit
<i>i'</i>	11,7	7,6	85,4	7,0	2,3	0,94	{ Polyhalit - Anhydrit - NaCl KCl - Kainit
<i>v'</i>	12,8	9,2	65,6	25,2	29,6	0,37	{ Syngenit - Glauberit - Polyhalit NaCl - Astrakanit

Tabelle 37.

Löslichkeit bei 55°. (J. d'Ans.)

Grenzlösungen.

	H ₂ O <i>M</i>	K ₂ <i>a</i>	SO ₄ 100- <i>a</i>	Ca <i>d</i>	Na ₂ <i>e</i>	Cl ₂ <i>e</i>	Bodenkörper
<i>c</i>	910	0	100	81,8	5180	5160	Anhydrit - Glauberit - NaCl
<i>g</i>	38,1	67,5	32,5	0,38	203	239	Glauberit - Syngenit - NaCl - Glaserit
<i>F</i>	29,8	87,5	12,5	0,23	136	211	Syngenit - NaCl - KCl -
<i>f</i>	33,3	96,3	3,7	2,0	149	244	Pentacalciumsalz - NaCl - KCl''
<i>b</i>	34,8	98,8	1,2	18,6	136	235	{ Anhydrit - Pentacalciumsalz NaCl - KCl
<i>a</i> ₁	58,9	82,5	17,5	1,8	298	366	{ Anhydrit - Pentacalciumsalz Glauberit - NaCl
<i>a</i> ₂	49,7	78,1	21,9	1,05	259	316	{ Syngenit - Pentacalciumsalz Glauberit - NaCl

Tabelle 38.

Die übrigen Lösungen.

	H ₂ O	K ₂	Mg	SO ₄	Ca	Na	Bodenkörper			
	M	a	b	100-a-b	d	e				
e'	11,7	9,4	89,4	0,7	0,7	5,6	Polyhalit	- Anhydrit	- KCl	- Carnallit
r'	10,1	2,8	92,4	4,8	0,2	1,9	"	- "	- Kieserit	- "
k'	12,5	0	77,3	22,7	0,2	10,2	Glauberit	- Polyhalit	- Loewit	
t'	17,4	25,5	38,1	36,40	0,05	72,3	"	- "	- Astrakanit	
g'	33,8	57,1	13,2	29,7	0,64	58	"	- Syngenit	- Glaserit	
f'	30,5	86,0	7,3	6,7	0,24	131	Syngenit	- Pentacalciumsalsz	- KCl	
b'	31,5	88,1	8,8	3,1	2,47	134	Anhydrit(?)	- "	- "	
a ₂ '	35,4	66,6	16,7	16,8	1,56	164	Syngenit	- "	- "	- Glaub.

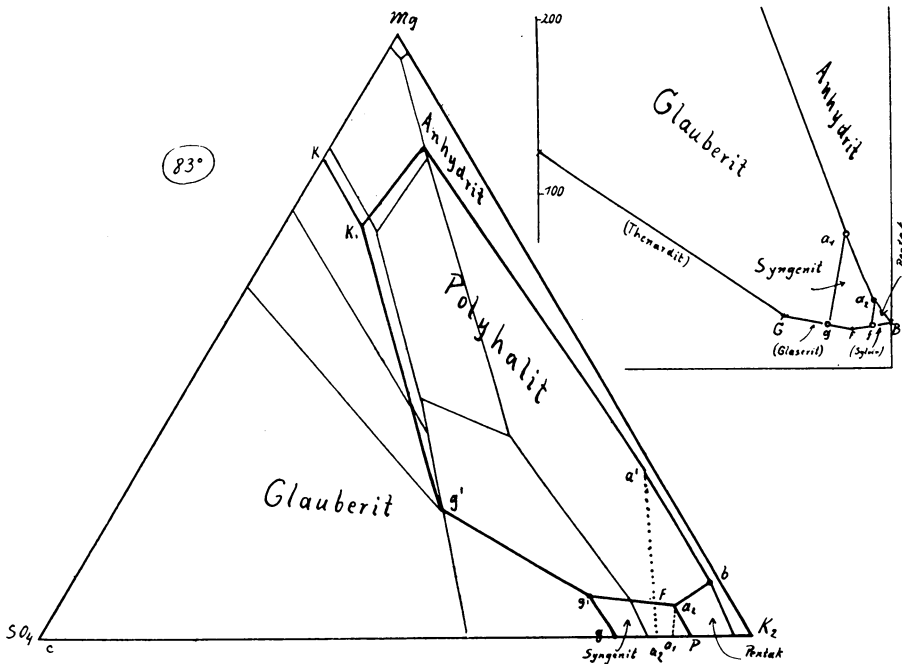


Fig. 68. Ausscheidungsgebiete der Kalksalze bei 88°.

wieder, deren Entstehen auf höhere Temperatur zurückzuführen ist. Im Gegensatz hierzu ist das Gebiet des Syngenits bei tiefer Temperatur erheblich größer als bei höherer Temperatur. Die in den Figuren angegebenen Ausscheidungsgebiete der Kalksalze beziehen sich auf Lösungen, die gleichzeitig an Kochsalzen gesättigt sind. Es sind deswegen auch in den Figuren die

Tabelle 39.

Löslichkeit bei 83°. (J. H. van'tHoff, J. d'Ans.)

	H ₂ O <i>M</i>	K ₂ <i>a</i>	Mg <i>b</i>	SO ₄ 100- <i>a</i> - <i>b</i>	Na ₂ <i>c</i>	Ca <i>d</i>	Bodenkörper
<i>b</i>	32,5	99,8	0	0,2	105	66,5	CaCl ₂ ·2H ₂ O - Anhydrit - Polyhalit - Sylvin
<i>f</i>	24,5	94,5	0	5,5	145	0,5	" - Syngenit - " - "
<i>g</i>	25	83,5	0	16,5	115	0,1	Glauberit - " - " - Glaserit
<i>k</i>	13,5	0	81,5	18,5	24	0,4	Kieserit - Glauberit - " - Anhydrit
<i>f'</i>	24	92,5	6,5	1	97	0,3	CaCl ₂ ·2H ₂ O - Syngenit - " - Sylvin
<i>g'</i>	24,5	77,5	10	12,5	110	0,3	Syngenit - Glauberit - " - Glaserit
<i>k'</i>	12	11	70,5	18,5	40	0,4	Glauberit - Anhydrit - " - Loewit
<i>G'</i>	23	53,5	17	29,5	110	0,2	" - Polyhalit - Glaserit - Thenard.
<i>F''</i>	22	82	6,5	11,5	95	0,3	Syngenit - " - " - Sylvin
<i>c</i>	630	0	0	100	3770	19	Anhydrit - Glaubersalz - " - Kieserit
<i>a</i> ₁	77,8	86,9	0	13,1	418	2,2	" - Glauberit - Pentacalciumsalz
<i>a</i> ₂	26,5	87,0	0	13,0	122	2,7	Pentacalciumsalz - Syngenit - Glauberit
<i>a</i> ₁ '	38,7	73,2	26,5	0,8	175	0,8	{ Anhydrit - Glauberit Pentacalciumsalz - Polyhalit
<i>a</i> ₂ '	24,5	85,8	6,9	7,3	103	0,2	{ Syngenit - Glauberit Pentacalciumsalz - Polyhalit

Gebiete angedeutet, in gleicher Art wie früher angegeben, die diese Salze als Bodenkörper enthalten. Aber auch in den verdünnten Lösungen treten die Kalksalze noch als Bodenkörper auf, und hierbei kann an Stelle eines Kalksalzes ein anderes treten. Bei allen vier Temperaturen ist dieses für die magnesiumfreien Lösungen in den rechtwinkligen Figuren noch besonders zum Ausdruck gebracht. In diesen ist der Wassergehalt in Beziehung zum Mischungsverhältnis dargestellt. In den Dreiecksfiguren ist der Wassergehalt naturgemäß nicht mit zur Darstellung gebracht. Die Figuren zeigen, daß schließlich bei genügender Verdünnung überall schwefelsaurer Kalk als Gips oder Anhydrit Bodenkörper ist, während bei entsprechend starker Konzentration in bezug auf die übrigen Salze andere Kalksalze, insbesondere Polyhalit, als Bodenkörper auftreten können. Es ist dieses von besonderer Bedeutung für die Untersuchung der Salzausscheidung aus dem Meerwasser, wie sie eingehend in dem Buche „Entstehung der Kalilager“ von E. Jänecke gemacht wurden. Beim Verdunsten des Meerwassers ist die Konzentration anfänglich so gering, daß erst nacheinander Gips, Anhydrit und Polyhalit zur Ausscheidung gelangen,¹⁾ ehe eine Ausscheidung von Kalisalzen eintreten kann. Hiernach kann also Polyhalit primäre Salzausscheidung darstellen, wie es sicherlich in dem sogenannten Jahresringe der Fall ist. Andererseits kann aber Polyhalit auch sekundär entstehen dadurch, daß bei den Veränderungen der Salze durch die Erdwärme Lösungen entstanden, die mit Polyhalit und nicht mit anderen Kalksalzen im Gleichgewichte sind. Dieses wurde bei dem Vorkommen des Polyhalits bereits erwähnt.

¹⁾ Vgl. z. B. Gesättigte Salzlösungen 1908, 73.

Anhang.

Von **C. Doelter** (Wien).

Die beiden folgenden Analysen beziehen sich nicht auf besondere Mineralarten; sie werden nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da sie mit besonderen Namen belegt wurden.

Mamanit.

Ein Polyhalit aus Persien, mit Steinsalz und Carnallit vorkommend, wurde von A. Goebel¹⁾ so genannt. J. H. van't Hoff und G. L. Voermann²⁾ zeigten, daß es sich nur um einen Polyhalit handle.

Analyse.

K	13,1
Mg	4,2
Ca	14,1
SO ₄	61,6
H ₂ O	6,4
	99,4

Natronkalisimonyit.

So wurde von R. Koechlin³⁾ ein Blödit von Kalusz genannt.

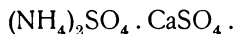
Analyse.

K ₂ O	0,43
Na ₂ O	18,14
MgO	11,94
SO ₃	47,39
H ₂ O	21,52
Cl	Spur
	100,12

Hach J. H. van't Hoff und H. Barschall⁴⁾ können im Astrachanit 2% Natron durch Kali ersetzt werden.

Ammoniumsungenit. Ammoniumkainit.

Ammoniumsungenit wurde von J. d'Ans⁵⁾ dargestellt, seine Formel ist:



A. de Schulten⁶⁾ versuchte einen Ammoniumkainit darzustellen, indem er im Wasserbade die konz. Lösung von 56 g Bittersalz, 30 g Ammoniumsulfat und 500 g kristallisiertes Magnesiumchlorid erwärmte, er erhielt bei diesem Versuche nur einen Ammoniumcarnallit, über welchen später zu berichten sein wird. A. de Schulten schließt aus seinen Versuchen, daß es

¹⁾ A. Goebel, Bull. Acad. St. Pétersbourg **9**, 1 (1866).
²⁾ J. H. van't Hoff u. G. L. Voermann, Monatsber. Berliner Akad. 1904, 984.
³⁾ R. Koechlin, Tsch. min. Mit. **21**, 356 (1902).
⁴⁾ J. H. van't Hoff u. H. Barschall, Monatsber. Berliner Akad. 1903, 359.
⁵⁾ J. d'Ans, Ber. d. chem. Ges. **41**, 187 (1908).
⁶⁾ A. de Schulten, Bull. soc. chim. **5**, 165 (1897).

keinen Ammoniumkainit und auch keinen Bromkainit gebe, da auch die Versuche, einen solchen durch Ersatz des Magnesiumchlorids durch Bromid herzustellen, mißlingen. Den normalen Kainit hatte A. de Schulten¹⁾ durch Eindampfen einer Lösung äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Bittersalz erhalten.

Kobaltführender Epsomit.

Eine besondere Varietät des Bittersalzes, ausgezeichnet durch Gehalt an Co, Ni, Cu, analysierte Edw. S. Simpson.²⁾

Bereits F. Strohmeyer hatte ein ähnliches Bittersalz von Neusohl beschrieben.

MgO	16,59
CaO	1,36
CoO	0,70
NiO	0,39
CuO	0,09
SO ₃	36,05
H ₂ O	44,82
		100,00

Das Wasser wurde aus der Differenz bestimmt.

Edw. S. Simpson berechnet aus der Analyse:

MgSO ₄ . nH ₂ O	91,78	
CoSO ₄ . nH ₂ O	2,41	Daher 95,83 % Epsomit
NiSO ₄ . nH ₂ O	1,34	
CuSO ₄ . nH ₂ O	0,30	
CaSO ₄ . 2H ₂ O	4,17	Gips

Der Epsomit stammt von Parkerville, Westaustralien. Der Verfasser hat auch Entwässerungsversuche ausgeführt.

Wattevillit.

Hier läßt sich ein Salz anreihen, welches ein wasserhaltiges Sulfat ist, aber nicht zu den Sulfaten der Salzlager gehört.

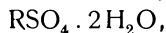
Na ₂ O	10,46
K ₂ O	4,74
MgO	2,49
CaO	16,87
FeO	0,88
CoO	1,30
NiO	1,05
Al ₂ O ₃	0,24
SO ₃	44,01
H ₂ O	17,73
		99,47

Schneeweiß, seidenglänzend, auf Braunkohle sitzend, vom Bauersberge bei Bischofsheim vor der Rhön; anal. S. Singer, Inaug.-Diss. Würzburg 1879; Z. Kryst. 5, 606 (1881).

¹⁾ A. de Schulten, C. R. 111, 928 (1890).

²⁾ Edw. S. Simpson, Journ. R. Soc. of Western Australia, 6, II, 88 (1920).

S. Singer, stellt auf Grund seiner Analyse die Formel auf:



worin $R = \frac{20}{44}\text{Cu} + \frac{3}{44}\text{Mg} + \frac{1}{44}\text{Fe} + \frac{1}{44}\text{Ni} + \frac{1}{44}\text{Co} + \frac{12}{44}\text{Na}_2 + \frac{6}{44}\text{K}_2$.

Er stellt das Salz zu Polyhalit, da es wie dieser in wäßriger Lösung zerfällt, wobei sich Gipskristalle ausscheiden. Dichte 1,81.

Brechungsquotienten $N_\alpha = 1,435$, $N_\beta = 1,455$, $N_\gamma = 1,459$, nach E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 156 (1921).

Calciumsulfat.

Von **C. Doelter** (Wien).

Allgemeines.

Diese in der Natur sehr verbreitete Verbindung kommt im wasserfreien Zustande als Anhydrit, oder mit Kristallwasser als Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vor. Außerdem gibt es zwei in der Natur nicht vorkommende, weil nicht stabile Modifikationen, das Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, sowie den löslichen Anhydrit, so benannt im Gegensatz zu dem natürlichen, welcher als unlöslicher bekannt ist. Bei der Bildung von Anhydrit und Gips spielen die beiden, in der Natur nicht vorkommenden Verbindungen eine Rolle und sie müssen daher auch hier erwähnt werden.

Das Halbhydrat entsteht durch teilweise Entwässerung des Gipses; es hat die Eigenschaft, mit Wasser schnell zu erhärten und wird in der Technik Stuckgips genannt. Bei noch weiterem Entwässern erhält man den Estrichgips, welcher nur langsam abbindet. Bei sehr hoher Temperatur erhält man den Anhydrit bzw. den totgebrannten Gips der Technik, welcher nicht mehr abbindet.

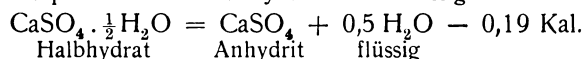
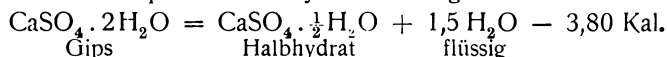
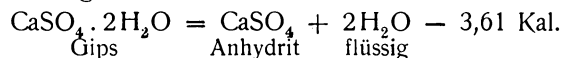
Über den Bassanit, eine zweite Kristallart des wasserfreien Calciumsulfats, siehe unten.

Existenzgebiet und Übergang der einzelnen Sulfate ineinander.

Bei 110° sind nach J. H. van't Hoff und F. Weigert¹⁾ existenzfähig Gips, Stuckgips (Halbhydrat), löslicher und unlöslicher Anhydrit. Die Umwandlung von Gips in Halbhydrat vollzieht sich bei 107° in geschlossenem Gefäß bei einem Druck von 970 mm.

Die Umwandlungstemperatur des Dihydrats in Halbhydrat erfolgt bei 89° . Anders liegen die Verhältnisse in gesättigten Lösungen von Chlornatrium, da dann der Gips in den normalen Anhydrit sich schon bei 30° umwandelt.²⁾

Die Umwandlungswärmen sind:



Siehe darüber De Forcrand³⁾ und in A. Kraut-Gmelin⁴⁾ die Literatur.

¹⁾ J. H. van't Hoff u. F. Weigert, Monatsber. Berliner Ak. **1**, 140 (1901).

²⁾ Derselbe u. E. F. Armstrong, ebenda 1900, 573.

³⁾ De Forcrand, Bull. soc. chim. [3] **35**, 1150 (1906).

⁴⁾ A. Kraut-Gmelin, Handb. anorg. Chem. [1] **2**, 229 (1909).

Umwandlung Anhydrit → Gips. Hydratationswärme.

Zur Erkennung der Umwandlungstemperaturen müssen die Kristallwassertensionen bestimmt werden. J. H. van't Hoff, F. Weigert, W. Hinrichsen geben eine Abbildung, welche die Dissoziationen der gesättigten Lösungen für Gips, Anhydrit und Halbhydrat zeigt (Fig. 69).

J. H. van't Hoff hat auch in seiner mit E. T. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert und G. Just verfaßten Arbeit¹⁾ die thermodynamische Beziehung zwischen Tension und Temperatur gegeben. Auf Grund der Formel:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

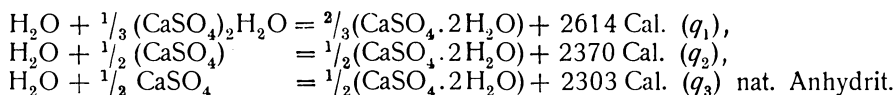
erhält man die Gleichung:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T},$$

worin die Hydratationswärme $q = 4,605 B$. p ist die Maximaltension des Wasserdampfes bei T .

Daraus lassen sich die Tensionswerte berechnen. Es wurden die Werte zwischen 17 und 101,45° gemessen und mit den berechneten Werten verglichen, wobei sich eine fast vollkommene Übereinstimmung ergab.

Für den löslichen Anhydrit ist B in dieser Weise aus J. St. Thomsens Versuch berechnet. So wird erhalten:



Daraus berechnet sich die entsprechende Größe für die Hydratation des Anhydrits unter Bildung von Halbhydrat (q_4, q_5), je nachdem es sich um löslichen oder gewöhnlichen Anhydrit handelt. Die Berechnung der Wärme für die Bildung von Halbhydrat aus löslichem Anhydrit ergibt sich aus der Rechnung mit

$$q_4 = 4 \cdot 2370 - 3 \cdot 2614 = 1638.$$

Für die Bildung von Halbhydrat aus löslichem Anhydrit ergibt sich:

$$q_5 = 4 \cdot 2303 - 3 \cdot 2614 = 1370.$$

Dann ergibt sich schließlich für die Umwandlungswärme von löslichem in gewöhnlichen Anhydrit pro kg-Mol.:

$$2(2370 - 2303) = 134.$$

Gips zeigt die Eigentümlichkeit, daß sein Schmelzpunkt, welcher bei 107° liegt, höher ist als sein Siedepunkt, welcher 101° ist.

J. H. van't Hoff und Mitarbeiter²⁾ haben auch die Kristallwassertension im Gips bei der Umwandlung in natürlichen Anhydrit bestimmt.

Siehe S. 119 die Kristallwassertensionen des Halbhydrats.

Verwandtschaft der Sulfate und graphische Darstellung.³⁾

Zur Erklärung der Figur 69 von J. H. van't Hoff und Mitarbeiter. Es sei E die Arbeit für die Wasserbindung durch Calciumsulfat, wobei

¹⁾ J. H. van't Hoff u. Mitarbeiter, Z. f. phys. Chem. **45**, 285 (1903).

²⁾ Dieselben, ebenda **45**, 289 (1903).

³⁾ Dieselben, ebenda **45**, 293 (1903).

vom kg-Mol. Wasser ausgegangen wird. Das Wasser wird bei seiner Maximal-tension p verdampft, dann die Tension auf diejenige des Hydrats p reversibel vermindert und schließlich kondensiert, bei p in Berührung mit der Wasser auf-nehmenden Salzform. Die verwendete Arbeit in Calorien ist dann:

$$E = 2 T l \frac{p_w}{p},$$

da die Tensionsbeziehungen die Form:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T}$$

haben, entsteht

$$\begin{aligned} E &= 2 T l \frac{p_w}{p} = 4,605 T \log \frac{p_w}{p} \\ &= 4,605 T \left(\frac{B}{T} - A \right), \end{aligned}$$

worin die Hydrationswärme q

$$q = 4,605 B,$$

daher $E = q - 4,605 A T$.

Diese einfachste lineare Form der Gleichgewichtsbedingungen hat für die verschiedenen Fälle folgende Zahlenwerte:

Bildung von Gips aus Halbhydrat.

$$E_1 = 2614 - 6,875 T = 737 - 6,88 t; \quad E_1 = 0, \quad t = 107^\circ.$$

Bildung von Gips aus löslichem Anhydrit.

$$E_2 = 2370 - 6,478 T = 602 - 6,48 t; \quad E_2 = 0, \quad t = 93^\circ.$$

Bildung von Gips aus gewöhnlichem, natürlichem Anhydrit.

$$E_3 = 2303 - 6,843 T = 435 - 6,84 t; \quad E_3 = 0, \quad t = 63,5^\circ.$$

Hieraus berechnet sich dann die Größe für die Bildung von Halbhydrat aus löslichem und gewöhnlichem Anhydrit E_4 und E_5 , indem für einen Zyklus von Reaktionen, die zum ursprünglichen Zustand zurückführen, die Arbeits-summe (wie auch die Wärmesumme) gleich Null ist:

$2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CaSO}_4$	$-4 E_2$
$(\text{CaSO}_4)_2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$3 E_1$
$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{CaSO}_4 = (\text{CaSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	E_4
$0 = 0$	$E_4 + 3 E_1 - 4 E_2 = 0$
	$E_4 = 4 E_2 - 3 E_1, \text{ also}$

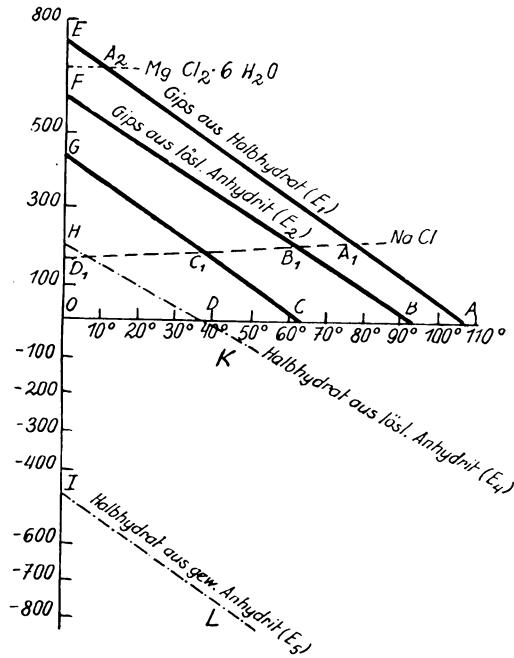


Fig. 69.

Bildung vom Halbhydrat aus löslichem Anhydrit.

$$E_4 = 197 - 5,28 t, \quad E_2 = 0, \quad t = 37^\circ.$$

Bildung von Halbhydrat aus gewöhnlichem Anhydrit.

$$E_5 = 471 - 6,72 t, \quad E_6 = 0, \quad t = 70^\circ.$$

Diese Werte sind auf der Figur 69 eingetragen.

Umwandlungstemperaturen.

Die drei untersuchten Umwandlungstemperaturen zeigen sich als Schnittpunkte *A*, *B* und *C* mit der Abszissenachse, wobei die Verwandtschaft von den wasserärmeren Formen zu Wasser negativ wird. Eine vierte Umwandlungstemperatur wäre bei *D*. Sie deutet auf die Möglichkeit der Wasserabspaltung aus dem Halbhydrat. Bildung von löslichem Anhydrit. Dieser Punkt liegt bei 36° .

Umwandlung des Gipses in Anhydrit und Halbhydrat.

Nach den Untersuchungen von J. H. van't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert und W. Just findet die Umwandlung des Dihydrats statt:¹⁾

1. in natürlichen Anhydrit bei $63\frac{1}{2}^\circ$ und 175 mm, bei Anwesenheit von Chlornatrium bei 36° ;
2. in löslichen Anhydrit bei 93° und 588 mm, bei Anwesenheit von Chlornatrium bei 62° ;
3. in das Halbhydrat bei 107° und 971 mm, bei Atmosphärendruck (Siedepunkt) $101\frac{1}{2}^\circ$, bei Anwesenheit von Chlornatrium bei 76° , bei Anwesenheit von Chlormagnesium bei 11° .

Diese Zahlen sind für die Genesis von Gips und Anhydrit wichtig.

In bezug auf die Hydratation des Anhydrits ergab sich aus der graphischen Darstellung ein Unterschied zwischen gewöhnlichem Anhydrit und löslichem Anhydrit. Bei ersterem kann bis 36° die Hydratation stufenweise vor sich gehen, unter Zwischenbildung von Halbhydrat.

Durch Fremdkörper wird die Entwässerungstemperatur ermäßigt.

Siehe auch bei Halbhydrat, siehe unten.

Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur.

Eine von Volumenverminderung begleitete Verwandlung wird durch Steigerung des Druckes begünstigt, da der Druck eine Arbeit $AP\Delta V$ in Kalorien ausüben kann (P in Kilogramm pro Quadratmeter: ΔV in Kubikmeter: $A = 1/425$).

Ist die entgegengesetzte Umwandlung imstande, eine Arbeit E zu leisten, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$E = AP\Delta V.$$

Für die Anhydritbildung aus Gips hat man:

$$E = 435 - 6,84 t.$$

Dies ist Arbeit, welche die Bindung eines kg-Mol. Wassers in Anhydrit unter Bildung von Gips leisten kann.

¹⁾ J. H. van't Hoff u. Mitarbeiter, Z. f. phys. Chem. **45**, 288 (1903). Siehe die Bildungsverhältnisse ozean. Salzlag., herausgegeben von H. Precht u. E. Cohen, Leipzig 1912, 190.

Bei 25° ergäbe sich für das Mol.-Vol.:

	Mol.-Gew.	Dichte	Mol.-Vol.
CaSO ₄	136,16	2,97	45,85
2H ₂ O	2.18,016	0,997	2.18,07
CaSO ₄ . 2H ₂ O .	172,19	2,32	74,22

Wird der Druck so ausgeübt, daß das Wasser seitlich ausfließen kann, so ist die Anhydritbildung von Kontraktion begleitet; sie wird vom Druck begünstigt und die Bildungstemperatur erniedrigt sich 1° durch den Atmosphärendruck:

$$6,84 = \frac{1}{4 \frac{1}{2} 5} 10333 \cdot 0,01419 n.$$

$$n = 20$$

Die Kristallwassertension des Gipses bei der Bildung von Halhydrat wurde von Lescoeur, dann von H. Le Chatelier und von J. H. van't Hoff und Mitarbeitern¹⁾ bestimmt.

Der Siedepunkt des Gipses, bei welchem die Kristallwassertension des Gipses eine Atmosphäre erreicht, ist 101,5°.

Kristallwassertension.

Ich gebe hier eine Tabelle, welche die Beobachtungen von J. H. van't Hoff u. F. Weigert²⁾ über die Maximaltensionen des Calciumsulfat-Dihydrats bei Umwandlung in das Halhydrat, in den löslichen Anhydrit und in den Anhydrit enthält.

Temperatur	Wasser	Gesättigte NaCl-Lösung	Gesättigte MgCl ₂ . 6H ₂ O-Lösung	Gips bei der Bildung von:		
				Halhydrat	Löslichem Anhydrit	Unlöslichem Anhydrit
0°	4,57	4,2	1,34	1,17	1,52	2,06
5	6,51	5,0	1,96	1,84	2,34	3,17
10	9,14	6,9	2,82	2,78	3,55	4,79
15	12,7	3,5	4	4,21	5,29	7,12
20	17,4	13,0	5,6	6,24	7,77	10,5
25	23,5	17,5	7,76	9,1	11,2	15,1
30	31,5	23,4	—	12,7	16,1	21,6
35	41,8	31,0	—	18,7	22,8	30,5
40	54,9	40,8	—	26,3	31,8	42,5
45	71,4	53,0	—	36,4	43,9	58,5
50	92	68,3	—	50	59,9	79,7
55	118	87,3	—	68	81,1	108
60	149	111	—	91,4	108	143
65	187	139	—	122	143	175 (63½°)
70	233	173	—	161	188	—
75	289	214	—	210	245	—
80	355	263	—	272	316	—
85	433	—	—	350	404	—
90	526	—	—	446	513	—
95	634	—	—	565	588 (93°)	—
100	760	—	—	711	—	—
105	906	—	—	888	—	—
110	1075	—	—	971 (107°)	—	—

¹⁾ J. H. van't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert u. W. Just, Z. f. phys. Chem. 45, 289 (1903). ²⁾ Dieselben, ebenda 45, 297 (1903). Vgl. die in einigen Punkten abgeänderten Zahlen bei H. Precht u. E. Cohen, l. c.

Gips.¹⁾Von **C. Doelter** (Wien).

Synonyma: Gyps, Selenit, Marienglas, Fraueneis, Montmartrit, Gypsum, Lapis saecularis.

Varietäten: Alabaster, Fasergips, Schaumgips, Schneegips, Himmelsmehl.

Monoklin: $a:b:c = 0,68994:1:0,41241$, $\beta = 80^\circ 42' \frac{1}{4}$, nach A. Des Cloizeaux.

Die Röntgenperiode für (010) ist 7,5776 Å. Siehe über Untersuchung mit Röntgenstrahlen bei H. Haga und F. M. Jaeger.²⁾

Analysen.

Es existieren merkwürdigerweise nur wenig Analysen. In C. F. Rammelsbergs Mineralchemie 1875 findet sich keine Analyse, ebensowenig in anderen Lehrbüchern.

Wir haben nur einige alte Analysen und wenig neue.

	1.	2.	3.	3a.
CaO . . .	32	31,87	29,41	32,86
SO ₃ . . .	46	45,76	44,19	46,95
H ₂ O . . .	22	19,90	20,18	20,32
Al ₂ O ₃ . . .	—	0,60	0,64	—
SiO ₂ . . .	—	2,80	6,43	—
	100	100,93	100,85	

1. Anal. E. Bergmann nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 263.

2. Von Wienrode; anal. Jüngst, nach J. D. Dana, 1868, 639.

3. Aus dem Vulkan von Albay, Insel Luzon (Philippinen-Inseln); anal. De la Trobe, nach Demselben, ebenda.

3a. Von Beaver Creek; anal. N. Jones, Amer. Geol. 33, 194 (1904).

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Na ₂ O . . .	0,10	0,14	—	—	—	0,07
MgO . . .	Spur	0,05	0,33	0,92	Spur	0,24
CaO . . .	32,37	32,33	32,44	32,49	35,29	38,46
SrO . . .	—	—	—	0,10	—	—
SO ₃ . . .	46,18	46,18	45,45	45,07	48,14	39,53
CO ₂ . . .	—	—	0,85	1,54	0,65	7,73
SiO ₂ . . .	—	—	0,10	0,51	—	—
TiO ₂ . . .	—	—	—	Spur	—	—
Cl . . .	Spur	0,03	—	—	Spur	0,04
Al ₂ O ₃ . . .	} 0,10	—	0,12	0,03	—	} 0,14
Fe ₂ O ₃ . . .		0,08	—	0,09	—	
H ₂ O . . .	20,94	20,96	20,80	19,67	15,88	12,09
Unlöslich . .	0,10	0,05	—	—	—	0,45
Organ. Subst. .	—	—	—	vorhanden	—	— *)
	99,79	99,82	100,09	100,42	99,96	99,54

*) Außerdem 0,19 K₂O.

¹⁾ Ich bringe den Gips vor dem Anhydrit, weil dann die wasserfreien Sulfate lückenlos aneinander gereiht werden können.

²⁾ H. Haga u. F. M. Jaeger, Proc. K. Akad. Amsterdam 18, 1201 (1916).

4. Von Hillsboro (Neu-Braunschweig); anal. G. Steiger bei F. W. Clarke, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 419, 307 (1910).
5. Alabaster von den Wester Plaster Works (Michigan); anal. wie oben.
6. Vom Osten von Cascade, Black Hills (South Dakotah); anal. wie oben.
7. Von der Rico-Aspen-Mine, Ricodistrikt (Colorado); anal. W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke, wie oben.
8. u. 9. Beide vom Nephti, Utah (mit Beimengung von Anhydrit, daher der geringe Wassergehalt); anal. E. T. Allen bei F. W. Clarke, wie oben.

Technische Analysen von Gips.

Analysen von Kristallen existieren also nur wenige, dagegen sind eine ganze Anzahl von Analysen zu technischen Zwecken vorhanden; eine vollständige Anführung dieser ist hier nicht möglich, indessen sollen einige dieser aufgezählt werden. Es sind lauter amerikanische Vorkommen, deren nähere Beschreibung bei O. Tietze in B. Dammer und O. Tietze (Die nutzbaren Mineralien, Berlin 1914) zu finden ist. Analysen siehe auch in J. k. k. geol. R. A. 57, 431 (1907).

	1.	2.	3.	4.
MgO	0,56	—	—	—
CaO	32,52	33,101	32,62	32,44
Al ₂ O ₃	0,16	—	0,50	—
Fe ₂ O ₃	—	45,939	—	—
SO ₃	45,56	—	45,95	46,61
H ₂ O	20,14	20,960	20,70	20,74
Unlös. . . .	0,68	—	0,42	0,15
	99,62	—	100,19	99,94

1. Von Ottawa (Ohio); anal. in Geol. of Ohio 6, 700 (1888).
2. Von Kibbey (Montana); Amer. Geol. 1905, 104.
3. u. 4. Von Osterode; anal. Hampe bei J. D. Dana 1868, 639.

5.

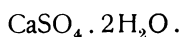
CaSO ₄	78,60
CaCO ₃	0,21
H ₂ O	20,79
CaCl ₂	Spur
MgCl ₂	Spur
Org. Subst. . . .	0,12
Kieselsäure. . . .	0,23

5. Gips von Barnes Property (Virginia); nach B. Dammer u. O. Tietze, l. c., S. 74.

	6.	7.	8.	9.
CaO	33,83	32,10	31,87	31,99
SO ₃	44,16	45,51	45,76	46,50
H ₂ O	21,00	19,96	19,90	21,56
SiO ₂	—	3,21	2,80	—
Al ₂ O ₃	—	—	0,60	0,45

- 6.—9. Sämtliche Analysen von Neu-Schottland; siehe North. Engl. Inst. Mining Eng., Trans. 1881.
6. Körnig, weiß. 7. Fasergips. 8. Fester. 9. Fester.

Formel. Diese ist unbestritten:



Dieser Zusammensetzung entsprechen:

CaO . . .	32,56
SO ₃ . . .	46,51
H ₂ O . . .	20,93
	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Dichte: 2,314—2,328.

Spaltbarkeit. Sehr vollkommen nach (010), deutlich nach (100). Bruch muschelig; deutlicher Faserbruch nach (11 $\bar{1}$), dieser ist aber nur bei der Temperatur der flüssigen Luft zu beobachten, nach A. Johnsen.¹⁾

Gips ist oft biegsam infolge seiner Translationsfähigkeit. Siehe darüber bei O. Mügge. A. Johnsen¹⁾ fand, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft die Plastizität und die Gleitfähigkeit bedeutend herabgesetzt waren. Über Schlagfiguren siehe E. Reusch.²⁾

Über den Elastizitätskoeffizienten siehe L. A. Coromilas,³⁾ F. Savart,⁴⁾ A. J. Ångström.⁵⁾

Über eine zylindrische Spaltbarkeit siehe G. Friedel.⁶⁾

Mit den Kohäsionsverhältnissen von Gips hat sich O. Mügge⁷⁾ beschäftigt; er fand ein Härtemaximum auf dem Orthopinakoid unter etwa 92° gegen die Vertikalachse geneigt.

Härte. Gips hat den zweiten Härtegrad. Dieser ist in verschiedenen Richtungen verschieden. Studien darüber haben angestellt: F. Exner, F. Pfaff, F. Auerbach. Nach O. Mügge sind zwei Maxima zu konstatieren.

F. Pfaff⁸⁾ hat bei seinen Untersuchungen über die mittlere Härte der Mineralien auch den Gips untersucht und erhielt folgende Werte im Vergleich mit Speckstein, dessen Wert = 1 gesetzt wird:

auf (010)	5
„ (100)	7,6.

Die Zahl auf (100) stimmt ziemlich mit der für Steinsalz, welche 7 ist, überein.

F. Auerbach,⁹⁾ welcher die Härte in absolutem Maße bestimmte, bekam auf dem Klinopinakoid den Wert von 14, während er für Steinsalz auf der Würfelfläche 20 angibt. Die niedrigste Zahl wurde für Talk gefunden (5), die höchste für Korund (1150). Für Diamant fehlt eine Bestimmung.

¹⁾ A. Johnsen, ZB. Min. etc. 1918, 234.

²⁾ E. Reusch, Pogg. Ann. 136, 135 (1869).

³⁾ L. A. Coromilas, Inaug.-Diss., Tübingen 1877; Z. Kryst. 1, 409 (1877).

⁴⁾ F. Savart, Ann. chim. phys. 40, 129 (1829).

⁵⁾ A. J. Ångström, Pogg. Ann. 86, 206 (1850).

⁶⁾ G. Friedel, Bull. soc. min. 25, 102 (1902).

⁷⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1884, I, 52.

⁸⁾ F. Pfaff, Z. Kryst. 10, 531 (1885).

⁹⁾ F. Auerbach, Wied. Ann. 58, 357 (1896).

Über Härtebestimmung mit dem Sklerometer siehe auch E. T. Jaggar,¹⁾ sowie auch E. Reusch.²⁾

Näheres über die Spaltflächen des Gipses siehe bei L. A. Coromilas, außer (010) ist der muschelige Bruch nach (100), der faserige nach ($\bar{1}11$) (welcher nach E. Reusch in der Schlagfigur erkenntlich ist) vorhanden. Siehe auch die Arbeit des letztgenannten, in welcher namentlich die Gleitflächen behandelt wurden.

Über die Elastizitätsverhältnisse siehe bei L. A. Coromilas.³⁾ Er bestimmte die Elastizitätskoeffizienten bei Gipskristallen von Aschersleben und von Montmartre.

Über Gleitflächen siehe auch O. Mügge.⁴⁾

H. Laspeyres⁵⁾ hat sich schon früher mit der Biegsamkeit des Gipses beschäftigt. Die Ursache der Biegsamkeit ist die Translationsfähigkeit. Die Biegung erfolgt um eine Richtung senkrecht zur a -Achse. Siehe darüber O. Mügge. Vgl. darüber auch G. Cesàro.⁶⁾

Nach F. D. Adams⁷⁾ wird Gips durch Differentialdruck leicht deformiert.

Über Sprungflächen bei Durchbohrung durch den elektrischen Funken berichtete C. Marangoni.⁸⁾ Die Funkenbohrungen hängen mit den Spaltflächen (muscheliger Bruch, siehe oben) mit den E. Reuschschen Schlagfiguren zusammen.

Farbe des Gipses. Gipskristalle sind wasserhell und farblos, glasartig; Aggregate von Gips sind öfters etwas gefärbt, grau, schwach gelblich oder rötlich. Gipskristalle zeigen Glasglanz, auf dem Klinopinakoid Perlmutterglanz.

Ich⁹⁾ ließ einen Gipskristall durch sieben Wochen lang mit 0,5 RCl₂ bestrahlen, ohne irgendeinen Effekt zu erzielen. Dagegen erhielten St. Meyer und K. Pribram¹⁰⁾ eine schwache Rosafarbe, was um so mehr überraschend ist, als wasserhaltige Mineralien sich sonst nicht verfärben. Ich vermute, daß vielleicht der Gips Anhydrit enthielt, welcher sich, wie ich konstatierte, derart verfärben kann. Bei einem zweiten Versuche ergab sich wieder ein negatives Resultat.

Optische Konstanten.

Brechungsquotienten. Es existieren eine große Anzahl von Bestimmungen. Die wichtigsten stammen von F. Kohlrausch,¹¹⁾ J. Danker,¹²⁾ P. Dufet¹³⁾ und namentlich von A. E. H. Tutton.¹⁴⁾

¹⁾ E. T. Jaggar, Z. Kryst. **29**, 263 (1898).

²⁾ E. Reusch, Monatsber. Berliner Ak. 1883, 22. Febr.

³⁾ L. A. Coromilas, Z. Kryst. **1**, 409 (1877).

⁴⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1883, II, 13.

⁵⁾ H. Laspeyres, Tsch. min. Mit. Beil.-Bd. zu J. k. k. geol. R.A. 1875, 123.

⁶⁾ G. Cesàro, Ann. soc. géol. belg. **19**, 16 (1892); Z. Kryst. **24**, 616 (1895).

⁷⁾ F. D. Adams, Journ. Geol. **18**, 489.

⁸⁾ C. Marangoni, Riv. it. Min. et Crist. **2**, 49 (1888); Z. Kryst. **18**, 87 (1891).

⁹⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

¹⁰⁾ St. Meyer u. K. Pribram, Sitzber. Wiener Ak. IIa, **123**, 654 (1914).

¹¹⁾ F. Kohlrausch, Verh. d. phys.-med. Ges. Würzburg 1877, 12.

¹²⁾ J. Danker, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **4**, 241 (1885).

¹³⁾ P. Dufet, Bull. soc. min. **11**, 123 (1888).

¹⁴⁾ A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **46**, 135 (1909) und **52**, 223 (1913).

Folgende Tabelle nach J. Danker enthält die älteren Beobachtungen:

$N_{\alpha D}$	$N_{\beta D}$	$N_{\gamma D}$	θ	Beobachter
—	1,5224	—	20,25	F. Neumann
1,52056	1,52267	1,52975	19	A. J. Ångström
1,520717	1,522772	1,530483	17,4	V. v. Lang ¹⁾
1,52007	1,52299	1,52944	—	G. Quincke ²⁾
1,5183	1,5211	1,5285	—	F. Kohlrausch

J. Danker fand: $N_{\alpha} = 1,52033$; $N_{\beta} = 1,52241$; $N_{\gamma} = 1,52911$.

Seine Beobachtungen nähern sich am meisten denen von A. J. Ångström. Wichtig sind die Untersuchungen von A. E. H. Tutton, welche sich auch auf die Veränderungen bei Temperaturerhöhung erstreckte.

Hier seine Tabelle:

Wellenlänge	Bestimmung bei 12°		
Li-Linie . . .	1,5178	1,5201	1,5270

Ferner hat derselbe Forscher die Brechungsquotienten bei Temperaturen zwischen 12 und 105° gemessen, worüber folgende Tabelle Aufschluß gibt:

Wellenlänge	N_{α}			N_{β}			N_{γ}		
	12°	98°	105°	12°	98°	105°	12°	98°	105°
Li	1,5178	1,5162	1,5154	1,5201	1,5166	1,5158	1,5270	1,5247	1,5243
C	1,5184	1,5168	1,5160	1,5207	1,5172	1,5164	1,5276	1,5253	1,5249
Na	1,5207	1,5193	1,5184	1,5230	1,5196	1,5188	1,5299	1,5277	1,5274
573	1,5213	1,5199	1,5190	1,5237	1,5201	1,5194	1,5307	1,5284	1,5280
Tl	1,5231	1,5219	1,5209	1,5255	1,5222	1,5213	1,5325	1,5304	1,5300
F	1,5262	1,5248	1,5239	1,5285	1,5252	1,5243	1,5355	1,5332	1,5330
H γ	1,5303	1,5294	1,5285	1,5328	1,5299	1,5289	1,5400	1,5379	1,5377

Der Mineralogie von P. Niggli (Bd. II, S. 609) entnehme ich folgende Werte:

Doppelbrechung	Wellenlänge λ
$N_{\gamma} - N_{\alpha} = 0,008798$	701,4 $\mu\mu$
$N_{\beta} - N_{\alpha} = 0,09377$	417,6 "
$N_{\beta} - N_{\alpha} = 0,001906$	701,4 "
$N_{\beta} - N_{\alpha} = 0,02661$	457,3 "

Veränderung mit der Temperatur. Wie die Brechungsquotienten, so nehmen auch die optischen Achsen eine andere Lage an und der Achsenwinkel verändert sich stark. Die Veränderungen dieses Winkels mit der Temperatur wurden untersucht von E. Mitscherlich,³⁾ von F. E. Neumann,⁴⁾ von A. Des Cloizeaux,⁵⁾ von R. Brauns,⁶⁾ E. H. Kraus⁷⁾ und insbesondere

¹⁾ V. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. **76**, 783 (1877).

²⁾ G. Quincke, Z. Kryst. **4**, 542 (1870).

³⁾ E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **8**, 520 (1824).

⁴⁾ F. E. Neumann, ebenda **35**, 93 (1835).

⁵⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Recherches, Paris 1867, 135.

⁶⁾ R. Brauns, ZB. Min. etc. 1911, 401.

⁷⁾ E. H. Kraus, N. JB. Min. etc. 1912, I, 123.

von A. Hutchinson und A. E. H. Tutton,¹⁾ sowie von E. H. Kraus. Bereits E. Mitscherlich hatte das Einachsigerwerden des Gipses, also die Einachsigkeit, beobachtet. Er bestimmte diese Temperatur mit $91,9^{\circ}$.

Winkel der optischen Achsen. Die Achsenebene ist die *b*-Fläche (010); die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel bei $18,5^{\circ}$ nach den neueren Bestimmungen von M. Berek.²⁾ Derselbe untersuchte Gipskristalle von Montmartre auch bei verschiedenen Temperaturen, ebenso Kristalle von Reichartsbrunn.

Bei $18,5^{\circ}$ erhielt er für die Achse gegen die *c*-Achse folgende Winkel:

Wellenlänge	Winkel
430	$51^{\circ} 2'$
490	$51^{\circ} 29\frac{1}{2}'$
530	$51^{\circ} 45'$
597	$51^{\circ} 53'$
643	$51^{\circ} 48'$
700	$51^{\circ} 37'$

Die Änderung von $2E$ zwischen $11,5$ und 75° geht aus der Tabelle von A. E. H. Tutton hervor.

Wellenlänge	bei $11,5^{\circ}$	bei 48°	bei 75°
Li	$99^{\circ} 16'$	$74^{\circ} 26'$	$52^{\circ} 14'$
C	$99^{\circ} 27'$	$74^{\circ} 40'$	$52^{\circ} 30'$
Na.	$100^{\circ} 36'$	$75^{\circ} 40'$	$54^{\circ} 18'$
573 (Wellenlänge)	$100^{\circ} 43'$	$76^{\circ} 5'$	$54^{\circ} 55'$
Tl	$100^{\circ} 34'$	$75^{\circ} 23'$	$54^{\circ} 22'$
F	$99^{\circ} 58'$	$74^{\circ} 48'$	$52^{\circ} 40'$
H γ	$98^{\circ} 24'$	—	—

Eine weitere Tabelle desselben Forschers zeigt die Änderung von $2V_{\alpha}$, welcher die Vergleichszahlen von V. v. Lang und E. Dufet folgen.

Wellenlänge	bei 8° (Tutton für $2H_a$ u. $2H_o$)	bei $16,8^{\circ}$ (Lang)	bei 19° (Dufet)
Li	$61^{\circ} 14'$	—	$57^{\circ} 27'$
C	$61^{\circ} 18'$	$57^{\circ} 42'$	$57^{\circ} 37'$
Na.	$61^{\circ} 45'$	$58^{\circ} 8'$	$58^{\circ} 5'$
573 (Wellenlänge)	$61^{\circ} 47'$	—	—
Tl	$61^{\circ} 32'$	—	$57^{\circ} 59'$
F	$61^{\circ} 12'$	$57^{\circ} 28'$	$57^{\circ} 23'$

Weitere Daten rühren von E. Kraus und L. J. Youngs³⁾ her. Sie betreffen Temperaturen zwischen 18 und 120° C.

Es wurden sowohl der scheinbare Winkel, als auch der wahre gemessen. In einer ersten Tabelle befinden sich die Werte von $18,2$ bis $132,5^{\circ}$ für die verschiedenen Platten, dazu die graphische Darstellung.

¹⁾ A. Hutchinson u. A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **52**, 222 (1913).

²⁾ M. Berek, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **33**, 583 (1912); Chem. ZB. 1912, 739.

³⁾ E. H. Kraus u. L. J. Youngs, N. JB. Min. etc. 1912, I, 127.

Ferner werden in einer Tabelle die Änderungen in der Lage der beiden optischen Achsen und der ersten Mittellinie in Öl angegeben und zwar zwischen 22 und 132,5°.

Endlich haben die Genannten den wahren Winkel $2V_a$ bei Temperaturen zwischen 22 bis 42° bestimmt; er variiert zwischen 131,75 und 143,13°. Dann folgt noch eine Tabelle für den scheinbaren Achsenwinkel $2E_a$ bei Temperaturen zwischen -9 und 91,6° C (der Temperatur der Einachsigkeit).

Temp.	Achsenwinkel $2E_a$	Temp.	Achsenwinkel $2E_a$
-9°	115° 5'	97°	26° 12'
0	108 50	100	32 25
10	101 38	104	36 28
32	85 13	107	42 21
42	77 21	112	48 17
52	69 2	116	53 9
62	59 35	120	57 13
72	48 28	122	59 6
82	33 46	125	62 13
85	28 5	127	63 23
88	20 50	128	64 47
89	17 42		
91,6	0		Undurchsichtig

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Winkel $2E$ sich nicht gleichmäßig mit steigender Temperatur ändert, sondern, daß die Veränderung bis zur Einachsigkeit mit zunehmender, jenseits derselben aber mit abnehmender Geschwindigkeit stattfindet.

Über Veränderungen optischer Eigenschaften bei Temperaturänderung siehe auch U. Panichi.¹⁾

Weitere Studien über die Veränderungen des Achsenwinkels rühren auch von V. v. Lang und E. Dufet her.

Temperatur der Einachsigkeit.

A. E. H. Tutton²⁾ bemühte sich besonders, den Punkt des Einachsigwerdens des Gipses genau festzustellen. Der Wert ist von der Wellenlänge abhängig; für Na-Licht ist dieser Wert bei 90,9° gelegen, also um 1 verschieden von der ersten Bestimmung. Für Li-Licht ist der Punkt bei 90,2° gelegen. Hier seine Tabelle:

Wellenlänge	Temp.
671 (Li)	90,2°
656 (Ha)	90,4
589 (Na)	90,9
573	91
535 (Tl)	90,8
486 (H)	90,1

Weitere Untersuchungen rühren von E. H. Kraus u. L. J. Youngs³⁾ her. Es wurden für 28 verschiedene Wellenlängen zwischen 463 und 666 Mes-

¹⁾ U. Panichi, Mem. R. Acc. d. Linc. **4**, 389 (1902); ZB. Min. etc. 1902, 321.

²⁾ A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **52**, 222 (1913).

³⁾ E. H. Kraus u. L. J. Youngs, ZB. Min. etc. 1914; 356; siehe auch 1912, I, 123.

sungen ausgeführt, wobei sich Unterschiede zwischen $87^{\circ} 5'$ (für 463) und $89^{\circ} 4'$ ergaben; bis zu Wellenlänge 565 steigt die Temperatur, dann nimmt sie ab. Dagegen beobachteten A. Hutchinson u. A. E. H. Tutton¹⁾ die höchste Temperatur bei einer Wellenlänge von 570—575. Sie bemerken, daß in der Nähe der Maximaltemperatur die Einachsigkeit für verschiedene Temperaturen sich rasch ändert.

Ich gebe hier die Kurve von E. H. Kraus und L. J. Youngs (Fig. 70).

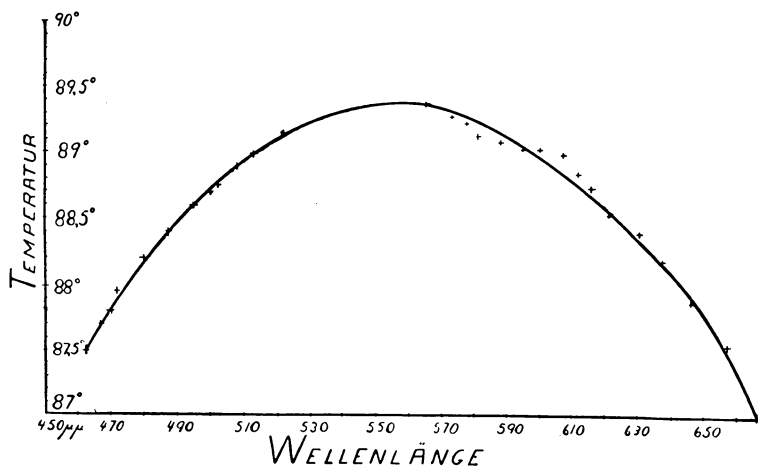


Fig. 70.

Thermische Eigenschaften.

Die spezifische Wärme ist nach J. Joly 0,2721,²⁾ 0,275 nach H. Hecht. *Ausdehnung durch Wärme.* Mit diesem Gegenstande haben sich bereits E. Mitscherlich³⁾ und F. E. Neumann⁴⁾ beschäftigt. Eine ausführliche Untersuchung rührt von J. Beckenkamp⁵⁾ her. Als Resultat ergaben sich folgende Veränderungen der Achsen a und c , sowie des schiefen Winkels:

t	a	c	β
0	0,689724	0,413411	$98^{\circ} 56', 17'', 7$
25	0,689515	0,413251	$98^{\circ} 58', 5'', 4$
50	0,689301	0,413072	$98^{\circ} 59', 59''$
70	0,688998	0,412916	$99^{\circ} 1', 32'', 8$
100	0,688596	0,412661	$99^{\circ} 3', 25'', 6$
120	0,688395	0,412517	$99^{\circ} 5', 29'', 6$

H. Fizeau⁶⁾ bestimmte die drei Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der drei thermischen Achsen.

Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient: 0,00007254
 „ linearer „ 0,00002418

¹⁾ A. Hutchinson u. A. E. H. Tutton, Min. Mag. **16**, 257 (1912); Z. Kryst. l. c.
²⁾ J. Joly, Proc. Roy. Soc. **41**, 250 (1887).
³⁾ E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **1**, 125 (1824) und **10**, 137 (1827).
⁴⁾ F. E. Neumann, ebenda **27**, 262 (1833).
⁵⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **6**, 450 (1882).
⁶⁾ H. Fizeau, Pogg. Ann. **135**, 394 (1868).

H. Guthe¹⁾ gibt den mittleren Koeffizienten mit 0,000025. A. J. Ångström²⁾ gibt folgende Werte nach den thermischen Achsen:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c}{c} &= 0,000508, & \frac{\Delta b}{b} &= 0,002384, \\ \frac{\Delta a}{a} &= 0,003869, & \frac{\Delta V}{V} &= 0,005745. \end{aligned}$$

F. Pfaff³⁾ bestimmte den Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der:

$$\begin{aligned} b\text{-Achse} &. . . 0,0015589, \\ a\text{-Achse} &. . . 0,00227527, \\ c\text{-Achse} &. . . 0,0015589. \end{aligned}$$

Siehe auch L. Fletcher.⁴⁾

Das Verhältnis der Achsen des Wärmeleitungsellipsoides wurde von E. Jannettaz⁵⁾ bestimmt, nachdem bereits H. de Sénarmont dasselbe untersucht hatte. Das Verhältnis ist:

$$c : a : b = 1 : 0,8 : 0,65.$$

W. C. Röntgen⁶⁾ untersuchte die Isothermen bei Gips, durch Sichtbarmachung der Wärmeleitungsfigur auf der Fläche $b(010)$.

Über absolute Wärmeleitfähigkeit siehe Weber⁷⁾ u. H. Hecht.⁸⁾

Dielektrizitätskonstante. Senkrecht zu $b(010)$ ist diese nach J. Curie⁹⁾ 6,33, während W. Schmidt¹⁰⁾ folgende Werte für ϵ_I , ϵ_{II} , ϵ_{III} fand:

$$9,92; \quad 5,04; \quad 5,15.$$

Nach A. Righi¹¹⁾ fällt der maximale Wert der Hauptdielektrizitätskonstante mit der Richtung des maximalen Hauptbrechungsquotienten für elektromagnetische Wellen zusammen. Die Doppelbrechung des Gipses für elektromagnetische Wellen ist größer als diejenige für gewöhnliches Licht (siehe Literatur über elektrische Eigenschaften bei W. Voigt.¹²⁾

Über magnetische Suszeptibilität siehe J. Königsberger.¹³⁾

Über die Wellenlängen der Reststrahlen von Gips siehe E. Aschkinass,¹⁴⁾ ferner W. C. Coblentz.¹⁵⁾

Die Doppelbrechung des Gipses für elektromagnetische Wellen von 10.6 cm Länge ist größer als die für Licht $n_1 = 2,5$; $n_2 = 1,7$, Gips verhält sich fast wie ein einachsiger Kristall.

¹⁾ H. Guthe, Ann. d. Phys. **21**, 913 (1906).

²⁾ A. J. Ångström, Sv. Vet.-Ak. Handl. 1851, 427.

³⁾ F. Pfaff, Pogg. Ann. **107**, 148 (1859).

⁴⁾ L. Fletcher, Z. Kryst. **8**, 473 (1884).

⁵⁾ E. Jannettaz, Ann. chim. phys. [4] **29**, 5 (1873).

⁶⁾ W. C. Röntgen, Z. Kryst. **3**, 22 (1879).

⁷⁾ Weber, Ann. sc. phys. nat. Genève **33**, 590 (1895).

⁸⁾ H. Hecht, Ann. d. Phys. **14**, 1008 (1904).

⁹⁾ J. Curie, Ann. chim. phys. **17**, 385 (1889) und **18**, 205 (1890).

¹⁰⁾ W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 936 (1902).

¹¹⁾ A. Righi, Rivista di min. et crist. ital. **16**, 3 (1896).

¹²⁾ W. Voigt, Lehrb. Kristallphys. 1910, 460.

¹³⁾ J. Königsberger, Wied. Ann. **66**, 726 (1898).

¹⁴⁾ E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **1**, 42 (1900).

¹⁵⁾ W. C. Coblentz, Investig. of infra-red spectra, Washington 1875, 169.

Über **elektrische Figuren** auf Gips (auch auf Beryll und Quarz) berichtete E. Kara-Michalowa.¹⁾ Vorbestäubte und nachträglich bestäubte Gips-spaltungsstücke zeigten, daß die beiden Achsen der Figurenellipse mit steigender Spannung größer werden. Das Achsenverhältnis $a:b$ für positive Figuren nimmt mit wachsender Spannung ab. Elektrische Figuren haben auf Platten kleinerer Dielektrizitätskonstanten einen größeren Radius als solche, welche auf Platten größerer Dielektrizitätskonstanten entstehen. Es gilt dies auch für die Achsen der Figurenellipsen auf vorher bestäubten Gipsplatten.

Die **Ätzfiguren** untersuchte J. Baumhauer.²⁾ Ferner untersuchte C. Viola³⁾ solche mit Chlorbariumlösung. Wenn man nur einige Minuten exponiert, erscheinen feine Streifungen parallel zu (001). Bei längerer Einwirkung erscheinen Vertiefungen, die parallel zur Kante (101) laufen. Wenn man die Gipsplättchen lange in der Chlorbariumlösung beläßt, so wachsen sie in die Breite.

Siehe über Ätzfiguren auch E. Weiss,⁴⁾ F. Hammerschmidt,⁵⁾ P. Klien.⁶⁾

Natürliche Ätzfiguren wurden von F. Wiegers und auch von C. Viola,⁷⁾ sowie von E. v. Kraatz⁸⁾ beobachtet.

Die Verwitterungsfiguren hat C. Pape untersucht. Ferner wurden diese von E. Weiss, F. Hammerschmidt, schließlich von E. Blasius⁹⁾ untersucht.

R. Grengg¹⁰⁾ ätzte mit konz. Schwefelsäure, wobei er bei längerer Einwirkung flachwellige Hügel mit meist elliptischer Basis erhielt.

Bezüglich der Ätzfiguren hat R. Grengg¹¹⁾ interessante Resultate erhalten und kam zu folgenden Ergebnissen:

Die Auflösung des Gipses in konzentrierter Schwefelsäure setzt sofort mit der Bildung einer übersättigten Lösung von $\text{CaH}_6(\text{SO}_4)_4$ ein, darauf erscheinen wahrscheinlich Aggregate des Halbhydrats $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Der Lösungsprozeß geht vorwiegend unter Bildung des zuerst genannten Sulfats vor; es kann aber außerdem noch, wenn nicht genügend Säure vorhanden ist, auch das Sulfat $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$ entstehen.

Bei sehr langer Einwirkung macht sich nur die wasserentziehende Wirkung der Säure geltend, die mit der Bildung von charakteristischen Verwitterungsflecken beginnt und mit der Umwandlung des ganzen Kristalls in wasserfreies Sulfat (Anhydrit), aus dem die Flecken bestehen, endet. Über weitere Einzelheiten kristallographischer Natur sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Endlich hat sich R. Grengg mit den Entwässerungsfiguren des Gipses beschäftigt, wobei er die Arbeiten von E. Weiss, E. Blasius, C. Pape¹²⁾

¹⁾ E. Kara-Michalowa, Sitzber. Wiener Ak. II, 131, 155 (1922).

²⁾ J. Baumhauer, Sitzber. Bayr. Ak. 1906.

³⁾ C. Viola, Z. Kryst. **28**, 573 (1828).

⁴⁾ E. Weiss, Z. Dtsch. geol. Ges. **29**, 211 (1877).

⁵⁾ F. Hammerschmidt, Tsch. min. Mit. **5**, 283 (1882).

⁶⁾ P. Klien, Pogg. Ann. **157**, 611 (1876).

⁷⁾ C. Viola, Z. Kryst. **35**, 294 (1902).

⁸⁾ E. v. Kraatz, Mit. des Römer-Museum Hildesheim, 1896.

⁹⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 234 (1885).

¹⁰⁾ R. Grengg, Tsch. min. Mit. **33**, 201 (1915).

¹¹⁾ Derselbe, Z. Kryst. **55**, 1 (1915/20).

¹²⁾ C. Pape, Pogg. Ann. **135**, 6 (1868).

und P. Gaubert¹⁾) kritisch beleuchtet. Dann geht er auch auf die stoffliche Natur der sog. Brennfiguren ein.

Die Figuren von E. Weiss bestehen aus Calciumsulfathalbhydrat; sie sind gegen Wasser sehr empfindlich, auch konzentrierte Lösungen von Chlormagnesium und Chlornatrium bewirken Entwässerung des Dihydrats und Bildung von Halbhydrat. Bei den unter 100° gebildeten Verwitterungsflecken ist es wahrscheinlich, daß häufig wasserfreies CaSO₄ anzunehmen ist. Siehe Ch. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 284 (1919).

Löslichkeit in Wasser.

Die Lösung von Gips reagiert neutral, auch die des vorsichtig entwässerten (nach Schott). Über die Löslichkeit existieren so zahlreiche Angaben, daß hier nur eine Auswahl angeführt werden kann. Ch. de Marignac²⁾) gibt folgende Werte für CaSO₄ · 2H₂O.

Ein Teil löst sich in Teilen Wasser:

0°	415	41°	370
18	386	53	474
24	479	72	495
32	470	86	528
38	466	99	571

Nach J. Cameron³⁾) ist die Dichte der Lösung des bei 26° in 372 Teilen Wasser löslichen Gipses 1,0026 für 20°, dagegen für 31° 1,0031. Nach F. Kohlrausch und Rose,⁴⁾) ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit um 18° herum 0,003.

Nach G. A. Raupenstrauch⁵⁾) läßt sich die Löslichkeit zwischen 0 und 38° durch die Formel ausdrücken:

$$0,1771 + 0,00187162 (t - 0,8) - 0,0000247095 (t - 0,8)^2 .$$

Oberhalb dieser Temperatur gilt die Formel:

$$0,2117 - 0,000192371 (t - 38,8) - 0,0000100029 (t - 38,8)^2 .$$

Nach Ch. de Marignac⁶⁾) löst sich natürlicher Anhydrit in Wasser innerhalb eines Tages zu 1/582, innerhalb 40 Tagen zu 1/351, innerhalb 8 Monaten zu 1/457.

Weitere Daten siehe bei Kraut-Gmelin II **2**, 236 (1909).

Übersättigte Lösungen, welche 1/110 bis 1/150 CaSO₄ enthalten, setzen schnell Kristalle ab; Lösungen mit 1/350 kristallisieren nicht freiwillig; eine Lösung mit 1/283 hatte binnen 14 Tagen deutliche Kristalle abgesetzt.

Siehe darüber bei Kraut-Gmelin.⁷⁾

Nach G. A. Hullet und E. T. Allen⁸⁾) ist die Löslichkeit des Calciumsulfatdihydrats folgende.

¹⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **24**, 476 (1901).

²⁾ Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. [5] **1**, 274 (1874).

³⁾ J. Cameron, J. phys. Chem. **5**, 556 (1901).

⁴⁾ F. Kohlrausch u. Rose, Wied. Ann. **50**, 127 (1893).

⁵⁾ G. A. Raupenstrauch, Chem. Monatshefte **6**, 563; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 598 (1885).

⁶⁾ Ch. de Marignac, l. c.

⁷⁾ Kraut-Gmelin, l. c.

⁸⁾ G. A. Hullet u. E. T. Allen, Am. Journ. Chem. Soc. **24**, 667 (1902).

In 100 g Lösung sind enthalten:

0°	0,1759
10	0,1926
18	0,2016
25	0,2085
30	0,2091
35	0,2105
40	0,2108
45	0,2100
55	0,2083

Nach J. H. van't Hoff¹⁾ ist die gelöste Menge bei 60° 0,1996. Nach G. A. Hullet und E. T. Allen²⁾ ist das Maximum der Löslichkeit bei 37 bis 38°.

J. H. van't Hoff³⁾ gab für $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ folgende Löslichkeitsformel:

$$\log c = 46,8675 - 16,25 \left(\frac{134,7}{T} + \log T \right).$$

In dieser Formel ist c die g- CaSO_4 in 11 ccm Lösung, T ist die absolute Temperatur.

Das stabile CaSO_4 (Anhydrit) hat nach demselben Autor die Formel:

$$\log c' = 45,3815 - 16,25 \frac{103,9}{T} + \log T.$$

G. A. Hullet⁴⁾ hat sich mit den Abweichungen, welche verschiedene Forscher in bezug auf Löslichkeit fanden, beschäftigt und fand deren Ursache in der verschiedenen Korngröße; bekanntlich sind die kleinen Teilchen löslicher als die größeren.

G. A. Hullet fand, daß 1. die Konzentration einer Lösung mit der Größe des festen Körpers variiert; die Unterschiede sind durch die Leitfähigkeit meßbar. 2. Eine normal gesättigte Lösung von Gips hat bei 25° die Konzentration 15,33 Millimols; die Größe der Teilchen, die mit dieser Lösung im Gleichgewicht sind, ist 2 mm. Die Maximalkonzentration ist 18,2 Millimol, die Größe der hierfür in Frage kommenden Teilchen ist nur 0,3 mm.

Diese letztere Lösung kehrt zur Konzentration der normal gesättigten Lösung zurück und ihre Teilchen wachsen zur Größe von 2. Beim Schütteln einer normal gesättigten Lösung mit groben Teilchen Gips kann die Konzentration durch mechanische Zerkleinerung der Gipsteilchen um einige Procente erhöht werden (es wurden $5\frac{1}{2}\%$ beobachtet).

G. A. Hullet⁵⁾ hat auch eine Methode für die Verwendung von normal gesättigten Gipslösungen, als Basis für Leitfähigkeit gegeben. Er fand eine Gleichung für die Berechnung der Konzentration von Calciumsulfatlösungen an der Hand der Leitfähigkeit. Diese Gleichung lautet:⁶⁾

$$\frac{\text{mg-Mol.}}{\text{Liter}} = 0,354 + 5211 \lambda_{25} + 841400 (\lambda_{25})^2.$$

Ältere Bestimmungen der Löslichkeit des Gipses zeigen keine Übereinstimmung, was nach G. A. Hullet eine Folge der verschiedenen Korngrößen ist, welche bei den Bestimmungen angewendet worden waren.

¹⁾ J. H. van't Hoff nach Landolt-Börnstein, Tabelle 2, 133a (1912).

²⁾ G. A. Hullet u. E. T. Allen, Am. Journ. Chem. Soc. **24**, 667 (1902).

³⁾ J. H. van't Hoff u. Mitarbeiter, Z. f. phys. Chem. **45**, 292 (1903).

⁴⁾ G. A. Hullet, Z. f. phys. Chem. **37**, 385 (1901).

⁵⁾ Derselbe, Z. f. phys. Chem. **42**, 583 (1903).

⁶⁾ Derselbe, ebenda **42**, 581 (1903).

Solche Bestimmungen rühren her von Poggiale,¹⁾ Ch. de Marignac, A. H. Church, D. Cossa,²⁾ Doelz.³⁾

J. F. Mac Calleb⁴⁾ hat die Löslichkeit von Anhydrit und Gips verglichen. Er verwendete folgende Vorkommen von Gips: 1. Derb, rötlich von Saltville. 2. Derb, weiß von Nova Scotia. 3. Kristalle von Montmartre. Von Anhydrit wurden folgende drei Vorkommen untersucht: 4. Grau, derb von Salzburg (wohl Hallein?), welcher jedoch nur 81% Anhydrit enthielt, neben 13% Gips und 6% Sand. 5. Derb, grau von Nova Scotia mit 97% Anhydrit. 6. Ein Gemenge von Gips und Anhydrit, von ebenda.

Es wurde zuerst die Menge des in Lösung gegangenen Calciumsulfats per Quadratcentimeter der Oberfläche der angewandten Stücke für die Dauer einer Woche, dann längere Zeit bis 5 Wochen bestimmt. Die Resultate sind:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0,2388	0,2219	0,1177	0,0666	0,0601	0,2184

Mit den Proben 2, 3 und 4 wurden weitere Versuche gemacht und er erhielt:

	1. Woche	2. Woche	3. Woche	4. Woche	5. Woche
2.	0,2219	0,4638	0,6788	0,8168	0,8768
3.	0,1177	0,2021	0,3250	0,4179	0,4893
4.	0,0666	0,0999	0,1514	0,1881	0,2398

Daraus schließt J. F. Mac Calleb, daß Anhydrit drei bis viermal solange wie Gips zur Lösung (bei gleichen Mengen) braucht. Diese Untersuchung wurde hauptsächlich aus technischen Gründen veranstaltet. Es ist zu bemängeln, daß der Anhydrit nicht rein war; daher ergeben sich bei den Versuchen, die eine Woche dauerten, teilweise widersprechende Resultate.

Über Löslichkeit des Calciumsulfats hat auch P. Jolibois⁵⁾ gemeinschaftlich mit L. Chassevent Untersuchungen ausgeführt.

Er konstatiert, daß Gips schwerer in Wasser löslich ist wie das Halbhydrat; ist eine Lösung an letzterem gesättigt, so ist sie übersättigt an Calciumsulfatdihydrat. Durch rasches Aufschwemmen eines bei 300° oder darüber gebrannten Sulfats erhält man eine Lösung, welche an $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gesättigt ist, die während einiger Minuten haltbar ist. Die erhaltene Löslichkeitskurve geht durch den bereits von J. H. van't Hoff bestimmten Punkt 107°, bei welchem eine Koexistenz von Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit der gesättigten Lösung der beiden Salze stattfindet. Oberhalb 107° ist das Halbhydrat stabil, unterhalb der Gips. Die Lösungen von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ werden unterhalb 10° sehr instabil und dann bildet sich die Gipsverbindung sehr rasch. Die Keimwirkung der Gipskriställchen soll ihrem Gewicht proportional sein.

Über Veränderungen der Löslichkeit in verschiedenen Richtungen siehe F. Rinne.⁶⁾

¹⁾ Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 469; 1 (nach G. A. Hullet **37**, 396).

²⁾ D. Cossa, Gazz. chim. It. 1873.

³⁾ Doelz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 330 (1877).

⁴⁾ J. F. Mac Calleb, Am. Journ. Chem. Soc. **11**, 30 (1889); Ref. Z. Kryst. **18**, 543 (1891).

⁵⁾ P. Jolibois u. L. Chassevent, C. R. **178**, 1543 (1924). Siehe auch Ref. W. Eitel, N. JB. Min. etc. 1925, I, 315.

⁶⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1904, 116.

Löslichkeit in Salzlösungen.

Vermindert wird die Löslichkeit durch Gegenwart von Sulfaten, z. B. des Kaliums und Magnesiums, sowie von anderen Kalksalzen, während sie durch die Gegenwart anderer Salze vermehrt wird; besonders stark wirken die Nitrate, Chlornatrium vermehrt die Löslichkeit. Die Sulfate des Natriums und Ammoniums zeigen nur ganz geringen Einfluß. [Siehe darüber F. K. Cameron.¹⁾]

Bezüglich Chlornatrium siehe besonders d'Anselme.²⁾ Bezüglich CaCl_2 , MgCl_2 , dann der anderen Sulfate, sowie der Nitrate siehe bei Kraut-Gmelin, l. c.

Löslichkeit in Säuren.

Calciumsulfat ist wohl in kalter Salzsäure wenig, aber in siedender verdünnter Salzsäure vollständig löslich. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei BaSO_4 .

Die Auflösung von Gips verläuft in verschiedenen Richtungen verschieden. Wenn man Gipskristalle längere Zeit mit einer gesättigten Lösung von CaSO_4 behandelt, so tritt nach G. A. Hullet³⁾ keine Veränderung ihrer Form ein.

Kohlensäurehaltiges Wasser löst Calciumsulfat und zwar wird ein Teil in 218 Teilen kohlensäurehaltigem Wasser gelöst (nach A. Beyer).⁴⁾

Hier noch eine Tabelle über die Löslichkeit in H_2SO_4 , nach F. K. Cameron und Brezale.⁵⁾

g H_2SO_4 , im Liter	g CaSO_4 im Liter		
	25°	35°	45°
0,00	2,126	—	2,145
0,48	2,128	2,209	2,236
4,87	2,144	2,451	2,456
8,11	2,203	—	2,706
16,22	2,382	—	3,116
48,67	2,727	3,397	3,843
75,00	2,842	—	4,416
97,35	2,779	3,606	—
194,70	2,313	3,150	3,554
143,35	1,901	—	2,959
292,02	1,541	—	2,481

Über den Einfluß anderer Salze auf die Löslichkeit existiert eine reiche Literatur, sie ist eine Folge des W. Nernstschen Gesetzes. Diese Löslichkeitsveränderung ist aber schon lange bekannt (siehe Kraut-Gmelin und andere Handbücher der anorg. Chemie).

Auch Versuche über die Veränderung der Löslichkeit durch Druck sind zu verzeichnen, so von Ch. Sorby.

¹⁾ F. K. Cameron, Journ. phys. Chem. **5**, 556 (1902).

²⁾ d'Anselme, Bull. soc. chim. **29**, 372 (1902).

³⁾ G. A. Hullet, Am. Journ. Chem. Soc. **27**, 49 (1904).

⁴⁾ A. Beyer, Arch. Pharm. **150**, 193 (1872).

⁵⁾ F. K. Cameron u. Brezale, Journ. phys. Chem. **7**, 571; nach Kraut-Gmelin, [II] **2**, 238 (1909).

Auf verschiedenen Kristallflächen ist die Löslichkeit verschieden, wie A. Körbs¹⁾ nachwies. (Siehe auch F. Rinne, S. 132.)

Er wendete eine Lösung an, bei der auf 800 ccm 210 g Kupfersulfat entfielen. Den größten Widerstand gegen Lösungsmittel bietet die Fläche (100), den geringsten die Fläche (110).

Es ergibt sich das Resultat, wenn man (100) als Einheit nimmt:

$$(100) : \begin{cases} (\bar{1}\bar{1}0) = 1 : 1,37 \\ (111) = 1 : 1,28 \\ (010) = 1 : 1,18 \\ (110) = 1 : 1,12 \end{cases}$$

Die Verschiedenheit ist demnach eine merkliche.

N. Gross²⁾ fand als Resultat seiner experimentellen Untersuchungen, daß eine Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeit für bestimmte Temperatur, Konzentration, Spülggeschwindigkeit der Kristalloberfläche und Lösungsgenossen derart angebracht ist, daß jedem Oberflächenelement, unabhängig von solchen der Umgebung, eine charakteristische Verschiebungsgeschwindigkeit in der Richtung nach dem Kristall hin zukommt. Die Größe dieser Geschwindigkeit ist unabhängig von der gesamten Kristalloberfläche.

Zusatz zu 1 Liter Wasser	0,28 Mol. HCl	0,36 Mol. HCl	0,84 Mol. HCl	1,4 Mol. HCl	3,3 Mol. HCl	6,9 Mol. HCl	1,4 Mol. NaCl	1,4 Mol. (NH ₄) ₂ SO ₄	
Aktivierungszeit i. Minuten	22	11,5	11,54	8,68	4,5	5,65	11,6	14,3	42,7
Lösungsgeschwin- digkeit	100	215	307	352	413	438	242	—	—
Löslichkeit i. H ₂ O	0,209	1,104	1,509	1,933	—	2,25	1,248	—	—

Entwässerung des Gipses.

U. Panichi³⁾ hat die Entwässerung von Gips studiert. Aus gepulvertem Gips entweicht unterhalb 80° C, selbst in einem trockenen Luftstrom, gar kein Wasser oder nur Spuren. Zwischen 80 und 90° beobachtete er nur einmal eine kleine Gewichtsverminderung. Bei einem Versuche wurde aber das Pulver direkt von normaler Temperatur auf 90° gebracht und dann begann sofort die Entwässerung; nach 7 Stunden war die Gleichgewichtslage erreicht; es waren 10,5% entwichen. Manchmal kann man auch bei 100° nur einen geringen Verlust beobachten. Bei 105° tritt die Entwässerung schnell ein mit einem Gewichtsverluste von 14,2%.

Wenn die unterhalb 100° abgegebene Wassermenge klein war, so ist bei 100° die größte Entwässerung zu beobachten; im entgegengesetzten Falle jedoch ist der Verlust zwischen 100—110° gering. Bei Spaltblättchen verläuft der Prozeß langsamer als bei Pulver.

U. Panichi³⁾ hat auch die Änderung der Dispersion zwischen 17 und 155° gemessen.

¹⁾ A. Körbs, Z. Kryst. **43**, 433 (1907).

²⁾ N. Gross, Z. Kryst. **57**, 178 (1922).

³⁾ U. Panichi, Pubbl. R. Ist. di Studi, Firenze 1898; nach Ref. F. Zambonini, Z. Kryst. **49**, 209 (1911).

Nach Davis würde Gips beim Erwärmen zuerst eine umkehrbare Umwandlung in eine andere Form erleiden.

Über die Verwitterung des Gipses bei höherer Temperatur siehe W. A. Shenstone und Cundall,¹⁾ welche diese Temperatur mit 70° bestimmten, während sie nach C. Pape²⁾ etwas unter 100° läge.

Die neueste Arbeit über Entwässerung des Gipses rührt von Shukusuké Kôzu und Minéichi Masuda³⁾ her (Fig. 71).

Gewichtsverluste bei der Entwässerung des Gipses.

(Nach Shukusuké Kôzu und Minéichi Masuda.)

Temp. in ° C	Gewichtsverlust in %	Temp. in ° C	Gewichtsverlust in %
30	0,00	162	15,44
40	0,00	164	15,83
50	0,00	166	16,22
60	0,00	168	16,52
70	0,00	170	17,10
80	0,00	172	17,79
84	0,10	174	18,19
90	0,10	176	18,68
100	0,10	178	18,97
106	0,10	180	19,35
108	0,20	184	20,04
110	0,20	186	20,14
120	0,20	188	20,24
124	0,30	190	20,33
126	0,40	200	20,44
128	0,59	210	20,64
130	1,38	220	20,73
136	3,97	230	20,73
140	6,35	240	20,73
146	8,88	250	20,73
150	11,12	280	20,73
156	13,55	290	20,73
160	14,65	300	20,73

Über die Wässerung und Entwässerung von Gips haben G. Linck und H. Jung⁴⁾ Untersuchungen ausgeführt. Die von ihnen aufgenommenen Temperaturkurven zeigen bei 120° den Siedepunkt des Dihydrats unter Übergang zu Halbhydrat. Bei 170° erfolgt die Umwandlung in Anhydrit.

Dann wurden mittels des Endiotensimeters die Wasserverluste bei konstantem P bestimmt, wobei der Übergang des Dihydrats in Halbhydrat diskontinuierlich verläuft. Demnach wäre der Wassergehalt des Halbhydrats ein gleicher wie bei Zeolithen. Im Gegensatz zu dem Wassergehalt des Dihydrats ist das Wasser des Halbhydrats zeolithisch. Die Temperatur des ersten Überganges ist 90°, die des zweiten 120—190°. Vor 40° wird kein Wasser abgegeben.

Die Abspaltung von Schwefelsäure erfolgt erst zwischen 1200—1300°.

¹⁾ W. A. Shenstone u. Cundall, Journ. chem. Soc. **53**, 544 (1888).

²⁾ C. Pape, Pogg. Ann. **135**, 6 (1868).

³⁾ Shukusuké Kôzu u. Minéichi Masuda, Sc. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. Serie III, **8**, Nr. 1 (1926).

⁴⁾ G. Linck u. H. Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. **137**, 407 (1924).

Die Dichte künstlichen reinen Gipses ist 2,32, während für Halbhydrat 2,75 gefunden wurde. Bei entwässertem Halbhydrat wurde der Wert mit 2,58 bestimmt; bei weiterem Erhitzen springt die Dichte diskontinuierlich auf 2,9 (Anhydrit).

Die Verfasser haben auch die Kristallform und die optischen Eigenschaften des Halbhydrats bestimmt (siehe in der Originalarbeit).

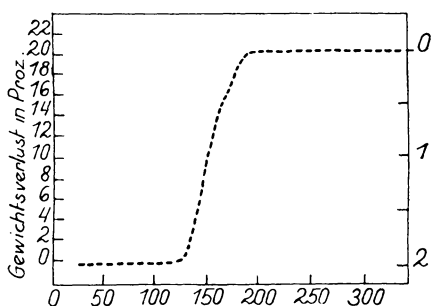


Fig. 71. Dihydrationskurve des Gipses von der Hanaoka-Mine.

Die Wasseraufnahme des entwässerten Halbhydrats findet derart statt, daß das Halbhydrat in Lösung geht, während sich Gips aus der übersättigten Lösung ausscheidet. Die Wasseraufnahme des Halbhydrats in feuchter Luft geht nur bis 6,10%, entsprechend einem halben Molekül Wasser.

W. Biltz¹⁾ konstatierte, daß bei der zeolithischen Entwässerung des Halbhydrats zu α -CaSO₄ keine Änderung des Molekularvolumens eintritt.

Die Differenz des Molekularvolumens des Dihydrats und des α -CaSO₄ ergibt für das Molekularvolumen des Hydratwassers im Mittel 13,7. Es ist dies fast die gleiche Zahl, welche W. Herz angab für das Molekularvolumen des Wassers bei dem absoluten Nullpunkt.

Berechnet man die Wasservolumina stufenweise, so findet man aus der Volumendifferenz von Gips und Halbhydrat 14,3. Differenz Gips-Anhydrit: 11,6.

R. v. Glasenapp²⁾ beschäftigte sich mit der Kristallisationsenergie des gebrannten Gipses und führte Untersuchungen aus über Wasseraufnahme und Mikrostruktur des Stückgipses beim Abbinden. Bei Erhärtung des Gipses in Breiform entstehen fast nur nadelförmige Individuen. Bei der Regeneration an feuchter Luft findet Rückbildung des Dihydrats unter Umkristallisieren statt.

P. P. Budnikoff und J. K. Syrkin,³⁾ stellen auf Grund der Arbeiten von R. v. Glasenapp fest, daß bis 107° das Dihydrat des Calciumsulfats beständig ist, dagegen von 107—170° das Halbhydrat; von 170—200° verliert letzteres allmählich sein Wasser, obwohl es noch abbindungsfähig ist. Zwischen 200—250° enthält Gips immer noch etwas Wasser, aber der Abbindungsprozeß verläuft langsamer. Von 250—400° sind nur mehr Spuren von Wasser vorhanden. Erst von 400° ist Gips ganz wasserfrei und daher totgebrannt. Dagegen soll die Abbindungsgeschwindigkeit, welche über 400° praktisch Null ist, über 750° wieder wachsen.

Die genannten Forscher haben die Auflösungsgeschwindigkeit des reinen Gipses bestimmt, der zwischen 100—800° dargestellt wurde. Der Auflösungsprozeß besteht aus verschiedenen Teilvorgängen, indem einerseits das Halbhydrat in Lösung geht, andererseits übersättigt sich die Lösung an dem Dihydrat, welches sich dann ausscheiden muß. Die Kristallisationsgeschwindig-

¹⁾ W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **143**, 231 (1925).

²⁾ M. v. Glasenapp, ebenda **130**, 246 (1923).

³⁾ P. P. Budnikoff u. J. K. Syrkin, ebenda **125**, 257 (1922).

keit des Dihydrats ist ziemlich gleich der Auflösungsgeschwindigkeit des Halbhhydrats.

Auch ungebrannter Gips löst sich anfangs ziemlich schnell auf, er enthält noch Anhydrit, wodurch die Abbindung verzögert wird. Die Löslichkeit nimmt allmählich ab, so daß ein scharfer Übergangspunkt einer Modifikation zur anderen nicht vorhanden ist.

P. Jolibois u. P. Lefèbvre¹⁾ haben Entwässerungsversuche in trockenem Luftstrom an Gips durchgeführt. Dabei ergab sich kein Anhaltspunkt für ein Halbhhydrat, sondern die Entwässerung geht bis zum Anhydrit. Wenn man jedoch in einem bedeckten Tiegel den Versuch vornimmt, so ist die Entwässerungskurve durch eine Stufe bei 140° ausgezeichnet, es ist dies das Halbhhydrat.

Nimmt man die Entwässerung des Gipses in einem Rohr vor, welches von Wasserdampf durchströmt ist, so erhält man als Entwässerungsprodukt bis 160° stets $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Erst bei 200° geht dieses mit großer Geschwindigkeit in Anhydrit über.

Das Abbinden des Gipses als kolloider Vorgang wird von J. Traube²⁾ dargestellt, er hat auch in den Kolloiden, welche beim Abbinden des Gipses auftreten, ausgezeichnete Zell-Achatstrukturen nachweisen können, welche den Diffusionsstrukturen in Gelatine von E. Liesegang entsprechen.

Über dasselbe Thema siehe auch Cavazzi,³⁾ ferner die Arbeit von H. Neugebauer:⁴⁾ (Beiträge zur Dispersoidchemie des Gipses) und G. Weissenberger, Koll.-Z. **32**, 181 (1923).

Entwässerungsprodukte.

R. Grengg⁵⁾ hat die Entwässerungsprodukte von Gips bei höherer Temperatur erforscht. Halbhhydrat verliert bei ungefähr 140° weiter Wasser unter Bildung von löslichem Anhydrit. Bei etwa 220° wird diese Umwandlung vollständig, in dem Temperaturintervall 140—220° liegen allem Anschein nach Mischungen dieser beiden Verbindungen vor. Über 220° beginnt die ziemlich rasch verlaufende Umwandlung des löslichen in unlöslichen Anhydrit. Halbhhydrat, löslicher und unlöslicher Anhydrit sind ihm zufolge in frischem, nicht zu lang und nicht zu viel über 220° gebranntem Gips (Stuckgips) zu finden; sie bilden lange Nadelchen und Fasern, die parallel auslöschten. Charakteristisch sind für den löslichen Anhydrit seine schwache Lichtbrechung und hohe Doppelbrechung, sowie seine größere Empfindlichkeit gegen Wasser, wobei fast momentan das Halbhhydrat entsteht, das sich dann langsam zu Gips umwandelt. Das Halbhhydrat ist stärker doppelbrechend als der lösliche Anhydrit, doch bedeutend schwächer doppelbrechend als Anhydrit. Im Wasser wird das Halbhhydrat verhältnismäßig leicht gelöst unter fast gleichzeitiger Gipsbildung, dagegen ist es in verdünnter Schwefelsäure ziemlich beständig. Unlöslicher Anhydrit ist etwas stärker doppelbrechend als Halbhhydrat und gegen Wasser und verdünnte Schwefelsäure recht beständig.

¹⁾ P. Jolibois u. P. Lefèbvre, C. R. **176**, 1917 (1923).

²⁾ J. Traube, Koll. Ztschr. **25**, 62 (1919).

³⁾ Cavazzi, ebenda **25**, 196 (1919).

⁴⁾ H. Neugebauer, ebenda **31**, 40 (1922).

⁵⁾ R. Grengg, Z. anorg. Chem. **90**, 327 (1914).

H. Jung¹⁾ hat röntgenographische Untersuchungen an den Entwässerungsprodukten des Gipses vorgenommen. Er hat Photogramme nach Scherrer-Debye hergestellt, wobei die Pulver in Glaskapillaren sich befanden, welche als wirkungslos erkannt worden waren. Teilweise war das Pulver in Papierhülsen oder auch außen auf den Glaskapillaren befestigt.

Es wurden folgende Präparate untersucht.

1. Gipspulver, welches die Korngröße 5—30 $\mu\mu$ hatte und das aus Calciumchlorid mit Schwefelsäure gefällt worden war.

2. Das nach J. H. van't Hoff dargestellte Halbhydrat; Korngröße 30 bis 80 $\mu\mu$.

3. Natürlicher Anhydrit, durch Pulvern von Kristallen hergestellt; Korngröße 5—10 $\mu\mu$.

4. Das Entwässerungsprodukt von Gips, welcher bis 200° erhitzt worden war. Der Wassergehalt betrug noch 1,5%.

5. Der nämliche Gips, nachdem er mehrere Stunden der Luft ausgesetzt worden war.

6. Technischer Stuckgips, dessen Wassergehalt 6,94% war.

7. Totgebrannter Gips. Er war aus künstlichem Gips, durch Glühen im Platintiegel während einer halben Stunde zur schwachen Rotglut erhitzt, hergestellt.

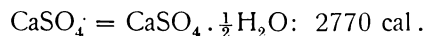
Die Präparate Nr. 2, 4 u. 5 zeigen dasselbe Röntgenbild, welches dem Halbhydrat entspricht. Daß das Präparat Nr. 7 dasselbe Röntgenogramm zeigt, wie der natürliche Anhydrit (Nr. 3), ist nicht zu verwundern. Ein Schluß aus diesen Untersuchungen auf die Natur des Halbhydrats und die anderen durch Entwässerung erhaltenen chemisch-physikalischen Produkte läßt sich aber nicht ziehen.

L. Chassevent²⁾ hat die Wärmeentwicklung bei der Wässerung eines bei 200° gebrannten wasserfreien Gipses in Funktion von Zeit und Gewicht bestimmt. Ferner hat er die Wärmeentwicklung bei der Hydratation des Halbhydrats gemessen, ebenso hat er die Wärmeentwicklung bestimmt, welche Anhydrite ergeben, die bei verschiedenen Temperaturen gebrannt worden waren.

Es lassen sich zwei Stufen der Wärmetönung unterscheiden, die erste bei der Entwicklung des Anhydrits zu Halbhydrat, wobei sich eine gesättigte Lösung desselben bildet; eine weitere Stufe bei der Umwandlung des kristallisierten Gipses in Halbhydrat. Die Wässerung ist in ihrer Geschwindigkeit abhängig von der Stärke der Brennung des Gipses.

L. Chassevent bestreitet die Ansicht von P. Jolibois und P. Lefèbvre, welche durch Überleiten von Wasserdampf über wasserfreies Calciumsulfat das Halbhydrat herstellen wollten, da immer Gipskeime zugegen sind. Das Halbhydrat entsteht, wenn man das wasserfreie Sulfat an der Luft so viel Wasser aufnehmen läßt, bis das stöchiometrische Verhältnis erreicht ist.

Gemessen wurden folgende Wärmetönungen:

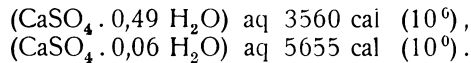


Bei 19° beträgt die Lösungswärme für das Halbhydrat 3400 cal. Kristallisationswärme des Gipses bei 19° 400—700 cal.

¹⁾ H. Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. **142**, 73 (1925).

²⁾ L. Chassevent, C. R. **177**, 113 (1923); **178**, 1543 (1924).

De Forcrand¹⁾ hatte gefunden:



Kristallisationswärme des Gipses bei 10° — 690 cal.

Volumänderung bei der Umwandlung Anhydrit-Gips in der Natur.

Nach J. Roth²⁾ erhält man, wenn für die Dichten des Anhydrites und Gipses 2,985 und 2,325 angenommen werden, 34 Gewichtsteile Anhydrit und 43 Gewichtsteile Gips, daher die Gleichung:

$$2,985 \text{ Anhydrit} = 3,775 \text{ Gips} \text{ oder } \frac{3,775}{2,325} = 1,623.$$

Demnach liefert ein Volumen Anhydrit 1,623 Vol. Gips.

Ch. R. van Hise berechnet die Umwandlung Gips-Anhydrit und erhält 37,62%.

Diese Volumvermehrung hat also eventuell ein Zerreißen der Masse, bzw. ein Aufblähen zur Folge.

J. R. van Hise³⁾ berechnet die Volumzunahme mit 50,30 bei der Umwandlung Anhydrit → Gips. Er führt besonders das Beispiel von Bex im Wallis an. J. Roth bemerkt, daß im Anhydrit des Val Canaria die darin enthaltenen Mineralien infolge der Ausdehnung bei der Umwandlung zerrissen sind, im unversehrten Anhydrit findet man wohl ausgebildete Kristalle, im Gips nur Trümmer.

Schon J. F. L. Hausmann⁴⁾ beobachtete, daß feines Anhydritpulver, der feuchten Luft ausgesetzt, sich mit Gipskriställchen bedeckt.

Umwandlung des Gipses (Pseudomorphosen).

Umwandlung von Gips in Anhydrit in der Natur. Das Gleichgewicht Anhydrit-Gips kann je nach Druck und Temperatur in einem Sinne oder im entgegengesetzten verschoben werden. Daher auch in der Natur die Umwandlung von Gips in Anhydrit beobachtet wird. So beobachtete A. Brun, daß die Gipskörner des Saharandes von weißen, undurchsichtigen Anhydritkörnchen umzogen sind. Nach ihm soll dies von Quarzkörnchen herrühren, welche in der Sonne als Brennkörper wirken und dadurch die Temperatur zur Umwandlung lieferten.

G. Rose⁵⁾ beschrieb die Umwandlung von Anhydrit in Gips von Nekarsulz. Diese Pseudomorphosen entstehen in Chlornatriumlösung schon unter 100° . Die Gleichgewichte in Salzlösungen bei Anhydrit-Gips siehe S. 117.

W. Haidinger⁶⁾ wies bereits vor vielen Jahren nach, daß sich Anhydrit in Salzsolen bei gewöhnlicher Temperatur bilden kann; er beschrieb Pseudomorphosen von Hall in Tirol.

Es ist auch der Fall zu beachten, daß größere Gipsmassen sich primär aus Meereswasser abschieden (was von der Konzentration der Lösung und

¹⁾ De Forcrand, Bull. soc. chim. 35, 1150 (1906).

²⁾ J. Roth, Chem. Geol. I, 88 (1879).

³⁾ J. R. van Hise, Metamorphisme, Washington 1904.

⁴⁾ J. F. L. Hausmann, Miner. II, 1145 (nach J. Roth, l. c. 1879, 90).

⁵⁾ G. Rose, Monatsber. Berl. Ak. 1871, 362.

⁶⁾ W. Haidinger nach J. Roth, Chem. Geologie 1879.

von der Temperatur abhängig ist) und später in Anhydrit umgewandelt wurden, dies kann dadurch bewirkt werden, daß durch tektonische Vorgänge Gipslager in tiefere Schichten von höherer Temperatur versanken.

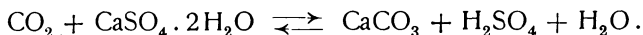
Es gibt eine Reihe von Pseudomorphosen von verschiedenen Substanzen nach Gips, also Umwandlungsprodukte von Gips. Während wir sahen, daß sich Anhydrit leicht in Gips umwandelt, ist auch der umgekehrte Fall denkbar.

Die Reaktion $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist reversibel. Aber in der Natur ist die Umkehrung der Reaktion selten. Offenbar bedarf es besonderer Umstände, welche wohl zumeist in einer Temperaturerhöhung gelegen sein dürften.

G. Rose¹⁾ beschrieb Pseudomorphosen von Anhydrit nach Gips von Neckarsulz und H. v. Foullon²⁾ solche von Hall in Tirol.

Nach O. Mügge³⁾ wandelt sich Fasergips von Dornburg bei Jena in den bekannten Coelestin um, welcher ja ebenfalls faserig ist. Hier müßte man annehmen, daß Lösungen von Strontiumchlorid und gleichzeitig von Schwefelsäure eingewirkt haben.

Ziemlich häufig sind Pseudomorphosen von Aragonit oder Kalkspat nach Gips. Bekanntlich kann sich aber auch Gips aus Calciumcarbonat bilden unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Sulfaten. Wir haben es also hier wieder mit einer reversiblen Reaktion zu tun.



Wahrscheinlich tritt die Sulfatbildung bei normaler Temperatur, die Carbonatbildung bei etwas erhöhter Temperatur ein, wobei wohl die Aragonitbildung bei höherer Temperatur vor sich geht, als die Calcitbildung.

Die Aragonitbildung scheint aber häufiger zu sein, da wenigstens in der Literatur häufiger von Pseudomorphosen von Aragonit nach Gips gesprochen wird, als von solchen nach Calcit.

Letztere werden von Paris [A. Lacroix⁴⁾ und E. P. Munier-Chalmas,⁵⁾ sowie R. Blum] dann aus dem Högau von Leuze erwähnt.

Pseudomorphosen von Aragonit nach Gips kommen im Schaumkalk an verschiedenen Orten vor, so bei Ilfeld, Wiederstedt am Meissner in Hessen [siehe bei R. Blum⁶⁾].

Künstliche Umwandlung von Gips in Calciumcarbonat.

Mit dieser Frage haben sich namentlich A. Damour,⁷⁾ A. C. Becquerel, H. Vater und W. Wetzel beschäftigt; sie versuchten sie experimentell zu lösen. Vorher hatte schon W. Stein⁸⁾ (1845) bekannt gegeben, daß er einen Gips von Montmartre durch eine Lösung von Natriumcarbonat in Calcium-

¹⁾ G. Rose, Pogg. Ann. **145**, 198 (1872).

²⁾ H. v. Foullon, J. k. k. geol. R.A. **38**, 9 (1888).

³⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1899, II, 187.

⁴⁾ A. Lacroix, l. c.

⁵⁾ E. P. Munier-Chalmas, C. R. **110**, 663 (1890).

⁶⁾ R. Blum, Pseudomorphosen 1843, 47. — Siehe auch F. E. Geinitz, N. JB. Min. etc. 1876, 449.

⁷⁾ A. Damour, Bull. soc. min. **3**, 155 (1880).

⁸⁾ W. Stein, N. JB. Min. etc. 1845, 395.

carbonat umgewandelt, ohne zu entscheiden, ob Calcit oder Aragonit gebildet wurde.

Eingehend beschäftigte sich mit dieser Umwandlung A. C. Becquerel.¹⁾ Er wandelte Gips in Calcit bei gewöhnlicher Temperatur um, was er aber dahin modifizierte, daß Gips durch eine Natriumbicarbonatlösung von 5 bis 6 Grad Baumé in Aragonit übergeführt wurde.

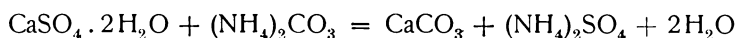
Auch als Gips in Kalilauge von 10 Grad Baumé eingetaucht wurde, erhielt er Calcit.²⁾ Später erhielt A. C. Becquerel bei Anwendung von erhöhter Temperatur und Druck aus Gips bei der Einwirkung von Natriumcarbonat meßbare Kristalle von Aragonit.³⁾

Bei weiteren Versuchen⁴⁾ erhielt derselbe Forscher bei einer zwanzigjährigen Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Gips Aragonit; bei Anwendung von Kaliumcarbonat bildeten sich Rhomboeder von Calcit.

Ferner hat H. C. Sorby solche Versuche ausgeführt, wobei er bei Zimmertemperatur Calcit erhielt.

Endlich sind die Arbeiten von A. Damour über diesen Gegenstand zu erwähnen.

A. Damour⁵⁾ wandelte den Gips in Calcit dadurch um, daß er Gipskristalle durch längere Zeit in einer kalten gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat behandelte. Es findet eine doppelte Umsetzung nach der Formel:



statt. Diese Reaktion dürfte übrigens auch umkehrbar sein. Statt des Ammoniumcarbonates kann man auch Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonat benützen.

Mit Bariumcarbonat erhielt A. Damour kein Resultat. Dagegen konnte er Coelestin und Anhydrit auf dieselbe Art behandeln und die entsprechenden Carbonate bekommen.

Die Zeit, welche zur Umwandlung bei Gips notwendig ist, hängt von der Korngröße ab. Wenn die angewandte Gipssubstanz aus Kriställchen besteht (bzw. aus Pulver), die nicht mehr als 2—3 mm Durchmesser haben, so genügen einige Tage zur Umwandlung, wenn man jedoch feinstes Pulver verwendet, vollzieht sich diese Umwandlung in einigen Stunden.

H. Vater hat sehr ausführliche Untersuchungen über die Umwandlung des Gipses durch Alkalicarbonat durchgeführt. Er verwendete Gips von Montmartre und solchen von Reinhartsbrunn. Als Lösungen wurden angewandt: Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat und zwar von verschiedenen Konzentrationen. Auch Versuche mit Kalilauge wurden durchgeführt. Es ist hier nicht möglich, die zahlreichen Versuche von H. Vater näher zu beschreiben; es mögen nur die Schlußresultate angeführt werden.

1. Bei der Einwirkung von Alkalicarbonatlösungen auf Gips (oder Anhydrit) entsteht bei niederer Temperatur nur Calcit.

2. Die Angabe von A. C. Becquerel, daß sich bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ A. C. Becquerel, C. R. **34**, 29, 572 (1852).

²⁾ Derselbe, ebenda **59**, 7 (1853).

³⁾ Derselbe, ebenda **44**, 938 (1857).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **75**, 52 (1872).

⁵⁾ A. Damour, Bull. soc. min. **3**, 155 (1880).

peratur durch Alkalilösungen unter Umständen auch Aragonit bildet, beruht nach H. Vater auf Irrtum.

3. Daher ist auch dessen Folgerung, daß das Zusammenvorkommen von Aragonit und Gips durch die Einwirkung des Calciumsulfats auf das sich ausscheidende Calciumcarbonat bedingt sei, nicht richtig.

Die von G. Rose aufgestellte Regel, daß sich unter 30° nur Calcit als stabile Modifikation erweist, wird durch die Versuche von H. Vater¹⁾ bestätigt. Diese Folgerung von H. Vater kann aber heute nicht mehr in vollem Umfange anerkannt werden. (Siehe Bd. I bei Aragonit.)

Nach H. Vater hat W. Wetzel²⁾ Versuche ausgeführt. Er behandelte Spaltungsstücke von Gips mit einer Lösung von NaHCO₃, die bei 50° gesättigt war und welche auf dem Wasserbade bei fortwährender Einleitung von Kohlensäure auf einer Temperatur von 60° erhalten wurde. Die Einwirkungsdauer betrug 2–60 Stunden.

Als Resultat der Versuche ergab sich ein Gemenge von Calcit und Aragonit. Nach W. Wetzel wäre also der Schaumspat eine natürliche Pseudomorphose von Aragonit nach Gips. Diese ist bei erhöhter Temperatur entstanden. Wenn also scheinbar die Ansichten H. Vaters, G. Roses einerseits, W. Wetzels, A. C. Becquerels andererseits sich widersprechen, so dürfte dies, soweit es die Versuche betrifft, auf die Verschiedenheit der angewandten Temperatur ankommen. Bei den ersten Versuchen, wie auch bei jenen von A. Damour³⁾ waren niedrigere Temperaturen angewandt worden, während W. Wetzel und andere erhöhte Temperaturen in Anwendung gebracht hatten. Nun wissen wir aber, daß bei Temperaturen bis 30° sich vorzugsweise (falls nicht Lösungsgenossen einen Einfluß ausüben) sich Calcit, bei 30° und noch höheren Temperaturen sich Aragonit bildet (vgl. Bd. I, S. 349, bei H. Leitmeier).

Schaumspat.

Mit dem Schaumspat beschäftigten sich bereits J. W. Goethe, dann R. Blum, G. Bischoff und andere. Weitere Untersuchungen über die Umwandlung von Gips in Calciumcarbonat siehe bei C. Becquerel, R. Meigen, G. Linck u. a.

Der Schaumkalk soll ebenfalls eine Pseudomorphose von Aragonit nach Gips darstellen, was bereits G. Rose⁴⁾ nachwies. G. Bischoff nahm an, daß dabei der Gips durch Natriumcarbonat umgewandelt wurde. H. Vater⁵⁾ hat Versuche ausgeführt, wobei er Gips von Gera mit Natriumcarbonatlösung behandelte; die Temperatur betrug 5–13°. Nach 7 Wochen war eine vollständige Umwandlung in Kalkspat eingetreten.

Durch die Versuche von H. Vater wurde die Angabe von A. C. Becquerel,⁶⁾ wonach sich Gips durch Alkalicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur in Aragonit umwandeln läßt, zweifelhaft.

Eine neuere ausführliche Arbeit über den Schaumspat rührt von W. Wetzel her. Bereits oben wurden seine Versuche besprochen. Er

¹⁾ H. Vater, Z. Kryst. **31**, 538 (1899).

²⁾ W. Wetzel, N. JB. Min. 1910, II, 74.

³⁾ A. Damour, Bull. soc. min. **3**, 155 (1880).

⁴⁾ G. Rose, Monatsber. Berliner Ak. 1855, 707.

⁵⁾ H. Vater, Z. Kryst. **31**, 675 (1899).

⁶⁾ A. C. Becquerel, C. R. **34**, 29 (1852); **75**, 52 (1872).

behandelt in dieser Arbeit auch die Verbreitung des Schaumspates, dann untersuchte er mikroskopisch den Schaumspat und wies darin Aragonit nach.

Nach W. Wetzel war bei der Entstehung des Schaumspates Kohlensäure anwesend, dann gelöstes Alkalicarbonat und Lösungsgenossen, namentlich Magnesium- und Alkalisalze. Er vermutet auch eine Temperatur über 30°. Ferner ist W. Wetzel der Ansicht, daß die Bildung des Schaumspates keine rezente ist, sondern daß in den durch die tektonischen Störungen vorgezeichneten Auslaugungsbezirken Oberflächenwasser durch die Salzlager sich durchfressen, als salzreiche Lösung sich in die gipsführenden Schichten des mittleren Zechsteins eindringen, oder daß sie im oberen die Umwandlung bewirkten, falls sie sich mit Kohlensäure genügend beladen hatten.

W. Wetzel kommt schließlich zu folgenden Resultaten:

1. Schaumspat ist eine Pseudomorphose von Aragonit nach Gips.
2. Der Aragonit lagerte sich dem Gips regelmäßig ein, derart, daß (100) des Aragonits parallel der Fläche (010) des Gipses und die Achse c parallel der z -Achse des Gipses liegt.
3. Die früheren und die vorliegenden Versuche künstlicher Schaumspat-nachahmung sprechen ebenso, wie das natürliche Vorkommen, dafür, daß der Schaumspat unter der Einwirkung von salzreichen Lösungen und bei Temperaturen von Erdtiefen entstand, die nach Hunderten von Metern zählen.

Weitere Pseudomorphosen.

Umgekehrt kann sich Gips nach Steinsalz und nach Calcit bilden.

Weitere Pseudomorphosen nach Gips sind die von G. Cesàro¹⁾ beschrieben von Delvauxit nach Gips von Visé in Belgien.

Auch in Malachit kann eine Umwandlung stattfinden; diese Umwandlung wurde von A. Breithaupt²⁾ in der Kirgisensteppe beobachtet.

Als Verdrängungspseudomorphose möchte ich die nicht seltenen Pseudomorphosen von Opal, Chalcedon (Lutecit) betrachten. A. Lacroix beschrieb solche aus dem Pariser Becken. Interessant ist die Verdrängungspseudomorphose von Edelopal nach Gips, welche A. Pelikan³⁾ vom Barcoo-River in Queensland beschrieb. Es sind Klumpen des bekannten australischen Edelopals in einem feinen Ton.

Die Pseudomorphosen von Calcit nach Gips sind auch von E. P. Munier-Chalmas⁴⁾ beschrieben worden.

Nach A. Lacroix geht diese Umwandlung auch noch heute vor sich.

Der Pseudogaylussit soll nach P. Groth⁵⁾ Pseudomorphosen von Calcit nach Anhydrit darstellen.

Pseudomorphosen von Gips nach Steinsalz wurden von Aix, Hall in Tirol und aus dem Kaukasus beschrieben.

Weitere Pseudomorphosen sind: Strontianit nach Gips vom Montmartre, von F. Beudant⁶⁾ beschrieben.

¹⁾ G. Cesàro, Mém. Ac. R. Belg. 1897, 27.

²⁾ A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. 1863, 118.

³⁾ A. Pelikan, Tsch. min. Mit. 19, 339 (1900).

⁴⁾ E. P. Munier-Chalmas, C. R. 110, 663 (1890).

⁵⁾ P. Groth, Mineralien-Samml. Univ. Straßburg 1878, 142.

⁶⁾ F. Beudant nach R. Blum, Pseudom. 315.

Phosphorit nach Gips, Klein-Curacaö, Westindien, G. v. Rath.¹⁾
 Gipskristalle in Quarz umgewandelt, Passy bei Paris, R. Blum.²⁾
 Faserquarz nach Fasergips, Schiefer von Recht, G. Tschermak.³⁾
 Magnesit nach Gips, siehe J. Roth.

Brauneisen nach Gips beschrieb W. Haidinger⁴⁾ von Zeyring in Steiermark.
 Coelestin nach Gips, Val di Lonte, Venezien, V. v. Zepharovich.⁵⁾

Absatz von Gips aus wäßrigen Lösungen. Übersättigte Lösungen erhält man durch Einengen der Lösung von CaSO_4 , wobei, auch wenn sich bereits Gips abgesetzt hat, die Flüssigkeit noch etwas CaSO_4 enthält (1/370—1/450).

Neutralisiert man CaCO_3 mit verdünntem H_2SO_4 , so erhält man nach Ch. de Marignac⁶⁾ eine Lösung, welche 1,114 CaSO_4 enthält und aus welcher nach 24 Stunden so viel Gips auskristallisiert, daß noch 1/313 gelöst bleibt. Übersättigte Lösungen, welche 1/110—1/150 Calciumsulfat enthalten, setzen schnell Kristalle ab. Eine Lösung mit 1/283 CaSO_4 schied nach 14 Tagen deutliche Kristalle ab.

Über die Kristallisation des Gipses hat H. Vater⁷⁾ eine Reihe von Versuchen ausgeführt, zusammen mit O. Maschke. Aus zusatzfreien Lösungen von Calciumsulfat in Wasser bekommt man die bekannte Kristallform; aus eosinhaltigen wäßrigen Lösungen erhielten sie Sanduhrstruktur. Dasselbe trat ein, als Hämatoxylin oder Gummi arabicum zugesetzt wurde.

Über die Kristallisation von Gips bei Gegenwart von größeren Mengen Sand siehe R. Delkeskamp.⁸⁾

St. Meunier⁹⁾ beobachtete, daß aus Gipsbrei geformte Kugeln, welche kurze Zeit in Salzwasser gelegt wurden, sich vollständig in ein Aggregat von Gipskristallen, die die Länge von 5 mm erreichten, umwandelten. Er schreibt dies merkwürdigerweise einer kristallbildenden Kraft des Steinsalzes zu und glaubt dadurch auch die Umwandlung der Gipslager erklären zu können. Es handelt sich aber nur um ein Anwachsen der größeren Kristalle auf Kosten der kleineren, wie man dies ja so häufig beobachtet.

Zu erwähnen ist auch, daß Gips als Versteinerungsmittel schon seit langer Zeit bekannt ist.

Kristallisationsgeschwindigkeit des Gipses. L. Chassevent¹⁰⁾ hat diese für Temperaturen zwischen 15—86° untersucht, wobei er fand, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit über 60° rasch abnimmt. Er benützt diese Eigenschaft des Gipses in übersättigten Lösungen, um bei dem Abbindeprozeß des Gipses eine sehr dichte und widerstandsfähige Gipsmasse zu erhalten, welche sehr plastisch ist und welche im Gegensatz zu viel weniger widerstandsfähigen Alabaster sich durch eine sehr verfilzte Struktur auszeichnet, während Alabaster grobkristallin ist. Sein auf diese Weise erhaltenes Produkt hatte die Dichte 2,18. Dichte des Alabasters 2,32.

¹⁾ G. v. Rath, Pogg. Ann. **119**, 324 (1863).

²⁾ R. Blum, Pseudom. II, 231 (nach J. Roth, l. c. I, 194).

³⁾ G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **46**, 488 (1862).

⁴⁾ W. Haidinger, Pogg. Ann. **78**, 82 (1849).

⁵⁾ V. v. Zepharovich, Min. Lexik. I, 117

⁶⁾ Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. [5] **1**, 274 (1874). — Kraut-Gmelin, l. c. 237.

⁷⁾ H. Vater, Z. Kryst. **33**, 57 (1900).

⁸⁾ R. Delkeskamp, ebenda **41**, 673 (1906); Z. f. Naturw. Stuttgart **75**, 185 (1903).

⁹⁾ St. Meunier, C. R. **137**, 942 (1903).

¹⁰⁾ L. Chassevent, C. R. **180**, 1029 (1925).

Um diese Masse zu erhalten, wird gebrannter Gips von der Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit einer gerade ausreichenden Menge von Wasser bei 80° zusammengepreßt.

Verwitterung.

Nach S. Calderon¹⁾ verwittert Gips in warmen, trockenen Gegenden.

Über die Verwitterungsfiguren hat E. Blasius²⁾ berichtet. Bereits früher hat sich C. Pape³⁾ mit diesem Gegenstand befaßt. Er konstatierte, daß Gips unter 100° verwittert; er untersuchte die Verwitterungsformen von Kristallen, wobei er die Lage der Achsen des Verwitterungsellipsoids bestimmte; diese Achsen stimmen mit den von E. F. Neumann⁴⁾ gefundenen Hauptausdehnungsrichtungen überein. Ebenso hat sich E. Blasius mit den Verwitterungsfiguren beschäftigt, wobei er zu dem Resultate kam, daß sich bei verschiedener Anordnung auch die verschiedensten Figuren erhalten lassen.

Nach Davis⁵⁾ erleidet Gips bei Temperaturerhöhung eine umkehrbare Umwandlung in eine andere, ebenfalls zwei Moleküle Wasser enthaltende Form.

W. A. Shenstone und Cundall⁶⁾ bestimmten die Verwitterungstemperatur bei 70° , während C. Pape sie allgemein als unter 100° liegend bezeichnet. Auch E. Weiss hat sich mit Verwitterungsflecken des Gipses befaßt, ebenso L. Sohncke, welcher namentlich den Einfluß der Entwässerungstemperatur auf die Verwitterungsflecke des Gipses studiert hat.

E. Weiss⁷⁾ hat gefunden, daß diese Verwitterungsflecke nicht immer elliptische Form zeigen, sondern oft quadratisch sind. L. Sohncke⁸⁾ zeigte, daß die Durchmesser der Figuren mit der Temperatur wechseln; je höher die Temperatur, je mehr tritt die Zersetzung längs der Vertikalachse als auf der dazu senkrechten Richtung auf.

Die letzten genauen Untersuchungen über diesen Gegenstand rühren von P. Gaubert⁹⁾ her; er führte seine Untersuchungen nicht in Luft, wie die früheren Forscher, sondern in Canadabalsam oder Glycerin aus.

Synthese des Gipses.

Die Darstellung von wasserhaltigem Calciumsulfat bietet natürlich keine Schwierigkeit; immerhin werden wir einige Darstellungsweisen eingehender beschreiben müssen.

T. Sterry-Hunt¹⁰⁾ mischte zwei Lösungen und zwar eine von Calciumbicarbonat und eine von Magnesiumsulfat zusammen und erhielt durch doppelte Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 40 — 60° einen Niederschlag von Gips. Es darf dabei kein Chlornatrium oder Chlorcalcium in der Lösung vorhanden sein. Es bilden sich Prismen und Nadeln, ähnlich den natürlichen.

¹⁾ S. Calderon, Bolet. R. soc. Esp. Hist. nat. **11**, 256 (1911).

²⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 234 (1885).

³⁾ C. Pape, Pogg. Ann. **124**, 329 (1865).

⁴⁾ E. F. Neumann, Pogg. Ann. **22**, 262 (1833).

⁵⁾ Davis, Journ. of the Soc. chem. Ind. **26**, 727 (1907).

⁶⁾ W. A. Shenstone u. Cundall, Journ. chem. Soc. **53**, 544 (1888).

⁷⁾ E. Weiss, Z. Dtsch. geol. Ges. **29**, 211 (1877).

⁸⁾ L. Sohncke, Z. Kryst. **20**, 1 (1898).

⁹⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **24**, 179 (1901).

¹⁰⁾ T. Sterry-Hunt, C. R. **48**, 1003 (1859).

H. Behrens¹⁾ erzeugt zur Erkennung von Calcium oder von Schwefelsäure durch Einwirkung von sehr verdünnten Lösungen Gipskristalle, indem er ein Sulfat auf ein Calciumsalz langsam einwirken läßt.

A. Lacroix²⁾ behandelte Fluoritpulver mit Schwefelsäure in einer Bleiretorte. Er erhielt eine klare Flüssigkeit und etwas Calciumsulfat. Er ließ das Gefäß durch 4 Monate lang bei einer Temperatur von 12° stehen. Auf den Wänden des Gefäßes und auf dem Rest unzersetzten Fluorits hatten sich schöne Gipskristalle abgesetzt. Diese Kristalle zeigen die Reaktionen der Schwefelsäure und des Calciums; sie sind in Wasser löslich, im Kölbchen gibt die Masse Wasser ab. Die Kriställchen sind durchsichtig und haben Glasglanz. Die Analyse ergab:

CaO	32,53
SO ₃	46,50
H ₂ O	20,97
	100,00

Eine weitere künstliche Darstellung stammt von A. Gorgeu.³⁾ Er verwendet einen Niederschlag von Calciumsulfit, welchen er in eine Flasche gibt, welche mit Wasser angefüllt wird, das mit schwefliger Säure gesättigt ist. Diese Flasche überließ er nur mit einem Kork verschlossen sich selbst, durch mehrere Jahre. Ein Teil dieses Calciumsulfits war oxydiert worden und man fand am Grunde des Kolbens über dem unveränderten Niederschlag eine Schicht langer Kristalle, welche aber sehr dünn waren; ihre Länge betrug 1—3 cm, während sie nur 1—2 mm breit waren. Die Kristalle weisen opake Flecken auf, welche Einschlüsse des unzersetzten Sulfits sind. Die Gipskristalle sind durchsichtig und zeigen die Zusammensetzung des Calciumsulfats. Sie enthalten keine SO₂, färben auch Lackmuspapier nicht rot; ihr Glühverlust ist 20,8%, also entsprechend der Formel des Gipses (20,9%).

Da die Flächen etwas gebogen waren, machte die Messung der Kristalle Schwierigkeiten, die wenigen Winkel, welche gemessen wurden, zeigen geringe Abweichungen von jenen der natürlichen, es ließen sich (010) und (110) feststellen; auch Zwillinge wurden beobachtet.

H. Vater⁴⁾ hat Calciumsulfat durch Fällung erhalten, indem er Chlorcalcium auf Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat einwirken ließ, mit Ausnahme zweier Versuche, bei welchen sich das Halbhydrat bildete, entstand Gips, welcher sich in Kristallen abschied, die das Prisma, das Klinopinakoid und die Hemipyramide (111) aufweisen. Die Kristalle in der gesättigten Magnesiumchloridlösung hatten bedeutend kleinere Dimensionen wie jene in der gesättigten Natriumchloridlösung; kristallographisch entsprechen diese Gipskristalle keineswegs den in marinen Gipslagern eingewachsenen Kristallen, welche durch das Fehlen oder durch geringe Entwicklung der Prismenzone charakterisiert sind und bei welchem (101) als Zwillingsebene vorkommt, statt (100), was bei den künstlichen Kristallen der Fall ist.

¹⁾ H. Behrens, K. Akad. Amsterdam 17 (1881); siehe auch dessen Werk über mikrochem. Reaktionen.

²⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. 6, 173 (1883).

³⁾ A. Gorgeu, ebenda 17, 8 (1894).

⁴⁾ H. Vater, Sitzber. Berliner Ak. 1900, 269.

Versuche von H. Vater.

Reagenzien	Lösungsmasse	+ bedeutet, daß beim Einfallen in die Kristallisationsgefäße Bruchstücke von natürl. Anhydrit in die Lösung gegeben wurde	Die Auscheidung des Sulfats erfolgte durch	Temperatur während der Auscheidung	Die Auscheidung war
CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄	25% NaCl	-	Diffusion	10-25°	Gips
Mutterlauge des obigen Versuches	mit NaCl gesättigt	-	Verdunstung	0-25	"
CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄	"	+	Diffusion	10-25	"
CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄	mit NaCl gesättigt und 3% MgCl ₂	-	"	10-25	"
CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄	"	+	"	10-25	"
Mutterlauge des obigen Versuches	mit NaCl gesättigt und MgCl ₂ von 3% bis 30%	+	Verdunstung	0-25	"
CaCl ₂ + MgSO ₄	35% MgCl ₂	-	Diffusion	10-25	"
"	mit MgCl ₂ gesättigt	+	"	10-25	"
Mutterlauge des obigen Versuches	"	+	Verdunstung	0-25	"
CaCl ₂ + MgSO ₄	"	-	Fällung	40	Halbhydrat
CaCl ₂ + MgSO ₄	"	-	Diffusion	45	"

Zufällige Neubildungen von Gips.

Es ist die Zahl der beobachteten zufälligen Bildungen eine recht beträchtliche. Die meisten dieser sind selbstverständlich aus Lösungen abgesetzt worden; einige stammen aber merkwürdigerweise von Bränden.

Aus den Salzteichen von Bourg de Batz (Loire inférieure), beschrieb Ch. Baret¹⁾ Gipskristalle als Neubildungen. Es sind meistens linsenförmige Bildungen, doch kommen auch schöne Einzelkristalle vor, auch Zwillinge; besonders entwickelt sind die Flächen (010) und (110); doch kommen nach A. Lacroix²⁾ auch mehrere andere Kristallformen vor. Was die Art der Entstehung anbelangt, so ist Ch. Baret der Ansicht, daß in den salzigen Sümpfen, in welchen die Gipse gefunden werden, viel Meeresschnecken zerstreut sind, welche den kohlen sauren Kalk lieferten, während die Schwefelsäure infolge der Oxydation des Pyrits, welcher dort sehr verbreitet ist, entstand; man findet auch neugebildete Schichten von Eisenocker. Durch die Einwirkung der so entstandenen Schwefelsäure auf das Calciumcarbonat bildeten sich die Gipskristalle, welche übrigens häufig Sand enthalten, ihre Farbe ist manchmal grau oder gelblich und rötlich.

Ferner wurden Neubildungen in den Salinen von Aigues mortes am Mittelmeer beobachtet; sie bilden sich am Boden der Bassins.

Auf der capverdischen Insel Sal, wo Salzgewinnung stattfindet, wurden neugebildete Gipse gefunden; es sind teilweise Zwillinge. Ferner ist noch zu erwähnen die Saline von Andrea Paz in Argentinien, von wo A. Lacroix bis 30 cm lange Kristalle beschrieb.

Weitere Gipsbildungen aus Salinen werden aus Indien zu Pachpadra, Rajputana, Jodphur von T. L. Fermor³⁾ beschrieben. Hier herrscht bei den Kristallen merkwürdigerweise die Pyramide (111) vor, häufig sind dort auch die bekannten Schwalbenschwanzzwillinge nach (100).

Aus einer Saline im Binnenland beschrieb L. Buchrucker⁴⁾ Kristalle von Dürrheim (unweit Donaueschingen). Diese finden sich in den hölzernen Solebehältern, wobei das Holz mit einer wenige Millimeter dicken Gipsschicht überzogen ist, auf dieser sitzen die Kristalle, meist Zwillinge nach (100), die die Flächen (010), (110), (111) aufweisen. Die Kristalle sind bis $1\frac{1}{2}$ cm lang, wobei sie verschieden gefärbt sind: erbsengelb, braun, schwarzgrau; die dünneren Kristalle sind durchsichtig, die meisten aber trübe.

Die Sole von Dürrheim enthält außer NaCl auch ein Calciumsulfat, welches aus den Hangenschichten, Letten, Dolomit, Kalkstein und Anhydrit stammt.

Nach der Analyse von R. Bunsen enthält die Sole in 10,000 Teilen 2553,7 NaCl und 44,81 Calciumsulfat, daneben noch doppeltkohlen sauren Kalk (2,3), MgCl₂ (3,991) und KCl (15,75).

Die Gipskristalle entstanden durch Verdunstung, wobei L. Buchrucker die Meinung ausspricht, sie hätten 80 Jahre zu ihrem Wachstum gebraucht.

Eine zweite Art der Neubildung ist das Vorkommen als Kesselstein. A. Lacroix⁵⁾ beschrieb Kristalle aus einem Kessel einer Fabrik von St. Denis,

¹⁾ Ch. Baret, Bull. soc. min. **11**, 295 (1883).

²⁾ A. Lacroix, l. c.

³⁾ J. L. Fermor, Rec. Geol. of India **32**, 321 (1905).

⁴⁾ L. Buchrucker, Z. Kryst. **40**, 283 (1904).

⁵⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **12**, 515 (1889).

welche bis 1 cm lang sind. Sie zeigen die Flächen (110), (010) und (338); die Zwillingssebene ist (201).

Gips ist auch schon seit langer Zeit aus alten Gruben bekannt, besonders in Kiesgruben, wie am Rammelsberg, bei Freiberg, wo sich infolge von Oxydation des Pyrits Schwefelsäure bildet. Sie wurden vor fast einem Jahrhundert von K. C. von Leonhard beschrieben; ebenso dann von J. F. L. Hausmann.

Auf Ziegeln eines Kanals des Kaiserbades von Aachen bildeten sich Kristalle, welche von A. Nöggerath¹⁾ beschrieben wurden.

Eine Bildung in einem Dampfkessel beschrieb auch A. Goldberg;²⁾ die Kristalle zeigen (010), (110), auch (111) und (111̄).

Eine besondere Art der Bildungsweise beschrieb H. de Sénarmont. Sie zeigen nicht die gewöhnliche Form, sind dünne Tafeln nach (101) und sie zeigen Zwillinge nach (101).

A. Des Cloizeaux³⁾ beobachtete daran die Form (201). Diese Neubildungen wurden von H. de Sénarmont in einem Wasserbade vorgefunden.

Ähnliche Kristalle beschrieb auch M. Fletcher.⁴⁾

C. Perrier⁵⁾ beschrieb neugebildete Gipskristalle, welche sich auf einem Kalksteinstück, welches längere Zeit in Eisenvitriollösung eingetaucht war. Sie sind sehr flächenreich.

C. J. Woodward⁶⁾ fand neugebildete Kristalle in einem verlassenen Brunnschachte einer chemischen Fabrik, welche vielleicht aus der Lösung sich gebildet hatten, nachdem Wasser und Salzsäure, die sich in ihr befanden, verflüchtigt waren. Die Kristalle zeigen die Formen: (010), (110), (111̄). Es handelte sich um eine Sodafabrik.

Ebenfalls aus einer Sodafabrik stammen Kristalle, welche Cl. Winkler⁷⁾ beschrieb; sie stammen aus den zur Verarbeitung auf Schwefel bestimmten Laugen jener Sodafabrik. Die Kristalle, welche bis 1 cm lang sind, zeigen oft Zwillingsbildungen.

Joh. Walther⁸⁾ beobachtete recente Gipsbildung in dem graubraunen Schlamm, der den Boden und die Ufer des Salzsees von Mullahkara (Turkmenenwüste) bildet. Sie bilden sich sehr schnell an Stellen, wo sie früher nicht gesehen worden waren. Bereits früher beschrieb Bross ganz ähnliche Kristalle, auf welche von J. Walther⁹⁾ verwiesen wird.

Wir haben noch auf die früher erwähnten neugebildeten Gipse zu verweisen, die sich nach Bränden bildeten. Solche hat bereits J. F. L. Hausmann beschrieben. Diese wurden nach einem Brande in dem Schacht der Grube „Beständigkeit“ bei Hahnenkies (Harz) beobachtet.

A. Kenngott¹⁰⁾ beschrieb Neubildungen auf Steinkohlenkoks aus dem Revier von St. Etienne. Sie stammen von einem Brande im Jahre 1780 auf der Kohlengrube Rive de Giers. Ein Kristall, 65 mm lang, war durchsichtig;

¹⁾ A. Nöggerath, Bg.- u. hütt. Z. **22**, 123.

²⁾ A. Goldberg, Chem. Ztg. **41**, 889 (1917).

³⁾ A. Des Cloizeaux, Bull. soc. min. **9**, 176 (1886).

⁴⁾ M. Fletcher, Min. Mag. **16**, 137 (1911).

⁵⁾ C. Perrier, R. Acc. d. Linc. **24**, 159.

⁶⁾ C. J. Woodward, Min. Mag. **14**, 21 (1907).

⁷⁾ Cl. Winkler, Z. f. angew. Chem. 1883, Nr. 15.

⁸⁾ Joh. Walther, Z. Dtsch. geol. Ges. 1898, Verhandl. 2.

⁹⁾ Derselbe, ebenda 1897, 143.

¹⁰⁾ A. Kenngott, N. JB. Min. etc. 1888, I, 212.

die Kristalle zeigen die gewöhnliche Kombination; einige Kristalle zeigen Zwillingslamellen.

K. C. v. Leonhard, Oryktognosie, 1826, S. 123, hat auch schon zuerst künstliche Absätze von Gips aus Solleitungen von Hall, Hallein u. a. beschrieben.

M. Fletcher¹⁾ beobachtete die Entstehung von Gipskristallen in einem Wasserdestillationsapparat; es waren zum Teil einfache Kristalle, zum Teil Zwillinge, wobei es nach M. Fletcher wahrscheinlich ist, daß für die Bildung der einen oder der anderen die Konzentration der Mutterlauge maßgebend ist. Dabei wird darauf hingewiesen, daß bei künstlichen Kristallen, welche C. Y. Woodward beschrieben hatte, einfache Kristalle waren, die sich aus nicht stark konzentrierten Lösungen abgesetzt hatten.

Genesis des Gipses.

Gips kann sich auf verschiedene Weise bilden, doch immer innerhalb gewisser Temperaturgrenzen. Er verliert sein Wasser bereits bei 110°, einen kleinen Teil aber schon früher, so daß er sich jedenfalls unter 100° gebildet hat. Doch dürfte diese Temperatur kaum erreicht werden. Wir haben gesehen, daß er bei etwa 91° einachsigt wird, so daß die Höchsttemperatur jedenfalls noch darunter liegt. In einer wasserhaltigen Atmosphäre wird er sich aber immerhin, falls Druck vorhanden ist, auch über dieser Temperatur bilden können. Der meiste Gips ist aber, wie die Beobachtung seines Vorkommens beweist, nicht in sehr tiefen Schichten, sondern bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, oder nur bei geringem Druck entstanden. Wir haben also im allgemeinen (wobei Ausnahmen nicht unmöglich sind), Temperaturen von 0° bis etwa 90° und einen Druck von einer oder nur weniger Atmosphären anzunehmen. Gips kann primär, oder auch durch die Umwandlung von Anhydrit entstehen. Gips hat dreierlei Arten der Bildung. Erstens Absatz aus wäßrigen Lösungen, in der Natur aus Binnenwässern, zweitens aus Meerwasser, mit Anhydrit und anderen Sulfaten (siehe bei Entstehung der Salzlager), drittens aber ganz lokal durch Sublimation in Vulkanen.

Für diese drei Arten der Bildung haben wir gute Beispiele. Sehen wir vorläufig ab von Ablagerung von Gips in den ozeanischen Salzlagern, wo Gips unter gewissen Bedingungen sich primär ausscheiden kann (manche größeren Gipslager verdanken ihren Ursprung diesen Prozessen), so haben wir die sekundäre Bildung aus Anhydrit, dann den Absatz aus calciumsulfathaltigen Wässern und besonders den Absatz durch doppelte Umsetzung von Salzpaaren. C. L. Sagul²⁾ leitet die Entstehung ab durch Einwirkung von H₂S auf CaO₃.

Bildung von Gips durch doppelte Umsetzung. Viele der schönen Gipskristalle sind durch doppelte Umsetzung von Salzpaaren gebildet worden. So kann sich Gips aus Steinsalz bilden.

Der Kalk stammt meistens aus Carbonat, die Schwefelsäure wird meistens durch die Oxydation von Sulfiden geliefert, besonders der Pyrit gibt die Schwefelsäure, welche sich mit Carbonaten zu Calciumsulfat umsetzt. So erklärt auch Ch. Baret die Neubildung von Gipskristallen (siehe S. 148). In anderen Fällen waren es Markasit, Bleiglanz, welche die nötige Schwefelsäure zu Gipsbildung lieferten.

¹⁾ M. Fletcher, Min. Mag. **16**, 137 (1911); Z. Kryst. **53**, 590 (1914).

²⁾ C. L. Sagul, Econ. Geol. **18**, 278 (1923).

Eine andere, aber ähnliche Art der Entstehung ist die aus Torf und Kohleablagerungen; hier sind es die Humussubstanzen, welche schwefelhaltig sind. Aus ihnen entsteht auch der Pyrit in der Kohle, welcher die Schwefelsäure liefert.

Gips kann sich auch sekundär aus gipsführenden Schichten bilden, was bei der verhältnismäßig großen Löslichkeit dieses Minerals erklärlich ist.

Betrachten wir die sekundäre Bildung des Gipses, so kommt zuerst die aus Anhydrit in Betracht. Wir kennen seit langer Zeit Pseudomorphosen von Gips nach Anhydrit, solche beschrieben u. a. Charpentier¹⁾ von Bex (Wallis), Schindling²⁾ von Bavenden, F. Pošepny³⁾ von Vizskna (Siebenbürgen), ferner beschrieb solche R. Blum⁴⁾ von Aussee, Hall, Widerswyl und anderen Orten.

Jedoch betrifft diese Umwandlung nicht nur einzelne Kristalle, sondern ganze Lager können zum Teil oder gänzlich umgewandelt werden. J. Roth⁵⁾ bemerkt, daß, wo Anhydrit in größeren Massen auftritt, die blaue oder graue Färbung unter dem Einfluß der Atmosphärenteilchen in Weiß übergeht. Härte und Zusammenhalt vermindern sich; das Gestein zerfällt oft zu Pulver, das unter Wasseraufnahme sich wieder zu einer festen Masse von Gips agglutiniert.

Häufig bilden sich Gemenge von Anhydrit und Gips dort, wo Wasser eindringen konnte; solche Gemenge sind häufig. Die Analysen solcher Gipse zeigen dann einen Wassergehalt unter 20 %.

Häufig behält der Gips noch das Gefüge des Anhydrits. Bei manchen Ablagerungen ist die Umwandlung des Gipses nur an der Oberfläche zu beobachten, während in der Tiefe noch reiner Anhydrit vorhanden ist. Die Umwandlung tritt auch dort ein, wo z. B. in Salzlagerstätten die Soole Anhydrit auflösen kann; aus dieser bildet sich dann unter entsprechenden Bedingungen, also bei niedriger Temperatur Gips (siehe an anderen Orten das Gleichgewicht Gips-Anhydrit).

Aus Binnenseen kann sich Gips ebenfalls ausscheiden, sei es, daß der Schwefel aus Humus stammt, sei es, daß er sich wie in Wüstengegenden, aus Salzseen bildet. Solche Vorkommen sind aber wohl nur selten zu treffen. In der Sahara und im Sudan bildet sich gegenwärtig noch Gips; es sind sogar schöne Kristalle beobachtet worden. Sie stammen aus Salzwasserbecken.

Endlich ist auch die Entstehung auf Erzlagerstätten zu erwähnen, so in der Mount Elliotmine auf den Goldlagerstätten von Guanaco, dann bei Herrengrund, Dobsina, Kremnitz und anderen Gruben des ungarischen Erzgebirges, ferner bei Rodna, Banat usw. Wahrscheinlich handelt es sich hier um sekundäre Gipsbildungen, wobei der Schwefel der Erze durch Oxydation die Schwefelsäure lieferte.

Bildung von Gips in Laven und als Fumarolen. Gar nicht selten ist, wie wir sahen, das Vorkommen von Gipskristallen in Laven. Diese Gipse verdanken wir der Einwirkung von Dämpfen von schwefeliger Säure und Wasserdampf auf die Lava; letztere liefert den Kalk, während durch die Reaktion der SO_2 und des H_2O , sich Schwefelsäure bildet. Besonders am Vesuv, aber auch an anderen vulkanischen Gegenden findet die Reaktion statt.

¹⁾ Charpentier, Ann. mines 4, 535 (1819).

²⁾ Schindling, N. JB. Min. etc. 1856, 664.

³⁾ F. Pošepny, Verh. k. k. geol. R.A. 1869, 140.

⁴⁾ R. Blum, Pseudom. 24.

⁵⁾ J. Roth, Allg. chem. Geol. 2, 89 (1879).

Auch vulkanische Schwefelablagerungen können Anlaß zur Gipsbildung geben, so ist auf der Schwefellagerstätte von Cove Creek in Utah nach G. vom Rath,¹⁾ Gips in reichlicher Menge entstanden. Die Schwefelsäure entstand durch Oxydation des Schwefels.

Fumarolen erzeugen neben gediegenem Schwefel auch Gips. So bildet sich heute noch in der Soufrière von Guadeloupe Gips, ebenso auf der Insel Martinique, an der Montagne Pelée, dabei kommen nach A. Lacroix²⁾ dort auch lösliche Sulfate, wie Alaun und andere vor.

In der Nähe der Solfatara bei Neapel, sowie in den phlegräischen Feldern treffen wir häufig Gips, dieser soll sich nach A. Scacchi³⁾ jedoch nicht direkt aus den Dämpfen, sondern sekundär auf dem Wege des Absatzes aus wäßriger Lösung gebildet haben. Man hätte also zweierlei Gips in vulkanischen Gegenden zu unterscheiden, solchen, welcher sich direkt aus den Dämpfen bildete und den eben erwähnten sekundären Gips.

Natürlich haben wir auch in Schwefellagern Gipsbildung, da sich Schwefel oxydiert und die gebildete Schwefelsäure sich mit dem Kalk und mit Wasser zu Gips verbindet. Auch Schwefelquellen liefern auf diese Weise Gips.

Vorkommen und Verbreitung.

Mehr ausnahmsweise hat man Gips auch in vulkanischen Bildungen, bei den Vesuvausbrüchen beobachtet, ferner kommt er in Solfataren vor, wo sich seine Bildung durch die Einwirkung der aus Dämpfen von schwefliger Säure gebildeten Schwefelsäure auf Kalkstein erklärt. Am Vesuv hat er sich oft gebildet, wie bereits S. Breislak, E. Donati,⁴⁾ A. Scacchi⁵⁾ beobachtet haben, er kommt dort in Hohlräumen der Lava vor, ferner am Kraterrand selbst, dann in Fumarolen des Atrio del Cavallo,⁶⁾ auch auf der Insel Lipari. Dies sind aber nur geringfügige, meist vereinzelt Kristalle.

Die größeren Gipsmassen haben sich ausschließlich auf wäßrigem Wege gebildet und zwar zumeist primär aus wäßrigen Lösungen; doch kann er sich auch sekundär, z. B. aus Anhydrit oder auch durch Oxydation von sulfidischen Erzen bilden.

Die großen Gipslager haben sich aus Meersalz abgesetzt. Doch können auch Binnenseen, z. B. in Wüstengegenden dieses Mineral abscheiden. Gips kommt vielfach noch mit Steinsalz zusammen vor, aber viele Gipslager zeigen kein Steinsalz; trotzdem kann ein solches vorhanden gewesen sein, aber bei Mangel einer schützenden Decke gelöst worden sein, während der schwer lösliche Gips unversehrt blieb.

Ein häufiger Begleiter des Gipses ist der ja mit ihm genetisch eng verbundene Anhydrit. Gips kann in der Natur, wenn er durch Einsinken in tiefere Schichten oder durch Bedeckung mit Schichten in eine tiefere Lage gerät, sein Wasser infolge der Temperaturerhöhung abgeben und sich in An-

¹⁾ G. vom Rath, N. JB. Min. etc. 1884, I, 264.

²⁾ A. Lacroix, Min. France et Colonies, IV (1910).

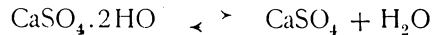
³⁾ A. Scacchi, Z. Dtsch. geol. Ges. 4, 165 (1852).

⁴⁾ E. Donati, Journ. of the Roy. Inst. 2, 298 (1831).

⁵⁾ A. Scacchi, N. JB. Min. etc. 1853, 259.

⁶⁾ F. Zambonini, Miner. Vesuviana 1910, 340.

hydrit umwandeln; während andererseits sich Anhydrit durch Wasseraufnahme unter Volumvergrößerung in Gips umwandelt. Die Reaktion:



ist reversibel.

Als ozeanische Bildung kommt Gips häufig als Flachseebildung vor, z. B. im Pariser Becken. Ob sich aus Meerwasser Anhydrit oder Gips primär bildet, hängt wesentlich von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab. Darüber siehe bei Steinsalz die Entstehung ozeanischer Salzlagerstätten.

Als Begleiter des Gipses treten oft auch Tone, Mergel und Dolomit auf.

Eine andere Art des Vorkommens ist die, wo Gips aus oxydischen Erzen entsteht oder durch Einwirkung von aus dem Schwefelgehalt der Humusstoffe gebildeten Schwefelsäure auf Kalkstein. Die im Torf und Kohle vorhandene (als Pyrit) Schwefelmenge gibt Anlaß zur Bildung von Schwefelsäure, welche den Kalkstein zersetzt.

Daß Gips sich häufig mit Schwefellagern vergesellschaftet findet, ist erklärlich und die Bildung hat sich durch Oxydation des Schwefels vollzogen, wogegen wieder andererseits sich durch Reaktion des Sulfats Schwefel erneut bilden kann. Es handelt sich auch hier um eine reversible Reaktion.

Betrachten wir nun das Vorkommen dieses Minerals in größeren Lagern, so finden wir es meistens in der Permformation vor. Viel Gips kommt am Harz in der Zechsteinformation vor; am Südrand streicht ein solcher Zug in einer Länge von 45 km. Osterode und Nordhausen sind bekannte Fundorte; auch in Sangerhausen, Stollberg kommt er in einer etwas jüngeren Etage vor. Dem oberen Buntsandstein gehören die Vorkommen von Ruhla, Friedrichroda in Thüringen an.

Zum Zechstein gehören die Vorkommen von Sperenberg, Lüneburg, Segeberg, sowie noch manche andere. Darunter kommt auch Alabaster vor, wie bei Ruhla und bei Neustadt a. H.

In Thüringen gibt es auch triadische Gipse, so bei Erfurt; die Richelsdorfer sind ebenfalls triadische, wie die Neckarelzer. Sehr verbreitet ist der Gips im mittleren Keuper Württembergs, derselben Formation gehören die Vorkommen von Tegernsee, Kochel, Partenkirchen und Hohenschwangau an.

Die Salzбургischen Alpen führen viel Gips, so bei Hallein, Oberlangerberg, Berchtesgaden, Hallstadt und Aussee. In Niederösterreich kommt er unter anderen bei Heiligenkreuz und bei Schottwien vor.

Die Schweiz weist die bekannten Lager von Bex im Wallis und Ehrendingen im Aargau auf.

W. A. Richardson¹⁾ hat vor kurzem die ausgedehnten Ablagerungen der Umgegend von Nottingham beschrieben; es treten zahlreiche metamorphe Typen auf, wobei Anhydrit als Kern in sehr großen Kugeln auftritt; Anhydrit tritt alternierend mit Gips in Lamellen auf. Das Gipslager ist hauptsächlich durch sedimentäre Bildung entstanden; die kugeligen Massen sind konkretionärer Natur.

Sehr verbreitet ist der allbekannte Gips des Pariser Beckens, namentlich der von Montmartre; die Lager liegen in Mergeln; dort kommen die weltberühmten Kristalle vor.

¹⁾ W. A. Richardson, Min. Mag. 19, 77, 186 (1921).

Die große Güte dieses Materials in technischer Hinsicht verdankt er seinen Beimengungen, Calciumcarbonat und löslicher Kieselsäure, welche ein härteres Abbinden des gebrannten Materials bewirkt.

Die englischen Gipslager von Cumberland, Straffordshire und Nottinghamshire gehören dem Keuper an, ebenso die von Derbyshire. An letzterem Orte kommt auch Alabaster vor.

Spanien ist reich namentlich an schönen Alabastern. Überhaupt ist Spanien eines der reichsten Länder an diesem Mineral. Gips kommt dort in den verschiedensten Formationen vor, sogar in paläozoischen; aber natürlich auch in tertiären, in der Trias und in der Permformation. Große Brüche finden sich in Castilien, so bei Molina, Seguenza, in der Provinz Logroño und in der Provinz Guadalajara, ihr Alter ist tertiär. In der Andalucía alta kommt schöner Fasergips vor, auch in der Provinz Almería.

Spanien besitzt prachtvollen Alabaster, so in der Provinz Sevilla, in der Provinz Guadalajara und in vielen Teilen von Andalusien, übrigens auch in Catalonien in der Provinz Barcelona.

Große Gipsmassen kommen im toscanischen Erzgebirge vor, besonders kommt dort ein zu Bildhauerarbeiten verwendbarer Alabaster, der sogenannte Castellinmarmor vor. Diese Gipse sind miocänen Alters. Bei Volterra finden sich rhätische Gipse.

Der berühmte Alabaster von Volpino ist triadisch. Bei Bologna und Pieve di Gesso kommt auch Alabaster vor.

Tertiär sind die Gipse von Girgenti im Schwefeldistrikt.

Groß ist der Reichtum Rußlands an Gips, dieser ist teils devonisch (besonders in den baltischen Provinzen, jetzt selbständigen Staaten), dann permisch und triadisch in Archangels, Kasan, Nischnej-Nowgorod, Perm, Orenburg.

Da es hier nicht zugänglich ist, die vielen Fundorte anzuführen, verweise ich auf die Arbeit von Sodoffsky,¹⁾ sowie auf das Handbuch von Br. Dammer und O. Tietze.²⁾

Die praktisch wichtigsten Gipslager der Vereinigten Staaten finden sich in allen Formationen vom Silur an, namentlich im Carbon, im Mesozoikum, aber auch in jüngeren Schichtreihen. Die größte Ausbreitung haben die permischen Lager, welche ja auch in Europa verbreitet sind. Diese finden sich besonders in Süd-Dakotah, in den Rocky Mountains, in Iowa, Kansas, Oklahoma, Texas und Neumexico.

In den Oststaaten treten tertiäre Lager auf, so im Staate New York sehr mächtige. Besonders schön ist der Gips von Virginia, zwischen Saltville und Chatam Hill, sie werden bis in große Tiefen abgebaut; auch in Ohio wird der Gips bergmännisch abgebaut. Alabasterlager von 16—22 Fuß Mächtigkeit finden sich in Michigan bei der Saginaw Bay und werden durch Steinbrüche abgebaut. Große Ausdehnung hat das Gipslager von Fort Dodge, Iowa; es kommt dort ein schöner gebänderter, dem Marmor ähnlicher Gips vor. Riesige Ausdehnung haben die Gipslager von Neumexico; hauptsächlich der sogenannte Gipsit wird abgebaut. Bemerkenswert ist dort das sandförmige Vorkommen von Gips, die „weißen Sande“, ein Dünenzug aus Gipskörnern

¹⁾ Sodoffsky, Z. prakt. Geol. 1904, 411.

²⁾ Br. Dammer u. O. Tietze, l. c. II, 68 (1914).

bestehend. Durch die Atmosphärilien wurden die löslichen Bestandteile der Ablagerung ausgewaschen und nur die schwerlöslichen Gipskörner verblieben, diese wurden durch Winde zu Dünen vertragen.

Eine eigene Varietät ist der „Nephtigips“ (siehe Anal. Nr. 8 u. 9) bei Nephti, Iron City.

Von afrikanischen Fundstätten ist namentlich Algier und ferner Tunis, sowie besonders auch Ägypten zu erwähnen (siehe die Details in Bull. geol. Surv. U.S., Nr. 223.

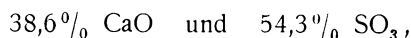
Technische Verwertung des Gipses.

Gips wird hauptsächlich im gebrannten Zustande, seltener im rohen Zustande verwendet. Als Düngemittel wird er auch im rohen Zustande gebraucht; selbstverständlich werden die dichten Gipse, die als Alabaster bekannt sind, zu Ornamenten, Vasen, Statuen und dergl. verwendet. Auch die feinfaserigen Varietäten werden zur Anfertigung von Perlen angewandt.

Wichtiger ist der gebrannte Gips. Man unterscheidet den Stuckgips und den Estrichgips. Der totgebrannte Gips enthält kein Wasser mehr und ist nicht wie die beiden anderen bindungsfähig.

Beim Erhitzen des natürlichen Gipses auf 120—130° (sog. Gipskochen) erhält man den Stuckgips; dieser entspricht dem Halbhydrat. Dieses Produkt erhärtet rasch. Während der Estrichgips hydraulische Eigenschaften zeigt (er wird hydraulischer Gips genannt), ist dies beim Stuckgips nicht der Fall.

Mit der Natur des Estrichgipses haben sich namentlich J. H. van't Hoff und seine Schüler¹⁾ beschäftigt. Er enthält:



daneben eine Spur von Schwefelcalcium und etwas Kali.

Diese Zusammensetzung entspricht der des Anhydrits. Da der Estrichgips bei hohen Temperaturen entsteht, könnte man an ein Produkt entsprechend dem natürlichen Anhydrit denken. Die mikroskopische Untersuchung ergibt, daß der Estrichgips aus nadelförmigen Kristallen besteht. Die Kristallform ist nach J. H. van't Hoff nicht die des Gipses, sondern die des Halbhydrates. Da aber der Estrichgips wasserfrei ist, so handelt es sich um Pseudomorphosen nach dem Halbhydrat. Es entspricht der Estrichgips dem löslichen Anhydrit. Über neuere Arbeiten, namentlich Untersuchungen über die bei der Entwässerung entstehenden Produkte siehe S. 137.

J. H. van't Hoff und Mitarbeiter haben auch den Einfluß der Brenntemperatur und die Abhärtung des Estrichgipses untersucht; ein Eingehen darauf würde jedoch zu weit führen.

In neuerer Zeit sieht man in dem Abbinden des Gipses einen kolloiden Vorgang (vgl. S. 137).

Außer zur Herstellung von Formen und Abgüssen wird der gebrannte Gips namentlich in der Bauindustrie verwendet. Beide Arten von Gips finden vielfache Verwendung.

Während man für den Stuckgips die Temperatur von 180° nicht überschreiten darf, muß man für den Estrichgips bis etwa 950° hinaufgehen.

¹⁾ J. H. van't Hoff u. Mitarbeiter, Z. f. phys. Chem. **45**, 298 (1903).

Zum Schlusse sei noch auf die Verwendung des Gipses als Zusatz in der Portlandzementfabrikation hingewiesen, wobei man zum Regeln der Bindezeit höchstens 2% zusetzt.

Auch in der Porzellanindustrie findet Gips als Zusatz zu Glasuren und Email Verwendung.

Nachtrag zu den wasserhaltigen Sulfaten der Alkalien.

Von **C. Doelter** (Wien).

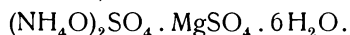
Boussingaultit.

Vgl. S. 14. Eine neue Analyse stammt von E. S. Larsen und E. V. Shannon.

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	10,86
Na_2O	0,60
K_2O	0,22
MgO	11,54
CaO	Spur
Al_2O_3	0,04
Fe_2O_3	0,08
SO_3	43,49
H_2O	31,48
CO_2	Spur
Cl	Spur
	98,31

Vom südlichen Ufer des Santa Clara-Flusses, gegenüber Santa Paula, Ventura Co., Californien; Am. Min. 5, 127 (1920).

E. S. Larsen und E. V. Shannon sind der Ansicht, daß ein Teil des Wassers konstitutiv enthalten sei, sie schreiben daher die Formel:



Brechungsquotienten:

$$N_\alpha 1,470, \quad N_\beta 1,472, \quad N_\gamma 1,479.$$

Exanthalose.

Synonym: Hydrothenardit.

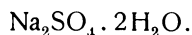
Analyse.

	1.	2.
Na_2O	35,0	33,4
SO_3	44,8	42,5
H_2O	20,2	18,8
	100,0	100,0

2 Enthält 5,3% Gangart.

1. n. 2. Aus Hohlräumen der Lava von 1813 am Vesuv; anal. F. Beudant, *Traté*, 2, 475 (1832).

Formel nach F. Beudant:



Der Dihydrothenardit J. Markownikows ist wohl ein Gemenge (N. JB. Min. etc. 1890, I, 16).

Wasserfreie Sulfate der Salzlagerstätten.

Er kommen hier in Betracht.¹⁾

Thenardit	Langbeinit
Glaserit	Glauberit
Vant'hoffit	Anhydrit.

Thenardit (Na₂SO₄).

Von **E. Jänecke** (Heidelberg).

Kristallform. Der Thenardit kristallisiert rhombisch-bipyramidal; $a : b : c = 0,4731 : 1 : 0,7996$ (E. Mitscherlich),²⁾ nach neueren Bestimmungen: $0,5970 : 1 : 1,2541$ (A. Pelikan).³⁾ Aus wäßriger Lösung erhält man dieses wasserfreie Sulfat über $32\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$, bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen mit NaOH⁴⁾ oder NaCl.⁵⁾ Folgende Formen wurden beobachtet: {111}, {110}, {113} und {010}; Zwillinge nach {110} sind sehr häufig.

Die natürlichen Kristalle zeigen gewöhnlich nur {111} und sind häufig Zwillinge.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Thenardits.

Die Analysen von natürlichem Material sind zumeist älteren Datums. (Siehe jedoch S. 158.)

	1 ⁶⁾	2 ⁷⁾	3 ⁸⁾	4 ⁹⁾	5 ¹⁰⁾	berechnet
Na ₂ O . . .	41,52	41,08	41,91	43,02	43,41	43,66
SO ₃ . . .	54,21	56,55	54,34	56,36	55,74	56,34
K ₂ O . . .	0,46	—	—	—	—	—
CaO . . .	—	—	2,66	0,12	—	—
H ₂ O . . .	0,60	1,04	0,93	—	—	—
Unlöslich .	3,39	4,42	—	0,38	—	—
Cl . . .	0,01	—	—	—	—	—
Summa . . .	100,19	103,09	99,84	99,88	99,15	100,00

Die Fundorte, auf welche sich die Analysen beziehen sind:

1. Bolivische Salpeterwüste (A. Streng).
2. Salinas bei Caracoles, kristallisiert (C. F. Rammelsberg).
3. Agnas blancas, Atacama, Chile (C. Bärwald).
4. Rio Verde, Arizona (Dunham).
5. Balchaschsee (J. Kamenski).

¹⁾ Die Löslichkeit der Salze ist in den vorhergehenden Kapiteln S. 35 bis S. 112 behandelt.

²⁾ E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **12**, 137 (1828).

³⁾ A. Pelikan, Tsch. min. Mit. **12**, 482 (1891).

⁴⁾ Schultz-Sullak, Journ. prakt. Chem. **2**, 459 (1870).

⁵⁾ J. W. Retgers, N. JB. Min. etc. **1**, 270 (1891).

⁶⁾ A. Streng, N. JB. Min. etc. 1863, 566.

⁷⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1886, 229.

⁸⁾ C. Bärwald, Z. Kryst. **6**, 36 (1882).

⁹⁾ Dunham, Am. Journ. [3] **22**, 204 (1881).

¹⁰⁾ J. Kamenski, Verh. V. d. pr. Rheinl. 1879.

	6.	7.		8.
Na ₂ O . . .	41,658	42,37	Na ₂ SO ₄ . . .	99,69
MgO . . .	0,072	—	CaSO ₄ . . .	0,28
CaO . . .	0,225	—	H ₂ O . . .	0,15
Al ₂ O ₃ . . .	0,063	—		
Fe ₂ O ₃ . . .	0,201	—		
SO ₃ . . .	54,242	55,11		
Cl . . .	0,356	—		
Unlös. . .	2,455	2,19		
	100,002	99,67		

6. Dieser Thenardit stammt von Salinas zwischen Antofagasta und Caracoles (Atacama); anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, I, 48. Wasser = 0,73 %.

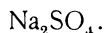
7. Von Atacama; anal. A. Dick, Phil. Mag. Ser. V, 8, 373. (Nach L. Darapsky.)

8. Aus dem Schemaschinschen Kreise, Kaukasus; anal. W. Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 245; Z. Kryst. **15**, 558 (1889).

J. Couyat¹⁾ fand in ägyptischen Natronseen unter anderen Thenarditkristalle bis zu 4 cm groß von der Zusammensetzung:

Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Cl	Glühverl.	Summa
41,72	56,78	0,79	Spur	Spur	1,03	100,32

Formel. Diese ist:



Der geringe Kalkgehalt dürfte auf Beimengung von CaSO₄ zurückzuführen sein, welches vielleicht in fester Lösung vorhanden ist, während die Tonerde, Magnesia, Eisen und Chlor wohl von Verunreinigungen herrühren.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht ist 2,673 (J. W. Retgers) bis 2,693 (H. Schroeder).

Härte. Die Härte wird von R. Görgey²⁾ mit 2,7 angegeben.

Spaltbarkeit. Der Thenardit besitzt mehrere Spaltbarkeiten. Vollkommen ist sie nach der Basis {001}, ziemlich vollkommen nach {110}, weniger gut nach {010} und {100}. Ältere Angaben führen noch andere Richtungen, z. B. {111} und {101}, an; z. T. wird wohl die Deutung unsicher gewesen sein.

Löslichkeit. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Schmelzpt. 885° nach E. Flach.³⁾

α- und β-Thenardit. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt die (rhombische) β-Modifikation vor. Beim Erhitzen (233°) geht das Salz in die α-Modifikation über, die hexagonal ist. Über die Dimorphie des Natriumsulfats siehe S. 171.

Brechungsquotienten.

R. Görgey bestimmte am Mineral von Ocana (I) und von San Bernardino (II) folgende Werte (in Alkohol und Benzol) für Na-Licht:

	I	II
N_α =	1,471	1,471
N_β =	1,477	1,477
N_γ =	1,485	1,484

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Die Ebene der optischen Achsen ist {010}, R. Görgey gibt ||{001} an; der Achsen-

¹⁾ J. Couyat, Bull. soc. min. **31**, 341 (1908); Ref. Chem. ZB. I, 1111 (1909).

²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXIX, 202 (1910).

³⁾ E. Flach, Z. Kryst. **59**, 98 (1924).

winkel, von C. Bärwald bestimmt, ist: $2V_{Na} = 83^{\circ} 35'$. Die Achsen-
dispersion ist schwach $\rho < \nu$ um γ . Bei $233^{\circ} C$ wird der Thenardit, ent-
sprechend seinem Übergang in das hexagonale System, optisch einachsigt.

E. S. Larsen fand ähnliche Werte wie R. Görgey.

Vorkommen.

Auf europäischen Salzlagerstätten ist der Thenardit verhältnismäßig selten
beobachtet worden. Natürlich tritt er auf als Ausscheidung der Salinen von
Espertinas (Aranjuez), in den Wüsten von Peru, Bolivien, Arizona; ferner am
Balkaschsee im Kaukasus und an Fumarolen. Die Farbe ist bald wasserhell,
bald gelblich und rötlich.

Über das Vorkommen des Thenardits in Rußland siehe W. Markowni-
koff, welcher die Thenarditlager in zwei Gruppen teilt: 1. in Lager, in
welchen sich Thenardit auch heute noch bildet, und 2. Lager älterer geo-
logischer Epochen.

Dort siehe auch die Analysen von Salzlagern, welche hauptsächlich aus
Thenardit bestehen. Der Gehalt an Natriumsulfat beträgt 74,95 bis 96,31 %.

In Spanien ist der Thenardit in der Provinz Madrid verbreitet, in der
Ebene des Tajo, wobei die Natriumsulfatbank zwischen Gips und Ton ein-
geschaltet ist. Näheres bei S. Calderon (Anal. Soc. Esp. de Hist. nat., Mem.
24, 341 (1895).

Analysen sind folgende:

Na ₂ O . . .	42,902	Na ₂ SO ₄ . . .	99,78
K ₂ O . . .	0,148	Na ₂ CO ₃ . . .	0,22
MgO . . .	0,459		
CaO . . .	Spur		
MgCl ₂ . . .	0,010		
SO ₃ . . .	56,502		
	100,021		

Thenardit von Valle, de Jarama (Prov. Madrid); anal. E. C. Sullivan u. O'Reilly,
Note in the geol. and min. of the prov. Santander and Madrid 142 u. ff. (Nach C. Tenne
u. S. Calderon, Min. der iber. Halbinsel. Berlin 1902, 191.

Von der Lagerstätte von Espartinas bei Aranjuez (Castilien) stammt der
erste Thenardit, welchen J. L. Casaseca im Jahre 1826 entdeckte und zu
Ehren L. Thenards benannte.

Spanien ist auch reich an wasserhaltigen Sulfaten, namentlich an Glaubersalz
und Bittersalz. Hier noch nachträglich eine unbekannt Analyse von
Glaubersalz, welche von dem Thenarditvorkommen von Jarama bei Aranjuez
stammt:

Na ₂ O . .	19,047	Na ₂ SO ₄ . 10H ₂ O .	98,990
MgO . .	0,068	MgSO ₄ . 7H ₂ O .	0,4233
CaO . .	0,004	CaSO ₄ . 2H ₂ O .	0,0137
SO ₃ . .	24,598		
HCl . .	Spur		
H ₂ O . .	55,770		
	99,487		

Sehr reines Exemplar; anal. E. C. Sullivan u. O'Reilly nach C. Tenne u.
S. Calderon, Die Miner. d. iber. Halbinsel, Berlin 1902, 205.

Die natürlichen Lagerstätten des Natriumsulfates hat R. C. Wells¹⁾ geschildert, wobei er besonders die in den U.S.A. befindlichen berücksichtigt.

Vanthoffit ($3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$).

Kristallform. Infolge des vollständigen Fehlens von Kristallflächen und Spaltbarkeit an den bisher gefundenen Vanthoffitvorkommen läßt sich über das Kristallsystem nichts Bestimmtes aussagen. Vielleicht ist das Doppelsalz monoklin.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Vanthoffits.

Eine Analyse von Hall (Tirol) von vorsichtig isolierten Stücken aus dem Laboratorium von E. Ludwig teilt R. Görgey²⁾ mit:

	gefunden	berechnet
Na_2O	33,64	34,06
MgO	7,37	7,38
SO_3	58,54	58,56
Summa	99,55	100,00

K. Kubierschky,³⁾ der den Vanthoffit zuerst untersuchte, fand an fast reinem, nur wenig mit Steinsalz vermischem Material:

MgSO_4	19,6
K_2SO_4	1,4
Na_2SO_4	68,3
H_2O	0,9
NaCl	10,2
Summa	100,4

O. Riedel⁴⁾ analysierte einen unreinen Vanthoffit; aus der Analyse berechnete er die Zusammensetzung des Vanthoffits:

Na	25,28
Mg	4,45
SO_4	70,27
Summa	100,00

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht wurde von R. Görgey zu 2,694 (20° C) bestimmt.

Härte. Auch die neueren Härteangaben stammen von R. Görgey; er ermittelte 3,5—3,6.

Spaltbarkeit. Andeutung von Spaltbarkeit wurde an Vanthoffit zuweilen gefunden, doch konnte Genaueres nicht festgestellt werden. Der Bruch ist flach-muschelig.

Löslichkeit. In Wasser ist das Doppelsalz ziemlich leicht löslich.

¹⁾ R. C. Wells, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 717 (1923).

²⁾ R. Görgey Tsch. min. Mit. XXVIII, 343 (1909).

³⁾ K. Kubierschky, Sitzber. Berliner Ak. 21, 404 (1902).

⁴⁾ O. Riedel, Z. Kryst. 50, 155 (1912).

Brechungsquotienten.

R. Görgey führte in neuerer Zeit eine Bestimmung der Brechungsquotienten (nach der Immersionsmethode) aus; er fand für Na:

$$\begin{aligned} N_{\alpha_{Na}} &= 1,4855 \\ N_{\beta_{Na}} &= 1,4876 \\ N_{\gamma_{Na}} &= 1,4893 \end{aligned}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Bei konoskopischer Betrachtung läßt sich ein großer Achsenwinkel feststellen. Aus den Brechungsquotienten berechnet sich sein Wert angenähert zu $2V_{Na} = 84^\circ$. Die sehr schwache Dispersion um α ist $\rho < v$.

Vorkommen.

Der Vanthoffit kommt auf deutschen Lagerstätten sowie in Hall und Ischl sehr selten vor. Meist findet er sich in einem Gemenge von Steinsalz, Glaserit und Loewit.

Langbeinit ($2MgSO_4 \cdot K_2SO_4$).

Kristallform. Der Langbeinit kristallisiert regulär (tetraedrisch-pentagon-dodekaedrisch). An natürlichen Kristallen, die jedoch selten sind, wurden die Formen $\{100\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}2\}$ und $\{201\}$ beobachtet.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Langbeinites.

Nach Mitteilung von R. Görgey¹⁾ stammt folgende Analyse aus Hall (Tirol) von E. Ludwig:

	1 gefunden	2 berechnet
MgO	19,91	19,44
K ₂ O	22,72	22,71
SO ₃	57,99	57,85
Summa	100,62	100,00

Zusammensetzung und Verunreinigungen wechseln je nach dem Vorkommen, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

	3	4	5	6
MgSO ₄	58,20	58,55	58,1	57,93
K ₂ SO ₄	41,30	38,99	41,0	42,07
CaSO ₄	—	0,50	—	—
MgCl ₂	0,22	0,55	—	—
MgO	0,08	0,13	—	—
NaCl	—	0,43	—	—
H ₂ O	0,20	0,78	1,0	—
Summa	100,00	99,93	100,1	100,00

- 3. u. 4. Weiße Varietät von Wilhelmshall (S. Zuckschwerdt).
- 5. Glasklare Stücke von Westerregeln (A. Wagner).
- 6. Theoretische Zusammensetzung.

¹⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXVIII, 339 (1909).

Einen indischen Langbeinit untersuchte F. R. Mallet:

	7	8	9
K ₂ O	22,23	22,65	22,70
MgO	19,08	19,26	19,41
SO ₃	57,27	58,09	57,89
H ₂ O	0,84	—	—
NaCl	0,41	—	—
Summa	99,83	100,00	100,00

7. Kristallin, farblos und durchsichtig, isotrop, von Penjab Salt Range (Indien); anal. F. R. Mallet, Min. Mag. **12**, 159 (1899); Z. Kryst. **34**, 89 (1901).

8. Auf 100% berechnet.

9. Theoretische Zusammensetzung für: K₂SO₄ · 2MgSO₄.

Die Dichte dieses Langbeinites betrug 2,84. Der Chlornatriumgehalt ist auf einen Einschluß von Steinsalz zurückzuführen.

Eine **Synthese** des Langbeinites führte F. R. Mallet¹⁾ aus und zwar im Schmelzflusse, indem er die Bestandteile im molekularen Verhältnisse zusammenschmolz.

An der Luft nimmt die Schmelze 13% Wasser auf und verwandelt sich in ein Gemenge von Pikromerit und Epsomit, wie der Verfasser auch an dem natürlichen Vorkommen konstatierte.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht beträgt 2,825.²⁾

Härte. Die Härteangaben schwanken zwischen 3 und 4. R. Görgey fand, daß Flußspat vom Langbeinit, wenn auch schwierig, noch geritzt wird und gibt den Härtegrad mit 4,2 an.

Spaltbarkeit. Eine Spaltbarkeit fehlt beim Langbeinit. Er bricht flachmuschelartig.

Löslichkeit. Das Doppelsalz ist in Wasser langsam, aber vollständig löslich. An feuchter Luft wird das glänzende Mineral bald trüb und matt.

Brechungsquotienten.

R. Görgey³⁾ bestimmte die Brechungsquotienten (nach der Prismenmethode) des Langbeinites zu:

$$\begin{array}{ll} N_{\text{Li}} = 1,5323 & N_{\text{Tl}} = 1,5370 \\ N_{\text{Na}} = 1,5347 & N_{\text{Al}} = 1,5431 \end{array}$$

Vorkommen.

Auf deutschen Lagerstätten tritt der Langbeinit zuweilen in größeren Massen auf; auch auf Tiroler Lagerstätten findet er sich. Meist sind es körnige Aggregate in engster Vergesellschaftung mit Steinsalz. Die Farbe ist meist wasserhell, oft mit einem Stich ins Rötliche, Violette oder Grünliche.

¹⁾ F. R. Mallet, Journ. Am. Chem. Soc. **77**, 216 (1900); Z. Kryst. **36**, 91 (1902).

²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. **XXIX**, 197 (1910).

³⁾ Derselbe, ebenda **XXVIII**, 339 (1909).

Mangan-Langbeinit nannte F. Zambonini ein Salz vom Vesuv, in welchem Mg durch Mn ersetzt ist. Siehe weiteres bei Mangansulfaten.

Die beiden Mineralien Langbeinit und Vanthoffit entstehen in der Natur nur auf dem Wege wäßriger Lösungen. Sie sind aber auch aus Schmelzfluß hergestellt worden.¹⁾

Glauberit (CaSO₄·Na₂SO₄).

Synonym: Brongniartin.

Kristallform. Der Glauberit kristallisiert monoklin-prismatisch.

$a:b:c = 1,2209:1:1,0270$, $\beta = 67^{\circ} 49\frac{1}{2}'$.²⁾ — Beobachtet wurden folgende Formen: {001}, {100}, {110}, {111}, {11 $\bar{1}$ } und {31 $\bar{1}$ }. Gewöhnlich finden sich nur {001} und {111}, selten {110}. Gemessen wurde:

$$\left. \begin{aligned} (110):(001) &= 75^{\circ} 30\frac{1}{2}' \\ (001):(111) &= 32^{\circ} 29' \end{aligned} \right\} \text{Normalenwinkel.}$$

Die Ausbildung der Kristalle ist im allgemeinen tafelig nach {001}.

Chemische Zusammensetzung und Analysen des Glauberits.

Über den Glauberit finden sich verhältnismäßig viele Analysenangaben älteren und neueren Datums:

	1 ³⁾	2 ⁴⁾	3 ⁵⁾	4 ⁶⁾	5 ⁷⁾	6 ⁸⁾	berechnet
Na ₂ O . . .	23,3	21,27	21,87	21,32	22,05	20,49	22,30
K ₂ O . . .	—	—	—	—	—	1,63	—
MgO . . .	—	—	—	—	—	0,43	—
CaO . . .	20,2	21,04	20,37	20,68	20,08	20,13	20,15
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	0,40	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	0,14	—	0,46	—
SO ₃ . . .	56,5	57,29	57,52	57,22	57,15	57,50	57,55
Cl . . .	—	—	0,31	—	—	0,11	—
Unlöslich .	—	—	—	—	—	0,22	—
Summa . . .	100,00	99,60	100,07	99,36	99,68	100,97	100,00

Die Analysen beziehen sich auf folgende Fundorte:

1. Villa rubia (Spanien).
2. Berchtesgaden.
3. Ischl (Ober.-Öster.).
4. Tarapacá (Chile).
5. Varangéville bei Nancy (Frankreich).
6. Von ebenda.

¹⁾ R. Nacken, Nachr. Ges. Wissenschaften, Göttingen 1907, 1; vgl. auch Z. Kryst. **47**, 207 (1919). — E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. **64**, 305 (1908). — A. L. Ginsberg, An. Polyt. Inst. Ptbg. **23**, 228 (1915).

²⁾ H. Laspeyres, Z. Kryst. I, 529 (1877).

³⁾ A. Brongniart, J. des Min. **23**, 5. Ausz. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 253.

⁴⁾ F. v. Kobell, Geol. Anz. d. Münch. Akad. Ausz. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 253.

⁵⁾ K. v. Hauer, Kenngotts min. Not. Nr. 5.

⁶⁾ C. W. Hayes, Phillips Min. 5 ed. by Alger, Boston 1844.

⁷⁾ F. Pisani, C. R. **51**, 731 (1860).

⁸⁾ V. Dürrfeld, Ausz. Chem. ZB. II, 1056 (1912).

L. Darapsky¹⁾ analysierte von Atacama ein Salz, bestehend aus 83,4% Glauberit und 14,6% Blödit.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht schwankt je nach den Beimengungen. An natürlichen Kristallen wurde es zu 2,77 bis 2,85 gefunden.

Härte. Der Härtegrad beträgt nach R. Görgey²⁾ 3,2.

Spaltbarkeit. Der Glauberit besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis {001}.

Löslichkeit. Die Löslichkeit ist nur in sehr viel Wasser vollkommen. Andernfalls wird das Na_2SO_4 herausgelöst, während sich Gips abscheidet.

Brechungsquotienten.

An einem Vorkommen von Hallstatt ermittelte R. Görgey folgende Werte für Na-Licht:

$$\begin{aligned} N_{\text{Na}}^{\alpha} &= 1,515 \\ N_{\text{Na}}^{\beta} &= 1,532 \\ N_{\text{Na}}^{\gamma} &= 1,536 \end{aligned}$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Der Achsenwinkel ist gegen Temperaturänderungen sehr empfindlich. Nach H. Laspeyres³⁾ ist bei 18–20° C $2E_{\text{Na}} = 11^\circ$, dies ergibt für $2V_{\text{Na}} = 7^\circ 10'$. Einachsigkeit tritt für Na bei 45,8° C ein.

Die Ebene der optischen Achsen steht für alle Farben bei 18–20° C \perp (010), bei 50° C für Rot \perp (010); für Gelb, Grün und Blau liegt sie dann in (010). Die Dispersion der optischen Achsen ist sehr stark, bei 18° $\rho > \nu$ (horizontal), bei 100° $\rho < \nu$ (geneigt).

E. H. Kraus⁴⁾ bestimmte die Änderungen des optischen Achsenwinkels des Glauberits mit der Temperatur. Diese waren schon früher von H. Laspeyres bestimmt worden. Es ergeben sich zwischen den Werten beider Beobachter immerhin Differenzen, so erhielten beide für die Einachsigkeitstemperatur folgende Werte:

	Na-Licht	Li-Licht
H. Laspeyres	45° 8'	58° 2'
E. H. Kraus	42 9	51 8

Im allgemeinen erhielt H. Laspeyres zu hohe Werte. Nach E. H. Kraus liegen die Temperaturen der Einachsigkeit in der Nähe von 43° bei Natriumlicht und bei etwa 52° für Lithiumlicht.

Der scheinbare Achsenwinkel $2H_a$ in Paraffinöl mit einem Brechungsquotienten von 1,4702 (Na-Licht) wurde zwischen 18 und 100° gemessen. Bei 57° ist er für Li-Licht 5° 22' und steigt bei 100° auf 11° 8'.

Bei 18° betrug dieser Winkel 10° 12' für Li-Licht und 8° 28' für Na-Licht. Siehe auch bei E. H. Kraus und A. B. Peck.⁵⁾

Nach K. Keilhack⁶⁾ ist Glauberit luminiszierend, wenn er mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird.

¹⁾ L. Darapsky, Z. Kryst. **29**, 216 (1898).

²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. XXIX, 203 (1910).

³⁾ H. Laspeyres, Z. Kryst. **1**, 529 (1877).

⁴⁾ E. H. Kraus, Z. Kryst. **53**, 323 (1913).

⁵⁾ E. H. Kraus u. A. B. Peck, Z. Kryst. **59**, 103 (1924).

⁶⁾ K. Keilhack, Z. d. geol. Ges. 1898, Verh. 131.

Vorkommen.

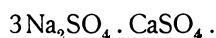
Der bald wasserhelle, bald gelbliche oder auch rötliche Glauberit ist auf deutschen Lagerstätten ziemlich selten zu finden. Er tritt in Ischl, Hallein und Hallstatt häufiger auf, besonders letzterenorts kommt er u. a. in einer 5—7 m mächtigen Einlagerung (in Anhydrit) vor. Ferner kommt er in Spanien vor, besonders schön sind die Kristalle von Villa rubia.

Glauberit findet sich in der Natur auch in Calcit und Aragonit umgewandelt.¹⁾

Ciempozuelit.

Von **C. Doelter** (Wien).

Dem Glauberit nahestehend, vielleicht mit ihm sogar identisch, ist diese von Areitio 1873 benannte Varietät. Der Ciempozuelit enthält mehr Natriumsulfat. Er hat die Formel:



Als Ausblüfung auf der Grube Consuelo bei Ciempozuelos, Prov. Madrid (Spanien). Siehe Areitio, Ann. Soc. Españ. de Hist. nat. II. Memor., 393 (1873).

Aus dem Studium des Systems Na_2SO_4 — CaSO_4 geht jedoch, wie unten ausgeführt werden wird, hervor, daß in diesem Systeme nur ein Doppelsalz existiert, nämlich $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.²⁾ Wenn die Zusammensetzung des fraglichen Minerals dieser Zusammensetzung entspräche, so wäre also dieses Doppelsalz in der Natur aufgefunden worden. Es wäre von Interesse, die Analyse des Ciempozuelit zu wiederholen.

Glaserit.

Von **C. Doelter** (Wien).

Synonyma: Aphthalose, Aphthitalit, Arkanit.

Kristallform. Der Glaserit ist pseudotrigonal. Auf dieser Grundlage bestimmte B. Gossner:³⁾ $\alpha = 87^\circ 58'$, $a:c = 1:1,2904$. Bei tafelförmig ausgebildeten Individuen erkennt man, daß deren sechsheitige Basis parallel zu den Seiten in sechs Sektoren geteilt ist, von denen zwei gegenüberliegende einem monoklinen Kristall entsprechen. Auf monokliner Grundlage ergibt sich: $a:b:c = 1,7499:1:0,8923$; $\beta = 90^\circ 48'$.

Der Habitus der Kristalle ist, je nach der Zusammensetzung der Lösung sehr wechselnd. Aus Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat scheidet sich das Doppelsalz neben reinem Kaliumsulfat aus; oft wurden Verwachsungen beider Kristallarten festgestellt.⁴⁾ Aus warmen Lösungen entstehen vor allem die scheinbar einfachen, optisch einachsigen Kristalle.

Formel: $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$.

Analysen des Glaserits.

Die älteren Analysen von Douglasshall (anal. H. Bücking), vom Ätna, welche beide in der unten angegebenen Zusammenstellung sich finden, sind

¹⁾ P. v. Jeremejew, Z. Kryst. **31**, 515 (1899).

²⁾ W. Müller, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **30**, 32 (1919).

³⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 163 (1904).

⁴⁾ A. Scacchi bei P. Groth, Chem. Kryst. II, 335 (1908).

weniger genau; auch eine alte Analyse von G. vom Rath, welche an Material vom Rocalmuto ausgeführt wurde, sei hier noch angeführt:

	1.
Na ₂ O . . .	17,26
K ₂ O . . .	33,24
SO ₃ . . .	49,50
	100,00

1. Das Natron wurde als Differenz angegeben; anal. G. vom Rath, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 6, 360 (1873).

Die neueren Analysen stammen von W. Foshag, dann von H. S. Washington und H. E. Merwin, sowie von F. Zambonini.

	2.	3.		4.
Na ₂ O . . .	22,78	25,72	Na . . .	59,01
K ₂ O . . .	23,76	20,91	K . . .	32,46
CaO . . .	0,39	—	H ₂ O . . .	0,10
CuO . . .	0,46	1,40	SO ₃ . . .	53,71
H ₂ O . . .	0,25	—	Cl . . .	4,76
SO ₃ . . .	51,50	51,97		150,04
Cl . . .	0,03	—		
Unlöslich .	0,76	—		
	99,93	100,00		

2. Diese Analyse entstammt einem Lavaström des Mauno Ikiam Kilauea, das Mineral zeigt blaue Färbung.

Die beiden Autoren stellten einige Analysen umgerechnet auf Sulfate zusammen.

3. Vom Ätna; anal. G. Ponte, Atti R. Accad. 28, 362 (1924).

4. Die weitere Analyse stammt von Searles Lake, S. Bernardino (Californien); anal. W. Foshag, Am. Journ. Sc. 49, 367 (1820). Ref. W. Eitel, N. JB. Min. etc. II, 179 (1924).

H. S. Washington und H. E. Merwin¹⁾ stellen die auf Sulfate umgerechneten Analysen zusammen.

	Kilauea	Searles Lake	Douglas- hall H. Bücking	Ätna G. Ponte	Vesuv	Vesuv	Theo- retisch
K ₂ SO ₄	43,88	72,37	66,5	38,3	70,39	50,35	78,63
Na ₂ SO ₄	52,12	18,38	22,0	58,9	26,91	43,97	21,37
CaSO ₄	0,95	—	—	—	1,46	4,23	—
CuSO ₄	0,94	—	—	2,8	—	—	—
PbSO ₄	—	—	—	—	—	1,25	—
NaCl	Spur	7,87	10,1	—	—	—	—
SO ₃ -Überschuß	0,94	—	—	Spur	—	—	—
Cl	0,03	—	—	Spur	—	—	—
H ₂ O	0,25	0,10	1,0	—	—	—	—
Unlöslich . . .	0,76	—	0,4	—	0,81	—	—
Summa	99,87	98,72	100,0	100,0	99,57	99,80	100,0

Interessant ist der Bleigehalt des vesuvischen, über welchen, wie wir unten sehen werden, F. Zambonini besonders berichtet. Die Glaserite der

¹⁾ H. S. Washington u. H. E. Merwin, Am. Miner. 6, 121 (1923).

Salzlagerstätten enthalten, wie begreiflich, weder Blei noch Kupfer, aber auch der Glaserit vom Kilauea enthält kein Blei. H. S. Washington und H. E. Merwin vermuten, daß der Glaserit vom Kilauea, wie jener vom Ätna, CuSO_4 isomorph beigemischt führen. Das aus einer konzentrierten schwefelsauren Lösung von Kupfersulfat erhaltene CuSO_4 kristallisiert mit rhombischer Symmetrie, steht kristallographisch dem Alkalisulfat sehr nahe.

Über den vesuvischen Glaserit liegen neuere Untersuchungen von F. Zambonini vor.

	5.	6.	7.
Na_2O	9,65	9,20	11,61
K_2O	36,82	38,38	38,38
CaO	—	—	0,02
CuO	2,20	2,29	1,03
FeO	—	—	0,11
PbO	2,31	2,41	0,08
Fe_2O_3	0,70	—	—
SO_3	47,89	47,72	48,55
H_2O	0,51	—	—
Cl	—	—	Spur
Unlöslich . .	—	—	0,14
	100,08	100,00	99,92

5. Säulenförmiger, lamellarer Aphthitalit, himmelblau, mit Palmierit, Jarosit vom Vesuv, aus den kleinen Kegeln des Kraterbodens vom Jahre 1919; anal. F. Zambonini, Bull. Com. geol. ital. **49**, 1 (1920). Ref. N. JB. Min. etc. II, 182 (1924).

6. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet.

7. Ebenfalls himmelblau, vom Vesuvkrater, im Jahre 1870 von A. Scacchi gesammelt; anal. wie oben.

Die beiden Analysen entsprechen folgender Zusammensetzung:

$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. . .	90,3	90,2
Na_2SO_4	1,8	7,3
FeSO_4	—	0,5
CuSO_4	4,6	2,1
PbSO_4	3,3	0,1

Behandelt man das Mineral mit 2%iger Sulfatlösung, so erhält man keine Palmieritlamellen, sondern amorphe Flocken von Bleisulfat. Dies ist jedoch bei der von A. Scacchi im Jahre 1872 gesammelten Lava anders, diese enthält Palmierit (Analyse Nr. 7). Siehe auch bei F. Zambonini die Brechungsquotienten.

In der Natur kommt auch der Glaserit meist mit Na_2SO_4 gemischt (bis zu 40%) vor. Der Name Aphthitalit wird besonders für diese Varietäten angewandt.

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Entsprechend der wechselnden Zusammensetzung schwankt auch das spezifische Gewicht des Glaserits. Man findet 2,62 bis 2,71. B. Gossner¹⁾ ermittelte 2,697 für das Salz $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$.

Härte. Die Härteangaben bewegen sich zwischen 2,5 und 3. R. Görgey²⁾ bestimmte die Härte zu 2,7.

¹⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 163 (1904).

²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. **XXIX**, 198 (1910).

Spaltbarkeit. Eine unvollkommene Spaltbarkeit ist nach {111} vorhanden.

Farbe wasserhell, oft grau oder gelblich.

Ätzfiguren und Pyroelektrizität.¹⁾ Die Ätzfiguren entsprechen der trigonal-skalenoedrischen Symmetrie, während die pyroelektrischen Eigenschaften auf eine Polarität der pseudotrigonalen Hauptachse hinweisen.

Löslichkeit. Das reine Doppelsalz ist in Wasser restlos löslich; die Lösung ist neutral. Schmilzt leicht vor dem Lötrohr.

Brechungsquotienten.

$N_{\omega_{Na}}$	$N_{\epsilon_{Na}}$
1,4901	1,4996 (B. Goßner)
1,4907	1,4993 (H. Bücking)
1,493	1,501 (R. Görgey)
1,487	1,492 (E. Merwin)

Die verhältnismäßig hohen Werte sind an Material von Kalusz bestimmt und dürften auf einen höheren Gehalt an Na_2SO_4 zurückzuführen sein.

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Die 1. Mittellinie der optischen Achsen ist fast genau senkrecht zu {001}; der Achsenwinkel ist klein.

Vorkommen und Genesis. Glaserit wie auch seine Komponenten Natrium- und Kaliumsulfat (vgl. S. 171) lassen sich sowohl auf dem Wege des Schmelzflusses, als auch aus wäßrigen Lösungen herstellen, worüber uns die erwähnten Arbeiten von J. H. van't Hoff, E. Jänecke, R. Nacken, B. Gossner u. a. belehren. Demnach ist auch das Vorkommen des Glaserits ein vulkanisches einerseits, andererseits ein sedimentäres. Aus den Arbeiten von A. Scacchi und F. Zambonini, wie aus jenen von H. S. Washington und H. E. Merwin haben wir die Vorkommen vom Vesuv und vom Kilauea kennengelernt. Aber auch am Ätna kommt er vor (siehe S. 166). Er ist aber an Vulkanen meistens durch Einwirkung von oxydierter schwefeliger Säure auf das Alkali der Laven oder auf die Chloride entstanden. Siehe darüber auch A. Lacroix.²⁾ Auch an anderen Vulkanen finden sich die Alkalisulfate.

Ganz verschieden ist die Bildungsweise jener Glaserite, welche sich auf Salzlagerstätten vorfinden. Zu diesen gehört beispielsweise das Vorkommen von S. Bernardino, welches W. Foshag untersuchte. Wenngleich Analysen aus Salzlagerstätten in geringer Anzahl vorliegen, so dürfte doch der Glaserit als ein, wenn auch wenig stabiles Mineral darin enthalten sein (siehe darüber die Untersuchungen der Löslichkeit von E. Jänecke).

Über Chrom-Glaserit siehe bei Chromaten.

Kaliumsulfat.

Von C. Doelter (Wien).

Ob das wasserfreie neutrale Kaliumsulfat in der Natur selbständig vorkommt, ist zwar noch nicht entschieden, aber immerhin wahrscheinlich; daher wird es notwendig sein, sich hier mit demselben zu beschäftigen, dies um so mehr, als es ja in Verbindung mit Natriumsulfat im Glaserit vorkommt und auch im Misenit auftritt.

Kristallform. Rhombisch-dipyramidal: $a:b:c = 0,5727:1:0,7418$. Über eine zweite Kristallform siehe unten S. 170.

¹⁾ P. Groth, Elemente der phys. u. chem. Kryst. 242 (1921).

²⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 219 (1907).

Zusammensetzung K_2SO_4 .

	1.	2.	3.
K_2O	54,07	54,75	55,33
SO_3	45,93	45,25	34,67
	100,00	100,00	100,00

1. Theoretische Zusammensetzung.
2. Die von Wenzel u. Kane dargestellten Salze enthalten etwas mehr Kali. Siehe Kane, Am. Chem. **19**, 1.
3. B. Gossner.¹⁾

Physikalische Eigenschaften. Die Dichte zwischen 2,6232 (nach C. Karsten) und 2,666 (nach J. W. Retgers).²⁾ Einige neuere Bestimmungen sind folgende:

A. E. H. Tutton ³⁾	2,6648
W. Spring ⁴⁾	2,658
Wise	2,653

Als Mittel wird oft 2,6648 angenommen.

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Optische Konstanten. A. E. H. Tutton bestimmte sie und fand für Natriumlicht:

Nach der a -Achse	1,497
„ „ b -Achse	1,4935
„ „ c -Achse	1,4973

F. Kreuzt färbte Kaliumsulfat mit Kathodenstrahlen. Durch Druck und Reibung phosphoreszieren die Kristalle nach Tschugaeff.

Spezifische Wärme. Zwischen 13 und 45° nach H. Kopp 0,196; nach V. Regnault 0,19011.

Schmelzpunkt nach H. Le Chatelier⁵⁾ 1015°, andere Bestimmungen siehe bei Landolt-Börnstein. K. Hüttner und G. Tammann⁶⁾ fanden 1074°.

H. S. Roberts⁷⁾ fand 1069° für den Schmelzpunkt, 583° für den Umwandlungspunkt. F. M. Jäger fand 1064°.

Ausdehnungskoeffizienten. Über diesen Gegenstand liegt eine ausführliche Arbeit von A. E. H. Tutton⁸⁾ vor. Der Wert der kubischen Ausdehnung ist zwischen 20 bis 60° 0,0053, für die linearen Ausdehnungskoeffizienten erhielt er:

$$\begin{aligned} \lambda_a &= 0,00437, \\ \lambda_b &= 0,00383, \\ \lambda_c &= 0,00479, \end{aligned}$$

Kaliumsulfat ist nach G. Hankel⁹⁾ pyroelektrisch. Über die Dielektrizitätskonstante siehe Ch. Borel.¹⁰⁾ Der Winkel der elektrischen Achsen beträgt etwa 61° (ber.).

1) B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 161 (1904).
 2) J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **6**, 205 (1890).
 3) A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **41**, 385 (1906).
 4) W. Spring, Bull. Acad. Belg. 1882, 197.
 5) H. Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2] **47**, 300.
 6) K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 215 (1905).
 7) H. S. Roberts, Phys. Rev. **23**, 386 (1924).
 8) A. E. H. Tutton, Z. Kryst. **31**, 454 (1899).
 9) G. Hankel, Abh. math.-phys. Kl. sächs. Ges. Wissensch. **24**, 469 (1899); Z. Kryst. **35**, 191 (1902).
 10) Ch. Borel, C. R. **116**, 1509 (1893); Z. Kryst. **25**, 382 (1896).

Über Radioaktivität siehe E. Henriot und G. Vavon.¹⁾

Löslichkeit. Sie wurde von Andreä²⁾ bestimmt:

Temperatur	Löslichkeit	Temperatur	Löslichkeit
0,05°	7,360 g	40,03°	14,763 g
4,32	8,156	40,10	14,788
11,41	9,487	49,98	16,507
18,38	10,815	50,15	16,535
20,10	11,121	59,94	18,163
29,88	12,948	69,86	19,724
30,14	12,987	69,88	19,732

Die Löslichkeit wird nach diesem Autor wiedergegeben durch die Formel:

$$S = 9,219 + 0,19304(t - 10) - 0,0003083(t - 10)^2.$$

A. E. Nordenskjöld³⁾ stellte die Formel auf:

$$\log S = -1,1061 + 0,8117\left(\frac{t}{100}\right) - 0,3245\left(\frac{t}{100}\right)^2.$$

Ältere Bestimmungen von Gay-Lussac, G. J. Mulder, C. Möller siehe in Kraut-Gmelin II, 1, 51 (1906); siehe dort auch einige neue Bestimmungen.

Über Tribolumineszenz, Kristallolumineszenz siehe auch R. Gernez,⁴⁾ sowie M. Trautz.⁵⁾

Dimorphie des Kaliumsulfats.

E. Mallard⁶⁾ fand zuerst, daß das rhombische Kaliumsulfat durch Erwärmung zwischen 600 und 650° sich in eine hexagonale Form umwandelte.

H. Le Chatelier⁷⁾ schloß aus dem Verlaufe der Erstarrungskurven, daß die Umwandlung bei 580° eintrat.

Abkühlungskurven wurden von K. Hüttner und G. Tammann⁸⁾ untersucht, wobei der Umwandlungspunkt mit 587° bestimmt wurde, während N. Kurnakow und S. Zencžužny⁹⁾ nach derselben Methode 610° fanden.

R. Nacken untersuchte in ähnlicher Weise, wie bei Natriumsulfat, auch das Kaliumsulfat. Er konnte, trotzdem die Präparate zwischen 230 und 400° zersprangen, konstatieren, daß beim Erwärmen die Stärke der Doppelbrechung sich ändert und daß bei 340° (wie bereits E. Mallard gefunden) die Präparate vorübergehend dunkel wurden. Als Umwandlungstemperatur fand R. Nacken:

Bei Erwärmung . . .	588°	590°	591°	591°
Bei Abkühlung . . .	590°	589°	586°	590°

Die Schmelz- bzw. Abkühlungskurve ergab ihm 595° als Umwandlungspunkt.

R. Nacken¹⁰⁾ schließt daraus, daß auch das Kaliumsulfat, wie auch das Natriumsulfat enantiotrop-dimorph ist.

¹⁾ E. Henriot u. G. Vavon, C. R. **149**, 30 (1909).

²⁾ Andreä, Journ. prakt. Chem. **137**, 471.

³⁾ A. E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. **136**, 314 (1869).

⁴⁾ R. Gernez, C. R. **140**, 1337 (1905).

⁵⁾ M. Trautz, Z. f. phys. Chem. **53**, 1 (1905).

⁶⁾ E. Mallard, Bull. soc. min. **5**, 155 (1882).

⁷⁾ H. Le Chatelier, Bull. soc. min. **47**, 300 (1887).

⁸⁾ K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 215 (1906).

⁹⁾ N. Kurnakoff u. S. Zencžužny, Journ. soc. phys.-chim. russe **37**, 230 (1905).

¹⁰⁾ R. Nacken, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **24**, 29 (1907).

Dimorphie des Natriumsulfats.

Am Thenardit beobachtete zuerst O. Mügge¹⁾ Erscheinungen, welche auf Dimorphie hinwiesen. Er fand beim Erwärmen eine Umwandlung, wobei die Umwandlungstemperatur meistens bei 215° lag, bei einigen darunter, bei anderen aber erst bei 260°. Er vermutete eine Umwandlung vom rhombischen Kristallsystem in das hexagonale.

G. Wyruboff²⁾ fand drei Umwandlungen bei Natriumsulfat. Er glaubt, daß Na₂SO₄ mindestens tetramorph sei. Dagegen fanden K. Hüttner und G. Tammann,³⁾ sowie auch N. Kurnakoff und S. Žemčuzny⁴⁾ nur eine Umwandlung.

Über Umwandlung siehe auch A. Hantzsch.⁵⁾ Eine weitere Untersuchung rührt auch von W. Müller⁶⁾ her. Im Gegensatz zu G. Wyruboff, welcher vier Modifikationen annahm, fand er in Übereinstimmung mit K. Hüttner und G. Tammann nur einen Umwandlungspunkt bei 233°.

R. Nacken⁷⁾ untersuchte, um eine Entscheidung zu fällen, nochmals den künstlichen Thenardit, der aus wäßriger Lösung bei etwa 50° entstanden war. Bei 230° wurde das Präparat einfachbrechend in dieser Richtung; die Umwandlung konnte durch Abkühlen nicht rückgängig gemacht werden. Es wurde aber bei einigen Präparaten über 230° schwache Doppelbrechung bemerkt, welche sich sogar bei 500—600° verstärkte. Ferner konstatierte R. Nacken⁷⁾ bei Erstarrung von 20 g geschmolzenem Na₂SO₄ nur bei 234° einen Knick, so daß er daraus schließt, daß wasserfreies Natriumsulfat enantiotrop-dimorph ist. (Siehe auch dessen weitere Untersuchungen S. 172.)

Das System Na₂SO₄—K₂SO₄.

H. Le Chatelier⁸⁾ fand für die Mischung dieser Salze ein Minimum bei etwa 820°, entsprechend einer Mischung mit 22% Kaliumsulfat. Später haben N. Kurnakoff und S. Žemčuzny⁹⁾ ein Diagramm mit einem selbstregistrierenden Apparat aufgenommen, wobei auch die Dimorphie der beiden Sulfate in Rechnung gezogen wurde. Sie konstatierten vollkommene Mischbarkeit; kamen aber zu dem Resultate, daß die Umwandlungsvorgänge in den Mischungen durch das Auftreten eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung Na₂SO₄.3K₂SO₄ kompliziert werden, dasselbe bildet sich bei 418°. Beide Sulfate zeigen Umwandlungen, welche auf den Abkühlungskurven deutlich hervortreten und zwar für das Natriumsulfat bei 253° und für das Kaliumsulfat bei 610°.

Weitere Untersuchungen rühren von R. Nacken¹⁰⁾ her.

Seine Resultate werden durch das nachfolgende Diagramm gegeben. Der Punkt A, der Beginn der Erstarrung liegt bei 883°. Der Punkt C liegt bei

¹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1884, II, 1.

²⁾ G. Wyruboff, Bull. soc. min. 13, 311 (1890).

³⁾ K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 43, 215 (1906).

⁴⁾ N. Kurnakoff u. S. Žemčuzny, Journ. soc. phys.-chim. russe 37, 230 (1905).

⁵⁾ A. Hantzsch, Z. f. phys. Chem. 42, 202 (1903).

⁶⁾ W. Müller, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 30, 34 (1910).

⁷⁾ R. Nacken, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 24, 27 (1907).

⁸⁾ H. Le Chatelier, C. R. 118, 350 (1894).

⁹⁾ N. Kurnakoff u. S. Žemčuzny, l. c.

¹⁰⁾ R. Nacken, l. c.

830° und entspricht 20 Molekülprozenten K_2SO_4 . Der Punkt *B* liegt bei 1076°. Die beginnende Umwandlung entspricht dem Punkte *D*, bei einer Temperatur von 234°. Der Umwandlungspunkt *F* liegt bei 470°, entsprechend 60 Molekülprozenten Kaliumsulfat. Die Punkte *G* und *H* liegen bei 431° und 595°. Das Eutektikum der Umwandlung wurde von R. Nacken bei 181° gefunden. Siehe Fig. 72.

Dieses System ist für den Thenardit wichtig.

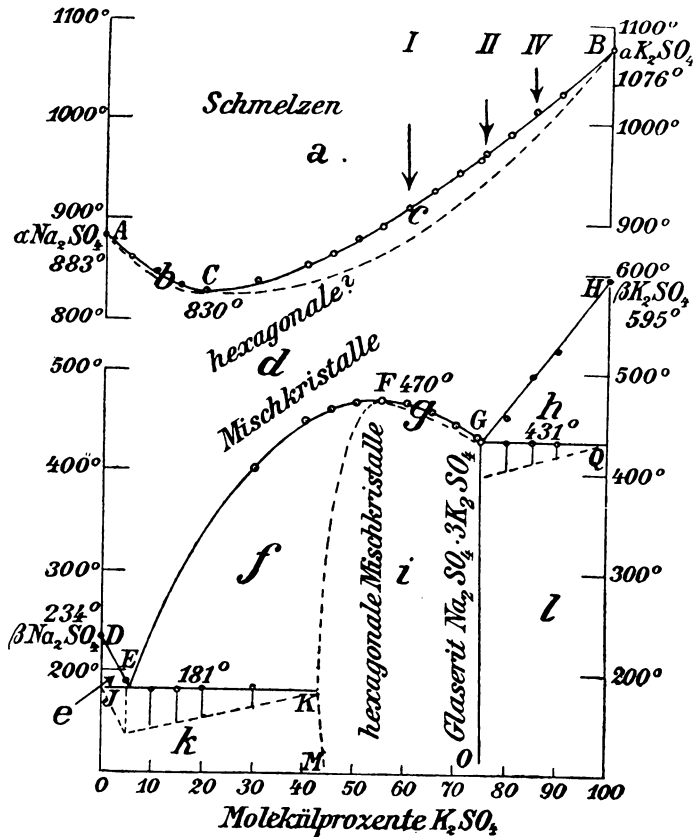


Fig. 72.

Eine spätere Arbeit rührt von E. Jänecke¹⁾ her. Er stellte ebenfalls ein Diagramm von Mischungen von Natriumsulfat und Kaliumsulfat her; die Erstarrungskurve stimmt mit jener von R. Nacken²⁾ überein, dagegen ergaben sich Abweichungen in bezug auf die Umwandlungsvorgänge. Um diese Unterschiede näher festzustellen, hat dann R. Nacken neue Untersuchungen ausgeführt. In Fig. 73 ist sein neues Erstarrungs-Umwandlungsdiagramm von Mischungen von Natrium- und Kaliumsulfat dargestellt. Er fand im Gegensatz zu E. Jänecke, daß die Umwandlungspunkte sich scharf ausprägen; die

¹⁾ E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. 64, 348 (1908).

²⁾ R. Nacken, ZB. Min. etc. 1910, 263.

Unterschiede sollen nach R. Nacken daher rühren, daß bei den Untersuchungen von E. Jänecke nicht gerührt worden sei. Näheres siehe in den Originalabhandlungen.

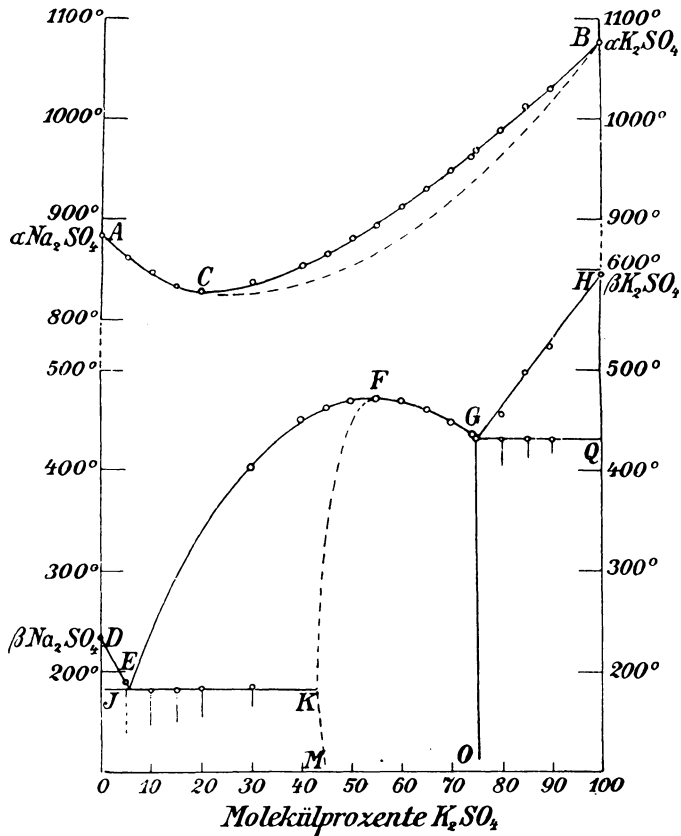


Fig. 73.

Später hat R. Nacken¹⁾ noch Untersuchungen über die Mischfähigkeit des Glaserits mit Natriumsulfat und ihre Abhängigkeit von der Temperatur ausgeführt.

Aus diesen schließt er, daß Glaserit Natriumsulfat in fester Lösung aufnehmen kann, bis zu einem mit der Temperatur stark wechselnden Betrag. Kaliumsulfat wird nicht aufgenommen. Unterhalb 10° sind keine Mischkristalle mehr möglich.

Das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$.

Die Frage der isomorphen Mischbarkeit und das Auftreten einer Verbindung zwischen den beiden Alkalisulfaten wurde sehr oft behandelt. Die Kristallisationsversuche lieferten untereinander abweichende Resultate.

¹⁾ R. Nacken, Sitzber. Berliner Ak. 1910, 1016.

J. W. Retgers¹⁾ stellte diese zusammen. Später hat R. Nacken ebenfalls die älteren Arbeiten diskutiert. C. F. Rammelsberg und G. Wyruboff²⁾ hielten Natriumsulfat für isomorph mit Kaliumsulfat. Letzterer nahm ein Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ an. J. W. Retgers hielt aber die Salze nicht für isomorph. Im Gegensatz zu J. H. van't Hoff,³⁾ welcher die Existenz eines Doppelsalzes von der eben genannten Zusammensetzung nicht zuläßt, fand B. Gossner,⁴⁾ daß nur das Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ beständig sei.

Ältere Beobachtungen über die Zusammensetzung einer Verbindung zwischen Natrium- und Kaliumsulfat sind folgende:

Beobachter	Angenommene Verbindung
G. vom Rath ⁵⁾	$1\frac{1}{3}$ $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
H. Bücking ⁶⁾	$2\frac{1}{2}$ "
Derselbe	3 "
Penny ⁷⁾	3 "
C. v. Hauer ⁸⁾	3 "
Mahony ⁹⁾	$2\frac{3}{4}$ "
H. Rose ¹⁰⁾	2 "
Derselbe	$1\frac{1}{2}$ "
J. H. Gladstone ¹¹⁾	5 "
A. Scacchi ¹²⁾	$2\frac{1}{2}$ "

J. W. Retgers hatte auch hexagonale Kristalle erhalten, welche einem Verhältnis $\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 3 : 1$ entsprachen. Dann stellte er aus diesem Doppelsalz und Natriumsulfat einerseits, Kaliumsulfat andererseits neue Lösungen her, erhielt aber neben den reinen Sulfaten nur das Doppelsalz, dessen Dichte 2,695 war.

Versuche wurden auch ausgeführt, um zu entscheiden, ob das betreffende Doppelsalz $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ nicht etwa als isomorphe Mischung aufgefaßt werden könne. Nach den früher erwähnten Untersuchungen von R. Nacken sind ja, wenigstens im schmelzflüssigen Zustande, die beiden Salze K_2SO_4 und Na_2SO_4 unbegrenzt mischbar. J. H. van't Hoff ist der Ansicht, daß der Glaserit, welchem die Zusammensetzung $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ entspricht, eine isomorphe Mischung sei.

Außer J. H. van't Hoff hat auch B. Gossner Kristallisationsversuche durchgeführt. Er erhielt wieder das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, welches aber zwei Modifikationen besitzen soll, eine hexagonale und eine pseudo-hexagonale (vielleicht monokline).

B. Gossner¹³⁾ stellte eine Anzahl von Lösungen dar und untersuchte die

¹⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **6**, 205 (1890).

²⁾ G. Wyruboff, Bull. soc. min. **2**, 98 (1879); **3**, 202 (1880).

³⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. 1903, 359.

⁴⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 155 (1904).

⁵⁾ G. vom Rath, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 359 (1873).

⁶⁾ H. Bücking, Z. Kryst. **15**, 561 (1889).

⁷⁾ Penny, Phil. Mag. **10**, 401 (1855).

⁸⁾ C. v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **83**, 356 (1861).

⁹⁾ Mahony, Ch. N. **21**, 150 (1870).

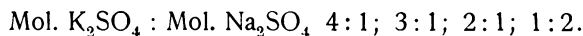
¹⁰⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **52**, 452 (1841).

¹¹⁾ J. H. Gladstone, Quart. Journ. chem. soc. **6**, 106 (1854).

¹²⁾ A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli 1863, 10.

¹³⁾ B. Gossner, l. c.

erhaltenen Kristallisationen chemisch und kristallographisch. Bei diesen Lösungen war das Verhältnis:



Es ergab sich, daß sich aus den gemischten Lösungen bei einem Verhältnisse $\text{K} : \text{Na} > 3 : 1$ reines Kaliumsulfat ausscheidet und daß bei $\text{K} : \text{Na} = 3 : 1$ die Ausscheidung eines hexagonalen Salzes beginnt. Dasselbe ist nach Analyse und Dichte von konstanter Zusammensetzung, unabhängig von der Kristallisationstemperatur, welche zwischen 25 und 26° betrug. Die Zusammensetzung ist eben die des Doppelsalzes, und liegt keine isomorphe Mischung von veränderlicher Zusammensetzung vor.

B. Gossner¹⁾ erhielt zwei Kristallformen von $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$, die erste ist monoklin, die zweite trigonal.

Eine genaue thermische Untersuchung wurde von R. Nacken²⁾ ausgeführt. Er konnte im allgemeinen die Resultate von H. Le Chatelier sowie von N. Kurnakoff bestätigen. Die Erstarrungskurve ist eine kontinuierliche. Bei 830° liegt ein Minimum mit 20 Mol.-% Kaliumsulfat (siehe Fig. 73). Bei 431° wandelt sich ein Mischkristall aus 75 Mol.-% Kaliumsulfat und 25 Mol.-% Natriumsulfat durch Wasserentziehung in die Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ um.

Bei 50° koexistiert eine Phase, deren Zusammensetzung sich mit steigender Temperatur bis 431° nicht ändert. Der Knick bei *G* in der Fig. 73 ist bedingt durch das Auftreten einer Phase von konstanter Zusammensetzung. Nach der optischen Untersuchung liegen einachsige Individuen vor.

Das System β - Na_2SO_4 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$.

Dieses wurde ebenfalls von R. Nacken untersucht. Er fand, daß die Komponenten nur beschränkt miteinander mischbar sind. Bei 181° existiert eine eutektische Umwandlungsgerade, *JK*, welche sich von der Temperaturachse bei *J* bis *H* hin, erstreckt. Dieser Punkt repräsentiert einen bei 181° gesättigten Mischkristall, dessen Zusammensetzung 56 Mol.-% Natriumsulfat und 44% Kaliumsulfat ist. Dagegen enthält der Arkanit, den J. H. van't Hoff³⁾ als Endglied der natronreichen Mischkristalle bezeichnet, 55 Mol.-% Kaliumsulfat, also mehr, als R. Nacken erhielt. Letzterer erklärt diese Abweichung dadurch, daß bei sinkender Temperatur die Mischfähigkeit abnimmt; die durch Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Produkte sind ärmer an Natriumsulfat.

Der eutektische Umwandlungspunkt *E* (Fig. 73) liegt bei 6 Mol.-% Kaliumsulfat.

Der Punkt *F* des Kurvenzweiges *EFG* scheint auf eine Verbindung hinzuweisen, um die Zusammensetzung dieser zu erforschen, hat R. Nacken die Dichten der umgewandelten Mischkristalle bestimmt. Die Dichten von Na_2SO_4 und von K_2SO_4 sind bei 21° 2,6731 und 2,6667. Dann wurden einzelne Mischkristalle, deren Gehalt 45—75 Mol.-% Kaliumsulfat betrug, geschmolzen und langsam abgekühlt. Es ergaben sich für die Dichten folgende Werte:

¹⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 156 (1904).

²⁾ R. Nacken, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **24**, 56 (1907).

³⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. 1903, 359.

75 Mol.- $\frac{0}{100}$ K_2SO_4	2,6985
70 " "	2,6981
65 " "	2,6978
60 " "	2,6972
55 " "	2,6970
50 " "	2,6970
45 " "	2,6968

Die Änderung der Dichten erfolgt daher kontinuierlich; im Vereine mit der Beobachtung J. H. van't Hoffs, daß in seinen aus Lösungen erhaltenen Mischkristallen mit wachsendem Natriumgehalt der Winkel (10 $\bar{1}$ 1):(0001) von 56 auf 59 $^\circ$ ansteigt, schließt er, daß das Maximum auf der Umwandlungskurve nicht einer neuen Verbindung entspricht. Es wandelt sich bei 470 $^\circ$ ein α -Mischkristall kongruent in einen β -Mischkristall um.

Siehe auch die zweite Arbeit von R. Nacken.¹⁾ Letzterer bemerkt auch, daß bei den Kristallisationsversuchen von B. Gossner (siehe oben) diese ausgedehnte Mischungsreihe nicht erkannt werden konnte, da die Unterschiede der Dichten nur 2—3 Einheiten der dritten Dezimale ausmachen.

Das System $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4 - \beta - K_2SO_4$.

Längs des Zweiges *HG* (Fig. 73) wandelt sich in den entsprechenden Mischkristallen die α -Modifikation des Kaliumsulfats in eine β -Modifikation um. Dadurch wird die Zusammensetzung geändert, bis bei 431 $^\circ$ der restliche Mischkristall aus 75 Mol.- $\frac{0}{100}$ Kaliumsulfat und 25 $\frac{0}{100}$ Natriumsulfat bestehend, sich kongruent in die Verbindung $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ umwandelt. Aus der Zeitdauer dieser Umwandlungen schließt R. Nacken, daß in diesem System keine Mischbarkeit vorhanden ist.

Die Systeme ($K_2SO_4 - MgSO_4$) und ($Na_2SO_4 - MgSO_4$).

R. Nacken²⁾ erhielt bei der Untersuchung dieser Systeme die Mineralien Langbeinit und Vanthoffit (siehe S. 161). Eine Mischung von 33 $\frac{1}{2}$ Mol.-Proz. K_2SO_4 erstarrt bei konstanter Temperatur 930 $^\circ$ (Schmelzpunkt des Langbeinit). Der eutektische Punkt des Systems Magnesiumsulfat-Langbeinit liegt bei 884 $^\circ$ und entspricht einer Schmelze mit 22 $\frac{0}{100}$ Kaliumsulfat.

Die gemischten Schmelzen von Natrium- und Magnesiumsulfat bilden ebenfalls homogene flüssige Phasen. Das Doppelsalz $Na_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, welches H. Le Chatelier erhalten hatte, konnte von R. Nacken nicht dargestellt werden; er erhielt statt diesem das Doppelsalz $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$, dessen Dichte bei 25 $^\circ$ = 2,034 ist. Dieses Salz entsteht bei 813 $^\circ$ und entspricht einer Schmelze von 23 Mol.-Proz. Na_2SO_4 .

Von 0—25 $\frac{0}{100}$ Na_2SO_4 in der Schmelze besteht das genannte Doppelsalz. Bei 808 $^\circ$ liegt ein eutektischer Punkt, entsprechend 23 $\frac{0}{100}$ Natriumsulfat.

Von 25—100 Mol.-Proz. Na_2SO_4 in der Schmelze, liegt die Erstarrungskurve für das System $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4 = \alpha Na_2SO_4$. Bei 665 $^\circ$ liegt ein eutektischer Punkt, mit der Konzentration 52 Mol.-Proz. Natriumsulfat.

¹⁾ R. Nacken, ZB. Min. etc. 1910, 262.

²⁾ Derselbe, Nachr. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1, (1907); Z. Kryst. 47, 207 (1910).

Vanthoffit entsteht nicht direkt aus der Schmelze, sondern ist im Gleichgewichte mit Mischkristallen. Von 490° an findet ein Umsatz statt zwischen den Mischkristallen und dem erwähnten Doppelsalz; es entsteht Vanthoffit, sowie an Magnesiumsulfat ärmere Mischkristalle. Bei 212° existieren Mischkristalle mit 97 Mol.-Proz. Natriumsulfat, neben Vanthoffit. Unter dieser Temperatur findet eine Spaltung statt in reines $\beta\text{Na}_2\text{SO}_4$ und Vanthoffit.

R. Nacken konnte auch im natürlichen Vanthoffit eine Umwandlung nachweisen, indem ein Dünnschliff bei 489° eine Änderung der Doppelbrechung zeigte.

H. Müller¹⁾ hat auch die binären Systeme von Alkalisulfat und Calciumsulfat untersucht, was für den Glauberit wichtig ist. Außerdem hat er auch die Sulfate von Rb und Cs in den Bereich seiner Untersuchungen eingezogen.

Er bestimmte die Umwandlungstemperatur von Kaliumsulfat mit 580°, also etwas niedriger wie H. Hüttner und G. Tammann, oder R. Nacken (590°).

Bezüglich der volumetrischen Untersuchung geht aus seiner Arbeit hervor, daß die Ausdehnung der rhombischen Kristallart größer ist als bei der hexagonalen.

Bei dem System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ wurde die Existenz eines Doppelsalzes $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ nachgewiesen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1004°. Durch Wasseraufnahme bildet sich $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ferner wurde untersucht das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$.

Es wurde bestätigt, daß Natriumsulfat nur einen Umwandlungspunkt bei 233° hat. In diesem System gibt es ein Doppelsalz $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{Na}_2\text{SO}_4$. Glauberit ist aus Schmelzfluß nicht darstellbar, da sich aus einer ihm entsprechenden Schmelze Anhydrit ausscheidet.

Misenit.

Kristallform monoklin. An künstlichen Kristallen des sauren Kaliumsulfats, welche mit dem Misemit wohl identisch sein dürften (siehe S. 178), fand G. Wyrouboff: $a:b:c = 0,6899:1:2,2210$; $\beta = 77^\circ 55'$.

Analysen.

	1.	2.	3.
K_2O	36,57	38,32	38,04
Al_2O_3	0,38	Spur	—
SO_3	56,93	56,45	56,51
H_2O	6,12	5,23	5,45
	100,00	100,00	100,00

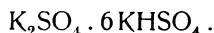
1. Aus einer Tuffhöhle des Cap Miseno bei Neapel; anal. A. Scacchi, Memoria, Geol. sulla Campania, Neapel 1849, 98.

2. Von ebenda; anal. F. Zambonini, Rendic. R. Accad. Napoli 1907, 324; Z. Kryst. 46, 401 (1909).

3. Nach der Formel $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{KHSO}_4$ von F. Zambonini berechnet.

Formel. A. Scacchi vermutete, daß dem Misemit Kaliumsulfat beigemischt sei, was aber nach F. Zambonini unrichtig ist.

Die erste Formel lautete auf HKSO_4 . F. Zambonini berechnete:



¹⁾ H. Müller, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 30, 1 (1910).

Eine Bestimmung der freien Schwefelsäure ergab diesem Autor die Zahl 29,20%, welche mit dem berechneten Wert 29,7% gut übereinstimmt.

Eigenschaften. Dichte 2,299—2,321 (F. Zambonini), Spaltbarkeit nach (010), Doppelbrechung schwach, auf (001) parallele Auslöschung gegen die Spaltbarkeitstracen zu beobachten. E. S. Larsen bestimmte N_α 1,475, N_β 1,48, N_γ 1,487.

Synthese. G. Wyruboff¹⁾ stellte das saure Kaliumsulfat dar, das dimorph ist. Die Kristalle zeigen das oben angegebene Achsenverhältnis, was bereits Ch. de Marignac vermutet hatte. Man erhält dieses Salz aus seiner Lösung meist in rhombischen Kristallen. Wenn man durch Erkalten einer Lösung, welche einen großen Überschuß von Schwefelsäure enthält, das Salz darstellt, erhält man seidenglänzende faserige Kristalle. Diese Kristalle ähneln sehr dem Misenit. G. Wyruboff hat dann deutliche Kristalle erhalten, indem er eine Lösung von HKSO_4 sehr langsam verdunsten ließ. Diese zeigen die früher erwähnten Achsenverhältnisse. Dichte 2,245, während die rhombische Form 2,273 aufweist (nach Joule und Playfair).

Die Dichte des gewöhnlichen, rhombischen sauren Kalisulfats beträgt nach G. Wyruboff 2,273, ist also größer als die des monoklinen Salzes.

Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Die spitze positive Bisectrix bildet mit der Vertikalachse, also mit c , einen Winkel von $29^\circ 5'$ im stumpfen Winkel.

Der Winkel $2H_\alpha = 38^\circ 5'$ für Rot und $37^\circ 50'$ für Grün.

G. Wyruboff fand für seine künstlichen Kristalle.

K_2O	33,72
SO_3	56,43
H_2O	9,85
	100,00

Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

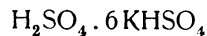
Da die Zahlen sich von den theoretischen ziemlich entfernen, so berechnete G. Wyruboff die Mengen nach der gefundenen Schwefelsäure, wobei sich ergibt:

$$\text{K}_2\text{O} = 33,15\% \quad \text{und} \quad \text{H}_2\text{O} = 6,35\%.$$

Demnach wären von den 9,85% Wasser 3,5% hygroskopisches Wasser. Zieht man dasselbe ab und berechnet man auf 100%,²⁾ so ergab sich:

K_2O	34,94
SO_3	58,48
H_2O	6,54
	99,96

G. Wyruboff nahm daher für die monokline Form die Formel KHSO_4 in Anspruch, jedoch zeigte später W. Stortenbecker, daß die wirkliche Zusammensetzung



ist. Demnach stimmen die natürlichen und die künstlichen Kristalle gut überein.

Vorkommen. Misenit wurde von A. Scacchi am Capo Miseno und von F. Zambonini in der Grotta del Zolfo bei Neapel gefunden.

¹⁾ O. Wyruboff, Bull. soc. min. 7, 5 (1884).

²⁾ Die Summe ergibt im Original nur 99,96.

Das Mineral dürfte durch Fumarolen von schwefliger Säure entstanden sein, diese bildeten Schwefelsäure, welche durch Einwirkung auf kalihaltige Gesteine Kaliumsulfat bildete.

Die wasserfreien Sulfate von Ca, Sr, Ba.

Von C. Doelter (Wien).

Allgemeines über die Barytgruppe.

Diese umfaßt außer den neutralen Sulfaten von Ca, Ba, Sr noch das Sulfat $PbSO_4$. Möglicherweise gehören in diese Gruppe noch einige andere Sulfate, welche aber nicht in der Natur vorkommen; faßt man die Gruppe weiter auf, so kann man auch Selenate, Tellurate(?), Chromate zurechnen. So gehört hierher wohl das Bleiselenat und einige andere. Zu der Barytgruppe gehört auch $ZnSO_4$. Ebenso ist Krokoit den genannten verwandt.

Beschränken wir uns auf die Mineralien, so wurden früher auch als isomorphe Verbindungen betrachtet die Sulfate von Ca, Sr, Ba und Pb. Bezüglich des Anhydrits ist man aber heute geneigt, ihn nicht mehr zur Barytgruppe im engeren Sinne zu rechnen, da das rhombische Calciumsulfat zu den übrigen eher im Verhältnis der Isodimorphie steht.

Bereits E. Sommerfeld¹⁾ betont, daß, obgleich Mischkristalle von $CaSO_4$ und $BaSO_4$ möglich seien, diese Sulfate doch nicht als isomorphe anzusehen seien, wenigstens nicht im Sinne von W. Ostwald, da die Kristallisationsgeschwindigkeit des einen aus einer schwefelsauren Lösung vom anderen nicht beeinflußt wird.

Eine kristallographische Verwandtschaft der Sulfate von Ba, Sr und Pb zeigt sich auch nach Th. V. Barker²⁾ darin, daß sie die Fähigkeit besitzen, Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat bei der Kristallisation in orientierter Verwachsung auf den Spaltflächen abzusondern. Bei Anhydrit gelang dies nicht.

Hier noch eine Zusammenstellung der Achsenverhältnisse und Molekularvolumina:

	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>	Mol.-Vol.
Baryt . . .	0,8152 : 1 : 1,3136	52
Coelestin . .	0,7811 : 1 : 1,2830	46,8
Anglesit . .	0,7852 : 1 : 1,2894	48,2

Th. V. Barker stellt auch die topischen Achsen dieser Sulfate mit jenen der Chlorate und Permanganate von Kalium, Ammonium, Thallium, Rubidium und Cäsium zusammen, welche er in eine Gruppe zusammenfaßt. Über diesen Gegenstand hat sich auch J. Samojloff³⁾ geäußert.

Auch E. Sommerfeld⁴⁾ beschäftigte sich eingehend mit der Frage der Isomorphie des Anhydrits mit den übrigen Sulfaten und veranlaßte namentlich die künstliche Darstellung der Sulfate von Ca, Ba, Sr nach einer gemeinsamen Methode, wobei sich bei Calciumsulfat ein von den natürlichen Kristallen ab-

¹⁾ E. Sommerfeld, Journ. Asiatic Soc. of Bengal **5**, 269 (1905); Z. Kryst. **50**, 274 (1912).

²⁾ Th. V. Barker, Z. Kryst. **45**, 13 (1908).

³⁾ J. Samojloff, Bull. Acad. St. Petersb. II, 1311 (1908); Z. Kryst. **50**, 70 (1912).

⁴⁾ E. Sommerfeld, N. JB. Min. etc. 1907, I, 140.

weichender Habitus ergab. Er glaubte, daß eine zweite Form des Anhydrits, der Meta-Anhydrit, existiert. (Näheres siehe bei Anhydrit.)

Endlich konnte W. Grahmann¹⁾ feststellen, daß das Calciumsulfat dimorph ist und daß Anhydrit zu den drei anderen Sulfaten im Verhältnis der Isodimorphie steht.

Feinbau des Anhydrits und Baryts.

Die röntgenographische Untersuchung hat erwiesen, daß Anhydrit in seinem Feinbau von Baryt sich wesentlich unterscheidet, F. Rinne, H. Hentschel und E. Schiebold²⁾ machen darauf aufmerksam, daß auch in den Translationen zwischen Baryt und Anhydrit Verschiedenheiten herrschen. Sie nehmen für die vier Sulfate folgende Achsenverhältnisse an:

Name	$a : b : c$	110 : $\bar{1}\bar{1}0$
Anhydrit . . .	0,8932 : 1 : 1,0008	$83^{\circ} 34'$
Baryt	0,8152 : 1 : 1,3136	$78^{\circ} 22\frac{1}{2}'$
Coelestin	0,7790 : 1 : 1,2800	$75^{\circ} 50'$
Anglesit	0,7852 : 1 : 1,2894	$76^{\circ} 16\frac{1}{2}'$

Der Feinbau wurde von F. Rinne gemeinschaftlich mit H. Hentschel und F. Schiebold untersucht. Die Molekülzahl für Anhydrit ist 4; d. h. der Elementarkörper enthält vier Moleküle CaSO_4 . Es ergibt sich diese Zahl aus dem spezifischen Gewicht 2,96 und dem Molekulargewicht 136.

$$n = \frac{V \cdot s}{M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}}$$

Die Primitivtranslationen sind:

$$a_0 = 6,21 \text{ \AA}; \quad b_0 = 6,95 \text{ \AA}; \quad c_0 = 6,96 \text{ \AA},$$

daraus ergibt sich:

$$n = \frac{6,21 \cdot 6,95 \cdot 6,96 \cdot 10^{-24}}{136 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}} = 3,99$$

Die röntgenographische Untersuchung im Vergleiche mit Baryt erwies die kristallstrukturelle Verschiedenheit dieser Verbindungen.

Anhydrit gehört der Raumgruppe V_h^{17} an.

Für Baryt sind die Kantenlängen des rhombischen Elementarkörpers

$$a_0 = 8,88 \text{ \AA}; \quad b_0 = 5,45 \text{ \AA}; \quad c_0 = 7,15 \text{ \AA}.$$

$$a : b : c = 1,6304 : 1 : 1,3136.$$

Die Molekülzahl berechnet sich aus der Dichte 4,5, dem Molekulargewicht 233,37:

$$n = \frac{V \cdot s}{M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}} = \frac{8,88 \cdot 5,45 \cdot 7,15 \cdot 10^{-24}}{233,37 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}} = 4,5$$

Es ergibt sich die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper mit 4,07, also rund 4.

Die Raumgruppe wird mit V_h^{16} bestimmt.

¹⁾ W. Grahmann, Z. anorg. Chem. **81**, 257 (1913); N. JB. Min. etc. 1914, I, 210. Ferner N. JB. Min. etc. 1920.

²⁾ F. Rinne, H. Hentschel u. E. Schiebold, Z. Kryst. **61**, 164 (1924).

Die feinbaulichen Achsenverhältnisse $a_0 : b_0 : c_0$ sind bei

Anhydrit: 0,89:1:1,0 und bei Baryt:
 $2 \times 0,82:1:1,31$

Bei Baryt zeigt sich ein Doppelwert der Achsen a_0 gegen a .

Die Raumgruppe des Baryts wurde auch von R. W. G. Wyckoff und H. E. Mervin¹⁾ festgestellt. Das Achsenverhältnis des Baryts ist:

$$a : b : c = 0,8152 : 1 : 1,3130,$$

nach der gewöhnlichen goniometrischen Vermessung, nach den Röntgenspektrometermessungen erhielten sie:

$$a : b : c = (0,8148 \pm 0,0002) : 1 : (1,3131 \pm 0,0002).$$

Sie bemerken, daß die a - und c -Werte des Baryts um ungefähr 0,0004 für jedes anwesende Prozent SrSO_4 kleiner werden. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich anzugeben, wie weit die etwa angegebenen röntgenmäßig gefundenen Werte einen Rückschluß auf das Achsenverhältnis von reinem Baryt gestatten. Leider liegt keine Analyse dieses Baryts vor, auch ist sein Fundort unbekannt.

Sie fanden folgende Werte:

$$a_0 = 8,898 \text{ \AA}; \quad b_0 = 5,448 \text{ \AA}; \quad c_0 = 7,170 \text{ \AA}.$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,633 : 1 : 1,316.$$

Die Raumgruppe ist: V_h^{16} .

Zu demselben Resultat waren F. Rinne und Mitarbeiter gekommen, die erhaltenen Werte stimmen gut überein.

Über die Struktur des Baryts haben sich auch R. W. James und W. A. Wood²⁾ geäußert. Sie nehmen die folgenden Dimensionen an:

$$a = 8,852 \text{ \AA}; \quad b = 5,450 \text{ \AA}; \quad c = 7,132 \text{ \AA},$$

entsprechend dem von P. Groth angenommenen Achsenverhältnis.

Sie nehmen ebenfalls die Raumgruppe V_h^{16} an.

Vergleich der optischen Konstanten der Sulfate von Ca, Sr, Ba, Pb (nach B. Kolb).

Doppelbrechung $N_\beta - N_\alpha$.

Fraunhofersche Linie	Anhydrit	Coelestin	Baryt	Anglesit
a	0,0054	0,0018	0,0012	0,0053
B	0,0058	0,0018	0,0011	0,0052
C	0,0054	0,0018	0,0010	0,0054
a	0,0057	0,0019	0,0010	0,0053
D_2	0,0058	0,0018	0,0010	0,0051
b_2	0,0057	0,0016	0,0013	0,0054
(c)	0,0059	0,0016	0,0012	0,0053
F	0,0059	0,0019	0,0013	0,0055
(d)	0,0057	0,0018	0,0013	0,0054
G	0,0060	0,0019	0,0013	0,0055

¹⁾ R. W. G. Wyckoff u. H. E. Mervin, Z. Kryst. **61**, 452 (1925).

²⁾ R. W. James u. W. A. Wood, Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. **69** Nr. 5 (1925). Nach Ref. Min. Abstr. **2**, 509 (1925).

Winkel der optischen Achsen $2E_a$.

Fraunhofersche Linie	Anhydrit	Coelestin	Baryt	Anglesit
<i>a</i>	70° 36'	85° 28'	61° 09'	61° 36'
<i>B</i>	70 46	85 44	61 25	61 46
<i>C</i>	70 57	86 7	61 48	61 58
<i>D₂</i>	71 27	87 28	62 40	62 22
<i>b₂</i>	72 9	89 25	63 44	62 36
(<i>e</i>)	72 24	90 2	64 6	62 40
<i>F</i>	72 32	90 18	64 16	62 40
(<i>d</i>)	72 48	91 10	64 37	62 40
<i>G</i>	73 18	93 4	65 40	62 32

Wirklicher Achsenwinkel $2V_a$.

<i>a</i>	43° 8'	49° 34'	36° 16'	68° 8'
<i>B</i>	43 13	49 40	36 26	68 14
<i>C</i>	43 18	49 50	36 37	68 21
<i>D₂</i>	43 31	50 25	37 2	68 35
<i>b₂</i>	43 48	51 14	37 31	68 45
(<i>e</i>)	43 53	51 29	37 41	68 48
<i>F</i>	43 57	51 36	37 45	68 49
(<i>d</i>)	44 3	51 57	37 54	68 50
<i>G</i>	44 13	52 44	38 23	68 48

Doppelbrechung $N_\gamma - N_\alpha$.

Anhydrit für <i>G</i>	0,0452
Coelestin	0,0096
Baryt	0,0126
Anglesit	0,0178

Doppelbrechung $N_\gamma - N_\beta$.

Anhydrit für <i>G</i>	0,0392
Coelestin	0,0077
Baryt	0,0113
Anglesit	0,0123

Änderung der optischen und kristallographischen Konstanten mit der Temperatur.

Die Änderung der optischen Konstanten mit der Temperatur tritt bei allen vier Mineralien ein. Bei Anhydrit sinkt der Wert für D_2 der Doppelbrechung $N_\beta - N_\alpha$ bei -55° von 0,0062 auf 0,0054 bei 508° . Dagegen zeigen die anderen Sulfate eine Zunahme und zwar bei Coelestin 0,0015 bei -52° und 0,0026 bei 530° . Bei Baryt steigt die Doppelbrechung von 0,0011 bei -50° auf 0,0026 bei 550° . Endlich bei Anglesit sind die Werte für -54° und 550° : 0,0056 und 0,0088.

B. Kolb¹⁾ hat eine Zusammenstellung der optischen Konstanten bei den vier Mineralien Anhydrit, Coelestin, Baryt und Anglesit tabellarisch ausgeführt.

¹⁾ B. Kolb, Z. Kryst. 49, 14 (1911).

Achsenverhältnisse bei -64° und bei hoher Temperatur.

Name	$a:b:c$	
Anhydrit . . .	0,8911:1:0,9996	bei -64°
" . . .	0,8996:1:1,0025	" 500
Coelestin . . .	0,7785:1:1,2821	" -62
" . . .	0,7794:1:1,2780	" 550
Baryt . . .	0,8161:1:1,3121	" -60
" . . .	0,8124:1:1,3047	" 570
Anglesit. . . .	0,7852:1:1,2891	" -62
"	0,7894:1:1,2870	" 514

Die Änderung der Brechungsquotienten mit der Temperatur.

Anhydrit.

N_α von 1,5698	bei -50°	auf 1,5674	bei 508 $^\circ$
N_β " 1,5760	" -55	" 1,5728	" 508
N_γ " 1,6144	" -55	" 1,6079	" 508

Coelestin.

N_α von 1,6225	bei -52°	auf 1,6133	bei 530 $^\circ$
N_β " 1,6240	" -52	" 1,6159	" 530
N_γ " 1,6136	" -55	" 1,6203	" 550

Baryt.

N_α von 1,6369	bei -53°	auf 1,6252	bei 570 $^\circ$
N_β " 1,6383	" -50	" 1,6283	" 550
N_γ " 1,6496	" -52	" 1,6345	" 570

Anglesit.

N_α von 1,8790	bei -53°	auf 1,8624	bei 514 $^\circ$
N_β " 1,8846	" -55	" 1,8699	" 550
N_γ " 1,8961	" -53	" 1,8750	" 514

Die **Dispersion $G-B$** nimmt bei den drei erstgenannten Mineralien wenig zu, dagegen stark bei Anglesit.

Werte für N_β .

Anhydrit .	$G-B$ bei 20 $^\circ$	0,0134; bei 508 $^\circ$	0,0137
Coelestin .	$G-B$ " 20	0,0145; " 530	0,0148
Baryt . .	$G-B$ " 20	0,0155; " 560	0,0160
Anglesit .	$G-B$ " 20	0,0455; " 550	0,0478

Der **Winkel der optischen Achsen $2E_\alpha$** nimmt für Coelestin, Baryt und Anglesit mit steigender Temperatur zu, während Anhydrit eine kleine Abnahme zeigt. Die Gesamtänderungen sind für die D_2 -Linie.

Anhydrit . .	zwischen 20 und 570 $^\circ$:	2 $^\circ$ 57'
Coelestin . .	" 20 " 300 :	42 58
Baryt . . .	" 20 " 520 :	63 56
Anglesit. . .	" 20 " 197 :	30 46

Mischkristalle der Sulfate von Ca, Sr, Ba.

Das System SrSO_4 — BaSO_4 .

W. Grahmann¹⁾ gibt folgende Daten für die β -Modifikation:

Mol.-Proz. BaSO_4	0	10	20	30	50	70	80	90	100
Temperatur der Umwandlung	1152	1138	1124	1117	1111	1116	1126	1138	1149
Dichte der Mischkristalle	3,95		4,03		4,15		4,27		4,35

Die Umwandlungspunkte liegen in einer Kurve CD , die bei 50% BaSO_4 ein Minimum von 41 bzw. 38° unter den Umwandlungspunkten von Strontium- und Bariumsulfat hat und fast symmetrisch ist.

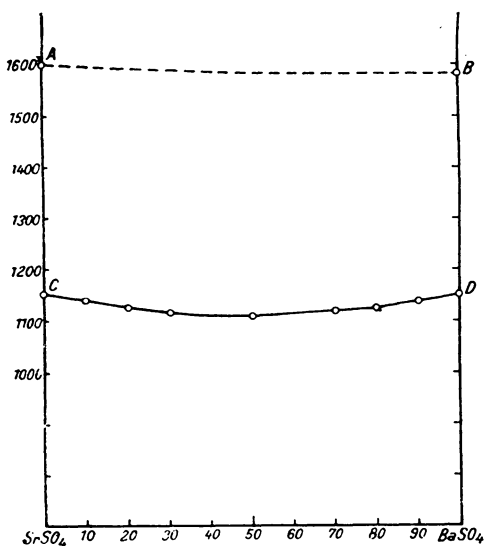


Fig. 74. Das System SrSO_4 — BaSO_4 .
(Nach W. Grahmann.)

Die α -Modifikationen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, ihre Schmelztemperaturen liegen auf der Kurve AB (diese ist durch Extrapolation der im ternären System

SrSO_4 — BaSO_4 — Li_2SO_4 gefundenen Werte erhalten).

Die Schmelzkurve der β -Modifikationen (also von Coelestin und Baryt) zeigt eine vollkommene Mischbarkeit. Ein Schmelzschiff der Mischung mit 50% zeigt eine im polarisierten Lichte einheitlich erscheinende Struktur; es zeigt sich eine Anzahl einheitlich auslöschender Mischkristalle von orthotrimetrischer Symmetrie. Eine zweite Phase ist nicht nachzuweisen.

Das gleiche Bild zeigt eine Mischung mit 80% BaSO_4 , nur sind die Mischkristalle größer.

Die Dichten der Mischkristalle liegen auf einer Geraden. Der künstliche Baryt zeigt den Wert von 4,35 statt 4,47 beim natürlichen Baryt. Auch die Strontiumsulfatkristalle haben ebenfalls einen niedrigeren Wert. (Ich vermute, daß die Schmelzen porös waren.)

Dieses System ist namentlich wegen des häufigen Vorkommens von Barium im Coelestin und umgekehrt wichtig. Da in dem System keine Verbindung auftritt, so ist der Barytocelestin nicht als Doppelsalz, sondern als isomorphe Mischung zu betrachten.

Das System CaSO_4 — SrSO_4 .

Während Anhydrit selten Strontium enthält, zeigen umgekehrt Coelestine häufig Calciumgehalt. Dieses verschiedene Verhalten ist in den paragenetischen

¹⁾ W. Grahmann, N. JB. Min. etc. 1920, 9.

Verhältnissen begründet. Anhydrit kommt nicht mit Strontianmineralien vor, dagegen wohl Coelestin mit Kalkverbindungen. Nach W. Grahmann liegen die Schmelzpunkte auf einer, von der Geraden nur wenig abweichenden Kurve. Die α -Modifikationen bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Bei der polymorphen Umwandlung tritt eine teilweise Entmischung ein. Die Umwandlungstemperatur des Calciumsulfates wird durch Hinzufügen von Strontiumsulfat zunächst erhöht und bei *D* entsprechend einer Zusammensetzung 80 Mol.-Proz. CaSO_4 liegt ein Maximum von 11° über dem Umwandlungspunkt des reinen Calciumsulfates. Eine Verbindung entspricht diesem Maximum nicht.

Die beiden Umwandlungskurven schneiden sich bei *E*. Dieses entspricht einer Temperatur von 1006° und einer Mischung von 80% SrSO_4 . In diesem Punkte sind neben α -Mischkristallen auch die gesättigten β -Mischkristalle *H* und *G* bestandfähig.

Die Untersuchung der Dünnschliffe läßt bei 80% Calciumsulfat ein Aggregat klarer Kriställchen von hoher Lichtbrechung erkennen; die Kristalle löschen im polarisierten Lichte nicht einheitlich aus, was als Folge der Umwandlung anzusehen ist. Der orthotrimetrische Charakter, entsprechend dem Anhydrit, wurde konstatiert.

Mischungen mit 50 Mol.-Proz. SrSO_4 zeigen ein sehr feinkristallines Gefüge; es liegen zwei Phasen vor, von denen eine eine weit geringere Doppelbrechung besitzt. Eine Mischung mit 80% Strontiumsulfat ist in der Hauptsache aus dem Coelestinkristall zusammengesetzt und ein Schliff einer Schmelze mit 85% SrSO_4 ist unzweifelhaft nur aus einer Kristallart zusammengesetzt.

W. Grahmann hat endlich auch die Dichten bestimmt.

Die Bestimmungen sind folgende:

Mol.-Proz. SrSO_4	Dichte
0	2,95
10	3,00
20	3,06
30	3,13
40	3,19
50	3,32
60	3,47
70	3,60
80	3,75
90	3,88
95	3,91
100	3,95

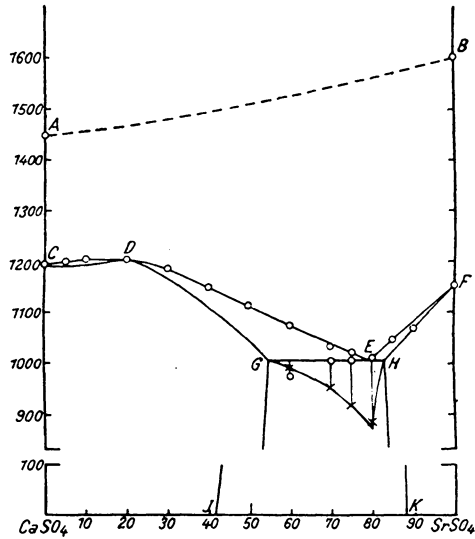
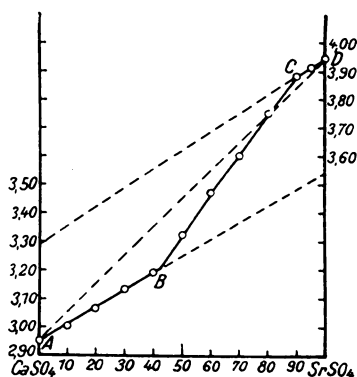


Fig. 75. Das System $\text{CaSO}_4\text{--SrSO}_4$.
(Nach W. Grahmann.)

In Fig. 76 ist die Gerade AD diejenige, welche man bei vollkommener Nichtmischbarkeit oder aber bei einer lückenlosen Mischungsreihe erhalten würde. Durch den Verlauf der Kurve ist aber auch die Existenz eines Doppelsalzes widerlegt. Aus der Kurve der Dichten schließt W. Grahmann, daß der Anhydrit zum Coelestin im Verhältnis der Isodimorphie steht.

Bei diesem System sind also nur die α -Modifikationen vollkommen mischbar, während bei der polymorphen Umwandlung eine teilweise Entmischung stattfindet. Die bei der eutektoiden Temperatur koexistierenden gesättigten β -Mischkristalle entsprechen einem Gehalte von 55 bzw. 82 Mol.-Proz. SrSO_4 . Aus den Dichtenbestimmungen wird geschlossen, daß die Grenzen der Mischbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur 42% bzw. 88 Mol.-Proz. SrSO_4 entsprechen.



CaSO_4 — SrSO_4 . (Nach W. Grahmann.)
Fig. 76. Dichte der Mischkristalle

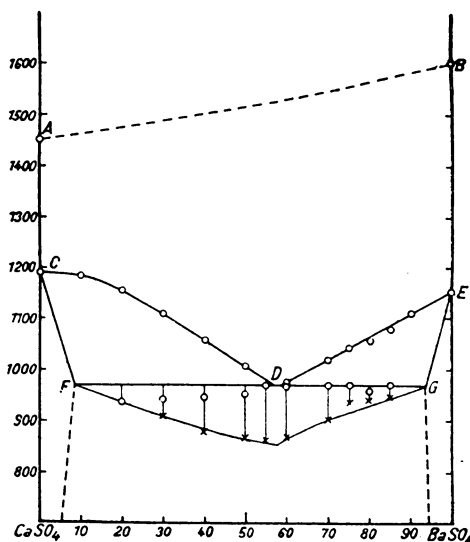


Fig. 77. Das System CaSO_4 — BaSO_4 .
(Nach W. Grahmann.)

Das System CaSO_4 — BaSO_4 .

W. Grahmann¹⁾ untersuchte dieses System und fand, daß die α -Modifikationen eine lückenlose Reihe bilden: AB ist der vermutliche Verlauf der Schmelztemperaturen. Bei der Umwandlung der Mischkristalle findet jedoch eine fast vollkommene Entmischung statt, wie sie durch die Kurvenzüge CD und CF einerseits und ED , EG andererseits angedeutet wird (siehe Fig. 77). Die eutektoidische Temperatur wurde bei 970° gefunden, die dem Punkte D entsprechende Zusammensetzung zu 58 Mol.-Proz. Bariumsulfat.

W. Grahmann hat auch die Dichten der erhaltenen Mischkristalle bestimmt; sie bilden fast eine Gerade; doch ist die Kurve, wenn auch nur schwach gekrümmt. W. Grahmann leitet aus dieser Krümmung Konsequenzen auf stärkere Kontraktion, doch wäre zu untersuchen, ob nicht die schwierige Bestimmung der Dichten daran schuld ist, denn bei Schmelzprodukten können durch Einschlüsse der Hohlräume leicht Fehler entstehen.

W. Grahmann hat auch ein Diagramm für die natürlichen Mischungen von BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 gegeben, woraus zu folgern ist, daß sowohl

¹⁾ W. Grahmann, N. JB. Min. etc. 1920, 16.

Coelestin als auch Baryt zumeist mit einem Gehalt an Calciumsulfat angetroffen werden, aber nicht umgekehrt. Anhydrit ist frei an Barium und Strontium, was aber in der Natur dadurch begründet ist, daß die beiden Sulfate nicht in der Nähe der Anhydritlagerstätten vorkommen.

Anhydrit.

Von **C. Doelter** (Wien).

Synonyma: Muriacit, Würfelspat, Soude muriatée gypsifère, Würfelgips, Karstenit, Anhydrous gypsum.

Varietäten. Lokale Bezeichnungen sind: Gekrösestein, Pierre de tripes, Pierre de Vulpino, Kieselgips.

Rhombisch-dipyramidal:

$a:b:c = 0,89325:1:1,0008$, nach F. Hessenberg (vgl. S. 213).

Analysen.

Die Zahl der Analysen ist eine geringe. Demnach erübrigt sich eine weitere Einteilung. Die meisten Analysen sind sehr alt.

	1.	2.	3.	4.
CaO	43,06	40,68	41,40	41,70
FeO	0,10	0,25	0,03	—
SO ₃	59,78	55,80	56,77	58,01
SiO ₂	0,25	0,23	0,26	0,09
CO ₂	—	0,09	—	—
H ₂ O	—	2,91	0,94	0,07
Bitumen	—	0,04	—	—
	103,19	100,00	99,40	99,87

1. Von Sulz am Neckar, blau gefärbt; anal. M. Klaproth nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 261.

2. Vom Himmelsfeld bei Ilfeld (Thüringen), strahlig; anal. F. Stromeyer, Schweiggers Journ. 14, 375.

3. u. 4. Beide von Vulpino, Varietät: Vulpinit (Pierre de Vulpino); 3. grobschuppig; 4. feinschuppig; anal. F. Stromeyer, wie oben.

	5.	6.	7.	8.
CaO	40,49	39,84	41,72	39,84
SO ₃	55,80	55,78	57,47	55,89
Fe ₂ O ₃	—	—	0,065	—
SiO ₂	—	—	0,151	—
Unlöslich	0,40	0,40	—	—
Glühverlust	0,90	0,90	0,26	3,57
CO ₂	—	—	0,286	—
	97,59	96,92	99,952	99,30

5. u. 6. Aus Diabas vom Derbytunnel, etwa 7 Meilen von Philadelphia, auf dem Bahndamm der Baltimore-Ohioeisenbahn; anal. G. A. König, Z. Kryst. 17, 89 (1890).

7. Von Frontenac Co. (Ontario), mit Gips, Calcit und Pyroxen; anal. W. Nicol, Canad. Rec. of sc. 7, 51 (1896/97). Ref. Z. Kryst. 31, 293 (1899).

8. Von Newhous (Utah); anal. W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. 419, 307 (1910). Approximative Analyse.

Vor kurzem erschienen noch folgende Analysen:

	9.	10.
CaO	41,84	41,46
SO ₃	58,46	57,96
Al ₂ O ₃	0,97	0,05
FeS ₂	0,11	0,02
CO ₂	0,14	0,17

Die Kristalle waren frei von Sr, Zn, Cu.

9. Blaßblaue Krystalle von der Hanaoka Mine, Japan; anal. K. Kinoshita, Journ. Geol. Soc. Tokyo **32**, 9 (1925). Nach Ref. von J. L. Spencer, Min. Abstr. **3**, 118 (1926).

10. Von der Kano Mine; anal. wie oben.

Siehe bezüglich der Farbe S. 193.

Strontium- und bariumhaltiger Anhydrit.

	11.
δ	2,983
CaO	42,09
SrO	0,06
BaO	0,04
FeO	0,02
SiO ₂	Spur
SO ₃	57,79

11. Durchsichtiger Kristall aus einem Lavablock vom Stromboli; anal. G. Ponte, Atti R. Accad. Lincei, ser. 5, **27**, 348 (1917). Nach Min. Abstr. **2**, 350 (1924).

Dieser Anhydrit ist deshalb interessant, weil er geringe Mengen von Barium und Strontium enthält, was bei Anhydrit sonst nicht vorkommt. Der Anhydrit fand sich in Hohlräumen eines sehr zersetzten Gesteins; der Block wurde bei der Eruption vom Juli 1916 herausgeschleudert.

Formel. Die Analysen ergeben: CaSO₄.

Kristallstruktur.

F. Rinne¹⁾ hat diese bestimmt. Das Gitter ist ein raumzentriertes Säulengitter; ineinandergestellt sind ein Ca-Gitter, ein S-Gitter und vier O-Gitter. Die beiden Diagonalen von (001) jener Säule sind:

$$\begin{aligned} a &= 6,2 \times 10^{-8} \text{ cm,} \\ b &= 6,9 \times 10^{-8} \text{ cm,} \\ c &= 6,9 \times 10^{-8} \text{ cm.} \end{aligned}$$

Das S-Gitter ist gegen das Ca-Gitter in der Richtung von a um $\frac{1}{2}a$ verschoben. Um jedes S-Atom liegen vier Sauerstoffatome in der durch das S-Atom laufenden Ebene (010).

Siehe auch die Arbeit desselben Autors im N. JB. Min. etc. II, 96 (1916).

¹⁾ F. Rinne, Ber. math.-phys. Kl. sächs. Ges. Wiss. **68**, 11 (1915). Ref. A. Johnsen N. JB. Min. etc. I, 257 (1917).

Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand aus neuester Zeit siehe in der Übersicht der Barytgruppe S. 180.

Eine ältere Arbeit über das Röntgenbild stammt von H. Haga und F. M. Jaeger.¹⁾

Dimorphie des Calciumsulfats.

In der Natur kommt fast nur eine Art des Anhydrits vor, die rhombische; es scheint aber ziemlich sicher, daß die Verbindung CaSO_4 polymorph ist.

Diese Annahme wurde auch dadurch veranlaßt, daß Calcium nicht vollkommen den Sulfaten des Bariums und Strontiums ähnlich ist. E. Sommerfeld²⁾ hatte künstliche Kristalle untersucht, die durch Lösen eines amorphen Calciumsulfates in konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden waren und hatte diese als eine zweite Art des Calciumsulfates „Metaanhydrit“ bezeichnet, doch zog er diese Behauptung später wieder zurück.

W. Grahmann,³⁾ welcher die Erdalkalisulfate im Vergleich mit Kaliumsulfat untersuchte, bewies, daß die Sulfate von Ca, Ba, Sr und Pb dimorph sind. Diese Sulfate zeigen einen thermisch, wie optisch nachweisbaren Umwandlungspunkt; er gibt folgende Tabelle:

Verbindung	Umwandlung	Schmelzpunkt
CaSO_4 . . .	1184°	1450°
SrSO_4 . . .	1154	1605
BaSO_4 . . .	1153	1580
PbSO_4 . . .	852	1080

Calciumsulfat ist nach dem Genannten enantiomorph-dimorph.

Die zweite Kristallart, die α -Modifikation, soll monoklin sein, wobei die Fläche (001) des Anhydrits (oder β - CaSO_4) zu (010) des α - CaSO_4 wird.

Nach W. Grahmann⁴⁾ steht Anhydrit zu Baryt und Coelestin nicht im Verhältnisse der Isomorphie, sondern der Isodimorphie; wie S. 180 ausgeführt, haben die beiden Mineralien verschiedene Gitterstrukturen.

A. Lacroix⁵⁾ hat durch Erhitzen des Gipses bis 125—145° ein wasserfreies Calciumsulfat, wahrscheinlich triklin, erhalten. (Siehe jedoch die Bemerkungen S. 190.)

Ein anderes Calciumsulfat von hexagonaler Form entsteht neben dem eben genannten, wenn man den Gips nur bis 125° erhitzt, oder aber, wenn man Gips in großer Menge plötzlich auf 255° erhitzt.

Beide Modifikationen wandeln sich bei Rotglut in Anhydrit um, dessen Orientierung in bezug auf Gips keine regelmäßige ist, obgleich der letztere seine Form bis nahe der Schmelztemperatur des Anhydrits beibehält. Schmilzt man das ziemlich grobkörnige Aggregat, so erhält man nach dem Erstarren große Tafeln von Anhydrit (wie Ba- und Sr-Sulfat).

¹⁾ H. Haga u. F. M. Jaeger, Akad. Amsterdam **24**, 460 (1915).

²⁾ E. Sommerfeld, N. JB. Min. etc. 1907 I, 139. Siehe auch Derselbe, ZB. Min. etc. 1909, 25 u. 189.

³⁾ W. Grahmann, Z. anorg. Chem. **81**, 257 (1913). Ref. N. JB. Min. etc. 1914, I, 210.

⁴⁾ Derselbe, N. JB. Min. etc. 1920, 6.

⁵⁾ A. Lacroix, C. R. **126**, 360 (1898).

Die früher erwähnte trikline Modifikation des Calciumsulfats verwandelt sich im Wasser sehr leicht in Hydrat. Wahrscheinlich handelt es sich um den löslichen Anhydrit.

H. Vater hat die Ansicht ausgesprochen, daß die von F. Hoppe-Seyler bei der Entwässerung von Gips in gesättigter Chlornatriumlösung erhaltene, als künstlicher Anhydrit bezeichnete Masse (siehe S. 145 ff.) mit der von A. Lacroix bei der Entwässerung von Gips erhaltenen triklinen Modifikation identisch sei. Dann würde es erklärlich sein, warum der von F. Hoppe-Seyler erhaltene Anhydrit sich rasch in Gips verwandelt, was jedoch bei natürlichem Anhydrit nicht der Fall ist.

F. Zambonini gelang es, eine zweite, in der Natur vorkommende Kristallart aufzufinden, welche er Bassanit nannte, siehe S. 205. Sie ist vielleicht hexagonal.

Physikalische Eigenschaften.

Spaltbar nach den drei Pinakoidflächen. Doch ist der Grad der **Spaltbarkeit** auf den verschiedenen Flächen verschieden. Die vollkommenste Spaltbarkeit ist auf der Basis (001), welche auch durch Perlmutterglanz ausgezeichnet ist. Etwas geringer dem Grade nach ist die Spaltbarkeit auf dem Brachypinakoid, sie ist aber größer als bei dem dritten Pinakoid, aber auch auf der letzten Fläche ist sie noch immer vollkommen. Härte 3—3,5. Die Dichte schwankt zwischen 2,9—3. Für einen reinen Anhydrit wurde sie mit 2,963 bestimmt.

F. Pfaff¹⁾ bestimmte die mittlere Härte, sie ist auf den drei Spaltflächen verschieden: 20, 17,7 und 13,7 (Korund hat die Zahl 340, Gips 5).

F. Rinne bestimmte die Druckfestigkeit in kg/qcm.²⁾

Glanz auf den verschiedenen Spaltflächen verschieden, Glasglanz bis Perlmutterglanz.

Optische Konstanten.

Die optische Achsenebene ist das Brachypinakoid; die spitze Bisektrix ist a ; der Achsenwinkel in Luft ist groß, im Mittel nach A. Larsen:³⁾ $2V = 42^\circ$ und die Hauptbrechungsquotienten sind:

$$N_a = 1,571, \quad N_\beta = 1,576, \quad N_\gamma = 1,614.$$

Es existiert eine größere Literatur über diesen Gegenstand, die letzte ausführliche Arbeit rührt von B. Kolb⁴⁾ her. Ein Teil der optischen Konstanten, soweit es sich um den Vergleich mit BaSO_4 , SrSO_4 und PbSO_4 handelt, findet sich ausführlich bei Besprechung der Barytgruppe S. 179 ff., namentlich soweit es sich um analoge Veränderungen bei verschiedenen Wellenlängen dieser Mineralien handelt, ebenso die Veränderungen mit der Temperatur.

Andere Tabellen von B. Kolb folgen hier.

¹⁾ F. Pfaff, Z. Kryst. **10**, 531 (1885).

²⁾ F. Rinne, N. Jb. Min. etc. 1909, II, 127.

³⁾ A. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679** (1923).

⁴⁾ B. Kolb, Z. Kryst. **49**, 33 (1911).

Diese Zahlen beziehen sich auf das Prisma: (120):(120̄).

Temperatur 15—18°.

Formen Fraunh. Linie	(120):(120̄)	(120):(010̄)	(012):(012)	(012):(001̄)	(120):(120̄)	(012):(012̄)	(012):(001̄)	(102):(102̄)
	N_α	N_α	N_β	N_β	N_γ	N_γ	N_γ	N_γ
<i>a</i> . . .	1,5663	1,5662	1,5718	1,5715	1,6093	1,6091	1,6091	1,6094
<i>B</i> . . .	1,5669	1,5665	1,5724	1,5725	1,6103	1,6101	1,6103	1,6105
<i>C</i> . . .	1,5677	1,5676	1,5731	1,5730	1,6112	1,6111	1,6110	1,6114
α . . .	1,5685	1,5684	1,5739	1,5744	1,6122	1,6118	1,6121	1,6123
<i>D</i> ₂ . . .	1,5698	1,5695	1,5753	1,5757	1,6137	1,6135	1,6135	1,6139
542 . . .	1,5720	1,5720	1,5774	1,5782	1,6162	1,6160	1,6160	1,6164
<i>b</i> ₂ . . .	1,5733	1,5730	1,5790	1,5788	1,6178	1,6174	1,6172	1,6178
(<i>e</i>) . . .	1,5746	1,5746	1,5804	1,5805	1,6192	1,6189	1,6187	1,6193
<i>F</i> . . .	1,5751	1,5752	1,5811	1,5810	1,6199	1,6196	1,6197	1,6200
(<i>d</i>) . . .	1,5767	1,5769	1,5825	1,5824	1,6216	1,6213	1,6215	1,6217
<i>g</i> . . .	1,5798	1,5797	1,5858	1,5857	1,6250	1,6249	1,6249	1,6252

Änderung des Brechungsquotienten N_α mit der Temperatur.

(Nach B. Kolb.)

Temperatur	Fraunhofersche Linie			
	<i>B</i>	<i>D</i> ₂	<i>F</i>	<i>G</i>
-53°, -50°, -47°, -45°	1,5668	1,5689	1,5753	1,5796
20°	1,5666	1,5696	1,5750	1,5793
105	1,5663	1,5694	1,5748	1,5793
205	1,5660	1,5692	1,5745	1,5791
300	1,5655	1,5685	1,5740	1,5787
398	1,5648	1,5679	1,5733	1,5780
508	1,5645	1,5674	1,5726	1,5775

Änderung der Doppelbrechung mit der Temperatur bei Anhydrit.

$N_\gamma - N_\alpha$.

Fraunhofersche Linie	Temp. =	20°	105°	205°	300°	398°	508°
	-53°, -50°, -47°, -45°						
<i>B</i> . . .	0,0439	0,0434	0,0431	0,0427	0,0418	0,0408	0,0399
<i>D</i> ₂ . . .	0,0447	0,0439	0,0436	0,0432	0,0422	0,0414	0,0403
<i>F</i> . . .	0,0452	0,0446	0,0443	0,0439	0,0429	0,0425	0,0412
<i>G</i> . . .	0,0459	0,0454	0,0449	0,0444	0,0435	0,0429	0,0415

$N_\gamma - N_\beta$.

Fraunhofer'sche Linie	Temp. =	20°	100°	206°	298°	403°	508°
	-57°, -55°, -53°, -51°						
<i>B</i> . . .	0,0385	0,0378	0,0376	0,0371	0,0363	0,0356	0,0349
<i>D</i> ₂ . . .	0,0384	0,0382	0,0379	0,0375	0,0366	0,0359	0,0351
<i>F</i> . . .	0,0395	0,0388	0,0383	0,0379	0,0372	0,0365	0,0357
<i>G</i> . . .	0,0396	0,0390	0,0389	0,0384	0,0378	0,0370	0,0361

$$N_{\beta} - N_{\alpha}$$

Fraun- hofersche Linie	Temp. = -57°, -55°, -53°, -51°	20°	100°	206°	300°	400°	508°
<i>B</i> . . .	0,0060	0,0060	0,0058	0,0054	0,0056	0,0056	0,0050
<i>D</i> ₂ . . .	0,0062	0,0059	0,0060	0,0058	0,0059	0,0058	0,0054
<i>F</i> . . .	0,0066	0,0062	0,0062	0,0060	0,0059	0,0060	0,0059
<i>G</i> . . .	0,0069	0,0067	0,0063	0,0059	0,0058	0,0059	0,0057

Wert des Winkels der optischen Achsen bei gewöhnlicher Temperatur.

Lichtart	$2E_{\alpha}$	$2V_{\alpha}$	$2V_{\text{ber.}}$	Fundort	Beobachter
<i>B</i>	—	43° 11 $\frac{1}{2}$ '	43° 20'	Staßfurt	A. Mühlheims
<i>C</i>	—	43 24 $\frac{1}{2}$	43 27 $\frac{1}{2}$	"	"
<i>D</i>	—	43 41	43 44 $\frac{1}{2}$	"	"
<i>E</i>	—	44 4	44 8	"	"
<i>b</i> ₂₇	—	—	44 15	"	"
<i>F</i>	—	44 26	44 24	"	Danker
Na	—	43 49	—	Hallein	F. Zimányi
Li	70° 35'	—	—	Berchtesgaden	"
Rotes Glas	71 28	—	—	"	"
Na	71 39	—	—	"	"
Tl	72 6	—	—	"	"

Wert des Winkels $2E_{\alpha}$ bei verschiedenen Temperaturen nach B. Kolb.

Temp.	<i>B</i>	<i>D</i> ₂	<i>F</i>	<i>G</i>
20°	70° 46'	71° 27'	72° 32'	73° 18'
100	70 27	71 5	71 57	72 49
200	69 54	70 31	71 25	72 17
400	68 59	69 30	70 24	71 3
570	67 44	68 30	69 14	69 54

Farbe. Ganz reiner Anhydrit ist farblos und wasserhell oder weiß, aber fast alle Anhydrite zeigen eine Färbung: bläulichweiß bis bläulichgrau, rauchgrau, einzelne sind smalteblau bis violettblau gefärbt; andere wieder zeigen eine fleischrote, rötlichweiße Färbung. Durchsichtig bis durchscheinend.

Nach C. Keilhack¹⁾ zeigt Anhydrit eine, allerdings geringe Luminiszenz mit Röntgenstrahlen.

Verfärbung. Was die Ursache der Färbungen des Anhydrits anbelangt, so wurden sie von K. von Kraatz-Koschlau und L. Wöhler²⁾ organischen Substanzen zugeschrieben, was wenigstens für einen Teil der Färbungen zutreffen mag, da ja bei einem Absatz aus Meereswasser organische Substanz bei der Kristallisation möglich ist. Aber ganz ausschließlich dürfte organische Substanz doch nicht die Ursache der Färbung sein. Ich schließe dies daraus, daß Anhydrit (farblos) nach dreiwöchentlicher Bestrahlung mit Radiumchlorid gelb wurde.³⁾

¹⁾ C. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. 1898, 131.

²⁾ K. von Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tsch. min. Mit. 18, 304 u. 447 (1898/99).

³⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben 1910, 29.

Allerdings ist bei diesen Salzmineralien möglich, daß sie kleine Verunreinigungen von Chlornatrium enthalten, was auch bereits anderweitig konstatiert wurde. Auch Gips, welcher nach St. Meyer bei der Bestrahlung sich verfärbte, dürfte Chlornatrium oder Anhydrit enthalten; es müßte ein Gips, welcher nicht aus einem Salzlager stammt, untersucht werden.

Bei vor ganz kurzer Zeit ausgeführten Versuchen erhielt ich zumeist eine bräunlichgelbe oder eine rötlichgraugelbe oder grauviolette, ziemlich starke Färbung. Kristalle, welche unbestrahlt einen kleinen gelben Stich hatten, färbten sich dunkelorangebraun, die Farbe war nach sechs Monaten nicht verblaßt.¹⁾

Die untersuchten Anhydrite stammten aus den österreichischen alpinen Salzlagerstätten, welche der Trias angehören; es ließ sich in den Kristallen kein Einschlag von Chlornatrium konstatieren. (Die Bestrahlung mit Radiumchlorid hatte zwei Monate gedauert.)

K. Kinoshita²⁾ ist der Ansicht, daß die blaue Farbe des Anhydrits (siehe die Analyse des japanischen Anhydrits S. 188) nicht durch Verunreinigungen herbeigeführt wurde. An der Sonne verblaßte die Farbe des japanischen Anhydrits. Aus mikroskopischen Untersuchungen, sowie aus Versuchen mit kolloidem Calciumsulfat schließt er, daß es sich um die Gegenwart von kolloidem Calciumsulfat in den Kristallen handle.

Dies ist immerhin möglich, doch möchte ich eher an durch Reduktion entstandenen blauen Schwefel, wie bei Coelestin denken.

Die **spezifische Wärme** wurde von G. Lindner³⁾ bestimmt.

Die folgenden Werte sind aus den mittleren spezifischen Wärmen entsprechender Temperaturintervalle berechnet unter der Annahme, daß das Anwachsen der spezifischen Wärme in diesen Intervallen geradlinig erfolgt.

50°	0,1753
100	0,1841
150	0,1908
200	0,1985
250	0,2042

Die **Dielektrizitätskonstante** wurde von W. Schmidt⁴⁾ bestimmt und zwar an Anhydrit von Staßfurt.

$$\begin{aligned}\varepsilon_b &= 5,60, \\ \varepsilon_c &= 6,35.\end{aligned}$$

Chemische Eigenschaften.

Vor dem **Lötrohr** schwer zu weißem Email schmelzend, wobei sich die Flamme rötlichgelb färbt. Auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, gibt Anhydrit Schwefelcalcium. Die Boraxperle gibt ein farbloses, klares Glas. Mit Soda auf Kohle erhitzt, bildet sich eine trübe Masse, in welcher Kalkbruch-

¹⁾ Unveröffentlichte Beobachtung.

²⁾ K. Kinoshita, l. c. Vgl. S. 188.

³⁾ G. Lindner, Sitzber. phys.-med. Ges., Erlangen **34**, 217 nach Z. Kryst. **39**, 602 (1904).

⁴⁾ W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919 (1902).

stücke, welche nicht geschmolzen sind, zurückbleiben. Flußspat gibt eine klare Perle, welche jedoch beim Erkalten undurchsichtig wird. Bei langem Glühen wird diese Perle anschwellen und ist dann nicht mehr schmelzbar (infolge der Bildung von CaO).

Salzsäure löst nur sehr wenig Anhydrit; dagegen kann man, wenn das Pulver genügend fein ist, den Anhydrit leicht in konzentrierter Schwefelsäure lösen. In Wasser, im Gegensatz zu Gips, unlöslich. Kohlensaure Alkalien zersetzen den Anhydrit. (Vgl. unten).

Eine mikroskopische Reaktion stammt von G. Berg:¹⁾ Ein Körnchen Substanz wird unter Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure und einiger Tropfen Wasser auf dem Objektträger gelöst, welche Lösung sofort einzudampfen ist, worauf Nadelchen auskristallisieren. Die entstehenden Nadelchen bestehen aus Anhydrit, nicht etwa aus Gips; erst durch öfteres Befeuchten mit Wasser bildet sich Gips. F. Tučan²⁾ erhielt jedoch Sphärokristalle von Anhydrit. Einzelne Kristalle erhält man, wenn man verdünnte Salzsäure zusetzt. Aus rein wäßriger Lösung würden sich also Sphärokristalle bilden, sowohl bei Anhydrit, als auch bei Gips.

J. Lemberg³⁾ hat seinen Versuch mit Citratlösung außer⁴⁾ auf Gips auch auf Anhydrit ausgedehnt. Die Lösung löst Gips bei 50—60°; größere Stücke zergehen bei Zimmertemperatur binnen 24 Stunden, man kann auf diese Weise Beimengungen, wie Schwefel oder Coelestin, von Gips trennen, Anhydrit wird ebenfalls angegriffen, löst sich aber weit langsamer.

Über die Einwirkung von Natriumcarbonatlösung berichtet ebenfalls J. Lemberg.⁵⁾ Bei Anwendung einer 10%igen Lösung bedeckt sich Anhydrit, wenn man fast zu Siedehitze erwärmt, mit dem Carbonat.

H. Vater hat sich eingehender mit der Einwirkung von Alkalicarbonatlösungen auf Anhydrit befaßt. (Siehe S. 203.)

Löslichkeit des Calciumsulfats.

Anhydrit ist in Wasser ganz wenig löslich.

Nach Landolt-Börnstein ist sie durch folgende Werte gegeben:

Direkte Bestimmungen für CaSO₄.

	Temperatur	Anhydritische Substanz in 100 g Lösung
1.	151,2°	0,048 g
2.	169,6	0,031
3.	180	0,027
4.	200,4	0,016
5.	245	0,018

Die Werte 1., 2. und 4. sind von Boyer Guillon 1900 bestimmt, die zwei übrigen von W. A. Tilden u. W. A. Shenstone, London Trans. 1884, 31.

¹⁾ G. Berg, ZB. Min. etc. 1907, 688.

²⁾ F. Tučan, ZB. Min. etc. 1908, 135.

³⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. **52**, 488 (1900).

⁴⁾ Über die Herstellung dieser Lösung siehe R. Fresenius, Z. f. anal. Chem. **20**, 201 (1881).

⁵⁾ J. Lemberg, ebenda.

Indirekte Bestimmungen.

Diese beziehen sich auf das Calciumsulfatdihydrat.

1.	9,94°	0,191 g
2.	14,50	0,198
3.	18	0,208
4.	18,22	0,202
5.	19,94	0,204
6.	25	0,209
7.	25,15	0,207
8.	31,49	0,208

Die Werte 1., 2., 4., 5., 7., 8 rühren von F. Kohlrausch her, Z. f. phys. Chem. **64**, 129 (1908).

Die Werte Nr. 3 von F. Kohlrausch u. Rose, ebenda **12**, 241 (1893).

Nr. 6 siehe Böttger, ebenda **46**, 602 (1903).

Endlich die übrigen Zahlen von G. A. Hullet, ebenda **37**, 391 (1901).

Bei diesen letzten indirekten Bestimmungen handelt es sich aber um das wasserhaltige Sulfat, also um Gips, daher die Zahlen ganz verschieden sind (siehe S. 131, bei Gips).

Ätzfiguren.

W. Burkhardt¹⁾ hat ausführliche Studien über Ätzfiguren, sowie Lösungskörper an Anhydrit von Berchtesgaden und von Neu-Staßfurt ausgeführt. Als Reagenzien dienten Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, sowie destilliertes Wasser. Es wurden von dem Genannten sowohl die Ätzfiguren, als auch die Lösungskörper beschrieben. Da die Resultate vorwiegend nur von kristallographischem Interesse sind, so kann hier nicht näher auf diese eingegangen werden.

Bemerkenswert waren die Lösungsflächen; es wurden an würfelförmigen Spaltstücken Lösungskörper mit Schwefelsäure und Salzsäure bei Zimmertemperatur erzeugt. Die Auflösungs geschwindigkeit des Anhydrits ist von der Richtung und von der Natur des Lösungsmittels abhängig.

Wasseraufnahme.

Über Entwässerung von Gips und Wasseraufnahme des Anhydrits hat V. Zunino²⁾ Versuche ausgeführt. Er ging vom künstlichen CaSO_4 aus, welches vorher bei 200° entwässert worden war. In eine Reihe kleiner Röhrchen wurden je $\frac{1}{2}$ g CaSO_4 eingeführt und dann wurden diese auf folgende Temperaturen erwärmt:

230°, 240°, 250°, 260°, 270°, 280°, 290°.

Bei allen diesen Temperaturen wurde in diese Röhren ein Strom von Wasserstoff eingeleitet. Nach völligem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure wurde nachgewiesen, daß die Wasseraufnahme in Beziehung zur angewandten Temperatur steht. Im nachfolgenden die erhaltenen Werte:

CaSO_4	bei 230°	absorbiert das ganze Kristallwasser.
"	" 240	" 75% "
"	" 250	" 32 "
"	" 260	" 11 "
"	" 270	" 0,5 "
"	" 280	" 0,2 "
"	" 290	" 0,2 "

¹⁾ W. Burkhardt, Z. Kryst. **50**, 209 (1912).

²⁾ V. Zunino, Atti Soc. Nat. Modena VI, 1, 112 (1899); Z. Kryst. **34**, 303 (1901).

Es wird daraus gefolgert, daß das hydrolysierte Ca—SO_4 bei etwa 260° aufhört, Wasser zu absorbieren, weil die aufgenommenen Mengen von Wasser als mechanisch eingeschlossen zu betrachten sind. Die Tatsache, daß natürlicher Gips über 300° seine Fähigkeit, Wasser zu absorbieren verliert, erklärt V. Zunino durch seine größere Dichte gegenüber dem künstlichen Calciumsulfat.

Dies ist auch der Grund, warum, während Gips erhitzt, bei 100° anfängt, Wasser zu verlieren, bei 200° alles Wasser verloren hat, das künstliche Kalksulfat bei 100° bereits 26% H_2O verloren hat, bei 180° wasserfrei wird.

V. Zunino¹⁾ erhielt künstlichen Anhydrit durch Zusammenschmelzen von NaCl , CaSO_4 und langsames Erstarren durch 16 Stunden. Nach Auswaschen beobachtete man rhombische Anhydritkristalle.

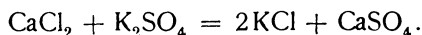
Benutzt man statt NaCl , CaCl_2 , so erhält man Kristalle, welche in Gegenwart von Wasser sich korrodieren und dann verschwinden, und dann beim Eindampfen oder Verdunsten des Wassers Gipskristalle erzeugen. Vielleicht handelt es sich um den löslichen Anhydrit?

Synthese des Anhydrits.

Anhydrit hat offenbar ein weites Stabilitätsfeld, da er sowohl aus Lösungen, als auch aus Schmelzfluß und sogar durch Sublimation dargestellt wurde. Obgleich zur Erklärung der Anhydritbildung in der Natur nur die Synthesen aus Lösungen zu verwerten sind, müssen wir trotzdem auch die aus Schmelzfluß und Sublimation entstandenen Anhydrite besprechen.

Synthese des Anhydrits aus Schmelzfluß. Die älteste derartige Synthese ist wohl die von E. Mitscherlich²⁾ (welche übrigens die älteste überhaupt ist). Er kristallisierte einen amorphen Niederschlag von Calciumsulfat bei Rotglut um, welcher noch die Zusammensetzung CaSO_4 hatte und der, falls man langsam abkühlt, aus einem kristallinen Aggregat besteht.

Manross³⁾ stellte den Anhydrit aus Schmelzfluß durch Umsetzung reziproker Salzpaare her. Er verwendete Chlorcalcium und Kaliumsulfat, welche bei Schmelztemperatur die Reaktion geben:



Der Tiegel mußte hermetisch geschlossen sein, nach dem Erkalten und dem Auswaschen erhielt er rhombische Prismen, welche auch die Spaltbarkeit des Anhydrits zeigten. Ihre Dichte war 2,969, also die des natürlichen Vorkommens.

Ferner kam Manross zu demselben Resultate, als er eine Mischung von Chlorcalcium, Borax und Magnesiumsulfat schmolz.

A. Gorgeu⁴⁾ hatte im Verfolg seiner Versuche, künstlichen Hausmannit darzustellen, auch die amorphen Sulfate von Ba, Sr, Ca mit Manganchlorür geschmolzen; es handelte sich also um eine Umkristallisierung und diente der Zusatz von Manganchlorür oder anderer Chloride nur zur Herabsetzung des Schmelzpunktes. Die ausgewaschenen Schmelzprodukte stimmen in ihren

¹⁾ V. Zunino, *Atti Soc. Nat. Modena* KI, 1, 112 (1899); *Z. Kryst.* 34, 303 (1901).

²⁾ E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.* 11, 321 (1825).

³⁾ Manross, *Ann. Chem. u. Pharm.* 82, 348 (1852).

⁴⁾ A. Gorgeu, *Ann. chim. phys.* (6) 4 (1885).

Eigenschaften mit jenen der natürlichen Sulfate überein. So zeigte der Anhydrit die Dichte 2,98, also etwas mehr als die des natürlichen, die ungefähr 2,96 ist. Auch die optischen Eigenschaften stimmen nach Untersuchungen von E. Bertrand mit jenen des Anhydrits. Eine weitere Untersuchung desselben Forschers¹⁾ betraf die Schmelzlöslichkeit der Sulfate der Barytgruppe in Chloriden. Um nicht dasselbe hier wiederholen zu müssen, was bei Baryt und Coelestin gesagt wird, sei auf S. 245 verwiesen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Kristalle waren im Gegensatz zu den Sulfaten von Ba und Sr, welche häufig blau oder rosa waren, stets farblos. Die Kristalle sind rechtwinklige Lamellen, dem rhombischen System angehörig, sie zeigen die rechtwinklige Spaltbarkeit. Die spitze Bisektrix ist senkrecht zu einer Spaltfläche, wobei der Winkel der optischen Achsen mit dem der natürlichen Kristalle übereinstimmt.

Die Härte ist 3—3,5. Die Dichte beträgt 2,98, also nur um 0,002 mehr als die Dichte der natürlichen Vorkommen.

Eine weitere Synthese ist die von Simmler.²⁾ Sie war ähnlich der von Manross, oder von E. Mitscherlich, doch handelte es sich hier nicht um eine doppelte Umsetzung von Salzen, sondern um ein Umkristallisieren von CaSO_4 mit NaCl , wodurch der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Simmler hatte übrigens auch etwas Kieselsäure hinzugefügt, welche jedoch eigentlich überflüssig war.

Bildung durch Sublimation. Br. Doss³⁾ untersuchte einige künstliche Mineralien, welche in einem abgebrochenen Sulfatofen der Sodafabrik Hermania in Schönebeck a. d. Elbe in dem Schamottestein aufsaßen. Außer Anhydrit fanden sich darin Pseudobrookit und Hämatit vor.

Der Anhydrit bildete eine schaumartige, feinkristalline Masse, weiß mit Stich ins Rote. Die Kristalle waren tafelig ausgebildet, jedoch war eine Messung der Winkel nicht möglich. Die Kristalle sind in konzentrierter kochender Salzsäure löslich. Die Lösung scheidet beim Eindampfen Gipskristalle ab. Die qualitative Analyse ergab Schwefelsäure, Ca und Spuren von Mg. Die Entstehung denkt sich Br. Doss derart, daß HCl auf die Calciumsulfate einwirkte, dann wirkt der Schwefelsäuredampf auf CaCl_2 .

Br. Doss vergleicht diese Bildung mit der am Vesuv beobachteten.

Synthesen auf nassem Wege. Diese sind sehr zahlreich, namentlich in neuerer Zeit sind zur Erklärung der Entstehung der ozeanischen Salzlagernstätten, in welchen bekanntlich der Anhydrit eine ganz bedeutende Rolle spielt, viele Versuche gemacht worden, um das Stabilitätsfeld des Anhydrits zu erforschen und die Abgrenzung gegenüber der Gipsbildung. Es wurden hier die wichtigsten Synthesen dieser Art ebenfalls behandelt, jedoch verweise ich bezüglich der speziellen Genesis von Anhydrit aus Meerwasser und analogen Lösungen auf einen späteren Aufsatz über die Bildung ozeanischer Salzlagernstätten, sowie auf die bereits erwähnten Arbeiten von E. Jänecke.

Eine einfache Art der Darstellung von Anhydrit ist die von H. Struve,⁴⁾ welcher eine schwefelsaure Lösung von CaSO_4 in Monohydrat verdampfen ließ. Daß es sich aber hier nicht etwa doch um Gips gehandelt haben kann, ist mir wahrscheinlich; denn die von ihm bestimmte Dichte von 3,028 stimmt

¹⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **10**, 285 (1887).

²⁾ Simmler, Journ. prakt. Chem. **76**, 432 (1859).

³⁾ Br. Doss, Z. Kryst. **20**, 285 (1892).

⁴⁾ H. Struve, nach F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synth. Paris 1882, 356.

ziemlich mit dem Anhydrit, sie übersteigt sogar die des Anhydrits, was gegen Gips spricht.

Eine weitere Synthese ist die von H. Geitner.¹⁾ Er schmolz Calciumcarbonat mit schwefliger Säure im zugeschmolzenen Glasrohr ein und erhitzte. Dabei zersetzt sich die schweflige Säure und es bildete sich Schwefelsäure und etwas Schwefel. Hier aber dürfte das Endprodukt wider Erwarten, trotz der höheren Temperatur Gips gewesen sein, obgleich Anhydrit zu erwarten war.

K. Haushofer²⁾ erhielt meßbare Anhydritkristalle durch Sättigen von heißer Schwefelsäure mit Gips und darauf folgendem Abrauchen der Lösung. Die Kristalle zeigten die Form: (111) (011) (001).

Eine Nachbildung von Anhydrit führte R. Brauns³⁾ aus. Er bringt einen starken Tropfen einer gesättigten Lösung von NaCl oder KCl oder besser einen Tropfen der gemischten Lösung beider Salze auf einen Objektträger, bringt auf eine Seite desselben einen Tropfen von Chlorcalciumlösung und ihm gegenüber einen Tropfen Bittersalzlösung und vereinigt beide. Bei der eintretenden Diffusion bildet sich Calciumsulfat, das sich manchmal als Gips, an vielen Stellen aber als Anhydrit ausscheidet. Diese Kriställchen sind im Wasser löslich, es scheint sich vielleicht um den löslichen Anhydrit zu handeln (siehe unten S. 200). Die Kriställchen lassen sich in Gips umwandeln (vgl. auch H. Vater, S. 199).

Genesis.

Bildung von Calciumsulfat aus Meerwasser. Nach J. van't Hoff⁴⁾ scheidet sich dieses Sulfat aus Lösungen, welche die Bestandteile des Meerwassers enthalten, bei einer Temperatur von 25° in folgender Form ab.

1. Als Glauberit $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$.
2. Als Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Als Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.
4. Als Anhydrit.

Über die Entstehung solcher Modifikationen aus Lösungen, namentlich im Meerwasser, siehe den Aufsatz von E. Jänecke.

Versuche über die Entstehung des marinen Anhydrits wurden von H. Vater⁵⁾ ausgeführt. H. Vater war bestrebt, die Bildungsbedingungen des Aragonits, welcher sich in salz- und gipsführenden Tönen findet, zu erforschen. Er glaubt, daß sich dieser Aragonit unter solchen Umständen gebildet habe, unter denen Calciumsulfat sich statt als Gips, als Anhydrit ausschied.

Die älteren Ansichten über Anhydritbildung sind namentlich folgende:

Nach G. Rose⁶⁾ und F. Hoppe-Seyler⁷⁾ erfordert der Anhydrit zu seiner Bildung höhere Temperatur und eine mit NaCl gesättigte Lösung.

Auch Fr. Pošepny⁸⁾ hat sich mit dieser Frage beschäftigt.

¹⁾ H. Geitner, Ann. Chem. u. Pharm. **129**, 362 (1864).

²⁾ K. Haushofer, Sitzber. Wien Ak. **19**, 12 (1889); Z. Kryst. **20**, 304 (1871).

³⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1894, II, 257.

⁴⁾ J. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. 1900, 269. Ref. Z. Kryst. **36**, 298 (1902).

⁵⁾ H. Vater, ebenda **36**, 305 (1902).

⁶⁾ G. Rose, ebenda. Pogg. Ann. **145**, 177 (1872).

⁷⁾ F. Hoppe-Seyler, Z. Dtsch. geol. Ges. **27**, 495 (1875); Pogg. Ann. **127**, 161 (1866).

⁸⁾ Fr. Pošepny, Verh. k. k. geol. R.A. 1869, 140.

Es kann sich CaSO_4 dann abscheiden, wenn sich größere Mengen von MgCl_2 und CaCl_2 in der noch vorhandenen Lösung des verdunstenden Salzwasserbeckens angesammelt haben. Eine Temperaturangabe fehlt, vielleicht ist die normale Temperatur gemeint.

J. Roth¹⁾ meint, es könne sich Anhydrit bei gewöhnlicher Temperatur aus einer zugleich mit NaCl gesättigten Lösung ausscheiden.

J. F. W. Johnston²⁾ hatte auch die Ansicht aufgestellt, daß vielleicht die Ausscheidung von Anhydrit statt von Gips einem hohen Druck zuzuschreiben sei. Diese Ansicht wurde auch von Heidenhain vertreten.³⁾

G. Spezia⁴⁾ hat sich mit dieser Hypothese beschäftigt und in seinem Druckapparat (siehe die Originalarbeit) Versuche angestellt. Es wurde die Einwirkung von Tonerdesulfat auf das Mineral Apophyllit versucht; bei dieser bildeten sich bei 300 Atm.-Druck Gipskriställchen. Auf Calcitstücken in Tonerdesulfat setzten sich bei 95 Atm. auch Gipskristalle ab. Dasselbe Resultat wurde erreicht, als Calcit mit Kupfersulfatlösung bei 95 Atm. behandelt wurde.

Bei einer langsamen Reaktion von Magnesiumsulfat und Natriumborot auf CaCl_2 mittels Diffusion durch eine gesättigte Lösung von Chlornatrium bildeten sich bei 100 Atm. Druck nur Gipszwillinge. Bei der Diffusion von MgSO_4 mit Calciumborat und MgCl_2 durch eine gesättigte Lösung von NaCl entstanden nach 15 Tagen bei 100 Atm. wieder Gipskristalle.

Auch die Diffusion von Magnesiumsulfat mit Kalinitrat wurde versucht, in einem Falle mit destilliertem Wasser, in einem anderen Falle mit einer gesättigten Lösung von NaCl bei 100 und 500 Atm. Es bildeten sich stets Gipskristalle, das Diffusionsmittel hatte nur die Wirkung, die Kristallausbildung zu beeinflussen.

Die Versuche dauerten zum Teil mehrere Monate. Es zeigt sich, daß der Druck keinen Einfluß hat. Gips verwandelt sich, wie schon G. Rose und F. Hoppe-Seyler nachwiesen, bei 120—130° in Anhydrit.

Die Widersprüche der bisher erwähnten Forscher veranlaßten H. Vater, die Versuche nachzuprüfen. Er bemerkt dabei, daß nach den vorliegenden Angaben der nach Steinsalz pseudomorphe Anhydrit sehr häufig mit gleichzeitig entstandenem Dolomit verknüpft ist, was bei noch viel häufiger in Pseudomorphosen auftretendem Gips nicht zutrifft, trotzdem dieser weit häufiger in Pseudomorphosen nach Steinsalz vorkommt.

Die Versuche von H. Vater wurden derart ausgeführt, daß die Diffusion dabei die wichtigste Rolle spielte. Über die Art und Weise der Ausführung siehe die früheren Arbeiten von H. Vater, Über Lösungsgenossen. Die Versuche wurden durch 4—5 Monate fortgesetzt. Die Details der Versuche finden sich in der Tabelle bei Gips S. 147.

Als Resultat der Versuche ergibt sich, daß das Calciumsulfat sich bei gewöhnlicher Temperatur aus einer mit NaCl gesättigten Lösung, nicht als Anhydrit, sondern als Gips ausscheidet. Dies stimmt mit den Versuchen von G. Spezia überein. Dadurch wird die Ansicht von J. Roth über die Bildung von Anhydrit bei gewöhnlicher Temperatur widerlegt.

Auch mit MgCl_2 gesättigte Lösungen ergeben bei dieser Temperatur nur Gips. Dagegen entsteht bei 40° bzw. 45° das Halbhydrat.

¹⁾ J. Roth, Allg. u. chem. Geol. I, 89 (1879).

²⁾ J. W. Johnston, Journ. prakt. Chem. 16, 100 (1839).

³⁾ Heidenhain, Z. Dtsch. geol. Ges. 26, 273 (1874).

⁴⁾ G. Spezia, Atti Acc. Torino 21, (1886). Ref. Z. Kryst. 13, 302 (1888).

Der Habitus der Gipskristalle entspricht merkwürdigerweise nicht dem bekannten der Gipse aus marinen Ablagerungen, wahrscheinlich beeinflussen die übrigen im Meerwasser enthaltenen Salze die Kristallisation.

H. Vater folgert aus seinen Versuchen, daß die Ansicht von G. Rose und von F. Hoppe-Seyler, wonach der Anhydrit zu seiner Bildung einer höheren Temperatur bedarf, richtig sei. Er ist auch der Ansicht, daß Dolomit und Anhydrit in der Natur unter gleichen Bedingungen entstanden sein sollen und bezieht sich namentlich auf die Rauchwacke, deren Hohlräume nach W. Frantzen¹⁾ ursprünglich mit Anhydrit erfüllt waren.

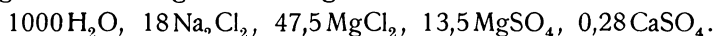
H. Vater bespricht auch Widersprüche zwischen seinen Versuchen und solchen von R. Brauns²⁾ bezüglich der Anhydritbildung und kommt zu dem Resultate, daß der von R. Brauns gefundene Anhydrit in Wirklichkeit eine labile Modifikation von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im rhombischen System krystallisierend sei, wobei er sich auf die Ansicht von A. Fock³⁾ beruft, daß das mit Gips isomorphe Chromat $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls dimorph sei und rhombisch-holoedrisch kristallisiere.

H. Vater bespricht auch die Aufstellung der zweiten Anhydritmodifikation durch A. Lacroix (vgl. S. 189). Da F. Hoppe-Seyler eine zweite Anhydritmodifikation dargestellt hat, welche mit der von A. Lacroix⁴⁾ erhaltenen übereinstimmen soll, wäre diese triklin. Offenbar handelt es sich jedoch um den von J. H. van't Hoff später aufgestellten löslichen Anhydrit.

Ferner bemerkt H. Vater, daß das von G. Rose erhaltene Produkt, welches er für wirklichen Anhydrit hielt, das Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ war, welches dann von J. H. van't Hoff studiert wurde und dessen Bildungsweise von ihm genau aufgeklärt wurde.

J. H. van't Hoff⁵⁾ hat die Bedingungen der Ausscheidung von Anhydrit festgestellt, indem er die Zusammensetzung der Lösungen bestimmte, aus welchen sich Anhydrit oder aber Pentasalz, Glauberit oder ein anderes der in Betracht kommenden Salzmineralien abscheidet. (Siehe auch bei E. Jänecke.)

Die Grenze zwischen Anhydrit und Glauberit für die gegenseitige Umwandlung ist durch folgende Lösung bestimmt:



Der Punkt liegt im Kieseritgebiet.

Was die Grenze zwischen Pentasalz und Anhydrit betrifft, so ist die Grenzlösung folgende:



Bei Annäherung an diese Lösung tritt dann Bildung von Anhydrit auf. Nach Mitteilung von H. Precht wurde auch das Vorkommen von chlorcalciumhaltigen Lösungen (bis 27 Mol. CaCl_2 in 1000 H_2O) in Steinsalzlagerstätten wiederholt beobachtet. Ein länger anhaltender Laugenzufluß im Jahre 1904 erfolgte an der Grenze von Salzton und Anhydrit. Nach dem Genannten dürfte die Bildung des Chlorcalciums in den oberen Schichten erfolgt sein, dort, wo der Kainit in ein Konglomerat von Polyhalit und Krugit übergeht.⁶⁾

¹⁾ W. Frantzen, J. preuß. geol. L.A. 1894, 65.

²⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1894, II, 257.

³⁾ A. Fock, Z. Kryst. 32, 250 (1900).

⁴⁾ A. Lacroix, C. R. 126, 360 (1898).

⁵⁾ J. H. van't Hoff, Mon.-Ber. Berliner Ak. 1906.

⁶⁾ J. H. van't Hoff, F. Farup u. J. d'Ans, ebenda 1906, 218.

J. H. van't Hoff¹⁾ und Mitarbeiter haben festgestellt, daß die Frage, ob aus Kalksulfaten ein oder das andere Sulfat entstehen wird, eine Frage der Tension ist und je nach der Höhe derselben wird sich Gips, Anhydrit oder Halbhydrat bilden. In Berührung mit Lösungen, welche eine größere Wasserdampftension als die Kristallwassertension des Gipses haben, wird diese Hydratform die stabile sein. Liegt die Tension der betreffenden Lösungen zwischen denjenigen von Gips und von Halbhydrat, so ist letzteres die stabile Form, während bei noch kleinerer Tension der Lösungen der Anhydrit dem stabilen Zustande entspricht. (Siehe auch bei Gips.)

Schwierigkeiten machen die bei Gips entstehenden Verzögerungen.

Nach J. H. van't Hoff und Mitarbeitern ist das hexagonale Calciumsulfat von A. Lacroix mit dem Halbhydrat ident, während das trikline Sulfat dem löslichen Anhydrit entspricht.

Was den natürlichen Anhydrit anbelangt, welcher uns hier eigentlich fast ausschließlich interessiert, da die beiden anderen Arten in der Natur nicht vorkommen, aber doch wegen ihrer genetischen Wichtigkeit besprochen werden müssen, so haben wir bereits gesehen, daß der lösliche Anhydrit sich dem natürlichen gegenüber als instabil verhält. Bei längerer Berührung mit kochendem Wasser verliert er seine Löslichkeit und seine Erhärtungsfähigkeit. Die Bildungstemperatur des unlöslichen Anhydrits muß also unterhalb der des löslichen liegen und noch tiefer unter derjenigen des Halbhydrats. Ebenso übersteigt die Maximaltension des Kristallwassers im Gips bei der Bildung des natürlichen Anhydrits diejenige bei Bildung des löslichen und noch mehr die des Halbhydrats.

Nach Feststellung der Tension für zwei Temperaturen bei 30 und bei 52° ist ein Einblick in die Tensionsverhältnisse möglich.²⁾

Wenn P_w die Maximaltension des Wasserdampfes, q die Hydratationswärme des Anhydrits darstellt, so erhält man aus der Beziehung:

$$\frac{d \log \frac{P_g}{P_w}}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

$$\log P_g = \log P_w - \frac{341}{T} + 1,0072.$$

Schließlich bekommt man aus jener Beziehung einen Umwandlungspunkt des Gipses zu Anhydrit bei 66°. (Siehe S. 118 bei Gips.)

Als praktisches Resultat für die Anhydritbildung ergibt sich, daß im Meerwasser bei anfangender Chlornatriumausscheidung durch die Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium die Tension bei 25° bereits unterhalb 17,2° gesunken ist, daher von Anfang der Steinsalzbildung an nur mit Anhydrit zu rechnen ist. Dies wird bekanntlich durch die Beobachtung bestätigt, da wir in der sogenannten Anhydritregion nur dieses Sulfat, in Wechsellagerung mit Steinsalz haben und etwaiger Gips sich erst sekundär aus Anhydrit bilden wird.

J. H. van't Hoff³⁾ und Mitarbeiter haben auch die Bestimmung der

¹⁾ Siehe über diesen Gegenstand das nach dem Tode J. H. van't Hoff's von H. Precht u. E. Cohen herausgegebene Werk über die Bildungsverhältnisse ozeanischer Salzlagerstätten. Leipzig 1912.

²⁾ l. c., S. 188.

³⁾ J. H. van't Hoff, Untersuchung über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzlager, herausgegeben von H. Precht u. E. Cohen. Leipzig 1912, S. 186.

Tension der gesättigten Chlornatriumlösung zur Feststellung der Anhydrit-tension aufgenommen, besonders war ihnen um die gesättigte Lösung bei gleichzeitiger Sättigung an Gips bzw. Anhydrit zu tun. Die Bestimmungen gehen von 25—7^o, wobei die mittels der Formel

$$\frac{dlP}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

berechneten Zahlen mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen.

Sie stellen dann ihre Resultate zusammen, aus welchen hervorgeht, daß die Umwandlungstemperaturen (Schnittpunkte zweier Tensionskurven) folgende sind:¹⁾

1. Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit.
 - A. Bei Gegenwart von Chlornatrium 30^o
 - B. Ohne diese 66^o
2. Umwandlung von Gips in löslichen Anhydrit.
 - A. Bei Gegenwart von NaCl 65^o
 - B. Ohne weiteres 89^o
3. Umwandlung in Halbhydrat.
 - A. Bei Anwesenheit von Chlormagnesium 11^o
 - B. Bei Anwesenheit von NaCl 76^o
 - C. Bei Atmosphärendruck (Siedepunkt des Gipses) 101,5^o
 - D. Ohne weiteres 107^o

Andere Entstehungsweisen des Anhydrits. Die Entstehung dieses Minerals aus Meerwasser ist bei weitem die häufigste. Über die näheren Bedingungen wird bei der Entstehung ozeanischer Salzlagerstätten zu verhandeln sein.

In einigen Fällen hat sich jedoch Anhydrit auch auf andere Weise gebildet. So ist er auf Laven und in Solfataren, durch Reaktion von schwefliger Säure, welche sich in Schwefelsäure unter dem Einfluß des Sauerstoffs und des Wasserdampfes umwandelte, auf Dämpfe von Chlorcalcium entstanden; auch die Einwirkung der Schwefelsäure auf festes Calciumcarbonat (Kalkstein) kann Anhydrit wie Gips erzeugen; es sind dies jedoch seltene Fälle. Siehe auch S. 188 die Analyse eines Anhydrits aus Lava vom Stromboli.

Anhydrit kann aus Gips entstehen, wenn durch Einsinken von Schollen eine größere Tiefenstufe erreicht wird, wobei beträchtliche Temperaturerhöhung stattfindet; dann wenn Gips durch wasserentziehende Salze sein Wasser verliert.

Anhydrit, welcher auf Erzgängen vorkommt, dürfte sich wohl durch Schwefelsäure, die sich aus sulfidischen Erzen durch Oxydation solcher gebildet hatte und welche dann auf Kalkspat einwirkte, entstanden sein. Es hing dabei von der Temperatur und der Konzentration der Lösung (also von den Lösungsgenossen) ab, ob sich Anhydrit oder Gips bildete. Ferner kann auch eine doppelte Umsetzung von Sulfaten und Carbonaten stattgefunden haben, z. B. Calciumcarbonat und Natriumsulfat.

Umwandlungen des Anhydrits.

Pseudomorphosen. Bei Aussee wandelte sich nach V. v. Zepharovich²⁾ der Anhydrit in Blödit um, wahrscheinlich haben Natriumsalze und Magnesium-

¹⁾ Siehe darüber auch die etwas geänderten Werte. Z. f. phys. Chem. 45, 183 (1903).

²⁾ V. v. Zepharovich, Min. Lexicon I, 66 (1859).

salze (vermutlich Chlorid) durch Massenwirkung diese Umwandlung herbeigeführt. Die Umwandlungen in Calcit und in Aragonit sind bereits erwähnt worden (siehe H. Vater, S. 200).

A. Breithaupt¹⁾ erwähnt die Umwandlung in Braunspat von Freiberg. Ebenso erwähnt J. D. Dana²⁾ die Umwandlung in Spateisen. R. Blum³⁾ beschrieb Pseudomorphosen von Quarz nach Anhydrit von Geyer und Freiberg; ebenso F. Sandberger⁴⁾ von Richelsdorf. Nach A. Breithaupt kommen an der Spitzleite (Freiberg) Pseudomorphosen vor, welche aus einem Gemenge von Quarz und Roteisen bestehen; das Innere besteht aus zuckerartigem Quarz.

Umhüllungspseudomorphosen von zartfaserigem Roteisen nach Anhydrit finden sich auf der Grube „Frisch Glück“ bei Eibenstock; sie sind meist hohl.

A. Breithaupt⁵⁾ fand in der Grube „Neue Hoffnung Gottes“ bei Bräunsdorf die Anhydritkristalle in ein Gemenge von Pyrit und Calcit umgewandelt.

In der Natur kommen Pseudomorphosen von Calcit nach Anhydrit vor, sie wurden von R. Blum⁶⁾ aus dem Kugeljaspis der Bohnerlager des Breisgaves angeführt. Auch E. Cohen⁷⁾ beschreibt solche aus dem Muschelkalk der Umgebung von Heidelberg. Ebenso gehören hierher die Pseudogaylussite.⁸⁾

H. Vater⁹⁾ hat wie bei Gips auch bei Anhydrit die Umwandlung in Calciumcarbonat experimentell durchgeführt (vgl. S. 141).

Es wurden folgende Lösungen angewandt: K_2CO_3 , $K_2C_2O_6$, Na_2CO_3 und $Na_2C_2O_6$. Das Versuchsmaterial waren grobkörniger, wasserklarer Anhydrit von Berchtesgaden, ein alabasterartiger von dort, ein dichter weißer von Segeberg und wasserklare Kristalle von Staßfurt. Die Korngröße schwankte zwischen 0,03—50 mm (letzteres nur bei dem ersten Anhydrit), sonst nur zwischen 0,03—10 mm. Die Versuche dauerten bei dem ersten Anhydrit 8 Wochen, nach welchem Zeitraum die Umwandlung vollendet war, bei Nr. 3 15 Wochen. Bei den beiden anderen war innerhalb dieses Zeitraumes die Umwandlung erst zur Hälfte vorgeschritten. Bei dem Kristall von Staßfurt war die Umwandlung erst in der 24. Woche völlig vollendet und bei dem alabasterähnlichen war nach 26 Wochen nur eine teilweise Umwandlung vor sich gegangen.

Die auf diese Weise entstandenen Pseudomorphosen waren jedoch bei allen vier Exemplaren gleichmäßig; sie waren im Gegensatz zu den Umwandlungsprodukten bei Gips vollkommen kompakt und ziemlich widerstandsfähig, das dichtere Gefüge erklärt sich durch das geringere spezifische Gewicht des entstandenen Kalkspats.

Es ist hier nicht möglich, die zahlreichen Versuche von H. Vater¹⁰⁾ näher zu beschreiben; es mögen nur die Schlußresultate angeführt werden:

1) A. Breithaupt, Paragenesis, S. 202 u. 206.

2) J. D. Dana nach J. Roth, Chem. Geol. I, 192 (1879).

3) R. Blum, Pseudom. II, 139 (vgl. J. Roth, l. c.).

4) F. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1867, 79.

5) A. Breithaupt nach R. Blum.

6) R. Blum, l. c. II, 138 (1852).

7) E. Cohen in E. W. Benecke u. E. Cohen, Geogn. Beschr. der Umgegend von Heidelberg. 1881, 341.

8) P. Groth, Mineraliens. d. Univ. Straßburg 1878, 142.

9) H. Vater, Z. Kryst. 31, 571 (1899).

10) Derselbe, ebenda 538 (1899).

1. Bei der Einwirkung von Alkalicarbonatlösungen auf Gips (oder Anhydrit) entsteht bei niedriger Temperatur nur Calcit.

2. Die Angabe von C. Becquerel, daß sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalilösungen unter Umständen auch Aragonit bildet, beruht nach H. Vater auf Irrtum. Vgl. S. 142ff.

3. Daher ist auch dessen Folgerung, daß das Zusammenvorkommen von Aragonit und Gips durch die Einwirkung des Calciumsulfats auf das sich ausscheidende Calciumcarbonat bedingt sei, nicht richtig.

Die von G. Rose aufgestellte Regel, daß sich unter 30° nur Calcit als stabile Modifikation erweist, wird durch die Versuche von H. Vater bestätigt. Diese Folgerung von H. Vater kann aber heute nicht mehr in vollem Umfange anerkannt werden; siehe Band I bei Aragonit. Wir haben dort durch die Versuche von H. Leitmeier gesehen, daß gewisse Lösungsgenossen die Kristallart des Calciumcarbonates derart beeinflussen, daß auch bei niedriger Temperatur (unter 30°) Aragonit entstehen kann und die kalte Mineralquelle von Rohitsch, welche rezente Aragonitausscheidungen zeigt, beweist dies ebenfalls.

Vorkommen des Anhydrits.

Seiner Entstehung gemäß, finden wir Anhydrit sowohl an Vulkanen, auf Erzlagerstätten, als auch in Sedimenten. Letztere Art des Vorkommens ist die verbreitetste und wichtigste. Hier haben wir vor allem die Salzlager zu verzeichnen.

Salzführende Schichten der verschiedenen Formationen, namentlich aber der Permformation, dem Zechstein, der Trias und dem Tertiär angehörige, führen neben Gips auch Anhydrit; das Zusammenvorkommen der beiden letztgenannten Sulfate ist nach dem vorhergehenden leicht erklärlich, wobei das Calciumsulfat als das schwerlöslichste die Basis des Salzlagers bilden wird. Jedoch beobachtet man häufig ein Abwechseln dünner Lagen von Steinsalz und Anhydrit, die sogenannten Jahresringe, weil sich in der nassen Jahreszeit das Steinsalz nicht absetzen kann, wegen seiner großen Löslichkeit.

Bekannt sind die Anhydritmassen des Staßfurter Salzlagers, ferner kommen sie vor bei Lüneburg und Oldendorf, ferner im Muschelkalk Württembergs. In den östlichen Alpen ist der Anhydrit der triadischen Salzlagerstätten sehr verbreitet, so bei Aussee, Ischl, Hallstatt, dann Hallein, Berchtesgaden, ferner bei Hall in Tirol; Bex, im Kanton Wallis, zeigt Anhydrit, ferner das tertiäre Salzlager von Wieliczka und Bochnia, ferner im Elsaß.

Häufig bildet auch Anhydrit den Kern größerer Gipsmassen. Seltener findet sich Anhydrit auf Erzlagerstätten, doch kommt er auch hier manchmal vor, so auf den Erzlagern des Harzes, Richelsdorf in Hessen, Bleiberg in Kärnten, Kapnik (Ungarn), Fahlun.

In Amerika kommt Anhydrit mit Gips nicht selten vor (Lockport, Hillsboro usw.).

Ein eigentümlicher Anhydrit ist der schön gefärbte Vulpinit von Vulpino bei Bergamo, welcher Kieselsäure enthält und daher härter ist und gut bearbeitbar.

Endlich kommt Anhydrit auch in Hohlräumen von Lava vor, so am Vesuv und auf Santorin, in der Caldera von Gran Canaria.

Bassanit.

Kristallform: Vielleicht hexagonal?

Analyse.

CaO . . .	40,65
SO ₃ . . .	58,50
H ₂ O . . .	0,60
	99,75

Vom Vesuv; anal. F. Zambonini, Mineralogia vesuviana, Mem. Accad. Napoli 14, Nr. 7 (1910).

Formel.



Daher dimorph mit Anhydrit.

Eigenschaften. Dichte 2,59—2,75; weiß, opak.

Hat sich bei der Eruption des Vesuvs (April 1906) in einzelnen Auswürflingen von Leukotephrit aus Gipskristallen durch Deshydratation dieser gebildet.

Coelestin.

Von C. Doelter (Wien).

Synonyma: Celestin, Celestine.

Kristallklasse: Rhombisch-bipyramidal. $a:b:c = 0,7790:1:1,2800$.

Nach W. Grahmann¹⁾ ist Coelestin dimorph; bei 1153° wandelt er sich in eine α -Modifikation um, die wahrscheinlich monoklin ist.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
SrO . . .	56,26	54,73	55,18	55,01	53,90
CaO . . .	—	1,11	0,31	—	1,12
BaO . . .	—	—	0,86	0,64	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,05	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	0,03	—	0,04	0,65	1,88
CaCO ₃ . . .	0,10	—	0,02	—	—
SO ₃ . . .	43,95	43,75	42,74	42,94	41,23
SiO ₂ . . .	—	—	—	0,11	—
H ₂ O . . .	0,10	—	0,05	0,25	0,49
Unlöslich . . .	—	—	—	—	0,94
	100,49	99,59	99,20	99,60	99,56

1. u. 2. Von Dornburg bei Jena, faserig blau; 1. anal. F. Stromeyer nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 260; 2. anal. Maderell bei C. F. Rammelsberg, ebenda.

3. Blättriger Coelestin, Sündel bei Münden in Hannover; anal. F. Stromeyer, wie oben.

4. Blättrig von Dehrself bei Ahlfeld (Hannover); anal. wie oben.

5. Rötlich, konzentrisch-strahlig vom Thieder Berg bei Braunschweig; anal. Leonhardt bei C. F. Rammelsberg, wie Analyse 1.

¹⁾ W. Grahmann, N. JB. Min. etc. 1920.

	6.	7.	8.	8a.
SrO	51,83	56,35	55,96	53,39
BaO	1,23	—	—	0,51
Fe ₂ O ₃	0,50	0,03	Spur	0,28
SO ₃	40,85	43,07	43,82	43,68
CaCO ₃	1,83	0,09 *)	—	CaO 1,26
SiO ₂	1,00	—	—	—
H ₂ O	—	0,18	0,41	—
	97,24	99,72	100,19	99,12

*) Zusammen mit CaSO₄.

6. Angeblich vom Fassatal; anal. Brabdes, Schweig. Journ. **21**, 177; nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 261.

7. Von Girgenti (Sicilien); anal. F. Stromeyer nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

8. Aus Steinsalz von Ischl (Ober-Öst.); anal. C. v. Hauer, Jahrb. k. k. geol. R.A. **4**, 397.

8a. Von Erfurt; anal. Schmid bei C. F. Rammelsberg, wie oben.

Bestimmungen von Bariumoxyd und CaO in Coelestinen sind folgende: Baryt von Groß-Baden (Wilhelmshütte bei Bockenem, Braunschweig) nach C. F. Rammelsberg¹⁾ enthält 0,85% CaO.

In Coelestin von Nürten (Hannover) fand Grüner 26%, Turner 20,4% Bariumsulfat.²⁾

Siehe auch A. Arzruni und vgl. S. 210.

Neuere Analysen.

	9.	10.	11.	12.
δ	3,9315	—	3,9071	3,9047
CaO	0,24	0,44	0,51	0,50
SrO	55,91	55,83	55,81	55,78
SO ₃	43,67	43,62	43,60	43,55
	99,82	99,89	99,92	99,83

9. Von Aust Ferry bei Bristol (Gloucestershire), Kristalle; anal. Carl Bärwald, Z. Kryst. **12**, 229 (1887).

10. Von der Küste Quiaios und Buarcos, westlich von Coimbra (Portugal); anal. wie oben. Wasserhelle Kristalle.

11. Von Conil (Provinz Cadiz, Spanien), farblose Kristalle; anal. wie oben.

12. Wasserhelle Kristalle von der Hacienda de Engato bei Moron, 3 km von Montellano, südlich von Sevilla.

	13.	14.	15.	16.
δ	3,89	3,94	—	SrSO ₄ 87,42
SrO	56,40	56,34	56,37	CaSO ₄ 7,34
SO ₃	43,66	43,61	43,63	CaCO ₃ 4,46
	100,06	99,95	100,00	SiO ₂ 0,50
				99,72

13. Faserig-stengelig, weiß, von der Berglehen Dobogo, bei Torda (Siebenbürgen); anal. F. Koch bei A. Koch, Math. és tem. tudom. Ertesitő **6**, 78 (1887). Ref. Z. Kryst. **17**, 510 (1890).

14. Bläulichweiße, durchscheinende Kristalle, von ebenda; anal. wie oben.

15. Mittel aus den beiden Analysen.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 260.

²⁾ Derselbe, ebenda.

16. Von demselben Fundort, durchschnittliche Zusammensetzung der Coelestinschicht; anal. E. Nyredi, Vegytani Lapok **6**, 56 (1888). Ref. Z. Kryst. **17**, 515 (1888).

	17.	18.		19.
CaCO ₃	0,40	—	CaSO ₄	0,36
CaO	—	0,17	SrSO ₄	95,94
SrO	56,08	54,29	BaSO ₄	0,37
BaO	—	0,25		
SO ₃	43,18	42,72		
Unlöslich . . .	0,22	—		
	<hr/>			
	99,88			

17. Aus dem Muschelkalk von Jünde (Hannover); anal. S. M. Babcock, N. JB. Min. etc. 1879, 835.

18. Aus Dolomit des Baltscheidertals (Wallis); anal. C. Schmidt, N. JB. Min. etc. 1900, I, 10.

19. Dieselbe Analyse auf Sulfate berechnet.

	20.	21.	21a.
CaSO ₄	8,31	—	—
SrSO ₄	91,46	96,35	98,8
BaSO ₄	—	3,20	1,2
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,77	99,55	100,0

20. Von Wassel bei Lehrte (Hannover), sogen. Calciocoelestin; anal. Wicke, Arch. für Pharm. **10**, 32 (1860).

21. Aus Raiblerkalk, Südfuß der Hohen Mumde, Telfs (Tirol); anal. A. Haas, N. JB. Min. etc. 1912, I, 10.

21a. Von Clifton; anal. J. N. Collie. (Siehe Analysen Nr. 40—42.)

	22.	23.	24.
CaO	0,752	1,090	0,49
SrO	54,586	54,450	55,90
Fe ₂ O ₃	0,431	0,484	—
Al ₂ O ₃	0,447	0,140	—
SO ₃	43,370	43,428	—
Glühverlust . .	0,371	0,334	2,33
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,957	99,926	

22. Bläulichgrauer, durchscheinender, stengeliger Coelestin, welcher das Innere eines Echinolampas giganteus ausfüllte, aus der Umgegend von Bacs (Siebenbürgen); anal. Fr. Koch, Vegytani Lapok **2**, 153 (1884); Z. Kryst. **10**, 100 (1885).

23. Durchscheinende, graue Kristalle aus einem Kalkmergel stammend, von der Umgegend von Bacs; anal. wie oben.

24. Lederbraune, drusige Knauer, von Truskawice (Galizien); anal. J. Niedzwiedzki, Verh. k. k. geol. R.A. 1888, 239.

	25.	26.	27.	28.	29.
MgO	—	—	0,12	0,14	0,13
CaO	2,01	1,58	0,45	0,47	0,46
SrO	46,71	52,21	53,75	53,78	53,76
BaO	7,28	1,16	1,26	1,32	1,29
SO ₃	43,20	44,73	43,58	43,60	43,59
SiO ₂	0,28	—	0,22	0,23	0,22
Al ₂ O ₃ } . . .	—	—	0,15	0,13	0,14
Fe ₂ O ₃ } . . .	—	—	—	—	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,48	99,68	99,53	99,67	99,59

25. Blaßbrot, von Lairdsville (New York) aus dem Laboratorium des Hamilton College; anal. F. J. Cairns bei A. H. Chester, Am. Journ. Sci. [3] **33**, 284 (1887); Z. Kryst. **14**, 297 (1888). Summe im Original unrichtig.

Die Umrechnung ergibt:

SrSO ₄	84,02
BaSO ₄	10,05
CaSO ₄	4,86

26. Von Tegernsee (Bayern), aus dem Zementsteinbergwerk Marienstein aus Drusenräumen eines grünlichgrauen unterkretazischen Mergels; anal. P. v. Sustschinsky, Z. Kryst. **34**, 568 (1901).

Nach Angabe des Analytikers ist der CaO-Gehalt etwas zu hoch ausgefallen, da die spektroskopische Untersuchung des Niederschlages noch Calciumlinien ergab.

27.—29. Aus einem dolomitischen Kalkstein vom Woolsmith-Steinbruch, bei dem Dorfe Maybec, Monroe County, Michigan; anal. W. H. Kraus u. W. F. Hunt, Z. Kryst. **42**, 7 (1907).

Die Verfasser haben auch das Muttergestein dieser Coelestine analysiert und fanden, daß im Durchschnitt der Coelestin 14,32% des Gesteins ausmacht. Der genannte Dolomit ist sehr kieselsäurereich, bis etwa 20% (siehe dort die Analysen desselben). Als Begleiter des Coelestins erscheint Schwefel, welcher durch die Reduktion des Coelestins entstanden ist.

Die Kristalle dieses Coelestins zeigen natürliche Ätzfiguren, sie stimmen mit den von R. Prendel¹⁾ künstlich erzeugten überein.

Bariumfreie Coelestine.

	30.	31.	32.	33.	34.	35.
Ca	0,239	0,472	0,071	0,269	0,247	0,157
Sr	46,715	46,842	47,206	47,230	47,426	46,926
SO ₄	52,685	52,542	52,609	52,566	52,343	52,770
	99,639	99,856	99,886	100,065	100,016	99,853

30. Von Rüdersdorf; anal. A. Arzruni, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1874; Z. Dtsch. geol. Ges. **24**, 484 (1872); bei diesem, wie bei den folgenden Analysen handelte es sich um Kristalle, welche von A. Arzruni oder früher von A. Auerbach, bzw. von M. Websky gemessen worden waren.

31. Von Girgenti (Sicilien); anal. wie oben.

32. Von Bristol; anal. wie oben.

33. Von Mokkhatam; anal. wie oben.

34. Von Pschow; anal. wie oben.

35. Vom Eriese; anal. wie oben.

Diese Analysen weisen kein Barium auf, trotzdem sorgfältig nach diesem Bestandteil gesucht worden war.

Ein sehr bariumarmer Coelestin ist folgender:

	36.
CaSO ₄ 0,25
SrSO ₄ 99,13
BaSO ₄ 0,46

36. Aus den untersten Schichten des Keupermergels von Bristol, zusammen mit Gips, stark blaugefärbt; anal. W. W. Stoddart, Min. Mag. **1**, 4 (1876); Z. Kryst. **1**, 74 (1877).

¹⁾ R. Prendel, Z. Kryst. **30**, 319 (1895).

Die blaue Farbe erklärt W. W. Stoddart durch beigemengten Vivianit, obgleich Eisen darin nicht nachgewiesen ist; diese Erklärung ist durchaus unwahrscheinlich.

Neueste Analysen von Coelestin.

	37.	38.	39.
CaO	0,53	1,11	1,09
SrO	55,07	54,35	45,66
BaO	—	—	8,47
Al ₂ O ₃	—	—	Spur
Fe ₂ O ₃	Spur	Spur	1,05
SO ₃	43,45	43,53	42,09
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,05	98,99	98,36

37. Kristalle, von Caramanico (Abruzzen); anal. E. Onorato, Atti Accad. Lincei (5) **33**, II, 259 (1924).

38. Weiß, stengelig, von ebenda; anal. wie oben.

39. Blau, faserig bis stengelig; anal. wie oben, von demselben Fundorte.

	40.	41.		42.
Sr	12,4	11,8	SrSO ₄	92,64
Ba	43,5	44,0	BaSO ₄	7,26
SO ₄	43,4	—		99,90
	<hr/>			
	99,3			

Die beiden Analysen 40 und 41 gehören zum Barytcoelestin, eine scharfe Trennung ist aber zwischen Bariumsulfat und Strontiumsulfat nicht durchführbar, da es sich um eine Reihe von Mischkristallen handelt. Analyse 41 bezieht sich eher auf Baryt.

40. Bläulichweiß, als Coelestin bezeichnet, ist jedoch Barytcoelestin von Clifton; anal. J. N. Collie, Min. Mag. **2**, 220 (1879); Z. Kryst. **5**, 614 (1881).

41. Von ebenda; anal. wie oben.

42. Von ebenda; anal. wie oben.

	43.	44.
SrSO ₄	89,1	95,8
BaSO ₄	10,9	4,2

43. u. 44. Von demselben Fundorte; anal. wie oben.

	45.	
CaO	Spur	
SrO	48,30	SrSO ₄
BaO	9,44	BaSO ₄
SO ₃	42,19	
	<hr/>	<hr/>
	99,83	100,01

45. Von Renfrew County, Ontario; anal. R. A. A. Johnston bei G. C. Hoffmann. Rep. geol. Surv. Canada **11** (1916); Z. Kryst. **34**, 209 (1901).

Wie oben bemerkt, ist der Begriff Barytcoelestin nicht etwa so aufzufassen, als wäre dies ein selbständiges Mineral und gleichberechtigt mit Baryt oder Coelestin. Es handelt sich um eine isomorphe Mischung dieser letzteren. Hierbei hat man zu unterscheiden: 1. Coelestine mit hohem Bariumgehalt und

2. Baryte mit höherem Strontiumgehalt. Eine Mischung, welche etwa annähernd dem Mischungsverhältnisse $\text{BaSO}_4 : \text{SrSO}_4 = 1 : 1$ entsprechen würde, existiert in der Natur nicht. Ich bringe zuerst die Coelestine mit Bariumgehalt, weiter unten die Baryte mit hohem Strontiumgehalt; in beiden Abteilungen ist die Zahl eine geringe. Die Analysen 40—45 gehören daher ebenfalls zu Barytcoelestin.

Kein einziges Vorkommen entspricht der Zusammensetzung von je einem Molekül Bariumsulfat und einem Molekül Strontiumsulfat.

	46.	47.	48.	49.	50.	51.
δ . . .	—	—	4,188	4,123	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	0,005	—	—	—
BaSO_4 . . .	20,6	26,4	70,010	70,24	58,20	61,14
SrSO_4 . . .	79,4	73,6	30,850	29,76	39,85	38,86
	100,0	100,0	100,865	100,00	98,05	100,00

46. Von Nürten, Hannover; anal. E. Turner, Edinburgh phil. Journ. **33**, 329. — C. F. Rammelsberg, Min-Chem. 1860, 261.

47. Von ebenda; anal. Grüner, Gilberts Ann. **60**, 72.

48. Aus kristallinem Kalkstein von Ost-Ontario, faserig; anal. C. W. Volney, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 386 (1899); Z. Kryst. **34**, 204 (1901).

49. Formel berechnet für die Zusammensetzung: $3\text{SrO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$.

50. Von ebenda; anal. wie oben.

51. Werte berechnet für die Formel: $2\text{SrSO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$.

F. Ullik,¹⁾ berichtet über einen Coelestin vom Greiner (Tirol), welcher 48,9% BaO enthalten soll.

Technische Analysen des Coelestins.

Solche existieren in großer Zahl. Ich entnehme einige der Zusammensetzung von B. Dammer u. O. Tietze.

	1.	2.	3.
SrSO_4 .	90,14	93,75	72,00
CaSO_4 .	0,63	1,02	0,74
BaSO_4 .	0,33	0,58	0,80
SrCO_3 .	2,13	1,24	—
CaCO_3 .	4,70	1,30	—
MgCO_3 .	—	—	0,50
MgO .	0,41	0,19	—
Fe_2O_3 . }	0,41	0,32	0,70
Al_2O_3 . }			
SiO_2 .	1,39	1,56	25,50
	100,24		

1. Aufbereiteter Coelestin, Material von der Feinkornsetzmaschine (Korngröße 1,5 bis 1 mm) von Giershagen (Westfalen); nach B. Dammer u. O. Tietze, Nutzbare Miner. II, 42 (1914).

2. u. 3. Von ebenda, Produkt von den Stoßherden (Korngröße 0—1 mm); anal. wie oben. Siehe S. 212.

¹⁾ F. Ullik, Sitzber. Wiener Ak. **57**, 920 (1868).

	4.	5.	6.	7.
SrSO ₄	93,24	90,35	91,65	88,03
CaSO ₄	1,95	—	1,20	1,50
BaSO ₄	0,37	0,15	0,55	0,55
SrCO ₃	1,27	2,46	2,25	3,13
CaCO ₃	1,58	3,77	2,35	3,67
MgO	—	0,47	0,68	1,01
Fe ₂ O ₃	} 0,25	0,45	0,45	0,55
Al ₂ O ₃				
SiO ₂	1,65	2,60	1,20	1,70
	8.	9.	10.	11.
SrSO ₄	94,86	91,74	94,51	91,84
CaSO ₄	—	1,35	1,20	0,50
BaSO ₄	—	0,32	0,41	0,45
SrCO ₃	3,00	5,80	0,32	1,60
CaCO ₃	2,72	1,40	0,88	1,74
MgO	—	0,32	0,60	0,40
Al ₂ O ₃	} 0,60	0,30	0,30	0,80
Fe ₂ O ₃				
SiO ₂	0,45	1,06	2,55	4,40

4.—11. Sämtliche von Obergembeck, kristallin aufbereitetes Material. Die Kolonnen 4 und 8 haben 8—18 mm Korngröße, die zweite Kolonne 3 und 6 3—5 mm, die mit 3 und 7 bezeichneten 1½—3 mm und die Analysen 4 und 8 1—1½ mm Korngröße; siehe B. Dammer u. O. Tietze, l. c. II, 45.

Zum Schlusse noch eine Analyse eines technisch verwertbaren Coelestin-sandsteines:

	12.
CaO	0,83
SrO	24,90
Al ₂ O ₃	4,53
Fe ₂ O ₃	1,02
SO ₃	20,27
SiO ₂	42,15

12. Kuktshahügel in Turkestan; anal. A. K. Engelhardt nach freundlicher Mitteilung von P. v. Tschirwinsky. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 44,04% SrSO₄ und von 1,58% CaSO₄. Der Rest ist Sandstein:

Solche Coelestinsandsteine hat früher schon Gergens¹⁾ vom Selztal beschrieben. H. Thomas²⁾ fand Coelestin (auch Baryt) als Zement des roten Sandsteines in England.

Der Calcium- und Bariumgehalt der Coelestine.

Bereits in den alten Analysen und zum Teil auch in den neueren erscheint ein Gehalt, sowohl von Calcium, als auch von Barium häufig nachgewiesen. Dagegen gibt es, namentlich was das Barium anbelangt, manche

¹⁾ Gergens, N. JB. Min. etc. 1855, 172.

²⁾ H. Thomas, Quart. Journ. of Geology 45, 234 (1909).

Analysen, welche an diesem Element frei sind. Namentlich A. Arzruni¹⁾ hat eine Reihe von Coelestinen als frei von Barium gefunden. Bei genaueren Analysen von A. Arzruni und K. Thadéeff²⁾ wurden die betreffenden Coelestine als frei von Barium nachgewiesen. Dagegen ist zu bemerken, daß auch neuere Analysen einen Gehalt an Barium ergaben, so daß die Behauptung A. Arzrunis, die Coelestine enthielten kein Barium, nicht aufrecht erhalten werden kann, wenn man ihm auch zustimmen kann, daß es viele an Barium reine Coelestine gibt.

Da die Isomorphie des Bariumsulfates mit dem Strontiumsulfat wohl kaum bestritten werden kann, so ist es a priori ja sehr begreiflich, daß Coelestin Barium enthält, wie auch die Baryte oft Strontium enthalten. Man muß sich eher verwundern, daß es eine nicht geringe Menge von Coelestinen gibt, die kein Barium enthalten.

Was das Calcium anbelangt, so ist es in den allermeisten Coelestinen enthalten. Auch A. Arzruni wies nach, daß Coelestine, welche kein Barium enthalten, doch kleine Mengen von Calcium aufwiesen. Dabei ist die Isomorphie von Calciumsulfat mit Strontiumsulfat eher strittig, sogar unwahrscheinlich.

A. Arzruni und K. Thadéeff haben dem Vorkommen von Giershagen gegenüber besondere Sorgfalt beobachtet, um die Spuren von Barium und Calcium ausfindig zu machen. Sie kamen zu dem Resultat, daß der Coelestin von Giershagen chemisch rein ist. Es wurden nur Spuren von Calcium gefunden, welche von diesen Autoren als mechanische Beimengungen aufgefaßt werden.

A. Arzruni und K. Thadéeff betonen, daß in den calciumhaltigen Coelestinen Aragonit mechanisch beigemischt sei, was übrigens zum Teil schon von Analytikern der früheren Jahrzehnte konstatiert worden war. Es scheint dies auch für manche Coelestine richtig zu sein, doch läßt sich nicht behaupten, daß es für sämtliche Geltung hat. Die Möglichkeit, daß sowohl Barium, als auch Calcium sich in fester Lösung befinden, ist ja vorhanden und dürften in solchen Fällen kleine Beimengungen von Bariumsulfat und von Calciumsulfat anzunehmen sein. Ob mechanische oder isomorphe Beimengung vorliegt, wird in jedem einzelnen Fall zu unterscheiden sein. Sicher ist es aber, daß nicht wenige Coelestine frei von wägbaren Mengen von Ba und Ca sind.

Einfluß des Kalkgehaltes auf die Kristallgestalt des Coelestins. A. Auerbach³⁾ hatte die Behauptung aufgestellt, daß ein gewisser Barytgehalt einen Einfluß auf die Kristallwinkel des Coelestins ausübe. Gegen diese Ansicht hat sich A. Arzruni⁴⁾ ausgesprochen, wobei er namentlich darauf hinweist, daß ein Teil der Analysen aus alter Zeit stamme und manche Analysen von nicht ganz reinem, faserigem Material herkommen. A. Arzruni hat sechs neue Analysen ausgeführt (siehe S. 208). Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß der Calciumgehalt der Coelestine die Verschiedenheit der Kristallgehalte und die Abweichungen der Winkel von ihrem normalen Werte bedinge. A. Arzruni glaubt eine Isomorphie des Anhydrits mit dem Coelestin nicht ganz in Abrede stellen zu müssen (worüber jetzt allerdings zumeist die ent-

¹⁾ A. Arzruni, Ber. Dtsch. geol. Ges. **24**, 490 (1872).

²⁾ A. Arzruni u. K. Thadéeff, Z. Kryst. **25**, 58 (1896).

³⁾ A. Auerbach, Sitzber. Wiener Ak. **59**, 40 (1870).

⁴⁾ A. Arzruni, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1874, 2.

gegengesetzte Ansicht herrscht). Er hat ferner die Frage aufgeworfen, ob sich ein einfaches Gesetz über die Beziehung der Menge des Calciums zu der Abnahme oder Zunahme des Winkels finden läßt. In folgender Tabelle sind die Achsenverhältnisse und die Calciummengen angeführt.

Fundort	Achsenverhältnis <i>a : b : c</i>	Ca-Gehalt
Eriesee	0,76964 : 1 : 1,25506	0,157 ^o , ₀
Rudersdorf	0,77895 : 1 : 1,27530	0,239
Herrngrund	0,77895 : 1 : 1,28005	—
Bex		
Girgenti	0,78035 : 1 : 1,28236	0,472
Dornburg	0,78082 : 1 : 1,28311	—
Bristol	0,78165 : 1 : 1,28468	0,071
Mokkhatam	0,78234 : 1 : 1,28415	0,269
Pschow	0,78750 : 1 : 1,28300	0,267

Aus diesem Vergleiche kommt A. Arzruni zu dem Schluß, daß kein einfaches Gesetz zwischen Winkelwert und Calciumgehalt existiert. Es stimmt dies mit früheren allgemeinen Sätzen von P. Groth über diese Zusammenhänge, welche sich in komplizierter, anscheinend unregelmäßiger Weise äußern.¹⁾

Später haben A. Arzruni und K. Thadéeff²⁾ darauf hingewiesen, daß die Winkelschwankungen nicht mit einem Calciumgehalt, geschweige denn mit dem angeblichen, nicht vorhandenen Gehalt an Barium zusammenhängen, wobei sie auch der Ansicht sind, daß das Calcium überhaupt nicht in Gestalt von Sulfat vorhanden sei, sondern vielleicht als mechanische Beimengung von Aragonit, was auch darin eine Stütze findet, daß bei den Analysen mit steigendem Gehalt an Calcium nicht durchweg eine Zunahme von Schwefelsäure Hand in Hand geht, was der Fall sein müßte, wenn das Calcium an Schwefelsäure gebunden wäre. Sie sind der Ansicht, daß der geringe Kohlen säuregehalt den Analytikern entgangen sei.

Jene Ansichten von A. Arzruni können aber heute kaum aufrecht erhalten werden; die Behauptung, daß Coelestin kein Bariumsulfat und selbst Calciumsulfat enthalten könnte, ist schon theoretisch nicht richtig, da durch die Versuche von W. Grahmann nachgewiesen ist, daß sich namentlich bei SrSO_4 und BaSO_4 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden kann; wenn viele Coelestine kein Barium enthalten, so ist dies in den paragenetischen Verhältnissen begründet. Auch geht es nicht an, den Calcium- oder gar den Bariumgehalt der Coelestine Verunreinigungen zuzuschreiben. W. Grahmann hat auch ein Diagramm in Dreieckform gegeben, in welchem er zeigt, daß zwar Anhydrit keine Beimengung in der Natur von Barium- oder Strontiumsulfat zeigt, daß dagegen die Mischungen von Barium- und Strontiumsulfat sehr häufig sind. Aus seinem Diagramm geht hervor, daß auch in der Natur eine geschlossene Reihe von Mischkristallen der beiden zuletzt genannten Sulfate vorkommt, wobei jedoch zwischen 40 und 70 Mol.-Proz. Bariumsulfat eine Lücke besteht. Übrigens haben wir bei Anhydrit eine Analyse gebracht, welche Barium enthielt (vgl. S. 188). Wenn also auch Anhydrite mit einem

¹⁾ E. Quercigh fand, daß die Achsenverhältnisse der Coelestine von zwei Fundorten, die er untersuchte, verschieden waren; da jedoch keine Analysen veröffentlicht wurden, läßt sich eine Folgerung daraus nicht erzielen. [Atti R. Accad. Lincei (5) 33, 262 (1924.)]

²⁾ A. Arzruni u. K. Thadéeff, Z. Kryst. 25, 51 (1896). Vgl. über diesen Gegenstand Babcock, N. JB. Min. etc. 1879, 837.

Gehalt an Strontium oder Barium nur äußerst selten vorkommen, so ist selbst ein solcher im Bereich der Möglichkeit gelegen.

Was den Baryto-Coelestin anbelangt, welchen man früher als Doppelsalz betrachtete, so wissen wir jetzt, daß dies nicht der Fall ist (siehe S. 210).

Ich bringe hier die Tabelle von W. Grahmann.

Zusammenstellung der barium- oder calciumhaltigen Coelestine auf Sulfate umgerechnet nach W. Grahmann.

Fundort:	Analytiker:	BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄
Clifton	Collie	1,2	98,8	0
"	"	4,2	95,8	0
"	"	7,3	92,7	0
"	"	10,9	89,1	0
Bagot, Ontario	Johnston	14,4	85,6	0
Nürten	Turner	20,6	79,4	0
"	Grüner	26,4	73,6	0
Ost-Ontario	Volney	29,8	70,2	0
"	"	38,9	61,1	0
Conil	Baerwald	0	98,8	1,2
Dornburg	Medarell	0	96,6	3,4
Szoloalja	Koch	0	96,0	4,0
Wassel (Lehrte)	Wicke	0	91,5	8,5
Maybec	Kraus u. Hunt ¹⁾	1,5	97,5	1,0
Erfurt	Schmidt	0,6	96,4	3,0
Marienstein, Tegernsee	Sustschinsky	1,5	94,5	4,0
Lairdsville	Chester	10,2	84,8	5,0

Physikalische Eigenschaften.

Spaltbarkeit wie bei Baryt, vollkommen nach (010), weniger vollkommen nach dem Makrodome (110).

Härte 3—3 $\frac{1}{2}$. F. Pfaff untersuchte die absolute Härte; er fand für Coelestin den Wert 10,2 (bei Baryt 5,7). Nähere Details über die Methode, siehe in der Originalabhandlung. Die Dichte variiert etwas. A. Arzruni und K. Thadéeff²⁾ haben die Dichte des Vorkommens von Giershagen genau bestimmt, sie fanden an ganz reinen Kristallen (diese sind nur SrSO₄ ohne Ba und Ca) Werte zwischen 3,969—3,964, im Mittel 3,9665. Im allgemeinen schwankt der Wert zwischen 3,95—3,97. Einen viel geringeren Wert fand K. Bärwald³⁾ an kalkhaltigen Coelestinen, so an dem von Conil (Analyse Nr. 11) 3,9071 und an jenem von Hacienda de Engaton 3,9017. A. de Schulten hatte an künstlichen Kristallen den Wert von 3,999 gefunden, welcher merkwürdigerweise mit dem ganz reinen Coelestin von Giershagen nicht ganz übereinstimmt. Vielleicht war dieser letztere doch nicht ganz rein.

Es wurde auch ein Zusammenhang zwischen Dichte und dem Kalkgehalt bzw. Barytgehalt zu eruieren versucht. Betrachtungen über dieses Thema ver-

¹⁾ Mittel aus zwei Analysen.

²⁾ A. Arzruni u. K. Thadéeff, l. c.

³⁾ K. Bärwald, l. c.

danken wir A. Arzruni und K. Thadéeff. Aus den Beobachtungen von K. Bärwald schien ein Zusammenhang mit dem Ca-Gehalte hervorzugehen.

Fundort	Dichte	CaO-Gehalt
Aust-Ferry	3,9135	0,22 %
Moron	3,9017	0,50
Conil	3,9074	0,51

Die obengenannten Autoren betonen auch, wie verschieden die Angaben der Dichte bei verschiedenen Autoren auch bei Vorkommen eines und desselben Fundortes ausfallen, was sie den verschiedenen Bestimmungsmethoden zuschreiben.

Es wurde auch von ihnen die Frage, ob Gesetzmäßigkeiten zwischen Dichte und Kristallwinkel existieren, aufgeworfen; sie halten diese Frage für nicht entscheidbar.

Farbe. Farblos und wasserhell, häufig aber bläulichweiß, himmelblau (daher der Name), smalteblau, graublau; einige zeigen rötliche Farbe, z. B. die aus der Lettenkohle des Salzschatte von Erfurt, diese, sowie die gelb gefärbten, dürften durch Einschlüsse gefärbt sein, wahrscheinlich durch Eisenoxydverbindungen. Die gelblich gefärbten stammen aus Dolomiten und Quarziten. Auffallend sind die gelben von Girgenti, sie enthalten 14% Schwefel, daher erklärt sich ihre Farbe. Ganz reiner Coelestin ist wie reines $SrSO_4$ farblos, die meisten Coelestine sind, falls sie nicht wie die früher genannten gelben und roten durch Einschlüsse gefärbt sind, durch ein Pigment, welches als submikroskopisches intramolekulares auftritt, gefärbt. K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler¹⁾ vermuteten organische Substanz, was sie bekanntlich bei jenen gefärbten Mineralien annahmen, bei welchen die Farbe durch Erhitzen schwindet. Diese Annahme, welche auch in Lehrbücher der Mineralogie übergegangen ist (z. B. in Naumann-Zirkel), ist unrichtig. Die blaue Farbe des Coelestins wird durch radioaktive Stoffe bewirkt. Bekanntlich kann dies in der Natur geschehen durch radioaktive Exhalationen, Quellen, durch benachbarte radioaktive Mineralien oder durch Einschlüsse radioaktiver Mineralien. Letzteres dürfte wohl bei dem Coelestin nicht zutreffen.

Das Pigment dürfte wahrscheinlich dasselbe sein wie bei Baryt. Durch Bestrahlung mit Radiumchlorid, wobei die β - und γ -Strahlen einwirkten, wurde Coelestin in verschiedenen Nuancen blau, oft himmelblau, auch dunkelsmalteblau oder auch violettblau.²⁾ Die Fundorte verhalten sich darin etwas verschieden. Merkwürdig dunkel wurde ein Coelestin von Lampassas (Texas). Er nahm eine blauviolette, sehr intensive Farbe an, welche sich nach der Bestrahlung spontan veränderte, wobei das Blau ganz verschwand.³⁾

Ultraviolette Strahlen (Quecksilberlampe) bringen die durch Radiumstrahlen erzeugte Farbe zum Verschwinden, ebenso wie starke Temperaturerhöhung. Die Farbe entsteht wahrscheinlich durch ein kolloides Färbemittel, als welches ich kolloiden Schwefel vermute, welcher bekanntlich blaue Farben verursachen kann. Dieser bildet sich vielleicht aus dem kolloiden Strontiumsulfat. (Vgl. S. 193 bei Anhydrit.)

¹⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, *Tscherm. Min. Mitt.* **18**, 304 (1898).

²⁾ C. Doelter, *Das Radium und die Farben* 1910.

³⁾ Derselbe, *Sitzber. Wiener Ak.* **129**, 407 (1920).

Optische Konstanten.

Über diesen Gegenstand existiert eine reiche Literatur, welche hier nur im Auszug wiedergegeben werden kann. Bereits in der Übersicht über die Barytgruppe wurden die allgemeinen optischen Verhältnisse und die Verschiedenheiten der vier Sulfate: BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 und CaSO_4 besprochen. Ich bringe hier etwas ausführlicher die Arbeiten von A. Arzruni¹⁾ und B. Kolb,²⁾ welche die wichtigsten sind. Letzterer hat sich besonders mit den Veränderungen der optischen Konstanten mit der Temperaturveränderung beschäftigt.

Brechungsquotienten.

Ich bringe hier die Tabelle Kolbs.

Temp. 16–19°.

Fraunh. Linie	(032):(03̄2) $N_a^{1)}$	(605):(6̄05) N_a	(605):(6̄05) $N_\beta^{1)}$	(032):(03̄2) $N_\gamma^{1)}$
α	1,6172	1,6172	1,6190	1,6259
B	1,6180	1,6179	1,6198	1,6266
C	1,6189	1,6189	1,6207	1,6279
α	1,6198	1,6198	1,6217	1,6289
D_2	1,6215	1,6214	1,6232	1,6305
542	1,6239	1,6237	1,6255	1,6327
b_2	1,6256	1,6252	1,6270	1,6343
(c)	1,6269	1,6269	1,6285	1,6360
F	1,6275	1,6271	1,6292	1,6367
(d)	1,6292	1,6287	1,6308	1,6383
G	1,6324	1,6320	1,6341	1,6418

Änderung der Brechungsquotienten mit der Temperatur.

I. Prisma (605):(6̄05) für N_a .

Fraunh. Linie	$t =$ -55°, -52° -48°, -47°	20°	103°	203°	304°	403°	530°
B	1,6192	1,6180	1,6169	1,6153	1,6138	1,6119	1,6098
D_2	1,6225	1,6216	1,6202	1,6188	1,6171	1,6153	1,6133
F	1,6283	1,6275	1,6261	1,6248	1,6231	1,6215	1,6193
G	1,6330	1,6323	1,6311	1,6297	1,6280	1,6265	1,6243
Disp. $G-B$	0,0138	0,0143	0,0142	0,0144	0,0142	0,0146	0,0145

II. Prisma (605):(6̄05) für N_β .

B	1,6208	1,6198	1,6188	1,6174	1,6160	1,6143	1,6124
D_2	1,6240	1,6232	1,6221	1,6209	1,6193	1,6179	1,6159
F	1,6302	1,6292	1,6282	1,6269	1,6255	1,6240	1,6222
G	1,6349	1,6343	1,6332	1,6320	1,6306	1,6291	1,6272
Disp. $G-B$	0,0141	0,0145	0,0144	0,0146	0,0146	0,0148	0,0148

III. Prisma (032:):(03̄2) für N_γ .³⁾

B	1,6280	1,6269	1,6259	1,6244	1,6222	1,6200	1,6167
D_2	1,6316	1,6304	1,6295	1,6282	1,6259	1,6236	1,6203
F	1,6377	1,6365	1,6357	1,6342	1,6321	1,6308	1,6265
G	1,6428	1,6416	1,6406	1,6394	1,6372	1,6350	1,6321
Disp. $G-B$	0,0148	0,0147	0,0147	0,0150	0,0150	0,0150	0,0154

¹⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **1**, 165 (1877).

²⁾ B. Kolb, ebenda, **49**, 14 (1911).

³⁾ Die Temperaturen sind hier 100° statt 103, dann 200, 300, 400, 550°.

Vergleich des Winkels H_a mit dem Kalkgehalte des betreffenden Coelestins (nach A. Arzruni).

Fundort	(Gemessen in Mandelöl)	
	$2H_a$ für Na-Licht	CaO in %
Giershagen	56° 21 1/2'	0
Aust-Ferry	56 25	0,22
Coimbra	56 34	0,44
Moron	56 47	0,50
Conil	57 40	0,51

Es läßt sich eine Gesetzmäßigkeit schwer feststellen, weil die Bestimmung von CaO nicht genau genug ist und weil auch die Messungen des Achsenwinkels Schwankungen ergeben.

B. Kolb¹⁾ hat bei den genannten vier Sulfaten außer den Brechungsquotienten auch die Winkel der optischen Achsen untersucht. In nachfolgender Tabelle sind die Winkel $2E_a$ und $2V_a$ angegeben.

Fraunh. Linie	$2E_a$	$2V_a$
<i>a</i>	85° 28'	49° 34'
<i>B</i>	85 44	49 40
<i>C</i>	86 7	49 50
<i>c</i>	86 39	50 4
<i>D₂</i>	87 28	50 25
<i>b₂</i>	89 25	51 14
<i>(e)</i>	90 2	51 29
<i>F</i>	90 18	51 36
<i>(d)</i>	91 10	51 57
<i>G</i>	93 4	52 44
Dispersion .	7 36	3 10

Veränderungen des Achsenwinkel mit der Temperatur.

Die ersten Messungen, welche von 20—200° reichen, rühren von A. Arzruni her. Das Material stammte vom Eriesee. Hier die Zusammenstellung (Messungen mit Na-Licht):

θ	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.
20°	89° 13'	51° 12'	51° 45'
50	91 52	52 23 1/2	54 0
74	93 37	53 31	55 15
100	95 44	54 19	56 0
150	100 28	56 23	58 45
200	105 26	58 35	60 15

Änderung der Doppelbrechung mit der Temperatur bei Coelestin.

Neue Messungen des Winkels $2E$ stammen von B. Kolb, welche mit einem von F. Rinne beschriebenen Apparat vorgenommen wurden. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ B. Kolb, Z. Kryst. 49, 14 (1911).

$N_\gamma - N_\alpha$							
Fraunh. Linie	$t =$	20°	100°	200°	300°	400°	530°
	$-57^\circ, -55^\circ$ $-52^\circ, -50^\circ$						
<i>B</i> . . .	0,0090	0,0089	0,0091	0,0091	0,0084	0,0081	0,0073
<i>D</i> ₂ . . .	0,0093	0,0089	0,0093	0,0094	0,0088	0,0083	0,0074
<i>F</i> . . .	0,0093	0,0094	0,0096	0,0094	0,0090	0,0083	0,0076
<i>G</i> . . .	0,0095	0,0096	0,0098	0,0097	0,0092	0,0085	0,0081

$N_\gamma - N_\beta$							
Fraunh. Linie	$t =$	20°	100°	200°	300°	400°	550°
	$-57^\circ, -55^\circ$ $-52^\circ, -50^\circ$						
<i>B</i> . . .	0,0072	0,0071	0,0072	0,0070	0,0062	0,0057	0,0047
<i>D</i> ₂ . . .	0,0076	0,0072	0,0074	0,0073	0,0066	0,0057	0,0048
<i>F</i> . . .	0,0075	0,0073	0,0075	0,0073	0,0066	0,0058	0,0046
<i>G</i> . . .	0,0079	0,0073	0,0077	0,0074	0,0066	0,0059	0,0048

$2E_\alpha$					
Fraunhofer sche Linie	20°	100°	215°	300°	Gesamt- zunahme
<i>B</i>	85° 44'	96° 28'	113° 4'	125° 56'	40° 12'
<i>D</i> ₂	87° 28'	98° 26'	115° 54'	130° 26'	42° 58'
<i>F</i>	90° 18'	101° 42'	119° 41'	135° 16'	44° 58'
<i>G</i>	93° 4'	104° 36'	123° 18'	140° 1'	46° 57'
Dispersion .	7° 20'	8° 8'	10° 14'	14° 5'	6° 45'

Daraus geht hervor, daß der Achsenwinkel $2E_\alpha$ mit steigender Temperatur stark zunimmt, ebenso wie bei Baryt. Ebenso wächst die Dispersion. Besonders hoch ist der Dispersionswert bei 300°. Der Anhydrit steht im Gegensatz zu den Sulfaten von Ba, Sr und Pb.

Die Doppelbrechung nimmt bei Coelestin, wie bei den anderen Sulfaten von Ca, Ba und Pb mit steigender Temperatur für $N_\gamma - N_\alpha$ und $N_\gamma - N_\beta$ ab, dagegen für $N_\beta - N_\alpha$ zu.

Für *D*₂ erhielt B. Kolb folgende Werteveränderungen $N_\gamma - N_\alpha$:

von 0,0093 bei -55° auf 0,0074 bei 530° .

Ferner ergab sich eine Abnahme für $N_\beta - N_\alpha$:

von 0,0076 bei -55° auf 0,0048 bei 550° .

Für $N_\beta - N_\alpha$ steigt die Doppelbrechung von 0,0015 bei -52° auf 0,0026 bei 530° .

Für die Dispersion ergaben sich die Veränderungen wie folgt:

G—*B* 0,0145 bei 20° und 0,0148 bei 530° .

Ausführliche Tabellen über die Veränderung der Doppelbrechung der Dispersion siehe bei B. Kolb.

J. Königsberger¹⁾ berichtete über die **Absorption** der ultraroten Strahlen in Baryt. Ähnlich wie bei Baryt liegen die Verhältnisse bei Coelestin. Das Absorptionsmaximum bei einem Baryt von Cornwall liegt bei 3,3.

A. de Gramont²⁾ untersuchte das Absorptionsspektrum bei Coelestin; es zeigt neben Sr-Linien auch einige Bariumlinien.

Spez. Wärme 0,1356 (nach F. E. Neumann, Pogg. Ann. **23**, 1 (1831).

Elektrische Eigenschaften.

W. Schmidt³⁾ bestimmte die Dielektrizitätskonstante des Baryts. Setzt man $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c$ für die Dielektrizitätskonstanten eines zweiachsigen Kristalls, so hat man für ein feines Pulver dieses Kristalls:

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c}{3} .$$

Diese Formel wird durch Beobachtungen an Baryt und Coelestin bestätigt.

Für Coelestin von Strontian sind die drei Werte $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c$:

7,70, 18,50, 8,30.

Die Werte $\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma$ sind:

1,6309, 1,6234, 1,6217.

Für einen zweiten Coelestin, farblos, erhielt W. Schmidt:

8,10, 18,5, 8,30,

sowie:

ν_α ν_β ν_γ
1,6309, 1,6234, 1,6217.

Der Wert von ϵ_m wird jetzt mit 11,4 bestimmt.⁴⁾

W. Voigt und S. Kinoshuto⁵⁾ bestimmten die absoluten Werte von Magnetisierungszahlen auch unter anderen an farblosem Coelestin parallel den drei Achsen.

R parallel a $\chi_1' = -3,42 \times 10^{-7}$, $\chi_1 = -13,5 \times 10^{-7}$,
R " b $\chi_2' = -3,14 \times 10^{-7}$, $\chi_2 = -12,4 \times 10^{-7}$,
R " c $\chi_3' = -3,59 \times 10^{-7}$, $\chi_3 = -14,2 \times 10^{-7}$.

G. Hankel⁶⁾ beobachtete am Coelestin, wie bei Baryt, Pyroelektrizität.

Löslichkeit des Coelestins.

Die Angaben über die Löslichkeit des Strontiumsulfates weichen untereinander etwas ab. In kaltem und heißem Wasser sehr geringe Löslichkeit. Ein Liter Wasser löst:

1) J. Königsberger, Wied. Ann. **61**, 687 (1897); Z. Kryst. **31**, 598 (1900).
2) A. de Gramont, Bull. soc. min. **21**, 95 (1898).
3) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **11**, 114 (1903); Z. Kryst. **41**, 284 (1906). — Derselbe, ebenda **9**, 910 (1902); Z. Kryst. **39**, 418 (1903).
4) Künstliches SrSO₄ gibt $\epsilon_m = 11,3$.
5) W. Voigt u. S. Kinoshuto, Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen 1907, 23; Z. Kryst. **47**, 81 (1910).
6) G. Hankel, Ann. Phys. u. Chem. **19**, 818 (1883); Z. Kryst. **9**, 413 (1884).

Temperatur	Gelöste Menge	Beobachter
11—15 °	0,066 g	Brandes u. Silber, ¹⁾
15—20	0,145	Fresenius, ²⁾
20	0,154—1,167	H. de Marignac,
20	0,278	Andrews,
18	0,114	F. Kohlrausch. ³⁾

Nach den Genannten ist die Löslichkeit von künstlichem und natürlichem Strontiumsulfat dieselbe.

Nach Schweitzer schwankt die Löslichkeit zwischen 7500 und 10288 Teilen, im Mittel 8000 in kaltem Wasser. In siedendem Wasser ist die Löslichkeit folgende:

- 0,104 g in 1 Liter Wasser (nach R. Fresenius),
- 0,282 „ „ „ (nach Brandes u. Silber).

Nach Wolfmann⁴⁾ sind die Löslichkeitsdaten folgende für SrSO_4 :

Temperatur in C°	Gelöste Menge SrSO_4 in g, für 100 g Wasser
0—5	0,0983
10—12	0,0994
20	0,1479
30	0,1600
50	0,1629
80	0,1688
90	0,1727
95—98	0,1789

Die Äquivalentleitfähigkeit der gesättigten Lösung bei 18,3 Teilen $k = 116$. Hieraus berechnet sich der Gehalt der Lösung zu 107 mg im Liter. Weitere Bestimmungen siehe bei Mac Gregory und F. Kohlrausch.⁵⁾

Löslichkeit in Salzsäure. Ein Liter kalte HCl von 8,5% löst 2,11 g, ein Liter kalte HNO von 4,8% 2,31 g, ein Liter Essigsäure von 15,6% löst 0,1275% SrSO_4 (nach R. Fresenius).⁶⁾ Siehe auch bei W. Ostwald und Banthisch.⁷⁾

Löslichkeit in Salzlösungen. Während Bariumsulfat weniger in Chlor-natriumlösungen löslich ist, kann SrSO_4 vollständig gelöst werden.

Die Löslichkeit wird erhöht bei Zusatz von KCl, CaCl_2 und MgCl_2 zu Wasser (Virck)⁸⁾; Zusatz von Na_2SO_4 verringert die Löslichkeit (Andrews).⁹⁾

Der Schmelzpunkt des Coelestins liegt nach W. Grahmann bei 1605°.¹⁰⁾

Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Coelestin.

J. Lemberg¹¹⁾ untersuchte die Einwirkung von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$, welchem etwas ammoniakalisches Wasser zugesetzt worden war. Nach 24 Stunden war

¹⁾ Brandes u. Silber nach Kraut-Gmelin, Ann. Chem. [II] 2, 149 (1909).

²⁾ R. Fresenius, H. de Marignac, Andrews, siehe ebenda.

³⁾ F. Kohlrausch, Z. f. phys. Chem. 50, 355 (1905).

⁴⁾ Wolfmann, Österr. Z. f. Zuckerindustrie 25, 986 (1896).

⁵⁾ Mac Gregory u. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 51, 133 (1894).

⁶⁾ R. Fresenius nach Kraut-Gmelin, l. c., S. 149.

⁷⁾ W. Ostwald u. Banthisch, J. prakt. Chem. 29, 52.

⁸⁾ Virck, Z. f. anal. Chem. 1862, 473.

⁹⁾ Andrews, Phil. Mag. 7, 406 (1831).

¹⁰⁾ W. Grahmann, Z. anorg. Chem. 81, 257 (1913).

¹¹⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 488 (1900).

dadurch Coelestin mit einem trüben Carbonat bedeckt, wenn die Einwirkung in der Kälte vor sich ging. Gibt man dann Lösung von Silbernitrat hinzu und erwärmt auf 60—70°, so bildete sich in 2 Minuten Ag_2CO_3 , das durch eine Lösung von chromsaurem Kali rot wird (zum Teil auch rot punktiert).

Baryt gibt diese Reaktion nicht, so daß man sie zur Unterscheidung verwenden kann.

Behandelt man Coelestin mit einer 10%igen Lösung von Natriumcarbonat, so bedeckt sich dieser schon nach 3—5 Minuten mit dem Carbonat, wenn man zum Kochen erhitzt. Anhydrit gibt dieselbe Reaktion.

Gibt man dann eine Lösung von Ammonium-Eisen-Alaun hinzu, oder eine Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, so wird Coelestin durchscheinend und dunkelgrün, während unter denselben Bedingungen Anhydrit schwarz und opak wird.

Durch die Einwirkung einer Citratlösung, bereitet nach Vorschrift von R. Fresenius,¹⁾ kann man Gips von Einschlüssen von Coelestin (auch von Anhydrit) befreien, da der Gips bei 50—60° in dieser Lösung gelöst wird; größere Stücke lösen sich bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden.

M. Kämter²⁾ hat die Ätzfiguren am Coelestin untersucht, indem er mit HNO_3 , HCl und H_2SO_4 ätzte, wobei er die Zugehörigkeit dieses Minerals zur holoedrisch-rhombischen Kristallklasse bestätigen konnte. Die Richtungen der Hauptlösungszonen sind je nach dem angewandten Lösungsmittel verschieden.

Synthese des Coelestins.

E. Frémy³⁾ erhielt Kristalle durch doppelte Umsetzung, indem er mit zwei verschiedenen Lösungen arbeitete, welche durch eine poröse Scheidewand oder durch ein poröses Fließpapier voneinander getrennt waren.

Man kann das Verfahren von A. Manross⁴⁾ auch bei Coelestin anwenden, indem man ein Gemenge von Kaliumsulfat und Chlorbarium zusammenschmilzt. Darauf wird die Schmelze mit Wasser ausgewaschen (siehe bei Baryt).

Auch nach dem Verfahren von R. Macé⁵⁾ kann man ebenso wie den Baryt, auch den Coelestin darstellen.

H. Behrens hat ebenso wie bei Baryt auch den Coelestin in mikroskopischen Kristallen aus sehr verdünnten Lösungen von Strontiumsulfat in Schwefelsäure erhalten.

A. Gorgeu⁶⁾ hat ebenso wie den Baryt, auch den Coelestin dargestellt; er verfolgte dabei ein ähnliches Verfahren wie A. Manross, indem er amorphes Strontiumsulfat mit verschiedenen Chloriden mengte, z. B. mit Manganchlorür. Die Methode ist dieselbe wie bei Baryt. Die Dichte des künstlichen Coelestins war 3,93, also übereinstimmend mit der des natürlichen.

Später hat derselbe Forscher die Löslichkeit der Sulfate von Ba, Sr und Ca in KCl , KBr , KJ , dann in NaCl , BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 studiert (siehe die Tabelle bei Baryt).

¹⁾ R. Fresenius, Z. anal. Chem. **20**, 201 (1881).

²⁾ M. Kämter, Ber. sächs. Akad. **72**, 148 (1921).

³⁾ R. Frémy, C. R. **63**, 714 (1866).

⁴⁾ A. Manross, Ann. Chem. u. Pharm. **82**, 348; Journ. prakt. Chem. **58**, 55 (1852).

⁵⁾ R. Macé, C. R. **41**, 825 (nach F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, l. c., S. 337).

⁶⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **6**, 136 (1883) und **10**, 284 (1887).

Durch langsames Abkühlen der Schmelze erhielt er größere Kristalle, welche durch Auswaschen mit Wasser isoliert wurden.

Die Kristalle sind ähnlich jenen des Baryts und ebenfalls langgestreckt. Auch die optischen Eigenschaften, soweit diese meßbar waren, stimmen wie die Dichten mit dem natürlichen Coelestin überein.

Selbstverständlich können diese Versuche nicht die natürliche Bildung des Baryts oder Coelestins erklären, worauf gleich beim Erscheinen der Arbeit von A. Gorgeu¹⁾, Dieulafait aufmerksam machte.

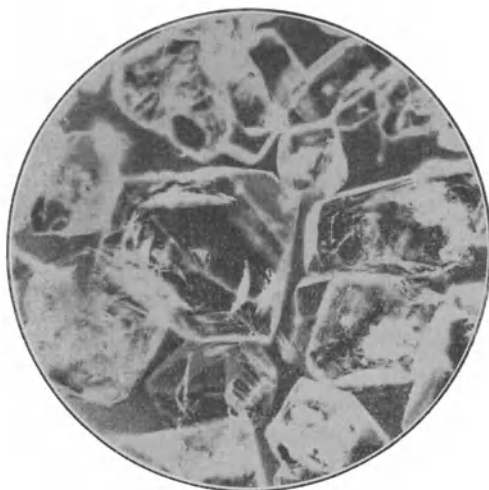


Fig. 78. Künstlicher Coelestin
nach P. Tschirwinsky.

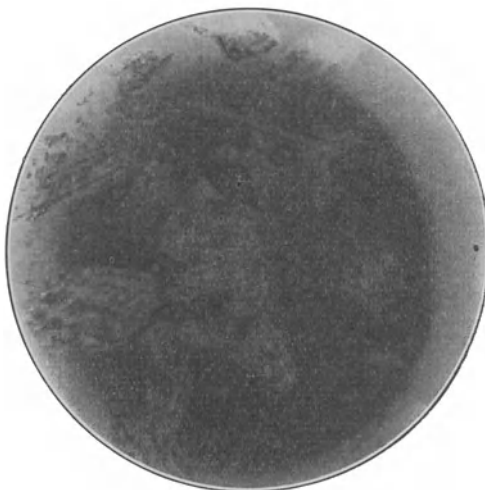


Fig. 79. Künstlicher Coelestin
nach P. Tschirwinsky.

Ein den Bedingungen der Natur besser gleichkommendes Verfahren ist von L. Bourgeois²⁾ angewandt worden. Er bediente sich der Methode von H. de Sénarmont. Er erhielt sowohl Baryt, als auch Coelestin. Es wurde gefälltes Strontiumsulfat mit Salzsäure und Wasser in einer geschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt, dann wiederholt abgekühlt und wieder erhitzt. Die Coelestinkristalle von prismatischer Form sind mehrere Millimeter lang und zeigen vorherrschend (102), untergeordnet (100) und als Endflächen (011) und (110). Das Wachsen der Kristalle beginnt bei 100, setzt sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur fort.

Weitere Synthesen auf nassem Wege stammen von A. de Schulten,³⁾ A. L. Étard,⁴⁾ de Klobb, P. Gaubert.⁵⁾ Die betreffenden Methoden sind dieselben wie bei Baryt.

¹⁾ A. Gorgeu, l. c. S. 221 Anm. 6.

²⁾ L. Bourgeois, ebenda 10, 323 (1887).

³⁾ A. de Schulten, ebenda 26, 107 (1903).

⁴⁾ A. L. Étard bei L. Bourgeois, ebenda 11, 57 (1888).

⁵⁾ P. Gaubert, C. R. 145, 878 (1907).

A. L. Étard erhielt aus in kochender Schwefelsäure gelöstem Strontiumsulfat Kristalle von 3 mm Länge; die Kristalle zeigen dieselbe Flächenausbildung wie bei Baryt (siehe S. 243).

A. de Schulten stellte vorerst ein ganz reines Chlorstrontium dar, nach dem Verfahren von Ch. G. de Marignac. Es wurden dann 226 g dieses wasserfreien Chlorids in 3 Liter Wasser gelöst und 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt (siehe die Détails bei Baryt). Die Lösung wird im Wasserbade erhitzt und Tropfen für Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt (die Konzentration betrug 5 g pro Liter). Nach 14 Tagen erhielt er schöne Kristalle von Coelestin, stark glänzend, bis 1,8 mm lang, nach der c -Achse gestreckt, während die Länge nach der Makrodiagonale 1,4 mm und die nach der a -Achse 1 mm betrug. Die Kristalle haben infolgedessen einen etwas anderen Habitus wie die Barytkristalle, bei welchen die Brachydiagonale und die Vertikale länger sind; ihr Habitus ist ein säulenförmiger mit vorherrschendem Prisma (110); dazu treten noch (102), (111), (010), (011), (001).

A. de Schulten hat die Kristalle gemessen und gute Übereinstimmung mit den natürlichen Kristallen gefunden, was auch bei Baryt der Fall war.

Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (010), wie bei in der Natur vorkommenden Coelestinen. Die Dichte ist 3,999 bei 15° C, daher ist dieser Wert etwas höher als bei den natürlichen Coelestinen, welcher selten höher ist als 3,975, meistens aber nur 3,91 beträgt. Man müßte annehmen, daß die natürlichen Kristalle Flüssigkeitseinschlüsse und Gasporen enthalten, um diese nicht ganz kleine Differenz zu erklären.

Weitere Synthesen auf nassem Wege stammen von P. Gaubert.¹⁾ Die Methode ist dieselbe, nach welcher Baryt und Anglesit dargestellt wurden. In seiner ersten Veröffentlichung wendete P. Gaubert folgende Methode an. Sie besteht einfach darin, die Sulfate (scheinbar amorphe Niederschläge derselben) in kochender konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und die gesättigte Lösung zu verdampfen (siehe bei Baryt). Die nach dem Eindampfen und Trocknen erhaltenen Coelestinkristalle zeigten sich ähnlich den auf diese Art erhaltenen Barytkristallen, wobei (102) und (011) vorherrschen. Bei Coelestin zeigte sich aber auch die Fläche (122), welche bei Baryt nicht vorkommt.

Bei späteren Versuchen erhielt derselbe Forscher nach derselben Methode: Eindampfen der Lösung von SrSO_4 in konzentrierter kochender Schwefelsäure Kristalle.

Je nachdem die Vertreibung der Schwefelsäure schneller oder langsamer erfolgt, ist der Habitus der Kristalle verschieden. Bei rascher Verdunstung waren die Kristallformen dieselben wie bei Baryt, wobei die Kristalle etwas nach der b -Achse verlängert sind; wenn dagegen die Entstehung eine langsame ist, so bildet sich die Fläche (100) stärker aus, dann sind die Kristalle nach den beiden Achsen b und c verlängert, so daß die Fläche (102), welche sonst vorherrscht, ganz verschwindet oder sehr untergeordnet wird. Manchmal kann man auch die Flächen (104) und (122) beobachten.

Genesis des Coelestins.

Wir haben jedenfalls ähnliche Verhältnisse, wie bei einem Teil der Barytvorkommen, nicht aber wie bei allen, denn gangförmige mit Erzen vorkommende Coelestine sind zwar nicht unbekannt, wie die von Herrengrund,

¹⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. 32, 140 (1909).

Leogang und anderen, sie sind aber gegenüber den anderen Coelestinlagerstätten seltener.

Zieht man die Synthesen heran, so wird man für die natürliche Bildung alle Synthesen ausschließen, welche hoher Temperaturen bedürfen. Kein natürlicher Coelestin bildet sich aus Schmelzfluß. Die seltenen in Erzgängen vorkommenden Coelestine werden sich wohl analog den entsprechenden Barytvorkommen gebildet haben. Es handelt sich hier um einen Absatz aus heißen Lösungen.

Eine besondere Erörterung bedürfen aber jene Coelestine, welche sich, wie wir es im nachfolgenden Abschnitt sehen werden, in Kalkschichten bankförmig abgelagert haben.

Beachtenswert ist auch das Vorkommen von Coelestin in Kammern von Ammoniten im schwäbischen Jura. Über die Provenienz des Strontiums wissen wir nichts, während die der Schwefelsäure bei dem häufigen Zusammenkommen mit Schwefel, Gips, Sulfiden unschwer zu erklären sein dürfte. Man könnte an eine Umwandlung von Strontianit denken, welche aber nicht wahrscheinlich ist, da man häufig umgekehrt der Umwandlung des Coelestins in Strontianit begegnet.

Die Strontiumzufuhr wird nur aus tiefen Schichten der Erde gedacht werden können, dann wird sich das Sulfat oft auch sekundär gebildet haben, wie Baryt aus Grubenwässern. Dahin gehört die Beobachtung von W. u. Th. Herapath,¹⁾ welche im Absatz einer Wasserröhre von Bristol neugebildeten Coelestin fanden; dieses Wasser stammt jedenfalls aus den coelestinreichen Schichten jener Gegend. Sekundär ist auch das Strontian, welches W. W. Stoddart²⁾ in der Asche von Pflanzen nachwies, die dort auf Coelestin führenden Keupermergeln gewachsen waren.

Die ursprüngliche Provenienz des Strontiums dürfte also in tieferen Schichten der Erde gelegen sein, man kann sich denken, daß es Chloride, Fluoride, Sulfide dieses Metalls waren, welche aufstiegen; bei Berührung mit Schwefelsäure bildete sich, wie bei Baryt, das Sulfat und zwar aus Dämpfen oder Lösungen, wohl als postvulkanische Erscheinungen.

Bei welcher Temperatur sich das Coelestinvorkommen bildete, können wir zwar nicht genau bestimmen, jedoch weisen uns die Synthesen und die Beobachtung der Lagerstätten auf keine hohe Temperatur; besonders das Vorkommen in Kalkschichten weist auf niedere Temperatur hin. Man wird daher einen Absatz aus warmen Quellen anzunehmen haben.

Umwandlung des Coelestins.

Nach Kurr kommt Coelestin in einer Kammer von Ammoniten vor, wobei er sich in Strontianit umgewandelt hatte. Fundort Vaihingen bei Stuttgart. Strontianit pseudomorph nach Coelestin wird von A. Des Cloizeaux³⁾ von Skotschau bei Teschen erwähnt. A. Scacchi⁴⁾ beobachtete aus sicilianischen Schwefelgruben Pseudomorphosen von Baryt nach Coelestin.

¹⁾ W. u. Th. Herapath, *Révue de Géologie* **2**, 46 (1862); nach J. Roth, *Allg. u. chem. Geologie* I, 555.

²⁾ W. W. Stoddart, *N. JB. Min. etc.* 1867, 8672.

³⁾ A. Des Cloizeaux, *Ann. chim. phys.* **7** (1843); *Manuel* II, 119.

⁴⁾ A. Scacchi, nach J. Roth, *Chem. Geol.* I, 201 (1879).

R. Blum¹⁾ beschreibt Umhüllungspseudomorphosen von Chalcedon nach Coelestin von Girgenti. Diese Pseudomorphosen sitzen auf Schwefel und enthalten einer Analyse von L. Carius zufolge:

98,8 % SiO₂ und 1,78 % SrSO₄.

Eine Pseudomorphose nach Baryt beschreibt P. W. v. Jeremejeff²⁾ von Archangelsk. Umwandlung von Coelestin in Calcit beschrieb A. Miers,³⁾ Fundort Jarrow Docks, Durrham (wurde als Jarrowit bezeichnet).

Die Gaylussitpseudomorphosen⁴⁾ werden als umgewandelte Coelestine gedeutet; dies wurde von A. Des Cloizeaux begründet; solche kommen vor bei Obersdorf unweit Sangerhausen; auch bei Kotting, Schleswig und anderen Orten. Es existieren Analysen beider Vorkommen, welche jedoch kein Strontium aufweisen:

	1.	2.
CaCO ₃ . . .	94,37	91,10
CaSO ₄ . . .	2,02	—
Na ₂ SO ₄ . . .	—	0,07
Na ₂ CO ₃ . . .	—	0,04
MgCO ₃ . . .	—	1,65
NaCl . . .	—	0,06
Fe ₂ O ₃ . . .	1,15	3,69
SiO ₂ . . .	—	1,05
H ₂ O . . .	1,34	1,16
Ton . . .	1,10	—
	99,98	98,82

1. Von Obersdorf; anal. Marchand bei A. Des Cloizeaux, Man. II, 119.
2. Von Kotting; anal. Köhnke bei K.F. Hausmann, Miner. II, 1283.

Vorkommen des Coelestins.

Dieses Mineral kommt häufig in Verbindung mit Schwefel vor, so bekanntlich bei Girgenti; es sind aber meistens nur einzelne Kristalle; oft aber kommen mit dem Schwefel zusammen auch größere Massen von kristallinem Coelestin vor, welche sogar auf Strontium verarbeitet werden. Mit Schwefel kommt er auch bei Peticara vor, dann bei Ratibor. Auch in Spanien kommt Coelestin öfters vor, namentlich mit Schwefel, so bei Conil. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Moro, Provinz Malaga, wo der Glimmerschiefer Strontium enthält.⁵⁾

Eine andere, aber seltenere Art des Vorkommens ist die auf Erzgängen, so bei Herregrund, Scharfenberg in Sachsen, Leogang in Salzburg.

Ein sehr interessantes Vorkommen ist das in Blasenräumen vulkanischer Gesteine, wie es in Montecchio Maggiore bei Vicenza und auch bei Calton Hill in der Nähe von Edinburgh beobachtet wurde.

¹⁾ R. Blum, Pseud. II, 13.

²⁾ P. W. v. Jeremejeff, Sitz.-Protok. russ. min. Ges. 1880, 336; nach Z. Kryst. 5, 591 (1881).

³⁾ A. Miers, Min. Mag. 11, 263 (1897).

⁴⁾ Über Gaylussitpseudomorphosen siehe F. J. P. van Chalker, Z. Kryst. 28, 570 (1897).

⁵⁾ Chaves, Ann. Soc. Esp. de Hist. nat. 22, Act 94 (1893).

Wichtiger sind aber diejenigen Lagerstätten, in welchen der Coelestin in großen Massen abgebaut und bergmännisch gewonnen wird. Solche Coelestinlager finden sich besonders in Deutschland, dann in England und von geringerer Bedeutung auch in Canada. Die wichtigsten, was Ausdehnung anbelangt, sind die Vorkommen Englands und Deutschlands.

Die größten liegen am Nordostrand des rheinischen Schiefergebirges, bei Stadtberge in Westfalen,¹⁾ wo drei große Coelestinvorkommen zu verzeichnen sind. Bekannt ist der in schönen Kristallen vorkommende Coelestin von Giershagen, welcher Anlaß zu eingehenden mineralogischen Studien gegeben hat. Das Lager kommt in der oberen Abteilung des Zechsteins vor. Die Lager bestehen aus nesterartig verteilten Trümmern des Minerals und einer festen Schicht, welche letztere zwischen 1—1,70 m Mächtigkeit aufweist, weniger mächtig ist die erwähnte Trümmerschicht. Die schönen Kristalle kommen in Drusen vor, welche in der festen Coelestinbank auftreten.

Diese erste Coelestinbank soll nach Kipper eine Ausdehnung bis 500 m, vielleicht noch mehr haben. Weniger wichtig ist ein Vorkommen von Helmsscheider.

Die wichtigste Lagerstätte scheint die von Obergemböck zu sein. Das Alter dürfte dasselbe sein, wie in Giershagen; der Coelestin gehört der Zechsteinformation an, bildet aber ein Lager, welches sich zwischen Zechstein und Kulm in den Dolomit des oberen Zechsteins einschiebt. Die Mächtigkeit der Coelestinschicht ist schwankend von 0,30—2,50 m. Der feinkörnige Coelestin ist oft blauweiß, er wechselt mit grauweißem Ton. Während sonst der Coelestin in Lagern faserig ist, zeigt er sich hier körnig.

Interessant ist, daß die Farbe der Bank bläulich ist, daß aber der in höheren Lagern vorkommende mehr gelblich oder rötlich ist. Es kommen dort auch Strontianitpseudomorphosen vor, die sich in jüngerer Zeit durch kohlenstoffhaltige Wasser gebildet haben.

Was die Produktionsfähigkeit anbelangt, so sind die englischen²⁾ Vorkommen noch bedeutender. Sie liegen unweit Bristol, in den Grafschaften Sommersetshire und Gloucestershire. Bekannt sind die schönen Kristalle, welche in Sammlungen unter dem Fundorte „Bristol“ bekannt sind. Dem Alter nach gehören diese Coelestine dem oberen Keuper an, sie finden sich in mächtigen niveaubeständigen Schichten, manchmal scheinen sie Gänge zu bilden, welche aber R. A. Baker zufolge, Lagergänge sind.

In Canada³⁾ findet sich Coelestin auch in Gängen, er zeigt blauweiße und rötliche Farben. Bei Kingston findet sich Fasercoelestin mit Calcit und Zinkblende.

Über die Verbreitung des Coelestins in Turkestan siehe J. Samojloff.⁴⁾ Auf dem Hügel Kutschka in Turkestan fand er einen Coelestin mit 46,14% SrSO₄.

Eine große Verbreitung haben sowohl Coelestin wie Baryt auf der Mangyschlakhalbinsel. J. Samojloff vermutet, daß das Strontium aus Schalen der kretacischen Mollusken stammt.

¹⁾ Nach R. Bartling bei Dammer-Tietze, Berlin 1914, 42. — Kipper, Glückauf 1908, 1029.

²⁾ B. A. Baker, Proc. Bristol Nat. Soc. 1901; nach Dammer-Tietze, Berlin 1914, 46.

³⁾ H. St. Poole, Rep. geol. surv. Canada 1907.

⁴⁾ J. Samojloff, Vernadsky-Festschrift, 1914.

Baryt.

Von **C. Doelter** (Wien).

Synonyma: Schwerspat, Strahlbaryt, Stangenspat, Barytite, Barite, Baroselenite, Barytine, Tungspat.

Varietäten: Leedsit, Dreelit, Hepatit, Allomorphit, Calcareobaryt, Celestobaryt, Calstronbaryt, Shoarit, Michel-Lévyt, Bologneser Leuchtspat, Wolnyn, Stangenspat, Faserbaryt.

Kristallklasse. Rhombisch-dipyramidal: $a : b : c = 0,8152 : 1 : 0,3136$. Die Kristallstruktur siehe S.180. Eine weitere Untersuchung stammt von S. Allison.¹⁾ Bezüglich des Achsenverhältnisses siehe auch S. 179.

Analysen.

Die Zahl der Analysen dieses so wichtigen Minerals ist eine kleine, was wohl darin seinen Grund hat, daß die Zusammensetzung verschiedener Baryte nur unmerklich variiert.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	—	—	—	4,4864
BaSO ₄	97,50	90,99	99,37	89,47
SrSO ₄	0,85	—	—	1,85
SiO ₂	0,80	10,00	—	8,15
Fe ₂ O ₃	—	—	0,12	0,29
H ₂ O	0,70	—	—	0,08
	99,85	100,99	99,49	99,84

1. Schaliger Baryt von Freiberg; anal. F. Klaproth nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 259.

2. Körniger Baryt von Peggau, Steiermark; anal. wie oben.

3. Von Nutfield, Surreyshire; anal. F. Stromeyer, wie oben.

4. Von Naurod bei Wiesbaden; anal. R. Fresenius, Ann. Chem. u. Pharm. **63**, 393.

	5.	6.	7.	8.
δ	—	—	—	4,488
BaSO ₄	86,00	87,79	83,10	83,48
SrSO ₄	6,75	9,07	7,10	15,12
Fe ₂ O ₃	—	—	1,83	0,25
Al ₂ O ₃	—	2,15	—	—
CaSO ₄	—	—	6,12	—
SiO ₂	5,75	0,68	—	0,89
H ₂ O	0,37	—	—	—
	98,87	99,69	98,15	99,74

5. Dichter, splitteriger Baryt von Clausthal; anal. L. A. Jordan, Schweigg. Journ. **57**, 358.

6. Kristalle aus dem Dolomit des Binnentals; anal. W. Sartorius v. Waltershausen, Pogg. Ann. **94**, 133 (1855).

¹⁾ S. Allison, Am. Journ. Sc. **8**, 261 (1924).

7. Von Shohasia (N. York), derb, sog. Calstronbaryt; anal. Heidingsfeld bei C. F. Rammelsberg, wie oben, Analyse Nr. 1.

8. Kleine, braungelbe Kristalle aus der Braunkohle von Görzig, in Anhalt-Köthen; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **68**, 514; Min.-Chem. 1860.

Neuere Analysen.

	9.	10.	11.	12.
δ	—	4,333	—	—
SrO	—	2,04	—	—
BaO	57,82	63,33	Ba 58,54	BaO 65,63
CaO	0,24	Spur	Ca 0,16	—
SO ₃	41,09	34,66	SO ₄ 41,22	SO ₃ 34,22
Al + Fe	—	—	Spur	—
		100,03	99,92	99,85

9. Von Caprillone bei Montecatini; anal. L. Brussati, Atti soc. tose. sc. nat. **7**, 1 (1885).

10. Aus Drusen eines Kalksteines der Provinz Caserta (Italien); anal. P. Franco, Bol. soc. geol. ital. **19**, 128 (1900). Ref. Z. Kryst. **35**, 523 (1902).

P. Franco bestimmte auch an den Kristallen den Winkel der optischen Achsen und fand ihn:

$$2V = 37^{\circ} 24'; \quad 2E = 63^{\circ} 46\frac{1}{2}'.$$

Für die Brechungsquotienten erhielt er:

$$N_{\alpha} = 1,63616; \quad N_{\beta} = 1,63715; \quad N_{\gamma} = 1,64765.$$

11. Sogenannter Barytocoelstin, von E. Neminar falsch bestimmt, da kein Strontium vorhanden, von Imfeld, Binnental; anal. Kuzina bei V. Rosický, Abh. k. b. Akad. Prag 1908, Nr. 28; nach Ref. N. JB. Min. etc. 1909, I, 346.

12. Mit Bleiglanz vom Mont de la Saxe bei Courmayeur, oberes Aostatal; anal. L. Colomba, Atti Accad. Torino **45**, 399 (1910); Z. Kryst. **52**, 319 (1913).

Hier noch einige Teilanalysen:

	13.	14.	15.	16.	17.	18.
BaSO ₄	99,06	—	—	—	99,28	98,97
SrSO ₄	0,71	4,28	0,30	0,49	0,97	0,15
CaSO ₄	0,19	2,97	0,35	0,68	0,16	0,29
H ₂ O	—	—	—	—	0,12	SiO ₃ 0,33
						99,74

13. Vom Kogel bei Brixlegg (Tirol), mit Calciostrontianit; anal. A. Cathrein, Z. Kryst. **14**, 373 (1888).

14. Von Schapbach, Schwarzwald; anal. Fr. Sandberger. Untersuchungen über Erzgänge 1882, Heft 1. Ref. Z. Kryst. **7**, 413 (1883).

15. Aus Erzgängen im Quellgebiet der Schwarzwälder Kinzig, im Witticher Tal; anal. Fr. Sandberger, ebenda, Heft 2, 159 (1885). Ref. Z. Kryst. **13**, 415 (1888).

16. Vom Wenzelgang bei Wolfach (Schwarzwald); anal. wie oben, 413. Analyse von F. Killing.

17. Von Uhlefoss (Norwegen); anal. J. Danker, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **4**, 279 (1886).

18. Von Monte Gallina bei Trient; nach G. B. Trener, J. k. k. geol. R.A. **58**, 392 (1908).

Außer den oben angeführten Bestandteilen ist noch ein Gehalt an Tonerde und Eisenoxyd von 0,22% zu erwähnen.

	19.	20.	21.	21a.
BaO	65,35	65,82	65,41	65,60
Fe ₂ O ₃	0,25	0,08	0,15	—
SO ₃	34,17	34,16	34,19	34,32
SiO ₂	0,08	0,14	0,06	—
H ₂ O	0,20	0,26	0,21	—
	100,05	100,46	100,02	99,92

19. Von Reichenau in Nieder-Österreich, gelbe Varietät; anal. C. v. John und C. F. Eichleitner, J. k. k. geol. R.A. **50**, 663 (1900).

20. Graue Varietät, von ebenda; anal. wie oben.

21. Rote Varietät, von ebenda; anal. wie oben.

21a. Von Cabin Creek, undeutlich von Ekalaka, Custa Co., Montana; anal. M. James bei J. P. Rowe, Am. Geol. **33**, 198 (1904).

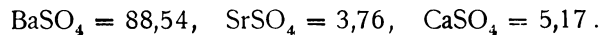
	22.	23.	24.	25.
δ	4,33	—	—	4,43
Na ₂ O	0,22	—	—	—
K ₂ O	Spur	—	—	—
MgO	0,08	—	—	—
CaO	0,74	1,62	2,129	Spur
SrO	—	—	2,067	Spur
BaO	63,34	64,27	58,17	56,06
Al ₂ O ₃	} 0,16	—	0,41	—
Fe ₂ O ₃		—	0,07	—
SO ₃	34,21	33,93	35,104	43,51
SiO ₂	0,19	—	0,88	CO ₂ Spur
H ₂ O	0,76	—	0,55	—
	99,70	99,82	99,380	99,57

22. Von der Halbinsel Kertsch, strahlig; anal. A. Kaschinsky, Ann. de l'Inst. des mines Petersburg 1910, II, 251. Spuren von Mn, Cl und P.

23. Von der Ronnagrube bei Kladno (Böhmen), kristallisiert; anal. E. Skarnitzl bei B. Ježek, Z. Kryst. **53**, 546 (1914).

24. Oolithische und pisolithische Konkretionen, erhalten beim Bohren eines Ölbrunnens in Tiefen von 1120—1350 Fuß im Saratoga Öldistrikt (Texas); anal. L. J. Youngs, Bull. geol. soc. of America **25**, 77 (1914). Ref. N. JB. Min. etc. 1915, II, 318.

Die annähernde Zusammensetzung wäre:



25. Von Rocalmuto, Italien; anal. Carm. Ruiz, Atti Acc. Lincei **3**, 490 (1926).

Ammoniumhaltiger und strontiumhaltiger Baryt.

	26.
(NH ₄)SO ₄	0,2
CaSO ₄	0,2
SrSO ₄	10,9
BaSO ₄	87,2
H ₂ O	2,4
	100,9

26. Schalenförmig, aus abwechselnden, weiß und gelb gefärbten Zonen aufgebaut, von Pettis Co. (Missouri); anal. C. Luedeking u. E. Wheeler, Am. Journ. **42**, 495 (1891).

Das Ammoniumsulfat ist mehr in den gelben Zonen, als in den weißen vorhanden.

Dreelit.

P. A. Dufrénoy stellte diese Varietät auf, von welcher er annahm, daß sie rhomboedrisch sei. Nach der Untersuchung von A. Lacroix¹⁾ handelt es sich aber nur um ein rhombisches, mit dem gewöhnlichen Baryt identes Vorkommen. Der Name ist daher zu streichen.

	27.
CaSO ₄	14,274
BaSO ₄	61,731
CaCO ₃	8,050
Al ₂ O ₃	2,404
SiO ₂	9,712
CO ₂	1,521
H ₂ O	2,308
	100,000

27. Auf Halden der Bleiglanzgrube de la Nuissière (Chenelette), Dép. Rhône; anal. P. A. Dufrénoy, Ann. mines **8**, 237.

A. Lacroix wies die Identität mit Baryt nach, es ist möglich, daß der hohe Kalkgehalt wenigstens teilweise der Verunreinigung zu verdanken ist.

Baryte mit hohem Strontiumgehalt.

Ein Übergangsglied zwischen Baryt und Coelestin ist folgender Baryt, sog. Coelestinbaryt, welcher aber sehr viel SrO enthält.

	28.
δ	4,29
MgO	1,01
CaO	0,98
SrO	13,95
BaO	43,78
Al ₂ O ₃	1,92
Fe ₂ O ₃	0,48
SO ₃	36,94
H ₂ O	0,26
	99,32

28. Stalaktitischer Baryt aus den Flußspatgruben von Madoc, Ontario; anal. T. L. Walker, Amer. Min. **4**, 79 (1919); N. JB. Min. etc. 1924, II, 174.

Das Atomverhältnis ist:

$$\text{BaO} : \text{SrO} : \text{CaO} : \text{MgO} : \text{SO}_3 = 0,236 : 0,135 : 0,017 : 0,025 : 0,462$$

$$\text{und RO} : \text{SO}_3 = 0,463 : 0,462 = 1 : 1.$$

	29.	30.	31.
δ	—	—	4,170
SrSO ₄	26,0	15,3	15,2
BaSO ₄	74,0	84,7	84,8
	100,0	100,0	100,0

¹⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **8**, 436 (1885).

29. Von Clifton (England); anal. Collie (siehe E. S. Dana). Faserig, prismatisch.
 30. Von Görzig in Anhalt (vgl. Analyse 8).
 31. Von Werfen (Salzburg) (Barytocoelestin, kristallisiert); anal. E. Hatle u. H. Tauss, Tsch. Min. Mit. 9, 229 (1888).

Die übrigen strontiumhaltigen Baryte siehe oben (vgl. auch bei Coelestin).

Strontian- und Kalkgehalt der Baryte (nach W. Grahmann).

Umrechnung der Barytanalysen auf Sulfate von BaSO₄, SrSO₄ und CaSO₄.

Fundort:	Analytiker:	BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄
Görzig	C. F. Rammelsberg	84,7	15,3	—
Clifton	Collie	74	26,0	—
Werfen	Hatle u. Tauss	84,8	15,2	—
Missouri	Luedeking u. Wheeler	88,8	11,0	0,2
Binnental	S. v. Waltershausen	90,7	9,3	—
Claustal	Jordan	92,8	7,2	—
Provinz Caserta	Franco	96,5	3,5	Spur
Naurod, Wiesbaden	Fresenius	98,0	2,0	—
Kertsch	Kaschinsky	98,3	—	1,7
Kladno	Ježek	97,8	—	2,2
Schapbach	Sandberger	92,7	4,3	3,0
Saratoga	Moore (Youngs)	90,8	3,9	5,3
Shohasia (New York)	Heidingsfeld	86,4	7,3	6,3

Anhydrit kommt in der Natur nicht mit Strontiumsulfat zusammen vor, obgleich er, wie experimentell durch W. Grahmann¹⁾ festgestellt wurde, bis zu 42 Mol.-Proz. SrSO₄ aufnehmen kann.

Es ist möglich, daß der Grund dafür in der stark abweichenden Löslichkeit der betreffenden Verbindungen zu suchen ist.

Anhang.

Leedsit. So nannte Thomson ein Gemenge von Calciumsulfat mit Bariumsulfat.

	32.
CaSO ₄	71,9
BaSO ₄	28,1
	<hr/> 100,0

32. Fundort bei Leeds; nach E. S. Dana, System 1892—1904.

Es ist unsicher, ob ein mechanisches Gemenge von Anhydrit und Baryt oder ein bariumhaltiger Anhydrit vorliegt.

Michel-Lévyt. So nannte A. Lacroix²⁾ ein scheinbar monoklines Bariumsulfat von Perkin's Mill, Templeton (Quebec). Nach E. S. Dana³⁾ ist es ein gepreßter rhombischer Baryt.

¹⁾ W. Grahmann, N. JB. Min. etc. 1920, 1.

²⁾ A. Lacroix, C. R. 108, 1124 (1890).

³⁾ E. S. Dana, Am. Journ. Sc. 32, 61 (1890).

Analysen des Hepatits.

Hepatit oder Stinkbaryt enthält Bitumen; davon existieren einige alte Analysen, welche ich nach J. D. Dana, System of Mineralogy, 5. Aufl., 618 (1868), bringe:

	33.	34.	35.
CaSO ₄	3,58	2,00	6,00
BaSO ₄	93,55	92,75	85,23
Al ₂ O ₃	—	—	1,00
Fe ₂ O ₃	0,97	1,50	5,00
CO ₂ u. Bitumen	2,00	2,00	0,50
H ₂ O	—	1,25	2,25

Die beiden ersten Analysen stammen von John, die letztere von M. H. Klaproth. 33. Von Königsberg. 34. Von Andrarum. 35. Von ebenda.

Technische Analysen.

Die Zahl dieser ist eine bedeutende, sie sind aber in so vielen Zeitschriften zerstreut, daß es kaum möglich ist, dieselben vollständig zu geben.

	1.	2.	3.	4.	5.
BaSO ₄	80,65	98,82	94,20	99,20	96,80
Al ₂ O ₃	Spur	0,20	0,04	} 0,15	0,50
Fe ₂ O ₃	16,77	0,33	0,11		0,25
SiO ₂	—	0,27	0,05	0,60	0,40
CaSO ₄	—	—	0,02	—	—
MgCO ₃	—	—	—	—	0,20
CaCO ₃	—	—	4,44	—	1,15
Feuchtigkeit bei 100° .	—	—	0,05	—	—
H ₂ O	—	—	1,00	—	0,60
		99,62	99,91	99,95	99,90

1. Körniger Baryt von Dehesa de Almenara, bei Peñafior (Andalusien); anal. Chaves bei C. Tenne u. S. Calderon, Die Mineralien der iberischen Halbinsel, Berlin 1903, 195.

2. Von Elton (Georgia, N.-Amerika); nach Br. Dammer u. O. Tietze, Nutzbare Min. II, 28 (1914).

3. Von Scottsville, am Lake Ainslie, Bezirk von Cap Breton; anal. Henry S. Poole, Baryts Deposits etc., Geol. Surv. of Canada. Ottawa 1907.

4. Vom Sommerkahl (Spessart); anal. R. Bartling, Schwerspatlager Deutschlands.

5. Von Washington County (Missouri), wird bergmännisch gewonnen; anal. Baxeres des Alzugaray, nach Br. Dammer u. O. Tietze, wie oben. (Summe dort falsch.)

Folgende Baryte werden ebenfalls technisch verwertet:

	6.	7.	8.	9.	10.
CaO	0,49	1,50	1,96	4,96	0,04
SrO	0,86	0,24	0,51	1,46	0,75
BaO	55,12	61,89	61,11	57,88	61,91
Fe ₂ O ₃	0,59	1,20	0,82	0,39	1,08
SiO ₂	10,75	0,99	1,00	1,30	2,98
SO ₃	31,05	32,87	32,66	31,79	33,14
Hygrosk. H ₂ O	0,25	0,06	0,05	—	—
Glühverlust	0,41	0,65	1,52	1,98	0,33
	99,52	99,40	99,63	99,76	100,23

6. Smolcovna bei Veverška Bytýška; anal. V. Smetana, Časopis min. u. geol. Ročník 1, 1 (1923).

7. Von dem Kventniče-Hügel bei Tišnov, roter Baryt; anal. wie oben.

8. Von ebenda, weiß.

9. Von Boroveč bei Bernštyn; anal. wie oben.

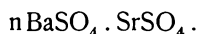
10. Von Pindulka, östlich von Brünn; anal. wie oben.

Sämtliche Baryte kommen im zentralen Mähren vor; die drei ersten bilden Gänge, der Baryt von Pindulka kommt in Konkretionen im tertiären Ton vor.

Ein Baryt von Bugojna in Bosnien enthält 98,90%, ein zweiter 98,40% Bariumsulfat.¹⁾

Formel.

Die bei den Analysen angegebenen kleinen Mengen von Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure, dürften zweifelsohne Verunreinigungen zu verdanken sein, auch das in einigen Analysen erscheinende Calciumsulfat kann in vielen Fällen, wenn auch nicht sicher, von Gips herrühren. Das Wasser gehört nicht zur Konstitution des Minerals. Bleiben also nur die Sulfate von Barium und Strontium als wirkliche Bestandteile. Der Gehalt an Strontiumsulfat ist kein geringer, da er ja bis über 15% ansteigen kann. In solchen Fällen ist die Formel:



Spuren von Strontium finden sich in fast allen Baryten. C. F. Rammelsberg führte 1875 nur drei Analysen, ohne dieses Element an: die Baryte von Peggau, Neu-Leiningen und Nythfield. Es gibt also jedenfalls Baryte ohne Strontium, daher ist die Formel solcher zu schreiben:



Aber nur die wenigsten gehorchen dieser Formel, den meisten kommt die erstgenannte Formel zu. Das Verhältnis Sr:Ba kann bis 2:9 steigen.

Physikalische Eigenschaften.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid, weniger vollkommen nach dem Makrodoma. Härte 3—3,5.

Dichte schwankt zwischen 4,3 und 4,6. Doch ist sie meistens 4,48—4,49. Da das Strontiumsulfat eine geringere Dichte hat, so drückt ein merklicher Sr-Gehalt das spezifische Gewicht herab. Earl of Berkeley²⁾ hat als Mittel von acht Einzelbestimmungen für Baryt gefunden 4,4696—4,4707. A. de Schulten³⁾ hat an künstlichem Baryt den Wert von 4,499 angegeben. G. Rose hatte 4,486 gefunden, bei einem vollkommen klaren, wasserhellen Barytkristall.

Über die Variation der **Härte** nach verschiedenen Richtungen bei Baryt haben P. Jannettaz und M. Goldberg⁴⁾ Untersuchungen ausgeführt. Sie be-

¹⁾ C. v. John u. C. F. Eichleitner, J. k. k. geol. R.A. 57, 434 (1907).

²⁾ Earl of Berkeley, Z. Kryst. 46, 476, 637 (1909).

³⁾ A. de Schulten, Bull. soc. min. 27, 134 (1904).

⁴⁾ P. Jannettaz u. M. Goldberg, Assoc. fr. pour l'avancement d. sc. Aug. 1895; Z. Kryst. 28, 103 (1897).

stimmten die Mengen des abgeschliffenen Materials mit dem Usometer (siehe im Original die Details). Es ergab sich:

Parallel	(100)	1,00
"	(010)	1,06
"	(110)	1,30
"	(001)	2,00

Über die Härtekurve siehe F. Exner.

Ausführliche Bestimmungen der Elastizitätskoeffizienten des Baryts nach verschiedenen Richtungen hat Hans Niedmann¹⁾ ausgeführt. Die Richtung der größten Elastizität steht senkrecht zur Ebene der vollkommenen Spaltbarkeit. Das zweite Elastizitätsmaximum liegt in der Richtung der Normalen zur ziemlich vollkommenen Spaltrichtung (Prisma). Die Richtung senkrecht zur dritten Spaltrichtung, dem Brachypinakoid, zeigt ein Wachsen der **Elastizität** am Makropinakoid. Die Richtung des Elastizitätsminimums steht senkrecht zu der Ebene (011), nach welcher keine Spaltbarkeit stattfindet. Die Werte der Elastizitätskoeffizienten sind:

In der Richtung der Vertikalachse . . .	$E_c = 8487,8$ kg
" " " " Makrodiagonale . . .	$E_b = 5409,4$ "
" " " " Brachydiagonale . . .	$E_a = 6497,1$ "

Über **Translationen** siehe O. Mügge²⁾ und A. Johnsen.³⁾

Über die Elastizitätskoeffizienten siehe auch W. Voigt.⁴⁾

Sowie auch P. Drude und W. Voigt,⁵⁾ ferner P. Niggli, Min. II, 508 (1926).

Fluoreszenz des Baryts. Ein Baryt vom Monte Paterno ist durch seine Fähigkeit bekannt, beim Erhitzen auf Kohle zu phosphoreszieren.

Über grünes und gelbgrünes Fluoreszenzlicht berichtete J. Schincaglia.⁶⁾

Die **Pyrophosphoreszenz** beobachteten K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler.⁷⁾

Farbe.

Reiner Baryt ist farblos und wasserhell, was aber im ganzen selten zutrifft, manchmal ist er fleischrot oder rötlichweiß, häufig gelb oder gelbgrau, manchmal auch braun; seltener sind die bläulichen oder bäulichgrünen Baryte.

Die Ursache der Färbung ist verschieden, manche Färbungen sind durch feinverteilte Einschlüsse verursacht, so z. B. die rötlichen. Bei den blauen und grünlichen, teilweise auch bei einigen gelblichen, dürfte die Färbung von Radiumstrahlen herrühren.⁸⁾ Ich konnte viele farblose Baryte durch Bestrahlung mit Radiumchlorid in Blau umwandeln und zwar Baryte von verschiedenen Fundorten, dabei war die Färbung nicht immer gleichmäßig im Kristall verteilt, sondern manchmal ganz unregelmäßig. So erhielt ein Baryt von Pflibram

¹⁾ H. Niedmann, Z. Kryst. **13**, 362 (1888).

²⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1898 I, 71.

³⁾ A. Johnsen, ebenda 1902, II, 133.

⁴⁾ W. Voigt, Z. Kryst. **15**, 396.

⁵⁾ P. Drude u. W. Voigt, Z. Kryst. **22**, 168.

⁶⁾ J. Schincaglia, Nuovo Cimento, Pisa **10**, 212 (1899). Ref. Z. Kryst. **34**, 610 (1901).

⁷⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tsch. min. Mitt. **18**, 304 (1908).

⁸⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben 1910.

durch die Bestrahlung im Innern einen großen blauen Fleck, während die Ränder des Kristalls farblos blieben.¹⁾

Bei vielen von mir ausgeführten Versuchen zeigte es sich, daß die von verschiedenen Fundorten entstammenden Kristalle sich ungleich verhielten; merkwürdig war es auch, daß einzelne Kristalle zwei Farbentöne aufwiesen. Bei der Frage nach der Ursache der Verfärbung müssen diese Umstände berücksichtigt werden. Es dürfte ein Pigment vorliegen, wobei ich aber unter einem solchen nicht wie dies früher A. v. Kraatz-Koschlaue oder E. Weinschenk vermuteten, eine dem gefärbten Kristall völlig fremde Substanz voraussetze, sondern es handelt sich um ein Pigment, welches dem betreffenden Kristall chemisch und genetisch verwandt ist und meistens aus einem Elemente besteht, welches aus der Verbindung entstanden ist.

Bei Baryt könnte man denken, daß das Sulfat Schwefel in kolloider Form abschied; was auch durch den Prozeß der Bestrahlung vor sich gehen könnte. Ich verweise übrigens auch auf die Untersuchung eines japanischen Anhydrits durch K. Kinoshita, welcher die Färbung kolloidem Calciumsulfat zuschreibt. Man kann sich auch vorstellen, daß bei der Bildung eines Barytkristalls noch kolloide Teilchen vorhanden waren; diese werden sich leichter verfärben und leichter eine Reduktion des Sulfats in Sulfid oder eine Abscheidung von Schwefel zulassen, da ihr Energiegehalt größer ist, als der des kristallisierten Bariumsulfats.

Jedenfalls dürften solche Erscheinungen der mehrfachen Farben an ein und demselben Kristall nicht ignoriert werden.

Bei der Bestrahlung eines Barytkristalls konnte ich, als nicht ein Radiumpräparat, sondern Pechblende angewandt worden war, nach etwa 3 Monaten bereits eine schwachblaugraue Farbe wahrnehmen.²⁾

Brechungsquotienten.

Über die Bestimmung dieser Konstanten liegen Arbeiten von A. Arzruni,³⁾ A. Mülheims,⁴⁾ A. Offret,⁵⁾ sowie von B. Kolb⁶⁾ vor. Letztere sind die neuesten und sollen daher hier ausführlicher wiedergegeben werden.

Temperatur 16—19°.

Lichtart	(530):($\bar{5}30$) N_α	(250):(250) N_α	(530):($\bar{5}30$) N_β	(250):(250) N_γ
<i>a</i> . . .	1,6317	1,6319	1,6329	1,6437
<i>B</i> . . .	1,6324	1,6327	1,6337	1,6446
<i>C</i> . . .	1,6334	1,6337	1,6346	1,6456
α . . .	1,6346	1,6348	1,6357	1,6467
<i>D</i> ₂ . . .	1,6361	1,6364	1,6373	1,6484
542 . . .	1,6389	1,6389	1,6402	1,6510
<i>b</i> ₂ . . .	1,6404	1,6404	1,6417	1,6527
(<i>c</i>) . . .	1,6420	1,6420	1,6432	1,6542
<i>F</i> . . .	1,6427	1,6427	1,6440	1,6551
(<i>d</i>) . . .	1,6444	1,6445	1,6458	1,6569
<i>G</i> . . .	1,6480	1,6481	1,6494	1,6607

¹⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **129**, 428 (1920).

²⁾ Derselbe, Tsch. min. Mit., Becke-Festband 1926.

³⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **1**, 171 (1887).

⁴⁾ A. Mülheims, Z. Kryst. **14**, 227 (1888).

⁵⁾ A. Offret, Bull. soc. min. **13**, 405 (1890).

⁶⁾ B. Kolb, l. c.

Änderung mit der Temperatur. Mit steigender Temperatur steigen die Werte der Brechungsquotienten. Es mögen hier die Daten von B. Kolb wiedergegeben werden. Ältere Arbeiten rühren von A. Arzruni und A. Offret her.

Prisma (530):($\bar{5}$ 30). Wert von N_a .

Temperatur	Linien			
	B	D_2	F	G
-56°, -53°, -50°, -49°	1,6335	1,6372	1,6435	1,6489
20°	1,6323	1,6362	1,6424	1,6476
100	1,6314	1,6350	1,6414	1,6468
200	1,6293	1,6330	1,6395	1,6449
300	1,6273	1,6309	1,6373	1,6427
400	1,6249	1,6289	1,6352	1,6409
550	1,6220	1,6257	1,6325	1,6378

Prisma (530):($\bar{5}$ 30). Wert für N_β .

-52°, -50°, -48°, -47°	1,6347	1,6383	1,6447	1,6502
20°	1,6335	1,6374	1,6437	1,6490
100	1,6327	1,6364	1,6429	1,6483
200	1,6309	1,6347	1,6409	1,6469
300	1,6290	1,6329	1,6394	1,6448
400	1,6270	1,6310	1,6375	1,6432
550	1,6247	1,6283	1,6351	1,6407

Prisma (250):($\bar{2}$ 50). Wert für N_β .

-56°, -53°, -50°, -49°	1,6456	1,6496	1,6560	1,6618
20°	1,6443	1,6480	1,6549	1,6604
100	1,6427	1,6464	1,6531	1,6588
228	1,6394	1,6432	1,6500	1,6556
310	1,6374	1,6411	1,6479	1,6535
413	1,6347	1,6385	1,6451	1,6510
570	1,6306	1,6345	1,6412	1,6469

Die Winkel der optischen Achsen siehe S. 182 nach B. Kolb. Frühere Messungen stammen von K. Feussner, A. Mühlheims und P. Groth.¹⁾

Änderung des Winkels der optischen Achsen mit der Temperatur. Für Schwespat existieren Messungen von U. Panichi,²⁾ A. Arzruni³⁾ und B. Kolb.⁴⁾ Letzterer bestimmte die Werte zwischen 20 und 520°. Seine Daten sind folgende:

Winkel $2E_a$.

Temperatur	Linie B	Linie D_2	Linie F	Linie G
20°	61° 25'	62° 40'	64° 16'	65° 40'
115	71 1	72 29	74 12	75 26
195	79 50	81 2	82 55	84 —
300	92 38	93 53	95 44	96 56
400	105 43	117 14	109 9	110 47
520	124 56	126 36	129 17	130 54

¹⁾ P. Groth, Chem. Kryst. II, 389 (1908).

²⁾ U. Panichi, Mem. Accad. Lincei **6**, 36; Z. Kryst. **44**, 618 (1908).

³⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **1**, 176 (1877).

⁴⁾ B. Kolb, l. c.

Pyroelektrizität. W. G. Hankel¹⁾ hat sich mit dem elektrischen Verhalten des Baryts beschäftigt. Er unterscheidet dabei zwei Arten von Baryt und faßt seine Resultate in folgendem zusammen:

Auf den Kristallen beider Abteilungen sind die Enden der *c*-Achse positiv, die Enden der beiden Diagonalen der Basis negativ und die Enden der in der Basis liegenden Zwischenachsen wieder positiv. Entsprechend der Art der Bildung sind aber die Ausdehnungen der positiven und negativen Zonen auf den Kristallen der beiden Abteilungen verschiedene.

J. Beckenkamp²⁾ fand diese Ansicht bestätigt, aber das Auftreten nicht polarer, sondern an beiden Enden gleichnamiger elektrischer Achsen widerspricht ihm zufolge allen anderen elektrischen Erscheinungen. Er findet, daß das elektrische Verhalten der Barytkristalle dieselben Zwillinge erkennen läßt, welche er durch die vizinalen Flächen erkannt und als Richtungszwillinge bezeichnet hatte.

J. Beckenkamp bringt auch das Verhalten mit den Ätzfiguren in Zusammenhang und er stellt bezüglich Pyroelektrizität, Auflösung und Bildung der Kristalle folgende Regeln auf:

1. Die positiven Kraftlinien fallen bei beiden Abteilungen mit den Richtungen der leichteren Löslichkeit durch K_2CO_3 zusammen.

2. Die positiven Kraftlinien fallen bei den Kristallen der ersteren Abteilungen mit den bevorzugten Wachstumsrichtungen zusammen.

3. Die positiven Kraftlinien verlaufen bei den Kristallen der zweiten Abteilung mit den bevorzugten Wachstumsrichtungen parallel, aber entgegengesetzt.

J. Beckenkamp hat auch die Ätzfiguren bei Baryt untersucht; auf Grund seiner Beobachtungen stellt er den Satz auf, daß die Auflösung eines Kristalls von $BaSO_4$ durch K_2CO_3 dem Gesetze der Elektrolyse entsprechend derartig ist, daß das stärkere Kation (K_2) des Lösungsmittels vorwiegend nach der negativen Seite, das stärkere Anion des Kristalls (SO_4) vorwiegend nach der positiven Seite wandert.

Bei der Auflösung durch Schwefelsäure wandert das stärkere Kation (Ba) vorwiegend nach der negativen Seite. Auflösung der Kristalle und die elektrische Polarität der Moleküle stehen in kausalem Zusammenhang.

Bezüglich der Ätzfiguren siehe J. Samojloff³⁾ über die Orientierung derselben bei Baryt, sowie bei Coelestin und Anglesit. Natürliche Ätzfiguren beschrieb E. Sommerfeldt,⁴⁾ ebenso auch J. Samojloff.⁵⁾

Über Ätzfiguren siehe auch G. Valentin.⁶⁾

Elektrische Leitfähigkeit des Baryts. Ich⁷⁾ habe für Temperaturen von 800—1350° die elektrische Leitfähigkeit des Baryts untersucht. Die Leitfähigkeit ist eine elektrolytische, bei 1200° ist der Polarisationsstrom gut bemerkbar. Bei 1300° ergab sich für denselben eine Spannung von 1,1 Volt, bei 1350° war diese etwa 3 Volt, wobei aber ein Teil auf Rechnung des entstehenden Thermostromes zu setzen ist.

¹⁾ W. G. Hankel, Abhandl. math.-phys. Klasse sächs. Ges. d. Wissenschaften **10**, 306 (1874).

²⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **28**, 79 (1897).

³⁾ J. Samojloff, Z. Kryst. **45**, 113 (1908).

⁴⁾ E. Sommerfeldt, ZB. Min. etc. 1902, 97.

⁵⁾ J. Samojloff, Z. Kryst. **39**, 615 (1904).

⁶⁾ G. Valentin, Z. Kryst. **15**, 576 (1889).

⁷⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **118**, Abt. I (1910); Z. anorg. Chem. **67**, 391 (1910).

Eine Kristallplatte parallel der Vertikalachse ergab:

Temperatur	Widerstand
900°	101,00 Ohm
1000°	40,000 "
1100°	18,500 "
1350°	32,500 "

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Baryt nach F. Beijerinck¹⁾ Nichtleiter, eine ältere Angabe von K. F. Hausmann und Henrici bezeichnet Baryt als Leiter.

R. Fellingner²⁾ bestimmte die Dielektrizitätskonstante im homogenen elektrischen Felde bei Barytkristallen.

Wenn man a, b, c die Hauptachsen des Ellipsoides, also die Hauptrichtungen der Dielektrizität nennt, und wirken nach den aufeinander senkrechten Richtungen die induzierenden Kräfte X, Y, Z , so sind die dielektrischen Momente, welche das Ellipsoid pro Volumeinheit erfährt:

$$\alpha = \frac{\kappa_1 X}{1 + \kappa_1 A}, \quad \beta = \frac{\kappa_2 Y}{1 + \kappa_2 B}, \quad \gamma = \frac{\kappa_3 Z}{1 + \kappa_3 C},$$

wobei A, B, C Konstanten bedeuten, die von dem Verhältnisse der Ellipsoidachsen abhängen, während die Größen κ mit den Dielektrizitätskonstanten D durch die Gleichungen:

$$D_1 = 1 + 4\pi\kappa_1, \quad D_2 = 1 + 4\pi\kappa_2, \quad D_3 = 1 + 4\pi\kappa_3$$

verbunden sind.

Da zur experimentellen Bestimmung Ellipsoide praktisch nicht herstellbar waren, so wurden die Grenzfälle gewählt, also entweder Stäbe oder Scheiben mit kreisförmigem Durchschnitt.

Bei Baryt bestimmte R. Fellingner die Werte:

a parallel zur vertikalen Achse,

b parallel zur Normalen zur optischen Achsenebene, also parallel zu b ,

c parallel zur ersten Mittellinie, also zu a .

Die erhaltenen Werte sind:

$$D_1 = 5,9739, \quad D_2 = 10,0876, \quad D_3 = 6,99643.$$

Bei einem zweiten Versuche wurde gefunden:

$$D_1 = 7,1322, \quad D_2 = 11,910.$$

Bemerkenswert ist, daß die Achse b , welche den mittleren Wert der optischen Elastizität besitzt, in elektrischer Hinsicht eine von den beiden anderen Achsen sehr abweichende Stellung hat.

J. Beckenkamp³⁾ bespricht die merkwürdigen Resultate R. Fellingners, welche bei zwei Versuchen mit verschiedenem Material so sehr voneinander abweichen, wobei die durch die Theorie verlangte Beziehung der Dielektrizitätskonstanten zu den optischen Konstanten durchaus nicht erfüllt ist und findet den Grund dafür in der elektrischen Polarität der Moleküle, wie sie auch aus den Ätzversuchen hervorgeht (siehe S. 237).

¹⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 11, 464 (1898).

²⁾ R. Fellingner, Inaug.-Diss. München 1899. Ref. von J. Beckenkamp, Z. Kryst. 35, 184 (1902).

³⁾ J. Beckenkamp, l. c.

Spezifische Wärme. J. Joly¹⁾ fand für

Baryt, durchsichtig	0,1096
„ lamillar	0,1117
„ derb	0,1032

Folgende Werte wurden von Latschenko²⁾ bestimmt:

Temperatur	Spez. Wärme
150°	0,114°
170	0,115
300	0,125
500	0,129
890	0,132
1050	0,129

Ausdehnung durch Wärme. Das kristallographische Achsenverhältnis ändert sich bei Baryt infolge Ausdehnung, wie folgt:³⁾

$$\begin{aligned} \text{Bei } -60^\circ \quad a:b:c &= 0,8161:1:1,3121, \\ \text{bei } 570^\circ \quad a:b:c &= 0,8124:1:1,3047 \quad (\text{nach B. Kolb.}) \end{aligned}$$

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient bei 40° ist 0,00001806.⁴⁾

Radioaktivität des Baryts. J. Knett⁵⁾ fand einen Baryt, welcher als Quellenabsatz in Karlsbad sich gebildet haben soll, radioaktiv, da derselbe auf die photographische Platte reagiert. Eine Messung der Radioaktivität wurde nicht ausgeführt.

Wegen der Isomorphie der Salze des Bariums mit Radium wäre es eigentlich a priori zu erwarten, daß Baryte kleine Mengen eines entsprechenden Radiumsalzes enthalten sollten, ich habe daher im Vereine mit H. Sirk⁶⁾ eine Reihe von Baryten auf diese Eigenschaft geprüft. Die Untersuchung erfolgte mit dem Elektroskop nach der Methode von St. Meyer und R. Schweidler. Folgende Fundorte wurden untersucht: Rabenstein, Pířbram, Mies, Brixlegg (letzterer ist Sr-haltig). Bei keinem dieser Baryte konnte Radioaktivität konstatiert werden. Es wäre zu untersuchen, ob der Knettsche Baryt vielleicht Einschlüsse eines radioaktiven Minerals (oder radioaktiven Wassers) enthielt.

Jedenfalls kann man behaupten, daß der Baryt im allgemeinen nicht radioaktiv ist.

Es gibt aber einige wenige radioaktive Baryte, z. B. die von Wolfach und vom Silberberg bei Aach, nach G. Meyer.⁷⁾

J. Štěrba⁸⁾ untersuchte den Baryt von Schlangenbad bei Teplitz und fand ihn schwach radioaktiv. Eine Menge von 125 g bedingte eine Abnahme von 10,5 Volt nach 27 stündiger Einwirkung; auf photographischem Wege war nur ein negatives Resultat erzielt worden.

Der Niederschlag dieser Quelle, welche folgende Elemente enthält: Cu, Fe, Mn, Al, Ca, Ba, Mg, K, Na, C, ferner CO₂ und SiO₂, sowie Phosphor-

¹⁾ J. Joly, Proc. Roy. Soc. **41**, 250 (1887).

²⁾ Latschenko, C. R. **147**, 59 (1908).

³⁾ B. Kolb, l. c. 57.

⁴⁾ P. Niggli, Min. II, 508 (1926). Siehe auch bei W. Voigt, l. c. (vgl. S. 234).

⁵⁾ J. Knett, Sitzber. Wiener Ak. **113**, 753.

⁶⁾ C. Doelter u. H. Sirk, ebenda **119**, 189 (1910).

⁷⁾ G. Meyer, Ber. natrf. Ges. Freiburg i. Br. **20**, 1 (1914); nach N. JB. Min. etc. 1916, 1, 184.

⁸⁾ J. Štěrba, IV. Kongreß böhm. Naturforscher u. Ärzte. Prag 1908, 443. Ref. N. JB. Min. etc. 1909, 1, 347.

säure, ist stärker radioaktiv wie der Baryt selbst. Dieser Schlamm, welcher dieselben Bestandteile enthält, ist aber wieder schwächer radioaktiv als der Niederschlag der benachbarten Steinbadquelle, welche analog zusammengesetzt ist.

Schmelzpunkt des Baryts. F. O. Doeltz und W. Mostowitsch¹⁾ haben reines Bariumsulfat erhitzt und konnten dasselbe nach 10—20 Minuten bei etwa 1580° unter Atmosphärendruck schmelzen, wobei das Sulfat 9% seines Gewichtes verloren hatte.

Löslichkeit. Folgende Zahlen ergeben die Löslichkeit in Wasser, aus der Leitfähigkeit berechnet, nach F. Kohlrausch und Rose:²⁾

Temperatur	mg BaSO ₄ im Liter
2°	1,72
10	1,97
18	2,29
28	2,60
34	2,91

Ein Liter Wasser bei 18° löst 2,3 mg künstliches Bariumsulfat oder 2,7 mg Schwerspat (siehe bei F. Küster).³⁾

G. A. Hullet hat den Einfluß der Korngröße eruiert.

G. A. Hullet⁴⁾ hat die Löslichkeit nach der Leitfähigkeitsmethode gemessen. Bei 25° zeigt sich eine Leitfähigkeit von $2,7 \cdot 10^{-6}$, was 2,29 mg BaSO₄ pro Liter ergibt, es ist dies der Wert, der einer normal gesättigten Lösung von BaSO₄ bei 25° entspricht. Bei sehr fein zerriebenem Pulver, dessen Teilchengröße 0,1 μ ist, ist die Konzentration, welche dieser entspricht, 4,15 mg pro Liter.

Durch Zusammenreiben mit Quarz hergestelltes, noch feineres Pulver erlaubte eine noch um 20% stärkere Konzentration.

Die Löslichkeit von natürlichem Baryt wurde von F. Kohlrausch und Rose bestimmt (siehe bei G. A. Hullet).

Die Löslichkeit war um 15% größer als die des künstlich hergestellten. G. A. Hullet fand nach 6 Stunden den Wert von $2,6 \cdot 10^{-6}$ für Baryt, nach 24 Stunden war die Leitfähigkeit konstant und betrug $2,8 \cdot 10^{-6}$. Dies bedeutet 2,38 mg pro Liter, also nur wenig mehr als für das künstlich hergestellte Bariumsulfat.

Etwas von dem Baryt wurde sorgfältig gereinigt und dann wieder fein gepulvert und zu normal gesättigter BaSO₄-Lösung hinzugefügt. Das Resultat ergab $7,00 \cdot 10^{-6}$ für BaSO₄, daher einen Wert von 6,18 mg pro Liter, demnach einen Zuwachs von 160% in der Löslichkeit.

Gegen die Versuche von G. A. Hullet hat später D. Balarew⁵⁾ Einwendungen gemacht.

Löslichkeit in Salzlösungen. Lösungen von NH₄Cl oder NaCl lösen nur wenig. H. de Sénarmont⁶⁾ versuchte die Einwirkung von NaS bei 250°, sie war sehr gering. R. Fresenius fand die Löslichkeit in Salmiak zu 1:230,000.

¹⁾ F. O. Doeltz u. W. Mostowitsch, Z. anorg. Chem. **54**, 146 (1907).

²⁾ F. Kohlrausch u. Rose, Z. f. phys. Chem. **12**, 234 (1893).

³⁾ F. Küster, Z. anorg. Chem. **12**, 261 (1896). — Siehe auch F. Kohlrausch, Z. f. phys. Chem. **50**, 355 (1905).

⁴⁾ G. A. Hullet, Z. f. phys. Chem. **37**, 396 (1901).

⁵⁾ D. Balarew, Z. anorg. Chem. **145**, 122 (1925).

⁶⁾ H. de Sénarmont, Ann. chim. phys. **32**, 129.

Nach Carles¹⁾ können natürliche Wässer, welche Alkalicarbonat und freie Kohlensäure enthalten, Bariumsulfat lösen.

Die Löslichkeit von Bariumsulfat in Lösungen von FeCl₃, AlCl₃ und MgCl₂ ist nach Fraps²⁾ folgende:

Gelöste Menge mg BaSO₄:

g Salz im Liter	FeCl ₃	AlCl ₃	MgCl ₂
1	58	33	30
2½	72	43	30
5	115	60	33
10	123	94	33
25	150	116	50
50	160	170	50
100	170	175	50

Konzentrierte Salzsäure oder Salpetersäure greifen sowohl künstliches Bariumsulfat, wie natürlichen Baryt auch nach mehrstündiger Einwirkung nicht an und nach mehreren Tagen nur spurenweise.³⁾

Nach Calvert lösen 100000 Teile Wasser 0,124 BaSO₄, dagegen 1000 Teile Salpetersäure von der Dichte 1,167 zwei Teile.

1000 Teile von HCl von 3% lösen 0,06 BaSO₄ [Siegler⁴⁾]. Weitere Daten über Löslichkeit siehe bei Kraut-Gmelin.⁵⁾

P. Rohland⁶⁾ fand, daß die aus konz. Schwefelsäure sich ausscheidenden Kristalle einer Barytverbindung die Zusammensetzung BaH₂(SO₄)₂ besitzen, sie sind stark hygroskopisch, werden durch Wasser in neutrales Bariumsulfat und Schwefelsäure übergeführt.

Auch der natürliche Anhydrit, in konz. Schwefelsäure gelöst, bildet stark hygroskopische Kristalle von CaH₂(SO₄)₂. Die Lösung enthält dieses Salz in konzentriertem Zustande.

Synthese des Baryts.

1. Darstellung aus Lösungen.

Wenn man Bariumsulfat durch Fällung mittels eines Sulfates oder Schwefelsäure aus einem Barytsalz erhält, so ist dieser Niederschlag ein kolloider, jedenfalls scheinbar amorph.

Nach P. v. Weimarn⁷⁾ wäre allerdings in Wirklichkeit auch dieser weiße Niederschlag kein amorph, sondern er soll aus submikroskopischen winzigsten Kriställchen bestehen. Siehe darüber dessen Arbeiten in der Kolloid-Zeitschrift, sowie in dessen Werk über den Zustand der Materie (Dresden 1909).

Es läßt sich schwer beweisen, ob dieser Niederschlag bereits kristallin ist; jedenfalls hat er die Tendenz, sich in einen kristallinen umzusetzen und

¹⁾ Carles, J. Pharm. Chim. **13**, 562. Nach Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie [III] **2**, 45 (1909).

²⁾ Fraps, Am. Journ. Chem. Soc. **27**, 288 (1901).

³⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **95**, 109 (1855).

⁴⁾ Siegler, Journ. prakt. Chem. **69**, 142 (1856).

⁵⁾ Kraut-Gmelin, l. c., S. 44.

⁶⁾ P. Rohland, Z. anorg. Chem. **66**, 206 (1919).

⁷⁾ P. v. Weimarn, Koll.-Z. **2**, 199 (1907); **3**, 89 und 166 (1908).

diese Umlagerung erfolgt spontan; wenn sie auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam erfolgt, so ist es durch Erhitzen und nachfolgendes Abkühlen nach dem Verfahren von H. de Sénarmont leicht, den scheinbar amorphen Niederschlag von BaSO_4 in einen kristallinen umzuwandeln und einige Tage genügen dafür. Siehe darüber meine Arbeit über die Umwandlung amorpher Niederschläge in kristalline. Je nach der Dauer dieses Vorganges kann man mehr oder weniger große Kristalle erhalten. Die größeren Kristalle wachsen auf Kosten der kleinen.¹⁾

Auf nassem Wege läßt sich Baryt leicht herstellen. H. de Sénarmont²⁾ behandelte den amorphen Niederschlag mit Natriumcarbonat in einer zugeschmolzenen Röhre bei 250° ; bei einem anderen Versuche erhitzt er das amorphe Bariumsulfat mit Salzsäure.

Die erhaltenen Kristalle zeigten die Formen des rhombischen Prismas, wobei zu bemerken ist, daß die Kristalle bei Anwendung von Natriumcarbonat nur dieses Prisma zeigten, während die bei Anwendung von Salzsäure erhaltenen drei weitere Flächen aufwiesen. Optisch zeigen sie gerade Auslöschung auf der Basis.

Ein ähnliches Verfahren war das von F. Durocher,³⁾ welcher ebenfalls in einer zugeschmolzenen Röhre Chlorbarium mit Ammoniumsulfat in Gegenwart von Wasser reagieren ließ. Er erhielt rhombische, farblose Tafeln.

Nach der Methode von H. de Sénarmont²⁾ erhielt auch L. Bourgeois Kristalle; er verwendete frisch gefälltes Bariumsulfat und verdünnte Salzsäure; die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei dem Versuche von H. de Sénarmont. L. Bourgeois⁴⁾ erhielt Kristalle, welche nach dem Prisma (120) ausgebildet waren und überdies (011) zeigten. Andere Kristalle waren mehr tafelförmig nach (110) und zeigten (102) und (011). Die optischen Eigenschaften stimmen mit jenen des natürlichen Baryts überein.

Man kann auch auf nassem Wege den Baryt wie den Coelestin erhalten, wenn man zwei Lösungen eines Sulfates einerseits, eines Bariumsalzes andererseits durch Diffusion aufeinander wirken läßt.

So hat R. Macé Eisensulfat auf Bariumnitrat, welche in verdünnten Lösungen in zwei Gefäßen untergebracht waren, durch einen Faden vereinigt, wobei sich bei sehr langsamer Reaktion Barytkristalle auf diesem Faden bildeten.

Ähnlich war die Methode von E. Frémy, der die verdünnten Lösungen durch eine poröse Scheidewand voneinander trennte. Die Bildung geht durch Diffusion vor sich.

Eine sehr gelungene Darstellung von Baryt und auch von Coelestin verdanken wir A. de Schulten.⁵⁾ Er löste 10 g Bariumchlorid in 3 Liter Wasser und setzte 300 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, die Lösung wird in einem Glasballon auf dem Wasserbade erwärmt und man tröpfelt langsam verdünnte Schwefelsäure hinzu (und zwar 1—2 Tropfen in der Minute), wobei diese Schwefelsäure 2 g Säure per 1 Liter enthielt. Nach zwei Monaten hat man einen Barytkristallabsatz. Die Kriställchen haben eine Länge von 0,5 mm nach der *a*-Achse und 0,4 mm nach den beiden anderen Achsen.

¹⁾ C. Doelter, Koll.-Z. **7**, Heft 1 und 2 (1910).

²⁾ H. de Sénarmont, Ann. chim. et phys. **32**, 129 (1850).

³⁾ F. Durocher nach F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synth. min. 1882, 336.

⁴⁾ L. Bourgeois, Bull. soc. min. **10**, 324 (1887).

⁵⁾ A. de Schulten, Bull. soc. min. **26**, 103 (1903).

Die Kristalle sind sehr flächenreich; es herrscht das Prisma (110), das Doma (011) und die Basis (001) vor. Daneben wurden noch beobachtet: (102), (100), (111), (104), (122), (124).

Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (010).

Die Dichte der Kristalle ist 4,999 bei 15° C. Vgl. die Dichten der natürlichen Kristalle.

Von Interesse ist, daß die Dichte des pulverigen Bariumsulfates, erhalten durch rasche Reaktion, nach A. de Schulten nur 4,240 betrug, wenn der Niederschlag bei 100° getrocknet war und 4,371, wenn derselbe eine Stunde bei Rotglut erhitzt worden war. Es wäre wichtig gewesen, zu konstatieren, ob in diesem Niederschlag bereits Kriställchen wahrnehmbar waren, oder aber, ob derselbe ganz amorph war. Vielleicht lag ein Gemenge beider Modifikationen vor. (Siehe darüber bei P. v. Weimarn.)

H. Behrens¹⁾ hat die Sulfate von Ba, Sr, Pb bei seinen mikrochemischen Bestimmungsmethoden in schönen charakteristischen Kriställchen erhalten, indem er auf die Chloride sehr verdünnte Schwefelsäure einwirken ließ.

A. L. Étard²⁾ hat Kristalle auf folgende Art erhalten: Er erhitzte konzentrierte Schwefelsäure, bis diese Dämpfe gibt und löst in derselben Bariumsulfat bis zur Sättigung. Dann wird das Ganze durch einige Tage erhitzt, bis die Schwefelsäure langsam verdampft ist. Nach der Entfernung des größten Teiles der Säure findet man Kristalle von 1—2 mm, welche die Flächen (012), (101), (010) und (011) zeigen.

Weitere Arbeiten stammen von P. Gaubert.³⁾ Das Sulfat wird wie bei der Methode von A. L. Étard in kochender konzentrierter Schwefelsäure gelöst, er läßt aber die Schwefelsäure nicht langsam erkalten, sondern die kochende Säure wird bis zur Trockne ausgetrieben.

In ein bis zwei Stunden kann man Kristalle von 2,5 mm Länge erhalten bei ungefährer Anwendung von 100 g Säure. Es ist zu erwarten, daß man bei Anwendung von größeren Mengen von Säure auch größere Kristalle erhalten würde.

Die erhaltenen Barytkristalle zeigen nur die Formen (102) und (011). Sie waren nach der Kante (102) ($10\bar{2}$) gestreckt. Es sind oft Kristallgruppen mit parallelen Achsen. Wenn man die Verdampfung verlangsamt, erhält man noch die Flächen (100) und (104).

Eine ähnliche Methode zur Darstellung des Baryts verfolgte L. Becquerel;⁴⁾ er verwendete zwei verdünnte Lösungen von Bariumnitrat und von Natriumsulfat, welche durch ein Blatt Pergamentpapier getrennt waren.

Hilda Gerhart⁵⁾ hat künstliche Barytkristalle hergestellt, namentlich um den Kristallhabitus zu studieren. Sie modifizierte die Methode von R. Macé, E. Frémy (vgl. S. 242), indem sie festes Chlorbarium, schichtenweise durch Kieselgallerte getrennt, auf verschiedene Sulfate, wie Kalialaun, Eisenvitriol, Glaubersalz, Bittersalz, Ammoniumsulfat einwirken ließ, diesen war Salpetersäure zugesetzt worden. Es fehlen leider genaue Angaben über die Konzentration derselben.

¹⁾ H. Behrens, Anleitung zur mikrosk. Analyse, Leipzig 1899.

²⁾ A. L. Étard, Bull. soc. min. **11**, 57 (1888). (Bei L. Bourgeois.)

³⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **32**, 139 (1909); C. R. **145**, 1877 (1907).

⁴⁾ L. Becquerel, C. R. **89**, 82 (1874).

⁵⁾ H. Gerhart, Tsch. min. Mitt. **29**, 185 (1910).

Folgende Resultate wurden erhalten: 1. Allen Kristallisationen ist das Auftreten von schlecht begrenzten, auf (100) liegenden Tafeln und von kahnförmigen, auf (010) liegenden Plättchen gemeinsam.

2. Den größten formveränderten Einfluß zeigen die beiden sauern Substanzen Kalialaun und Salpetersäure, indem ihre Gegenwart die Ausbildung scharf begrenzter, auf (010) liegender Plättchen bedingt, welche im ersten Falle die Begrenzungskanten (100) und (101), im zweiten Falle nur jene von (101) aufweisen.

3. Glaubersalz begünstigt die Skelettbildung.

P. Gaubert¹⁾ hat auch Mischkristalle der drei Sulfate: BaSO_4 , SrSO_4 und PbSO_4 dargestellt, indem er Mischungen der Sulfate wie bei der Darstellung der einzelnen Komponenten in kochender konzentrierter Schwefelsäure löste.

Er erhielt jedoch kleinere Kristalle, als bei den isolierten Sulfaten, die Flächen sind nicht so gut ausgebildet, außer wenn eine der Komponenten ganz bedeutend vorherrscht. Die Kristallwinkel dieser Mischkristalle waren daher zu Messungen nicht geeignet. Er konnte jedoch durch Bestimmung der Winkel der optischen Achsen die Existenz solcher Mischkristalle nachweisen. Leider wurden die Mengenverhältnisse der Komponenten in den Kristallen nicht bestimmt, auch die Dichtebestimmungen fehlen. Dagegen konnte P. Gaubert durch die Verschiedenheit der Achsenwinkel die Menge von Ba in den Mischkristallen bestimmen und so fand er, daß Mischkristalle sich gebildet hatten, welche 5,10 und 15 Molprozent von Bariumsulfat enthielten; seltener waren Mischkristalle mit 40 oder gar 50 Molprozent. Wie erwähnt, sind die Mischkristalle von BaSO_4 mit SrSO_4 sehr klein.

Vergrößerung natürlicher Kristalle in gesättigten Lösungen. P. Gaubert gelang es auch, natürliche Kristalle, welche er in die kochende gesättigte Lösung von amorphem Niederschlag in kochende konzentrierte Schwefelsäure eintauchte, zu vergrößern. Der Versuch gelingt bei Baryt besser wie bei Coelestin, da in letzterem Falle die Kristalle sehr klein waren. Auch hängt es von dem Fundorte ab, ob die Kristalle einen günstigen Erfolg abgeben.

Bei Barytkristallen von Champoix wachsen die Flächen nicht gleichmäßig. Die Flächen (102) und (011) zeigten Kristallablagerungen von mehreren Millimetern bis 40 qcm. Dagegen zeigten die Flächen (110) und (001) Ablagerungen von Kriställchen, welche (102) und (011) aufweisen. Auf der Prismenfläche (110) hatten sich zahlreiche Kriställchen abgesetzt.

Bei einem Barytkristall von Romanèche zeigten sich ähnliche Verhältnisse.

Barytkristalle können auch in einer Lösung von Strontiumsulfat auf ihren Flächen Absätze von Coelestin geben, es sind wesentlich aus SrSO_4 mit etwas Baryt gebildete Kristalle, welche sehr klein sind, milchig und trübe.

Einfluß von Beimengungen auf die Kristalle der Sulfate BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 . P. Gaubert konstatierte, daß, wenn man zu diesen Lösungen in kochender konzentrierter Schwefelsäure Calciumsulfat hinzugibt, sich die vorherrschenden Flächen ändern. Sie werden flacher, wobei (100) vorherrscht und die Kristalle werden nach der Achse *b* verlängert, was besonders bei Anglesit zutrifft. Andererseits ändern Kristalle von Anhydrit ihre Form, wenn man ihrer Lösung die genannten Sulfate hinzufügt.

¹⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **32**, 139 (1909).

Angesichts der interessanten, von A. Arzruni aufgeworfenen Frage, ob bei Baryt ein Kalkgehalt die Kristallachsen von Baryt beeinflusst, wäre hier eine Ausdehnung einschlägiger Versuche nach der Methode von P. Gaubert sehr am Platze. Die Frage wird sich überhaupt nur an künstlichen Kristallen lösen lassen.

Bildung aus Schmelzfluß. Dieser Weg wurde zuerst von Manross¹⁾ betreten, indem er Kaliumsulfat mit Chlorbarium zusammenschmolz. Nach Auswaschen der Schmelze erhielt er ein Pulver, bestehend aus kleinen Barytkristallen, welche in der Kristallform mit den natürlichen Kristallen identisch waren. Ihre Zusammensetzung entsprach $BaSO_4$ und ihre Dichte war 4,179.

Die Analyse ergab:

BaO	65,57
SO ₃	34,32

Denselben Weg schlug A. Gorgeu²⁾ ein. Er löste Baryt, auch Coelestin und Anhydrit in KCl, NaCl, BaCl₂, SrCl₂, CaCl₂, MnCl₂, ZnCl₂, wobei es verständlich ist, daß die gelösten Mengen mit der Temperatur stiegen. Er gab nachstehende Tabelle:

Lösungsmittel	Gelöste Menge bei Kirschrotglut	Gelöste Menge bei Orangerotglut	Gelöstes Salz
KCl	35	95	BaSO ₄
KCl	—	60	SrSO ₄
KBr	—	27	SrSO ₄
KJ	—	3	SrSO ₄
NaCl	100	160	BaSO ₄
NaCl	60	140	SrSO ₄
NaCl	100	150	CaSO ₄
NaCl	35	65	BaSO ₄
SrCl ₂	40	80	SrSO ₄
CaCl ₂	40	80	CaSO ₄
MnCl ₂	40	100	BaSO ₄
ZnCl ₂	1	—	BaSO ₄

W. Meyerhoffer³⁾ besprach anläßlich seiner Studien über die reziproken Salzpaare auch die Bildung von Bariumsulfat.

Schon H. Rose hatte beobachtet, daß, wenn man BaSO₄ und K₂CO₃ zusammenschmilzt, partiell sich BaCO₃ bildet.

Dabei blieb es unerklärlich, daß, wenn BaCO₃—K₂SO₄ das stabile System ist, ein Überschuß von K₂CO₃ das BaSO₄ aufzehrt. W. Meyerhoffer fand, daß das genannte Salzpaar das stabile ist und daher in der Schmelze nur wenig BaSO₄ zurückbleibt.

Wenn im allgemeinen doppelte Umsetzungen eintreten, so bedeutet das, daß durch „Aufschließen“ ein labiles reziprokes Salzpaar in ein stabiles Paar übergeführt wird.

So müssen auch die Mineralsynthesen im Schmelzfluß aufgefaßt werden, z. B. die Barytbildung aus BaCl₂—K₂SO₄ erklärt sich dadurch, daß bei hoher

¹⁾ Manross, Journ. prakt. Chem. **58**, 55 (1852); auch Ann. Chem. u. Pharm. **82**, 348.

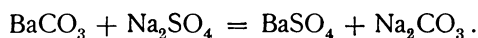
²⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **10**, 284 (1887).

³⁾ W. Meyerhoffer, Z. f. phys. Chem. **38**, 367 (1901).

Temperatur das Salzpaar BaSO_4 — KCl das stabile ist gegenüber dem Salzpaar BaCl_2 — K_2SO_4 .

Diese Erklärung ist für die Versuche von Manross, dann von A. Gorgeu wichtig und gilt in ähnlicher Weise für Coelestin und die anderen wasserfreien Sulfate.

Bildung durch hohen Druck. Die Umsetzung in der Reaktion von Bariumsulfat und Natriumcarbonat, oder umgekehrt von Bariumcarbonat und Natriumsulfat, kann statt durch hohe Temperatur auch durch hohen Druck vor sich gehen, wie W. Spring¹⁾ gezeigt hat.



Bereits das längere Schütteln einer Mischung von einem Teil Bariumcarbonat mit drei Teilen Natriumsulfat, wobei trockene Pulver angewandt wurden, ergab ohne Anwendung von Druck schon 49,79 % Bariumsulfat; nachdem ein Druck von 600 Atmosphären angewandt worden war, war die Menge des Bariumsulfats auf 73,31 % gestiegen. Das gepreßte Gemenge zersetzte sich durch Schütteln nicht weiter. Im Maximum wurden 80,31 % Bariumsulfat erhalten. Temperaturerhöhung soll die Umsetzung verzögern.

Es wäre nicht unmöglich, daß auch in der Natur stellenweise der Druck wirkt.

Juvenile Bildungen von Baryt. In Thermen hat man an verschiedenen Orten den Absatz von Barytkristallen beobachtet und zwar auch bei solchen Quellen, welche nur geringste Spuren von Barium aufwiesen. So konnte Fr. Becke²⁾ in der Thermalquelle von Teplitz Barytkrystalle beobachten. Dieselben wurden bei Arbeiten gelegentlich eines Wassereintruchs aufgefunden. Die Kristalle sind bis 4 cm lang. Sowohl der Baryt, wie der begleitende Hornstein sind Quellenabsätze, wobei zu bemerken ist, daß die Analyse des Thermalwassers durch Sonnenschein keinen Baryt aufweist. Vgl. übrigens auch G. Laube.³⁾

G. Lattermann⁴⁾ beschrieb Absätze einer in der Grube „Güte des Herrn“ zu Lautental im Harz fließenden Solquelle. Diese Quelle enthält erhebliche Mengen von Strontium- und Bariumchlorid und bildet Absätze in Form von Stalaktiten, Überzügen usw., welche wesentlich aus Bariumsulfat mit 8—12 % Strontiumsulfat bestehen. Es sind kristallinische Massen, in welchen man mikroskopisch Baryt in seinen gewöhnlichen Formen beobachten kann.

F. Clowes beobachtete im Grubenwasser der Kohlengruben in der Nähe von Newcastle angeblich amorphe, weiße und braune Niederschläge von Bariumsulfat. Da die Grubenwässer Baryt und Chlorbarium enthalten, so dürfte in denselben vorkommende Schwefelsäure oder Eisensulfat den Niederschlag von BaSO_4 bewirkt haben.

W. Lindgreen⁵⁾ beschrieb eine rezente Ablagerung aus einer Therme von Bolivia, diese enthält nur wenig NaCl und H_2S , aber keine Kohlensäure; Temperatur 60° C. Die Therme hatte ausgedehnte Ablagerungen von Kalktuff mit Opalzwischenlagen abgesetzt, in welchen Barytkristalle und Psilomelan vorkommen.

¹⁾ W. Spring, Bull. soc. chim. [2] **46**, 299 (1885).

²⁾ Fr. Becke, Tsch. min. Mit. **5**, 1 (1884).

³⁾ G. Laube, Verh. k. k. geol. R.A. 1885, 85.

⁴⁾ G. Lattermann, J. preuß. geol. L.A., Berlin 1888, 259; Z. Kryst. **20**, 301 (1892)

⁵⁾ W. Lindgreen, Econom. Geol. **17**, 201 (1922).

Bariumsalze finden sich in vielen Mineralquellen und solche können Baryt absetzen. Die Zahl solcher Quellen ist keine geringe [siehe darüber J. Roth¹⁾]. So kommt z. B. im Emser Kesselbrunnen Baryt als Quellenabsatz vor.

Genesis des Baryts. Baryt kann sich, wie wir aus den Synthesen gesehen haben, auf verschiedene Weise und bei sehr verschiedenen Temperaturen bilden; es ist daher zu erwarten, daß auch in der Natur seine Entstehung auf verschiedene Weise vor sich geht. Allerdings werden wir es kaum mit einer Bildung aus Schmelzfluß zu tun haben.

Es wird sich hauptsächlich um Absatz aus heißen Lösungen handeln; da das Mineral meistens als Bestandteil der Erzgänge gefunden wird, können wir annehmen, daß aus den sulfidischen Erzen sich Schwefelsäure bildete und daß Bariumchlorid (eventuell ein anderes flüchtiges Bariumsalz) entweder in Dampfform oder in überhitzten Lösungen bei den postvulkanischen Vorgängen, die zur Erzbildung führten, in die Erzgänge eingeführt wurde. Die Umsetzung der Schwefelsäure, bzw. des Sulfats mit der Bariumverbindung (Chlorid mit Fluorid, vielleicht auch Sulfid oder Arsenid) ergab dann den Barytabsatz. Die Bildungstemperatur dürfte nicht viel weniger als 100° betragen haben, da wahrscheinlich die Vorgänge unter Druck stattfanden.

Nach J. Samojloff²⁾ sind gewisse russische Baryte primär gebildet worden, er verweist darauf, daß Meeresorganismen gefunden wurden, welche in ihrem Körper die Elemente des Bariumsulfates tragen.

Herkunft des Bariums. Zur Entstehung des Schwerspates müssen wir auch auf die Herkunft des Bariums überhaupt zurückkommen. G. Bischof glaubte den Ursprung dieses Elementes in dem Barytgehalt der Feldspäte zu sehen. Da er auf die relativ ziemlich große Löslichkeit des Bariumsilicats hinwies, so ist die Möglichkeit der Umwandlung in Bariumsulfat vorhanden; doch dürfte eine zu große Verallgemeinerung nicht am Platze sein.

Dann hat L. Dieulafait³⁾ auf die große Verbreitung von Barium und Strontium in Eruptiv- und Sedimentgesteinen hingewiesen; nach ihm ist die in kristallinen Gesteinen vorhandene Menge mehr als genügend, um den Bariumgehalt der bekannten Barytlager zu erklären.

F. W. Clarke⁴⁾ bestimmte den Barytgehalt der kristallinen Gesteine mit 0,089% Barium. Dann hat R. Delkeskamp⁵⁾ eine große Anzahl von Quellen untersucht und in vielen einen beträchtlichen Bariumgehalt vorgefunden. L. Dieulafait und R. Delkeskamp nehmen an, die Barytgänge seien durch Lateralsekretion entstanden. Diese Hypothese kann aber keineswegs allgemein angenommen werden, man wird vielmehr das Auftreten von bariumhaltigen Thermalquellen als häufigste Ursache der Entstehung der Barytgänge anzusehen haben.

Eine ausführliche Behandlung dieses Gegenstandes hat G. B. Trener,⁶⁾ ausgehend von den Barytgängen des Monte Calisio, gegeben.

¹⁾ J. Roth, Allg. chem. Geol., Berlin **55**, 566, 568 (1879).

²⁾ J. Samojloff, Bull. Acad. St. Pétersb. 1912, 939; Z. Kryst. **55**, 180 (1915/20).

³⁾ L. Dieulafait, C. R. **90**, 1573 (1880).

⁴⁾ F. W. Clarke, Anal. of Rocks, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 228, 14 (1904).

⁵⁾ R. Delkeskamp, Z. prakt. Geol. 1896; ferner 1902, 117; sowie **10**, 117 (1903).

⁶⁾ G. B. Trener, J. k. k. geol. R.A. **58**, 387 (1908).

Vorkommen des Baryts.

Baryt kommt unter verschiedenen Verhältnissen vor und zwar in Einzelkristallen oder Kristallgruppen, oder aber in größeren Massen in Gängen und Lagern.

Barytsandstein. Zur ersten Kategorie gehört das Vorkommen in Sandsteinen und Sanden, die durch ihn zu rosettenförmigen Konkretionen verbunden sind. Solche kommen in verschiedenen Formationen vor, besonders im Tertiär (z. B. Wetterau).

F. Clowes¹⁾ beschrieb einen Sandstein von Bramcote und Stapleford in England. Der Sandstein leistet der Verwitterung einen merkwürdigen Widerstand, wobei bei Abwesenheit von Calciumcarbonat die Quarzkörner durch Barytkristalle verkittet sind. Der Gehalt an BaSO_4 beträgt 33—50%. Die Entstehung dieses Baryts erklärt sich als Absatz nahe gelegener Quellen. Über Genesis siehe unten.

Ebenso erwähnt derlei barythaltige Sandsteine W. W. Watts²⁾ von Alton (Straffordshire); in dem Gestein finden sich etwa 28% BaSO_4 .

W. Mackie³⁾ erwähnt im triadischen Sandstein bei Covesea in Elginshire Klumpen von Sandkörnern, welche bis 37% BaSO_4 enthalten.

Während F. Clowes die Entstehung durch doppelten Austausch von Salzpaaren annimmt, denkt W. Mackie an eine Verdunstung von bariumsulfathaltigem Wasser aus einem binnenländischen Salzsee.

J. E. Pogue⁴⁾ beschrieb Sandbaryt von Kharga, Ägypten und gab auch ein Verzeichnis anderer Vorkommen. Es zeigen sich in Baryten Sand-, bzw. Quarzkörner eingelagert. Der Barytgehalt beträgt 47—66%.

J. Samojloff, welcher auch den Coelestinsandstein beschrieb, hat Barytsandstein auch in Transkaspien gefunden; eine Analyse von A. K. Engelhardt ergab:

	1.	2.
SrO	0,11	—
BaO	31,37	35,20
SO ₃	16,47	18,45

Analyse 1 bezieht sich auf ein Vorkommen von Dzangilda. Analyse 2 auf einen Sandstein von Ulanak.

Die Analysen wurden mir von Prof. P. v. Tschirwinsky freundlichst mitgeteilt.

Eine zweite Art des Vorkommens ist das auf Erzgängen, wo der Baryt oft in kleineren oder größeren Mengen auftritt. Es sind dies die Gänge der Schwerspatformation, in welchen neben Baryt namentlich Bleiglanz, Zinkblende und andere Erze, welche als Begleiter des Bleiglanzes bekannt sind, auftreten.

So kennen wir die schönen Barytkristalle auf den Gängen von silberhaltigem Bleiglanz zu Příbram, bei Kapnik, Felsöbanya (hier auch mit Antimonglanz). Eine der reichsten Erzlagerstätten an Baryt ist der Rammelsberg im Harz. Die Oberharzer Gänge sind wegen ihres Barytvorkommens bekannt, jedoch führen nicht alle Baryt, ein Teil davon enthält Calcit, welcher dort die Stelle des Baryts vertritt.

¹⁾ F. Clowes, Proc. Roy. Soc. **40**, 363 (1889); Z. Kryst. **19**, 483 (1891). — Siehe auch: Derselbe, Ch. N. **68**, 176 (1893).

²⁾ W. W. Watts, Rep. Brit. Assoc. 1893, 732; Z. Kryst. **27**, 103 (1897).

³⁾ W. Mackie, Rep. Brit. Assoc. 1901, 649; Z. Kryst. **37**, 296 (1903).

⁴⁾ J. E. Pogue, Z. Kryst. **49**, 226 (1911).

Baryt kommt in Kristallen auf vielen Erzgängen vor als Gangart, dann aber auch in Sedimentgesteinen, namentlich Dolomit und Kalkstein auf Hohlräumen und Klüften.

Baryt kommt aber auch in so großen Mengen an manchen Orten vor, daß man von Barytgängen und Barytlagern sprechen kann. Beide Arten des Vorkommens, Lager wie Gänge, besitzen wegen ihrer Ausdehnung und Mächtigkeit große volkswirtschaftliche Bedeutung.

Am meisten sind die Lagerstätten des Baryts in Deutschland verbreitet.¹⁾ Was die lagerförmigen Vorkommen anbelangt, so ist eines der bekanntesten das von Meggen an der Lenne in Westfalen, namentlich an der Ostseite der Lenne. Die Lager treten im Devon auf, an der Grenze zweier Stufen; sie sind flözartig eingelagert. Das Liegende sind die Lenneschiefer des Mitteldevons, und der Schwerspat unterlagert den sogenannten Massenkalk, wobei der Schwerspat diesen vertritt. Mit Baryt kommt ein Lager von Pyrit vor, was genetisch wichtig ist. Mit dem Pyrit tritt, aber nur in geringen Mengen, Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies auf; diese treten im Kieslager dort auf, wo es von Klüften und jüngeren Spalten durchzogen ist. Das Pyritlager ist jedoch in seiner Ausdehnung auf die Mitte des Lagers beschränkt, während sowohl im Osten wie im Westen der Pyrit durch Baryt von feinkristallinem Gefüge ersetzt wird. Der Übergang zwischen den beiden Minerallagern kommt so zustande, daß im Hangenden des Pyrits sich eine dünne Schicht von Baryt bildet, welche allmählich anschwillt und so den Kies verdrängt.

Von genetischem Interesse ist aber, daß der Kies von Baryt durchsetzt wird und daß das letztere Mineral, wie die mikroskopische Untersuchung beweist, überall im Kies fein verteilt ist. Nach R. Bartling wäre die Einwanderung des Baryts eine nachträgliche; ich vermute, daß der Pyrit die Schwefelsäure geliefert hat und daß bariumhaltige Gewässer zirkulierten (vgl. S. 247).

Was die Gangbaryte anbelangt, so unterscheidet R. Bartling¹⁾ bei den Barytlagerstätten Deutschlands acht verschiedene Gangtypen, wobei hauptsächlich das reichliche oder spärliche Vorkommen von Flußspat zur Charakteristik dieser Typen herangezogen wird. Ein Eingehen auf diese speziellen Verhältnisse ist jedoch hier nicht möglich.

Die Barytgänge sind gewöhnlich erzführend, so enthält der Lauterberger Gangtypus Kobalt-, Kupfer- und Eisenerze, nebst Flußspat, der aber hier selten ist; der Schwarzwälder Typus ist dagegen durch reichlichen Flußspat ausgezeichnet; er hat die früher angeführten Erze. Beim Odenwälder Typus, welcher nur ganz wenig Flußspat führt, beobachtet man Verquarzung der Barytgänge. Zinnerz und Fahlerz führen die Gänge am Ostabfall des Schwarzwaldes (Hallwanger Typus).

In Richelsdorf kommt der Baryt mit Nickel- und Kobalterzen zusammen vor [siehe bei Smaltin und anderen Sulfiden des Kobalts und Nickels (Bd. IV, Abt. 1)]. Ungemein reich an Flußspat sind die Schmalkaldener Gänge. Nur bei den Spessarter Gängen fehlt das Erz, mit Ausnahme von Limonit.

Die Genesis dieser Gänge scheint teilweise mit der Erzführung zusammenzuhängen. Nach R. Bartling dürften bei einigen, wie bei den Lauterberger Gängen, die in kulmischen Grauwacken und Schiefen auftreten, die Gänge bei der Einwanderung des Baryts bereits als Erzgänge vorhanden gewesen

¹⁾ R. Bartling, Schwerspatvorkommen Deutschlands, Stuttgart 1911.

sein; die erzführenden Spalten wurden später wieder aufgerissen und mit Baryt ausgefüllt.

Bei den Gängen des Thüringer Waldes ist Baryt und Flußspat eng miteinander verknüpft; sie dürften gleichaltrig sein oder sich abwechselnd ausgeschieden haben.

Diesen Gängen stehen die metasomatischen Schwerspatgänge nahe. Es handelt sich hier um Bildung durch Verdrängung. Am Rösteburg z. B. ist ursprünglich Dolomit gewesen, welcher durch den Baryt verdrängt wurde, dabei schied sich auch Brauneisen gleichzeitig ab.

Ein anderes derartiges Vorkommen ist das von Bleiwäsche bei Brilon. In dem mitteldevonischen Massenkalk ist eine Scholle von cenomanen Kalkmergeln und Glaukonitmergeln eingebrochen, die fast vollständig in Schwerspat umgewandelt ist; es sind jedoch immer noch Kerne des ursprünglichen, unversehrten Gesteins vorhanden. Als Begleitminerale des grobkristallinen Baryts sind zu erwähnen Bleiglanz und Eisenoxyderze.

Ähnlich wie die Rösteburger Lagerstätte sind mehrere in Belgien vorkommende; so haben wir bei Fleurus eine metasomatische Lagerstätte.

Wichtige Barytlager kommen in Nordamerika vor; an einigen Punkten treten Manganoxyde als Begleiter auf, so im Staate Virginia (siehe bei Th. L. Watson).¹⁾ Häufig findet er sich auch in eisenschüssigem Ton oder er ist an Kalkstein gebunden und enthält häufig Pyrit und Kupferkies.

H. S. Poole²⁾ beschreibt aus Canada Gänge, welche in Begleitung von Flußspat und Calcit auftreten. In Ontario sind die Gänge vielfach mit Kalkspat gemengt, manchmal treten als Begleiter silberhaltiger Bleiglanz und Silber auf.

Weitere Schwerspatlager finden sich in Canada, so in Ontario am Nordende des Lake Superior; in dieser Gegend ist Baryt meist mit Calcit gemengt; auf Neu-Schottland haben wir mächtige Gänge an den Ufern des Eastrivers, dann mit Ankerit und Siderit bei Londonderry. Die größten Lagerstätten liegen bei Scottsville am Lake Ainslie (siehe die Analyse S. 232).

Der Staat Missouri ist reich an Barytlagerstätten.

Über die Barytlager von Missouri berichtete W. A. Taar;³⁾ die wichtigsten liegen im Washington Cy.; sie sind dort mit Dolomit vergesellschaftet; die Baryte kommen teils in schmalen Adern, teils unregelmäßigen Lagern vor; letztere sind wirtschaftlich die wichtigsten. In den Gangadern ist die Reihenfolge der Entstehung folgende: Quarz und Chalcedon, dann Pyrit oder Markasit; ferner Bleiglanz und Zinkblende, endlich Baryt. Der Verfasser dürfte wohl im Rechte sein, wenn er den Ursprung der Baryte nicht auf meteorische Wässer, sondern auf Lösungen im Gefolge von tiefgelegenen Eruptivgesteinen zurückführt. Er ist der Ansicht, daß auch die Barytgänge anderer Regionen sich aus heißen Lösungen gebildet haben. Siehe auch A. Steel.⁴⁾

Die Baryte sind in präkambrische Kalksteine und Dolomite eingelagert; der Baryt ist sehr weiß und in der Tiefe weich. Eine Analyse dieses Baryts siehe S. 229.

Auch in Belgien bei Fleurus und in Frankreich und England tritt Baryt

¹⁾ Th. L. Watson, Bull. Am. Inst. of Mining Engin. 1907, 953.

²⁾ H. S. Poole, Geol. Surv. of Canada 1907, Nr. 953.

³⁾ W. A. Taar, Econ. Geol. 14, 46 (1919).

⁴⁾ A. Steel, Tr. Am. Inst. of Mining Engin. 40 (1909).

auf. In England ist namentlich der Gang von Treby bemerkbar, der Baryt wird dort von Zinkblende, Kupfer und Wolframerzen begleitet.

In Spanien kommen Barytgänge an vielen Orten vor, so kommen in den Provinzen Guipuzcoa, Cataluña, Aragon solche vor; besonders reich ist aber Castilien und Andalusien. Gänge kommen vor in der Sierra de Guadarrama, in Hiendelaencina, auf den Zinnerzlagern von Almaden. Im Revier von Linares kennt man einen Gang von rosenrotem Baryt. Auf der bekannten Grube von Guadalcanal kommt Baryt als Begleitmineral vor. Ebenso finden wir dieses Mineral, wenn auch nur untergeordnet, bei Albenga (Italien) und auch auf der italienischen Insel Sardinien.¹⁾

Spanien produzierte im Jahre 1900 838 t Baryt.

Hokutolit.

K. Jimbo hat diesen Namen für eine Barytvarietät vorgeschlagen, welche wohl eine isomorphe Mischung von Bariumsulfat und Bleisulfat darstellt.

Analysen.

	1.
Na ₂ O . . .	0,53
MgO . . .	1,04
CaO . . .	0,51
SrO . . .	0,93
BaO . . .	32,04
PbO . . .	21,96
Al ₂ O ₃ . . .	0,88
Fe ₂ O ₃ . . .	3,93
SiO ₂ . . .	1,27
SO ₃ . . .	30,81
P ₂ O ₅ . . .	0,01
H ₂ O . . .	2,53
	96,44

1. Quellenabsatz aus einer Therme von Hokuto in Taiwan (Japan), radioaktiv; anal. Y. Okamoto, Beiträge zur Mineral. Japans Nr. 4, 178 (1912).

Außerdem noch CeO₂ und La₂O₃ je etwa 0,2%. Ferner kommen vor: Ionium, Polonium und Radium. (S. 252.)

Ein zweites Vorkommen ist als Quellenabsatz der Therme von Shibukoro, Präfektur Akita, bekannt geworden. Dichte 4,62, Härte 3. Spaltbarkeit nach (001) und (110). Farbe bräunlichgelb oder weiß. Glasharz- oder Seidenglanz, bisweilen matt. Brechungsquotient ungefähr 1,650—1,700 für Na-Licht. Optische Achsenebene (010). Die spitze Bisektrix steht senkrecht zu (100). Der Winkel 2*E* schwankt zwischen 67 und 86°. Doppelbrechung positiv.

Neue Analysen von dem eben beschriebenen Vorkommen ergaben:

	2.	3.
BaO . . .	59,96	48,95
PbO . . .	4,67	17,78
Fe . . .	—	Spur
SO ₃ . . .	32,77	32,24
Glühverlust .	—	0,60
	97,40	99,57

¹⁾ S. Calderon, Ann. Soc. Esp. Hist. nat. 20, 33, 37 (1894); L. Fernandez Navarro, ebenda 29, 119 (1900).

2. u. 3. Quellensediment der Thermen von Shibukoro, Akawi (Japan); anal. R. Öhashi, Min. Mag. **19**, 75 (1920).

Offenbar handelt es sich hier um isomorphe Mischungen von BaSO_4 und PbSO_4 . Für Analyse 1 berechnet sich: A_1B_3 — A_3B_5 , für Analysen 2 und 3: A_1B_{14} — A_1B_3 .

Siehe auch M. Hayakawa und T. Nakano, Z. anorg. Chem. **78**, 183 (1912). Von diesen wurde Polonium, Radium und Jonium nachgewiesen; Uran dagegen fehlt.

Auffallend ist, daß in den Analysen 1 und 2 mehrere Prozente fehlen, dies würde darauf hindeuten, daß noch andere Elemente vorhanden sind.

Radioaktivität des Hokutolits.¹⁾ Folgende Werte erhielt G. Sugimoto mit dem Schmidtschen Elektrometer:

Fundort	Farbe	Radioaktivität für pg in Curie-Einheiten
Shibukoro	farblos	$1,06 \cdot 10^{-10}$
"	"	1,37
"	rot	0,68
"	farblos	0,79
"	bräunlichgelb	0,57
"	"	0,32
"	gelb	0,90
"	"	1,15
Hokuto	bräunlichgelb	2,06

Die vier letzten Exemplare waren bleiführend.

Die Radioaktivität hängt nicht vom Bleigehalt ab, da alle Baryte, welche Quellenabsätze von jenen Fundorten sind, radioaktiv sind. Dieser Baryt zeigt auch Selbstluminiszenz und Thermoluminiszenz.

Verwendung des Baryts.

Baryt wird hauptsächlich in der Farbenindustrie verwendet; da das Bleiweiß giftig wirkt, so wird es jetzt teilweise durch Barytweiß ersetzt, in manchen Fällen mischt man Barytweiß mit Zinkweiß. Solche Mischungen haben größere Deckkraft, als wenn man Baryt allein verwendet. Auch Bleiweiß wird manchmal zugesetzt.

Minderwertige Barytsorten werden auf Lithopone und dem sogenannten blanc fixe verarbeitet.

Starke Anwendung findet Baryt in der chemischen Industrie, namentlich zu Chromat, Chlorid, Manganat, Bariumhyperoxyd usw. Weniger wichtig ist die Anwendung in der Tapetenindustrie, Seidenindustrie, Papierindustrie. Als Zusatz zu Ziegeln und Tonwaren wird Baryt verwendet, da er das sogenannte Ausblühen beim Brennen verhindert.

Endlich verwendet man auch manchmal das Mineral zu Zement für Asbest, als Poliermittel zum Abrauen von Gußwaren, auch in der Ledergerberei.

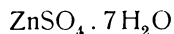
Früher wurde Baryt vielfach als Fälschungsmittel für Mehl und andere Lebensmittel verwendet, da ein geringer Zusatz das Gewicht vermehrte; heute kommt eine solche Verwendung wohl nur ausnahmsweise vor.

¹⁾ R. Öhashi, Min. Mag. **19**, 73 (1920).

Zinksulfate.

Von **C. Doelter** (Wien).

Wir kennen nur wenige Zinksulfate, von denen das Zinkvitriol



das wichtigste ist.

Dieses gehört zu der Gruppe der Vitriole, welche in zwei Abteilungen zerfällt, Monokline und Rhombische.

Sie seien hier zusammengestellt (die Achsenverhältnisse nach P. Groth und K. Mieleitner):

Rhombische Vitriole.

		<i>a : b : c</i>
Epsomit . . .	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,9901 : 1 : 0,5709
Goslarit . . .	$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,9804 : 1 : 0,5631
Morenosit . .	$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,9815 : 1 : 0,5656

Zum Goslarit gehören Ferrogoslarit und Cuprogoslarit. Fauserit ist $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Monokline Vitriole.

		<i>a : b : c</i>	β
Mallardit .	$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Monoklin-prism.		
Melanterit .	$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ „	1,1828 : 1 : 1,5427	$104^\circ 15\frac{1}{2}'$
Bieberit . .	$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ „	1,1815 : 1 : 1,5325	$104^\circ 40'$
Boothit . .	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ „	1,1622 : 1 : 1,5000	$105^\circ 36'$

Isomorphe Mischungen sind Pisanit, eine Mischung von Melanterit und Boothit. Ferner Luckit, eine isomorphe Mischung von Eisensulfat und Mangansulfat, Cupromagnesit eine solche von Kupfersulfat mit Magnesiumsulfat.

Siehe weiteres S. 257.

Es gibt folgende wasserhaltige Zinksulfate:

ZnSO_4	kommt in der Natur als Zinkosit vor,
$\text{ZbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	kommt in der Natur nicht vor,
$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	„ „ „ „ „ „
$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	kommt im Serpierit vor,
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	kommt in der Natur nicht vor,
$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	„ „ „ „ „ „
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	dieses ist das einzige in der Natur stabile wasserhaltige Zinksulfat.

Zinkosit (Almagrerit).

Dieses seltene Mineral, das von A. Breithaupt in der Jarosmine (Sierra Almagrera in Spanien) aufgefundene wasserfreie Zinksulfat ist, den künstlichen Kristallen nach zu urteilen, rhombisch und isomorph mit Baryt und Anglesit.

Das Salz ZnSO_4 kann künstlich leicht hergestellt werden. Es kann durch Glühen eines wasserhaltigen Zinksulfates, z. B. Zinkvitriol, (aber nicht ganz zum Glühen) erhalten werden. Ebenso bildet es sich durch langsames Verdampfen von Zinkvitriollösung in konzentrierter Schwefelsäure. Auf diese letztere Art

stellte es A. de Schulten¹⁾ her, wobei er 1—2 mm lange Kristalle erhielt; es sind rektanguläre Tafeln, welche (001)—(011) und (101) zeigen. Die Kristalle sind zweiachsig, wobei die Achsenebene (010) ist.

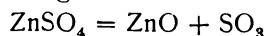
In Kraut-Gmelins²⁾ anorganischer Chemie finden sich zwei **Analysen**, jedoch ohne nähere Angaben:

ZnO . . .	46,19	52,20
SO ₃ . . .	53,81	47,77
	100,00	99,97

Die erste Analyse stammt von Wenzel die zweite von Thomson.

Eigenschaften. Dichte 3,74. Das Salz ist langsam in kaltem Wasser, schnell in kochendem Wasser löslich.

Beim Glühen wird das Salz unter Entwicklung von SO₃, SO₂ und Sauerstoff zu basischem Salz. In Weißgluthitze bildet sich ZnO. Nach F. O. Doeltz und C. A. Graumann³⁾ ist 528° die Temperatur der unvollständigen Zersetzung, 739° die der vollständigen. Die Reaktion:



ist auch bei 900° noch reversibel, wenn die SO₃-Dämpfe nicht schnell entfernt werden. Mostowitsch fand 1100—1130° für die vollständige Zersetzung.

Über weitere Darstellungsarten siehe bei Gmelin.⁴⁾

Goslarit.

Kristallklasse rhombisch-bisphenoidal; $a:b:c = 0,9804:1:0,5631$, nach J. Brooke⁵⁾ an künstlichen Kristallen.

Röntgenogramme siehe bei H. Haga und F. M. Jäger.⁶⁾

Synonym: Zinkvitriol, Galitzenstein.

Analysen.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.
MnO . . .	0,5	6,5	4,33	0,7
CuO . . .	—	—	1,00	—
ZnO . . .	27,5	21,7	25,66	28,5
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	0,17	0,4
SO ₃ . . .	22,0	} 71,74	21,60	29,8
H ₂ O . . .	50,0		46,50	40,8
	100,0		99,26	100,2

1. Vom Rammelsberg bei Goslar (Original-Goslarit); anal. M. H. Klaproth nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 265.

2. Von ebenda; anal. J. K. F. Hausmann, Herzynisches Archiv 3, 573.

3. Von Cornwall; anal. Schaub, Crelles Ann. 1, 25 (1801). Siehe C. F. Rammelsberg, Min.-Cnem. 1860, 265.

4. Von Schemnitz; anal. F. Beudant, Traité de Minéralogie 2, 481 (1832).

¹⁾ A. de Schulten, C. R. 107, 405 (1888).

²⁾ Kraut-Gmelin, l. c., S. 37.

³⁾ F. O. Doeltz u. C. A. Graumann, Metallurgie 3, 445 (1906); Chem. ZB. I, 1467 (1907).

⁴⁾ Gmelin, Anorg. Chem. 8. Aufl., Nr. 32, 220 (1924).

⁵⁾ J. Brooke, Annals of Philos. 22, 437 (1823).

⁶⁾ H. Haga u. F. M. Jäger, Kon. Akad. Amsterdam 18, 570 (1918).

Neuere Analysen.

	5.	6.	7.	8.	9.
MgO . . .	6,18	1,78	—	—	—
CaO . . .	—	0,91	—	0,12	—
FeO . . .	—	—	0,25	—	—
MnO . . .	—	—	—	0,30	—
ZnO . . .	21,58	19,98	27,40	27,56	—
ZnSO ₄ . . .	—	—	—	—	55,2
Fe ₂ O ₃ . . .	—	6,41	—	—	—
FeSO ₄ . . .	—	—	—	—	4,9
SO ₃ . . .	29,52	26,80	27,98	28,09	—
H ₂ O . . .	—	43,70	44,32	43,93	39,0
		99,58	99,95		99,1

5. In stalaktitischen Massen, weiß, von der Mordgrube bei Freiberg; anal. A. Frenzel, N. JB. Min. etc. 1875, 675.
 6. Brauner, kristallisierter Goslarit; anal. Derselbe, ebenda.
 7. Vom Altenberg bei Aachen; anal. L. Gräff, N. JB. Min. 1898, I, 77.
 8. Von der Gagnon Mine, Butte City, Montana; anal. W. F. Hillebrand bei R. Pearce, Proc. Colorado sc. soc. II, 1. Teil, 12.
 9. Ferrogoslarit, stalaktitisch, auf Zinkblende, Webb City, Jasper Cy, Missouri; anal. H. A. Wheeler, Am. Journ. Sc. 41, 161 (1891).

Cuprogoslarit.

	10.
FeO . . .	0,13
CuO . . .	6,68
ZnO . . .	23,83
SO ₃ . . .	27,02
H ₂ O . . .	41,76
Unlöslich . . .	0,58
	<hr/> 100,00

10. Als Überzug an den Wänden der Shunsine Mine, Galena, Cherokee County, Kansas; anal. A. F. Rogers, Kansas Univ. Quart. Journ. 8, 105 (1899); nach Z. Kryst. 34, 206 (1901). Wasser ans der Differenz.

Der Analytiker berechnet aus seiner Analyse:

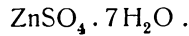
ZnSO ₄ . . .	45,16
CuSO ₄ . . .	12,48
FeSO ₄ . . .	0,27
H ₂ O . . .	41,76

Als Zinkvitriol wird folgende Neubildung bezeichnet, es liegt aber ein Gemenge vor, welches etwas Zinkvitriol enthält:

	11.
MgO . . .	2,56
MnO . . .	0,60
FeO . . .	1,91
ZnO . . .	4,26
Al ₂ O ₃ . . .	10,87
SO ₃ . . .	31,59
H ₂ O . . .	44,05
Cu u. Cd . . .	Spuren

Vom Silberberg bei Bodenmais; anal. J. Thiel, Inaug.-Diss., Erlangen 1891; nach Z. Kryst. **23**, 295 (1894).

Formel. Sieht man ab von den kleinen Beimengungen, wie MgO, ZnO, CuO, welche wahrscheinlich auch als Sulfate vorhanden sind, so resultiert die Formel:



Dieselbe verlangt folgende Zahlen:

ZnO . . .	28,22
SO ₃ . . .	27,88
H ₂ O . . .	43,90

Von dem Wasser entweichen 6 Moleküle bei etwas über 100^o, während der Rest, ungefähr 1 Molekül entsprechend, erst bei Glühhitze entweicht; bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Sulfat. Manche nehmen daher an, daß das Zinkvitriol 6 Moleküle Kristallwasser und 1 Molekül Konstitutionswasser enthalte, wie auch Boothit. (Siehe dort.)

Eigenschaften.

Dichte 1,966—2,015, Härte 2—2,5. Spaltbarkeit vollkommen nach dem Klinopinakoid (010).

Optische Eigenschaften. Zinkvitriol ist farblos, doch kommen in der Natur auch grünliche, gelbliche und braune Varietäten vor; die Färbung rührt von Beimengungen her, so beim Ferrogoslarit die braune Farbe durch Eisenoxyd, die hellgrünlichblaue Farbe des Cuprogoslarits rührt von in fester Lösung befindlichem Kupfersulfat her. Der braune Goslarit von Freiberg (Analyse 6) ist durch Brauneisen gefärbt.

Durchsichtig bis durchscheinend, manchmal glasartig, auch weiß.

Doppelbrechung negativ. Die Ebene der optischen Achsen ist die Basis; die *b*-Achse ist die erste Mittellinie. Schwache Dispersion.

Die Brechungsquotienten wurden von H. Topsoe u. Christiansen¹⁾ bestimmt; sie geben folgende Werte an:

	<i>C</i> -Linie	<i>D</i> -Linie	<i>F</i> -Linie
$N_\alpha =$	1,4544	1,4568	1,4620
$N_\beta =$	1,4776	1,4801	1,4860
$N_\gamma =$	1,4812	1,4836	1,4897

Winkel der optischen Achsen:

$$2E = 71^\circ 13'$$

$$2V = 46^\circ 14'$$

Nach H. de Sénarmont²⁾ ist $2E = 64^\circ 18'$ und $2V = 44^\circ 2'$; A. Des Cloizeaux³⁾ fand $2E = 70^\circ 23'$ (für die *D*-Linie).

H. Dufet⁴⁾ fand für die Brechungsquotienten bei Natriumlicht:

¹⁾ H. Topsoe u. Christiansen, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 548 (1874).

²⁾ H. de Sénarmont, Ann. chim. et phys. [3] **33**.

³⁾ A. Des Cloizeaux, Ann. mines **14**, 376 (1858).

⁴⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **3**, 187 (1880).

$$\begin{aligned}
 N_a &= 1,45683 \\
 N_\beta &= 1,48010 \\
 N_\gamma &= 1,48445 \\
 2E &= 70^\circ 57' \\
 2V &= 45^\circ 58'
 \end{aligned}$$

Thermische Eigenschaften. Die spezifische Wärme wurde von H. Kopp mit 0,347 bestimmt.

Über diesen Gegenstand haben wir für Zinkvitriol eine Reihe von Bestimmungen, wovon ich zwei aus neuerer Zeit anführe.

H. Schottky¹⁾ fand: Zwischen 20 und 0° 0,03485.

F. Pollitzer²⁾ fand nach der Methode von W. Nernst, wobei der Wassergehalt 6,64 % betrug, die unten angeführten Zahlen. Diese Zahlen sind mit einem angenäherten Wert für die spezifische Wärme des Kristallwassers auf die theoretische Zusammensetzung umgerechnet:

Temperatur	Molekular- bzw. Atomwärme
- 191°	30,34
- 190	31,65
- 187	31,76
- 185	31,26
- 72	67,0
- 69	66,9
- 65	67,9

C. Pape³⁾ untersuchte die Verwitterung und die Formen der Verwitterungsflecke. Die Verwitterung beginnt bei 33°, wobei die Verwitterungsflecke elliptische Form zeigen. Der Umwandlungspunkt in Hexahydrat liegt bei 39°⁴⁾

Magnetische Eigenschaften. Der Diamagnetismus wurde von J. Grailich und V. v. Lang⁵⁾ untersucht; sie fanden denselben am kräftigsten in der Richtung der Vertikalachse, dagegen am schwächsten in der Richtung der Makrodiagonale *b*.

A. A. Lutheroth⁶⁾ untersuchte den Einfluß der Temperatur der Hauptachsen der Magnetisierbarkeit.

Synthese. Aus wäßrigen Lösungen erhält man leicht Kristalle [siehe darüber C. F. Rammelsberg⁷⁾]. Siehe auch die folgenden Versuche von J. W. Retgers und von J. Stortenbecker.

Mischkristalle von Zinksulfat und Magnesiumsulfat.

Mischungen von Bittersalz, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ mit Zinkvitriol kommen in der Natur nicht vor, doch zeigt ein kleiner Magnesiumgehalt des Goslarits und ein kleiner Zinkgehalt des Epsomits, daß solche Mischungen nicht ganz fehlen, wenn sie auch nur an den Endpunkten der Mischungsreihe auftreten. W. Stortenbecker⁸⁾ fand, daß Magnesiumsulfat und Zinksulfat zwei Arten von Mischkristallen bilden, solche mit sieben Wasser und andere mit sechs Wasser. Die Mischungsreihen weisen keine Lücke auf und die Löslichkeitsisothermen schneiden sich nicht.

¹⁾ R. Schottky, Physik. Z. **10**, 634 (1909).

²⁾ F. Pollitzer, Z. Elektrochem. **17**, 5 (1911). Nach K. Schulz, Fortschr. Miner. **3**, 289 (1913).

³⁾ C. Pape, Pogg. Ann. **125**, 546 (1865).

⁴⁾ Gmelin, 8. Auflage Nr. **32**, 226 (1924).

⁵⁾ J. Grailich u. V. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. **32**, 57 (1858).

⁶⁾ A. A. Lutheroth, Wied. Ann. **66**, 1081 (1898).

⁷⁾ C. F. Rammelsberg, Handb. krist.-phys. Chem. I, 416 (1881).

⁸⁾ W. Stortenbecker, Z. phys. Chem. **17**, 643 (1895).

Mit den Eigenschaften der Mischkristalle von Magnesiumsulfat und Zinksulfat hat sich H. Dufet¹⁾ beschäftigt. In folgender Tabelle sind die Dichten und die Molekularvolumina von 7 Mischungen angeführt:

Atomprozente an Zink	Dichte	Molekularvolum
0	1,1676	73,51
21,12	1,7359	73,47
25,56	1,7472	73,51
37,30	1,7816	73,45
42,41	1,7977	73,37
57,20	1,8415	73,27
64,36	1,8604	73,31
81,89	1,9094	73,32
100	1,9600	73,32

Ferner hat H. Dufet, da durch die Molekularvolumina keine Änderung, also auch keine Kontraktion stattfand, die berechneten Dichten mit den beobachteten verglichen und nahezu keinen Unterschied gefunden. Nur bei den Mischungen Nr. 2, 4 und 5 ergaben sich Unterschiede von 0,0015, 0,0013 und 0,0024.

Auch die nach der Mischungsregel berechneten Winkelwerte ergaben nur ganz geringe Abweichungen von den Winkelwerten, die beobachtet wurden.

Endlich wurden auch die Winkel der optischen Achsen gemessen und mit den durch die Mischungsregel berechneten Werten verglichen, wobei sich allerdings verhältnismäßig etwas größere Unterschiede ergaben, was aber wohl der schwierigeren Beobachtung zugeschrieben werden kann; es zeigten sich Unterschiede zwischen 0,3 und 2,7 Minuten, was also im ganzen doch sehr wenig ist.

Freilich sind die Grenzwerte H. Dufets für 17,0% Zn 90° 42,5' und für 70,2% Zn 90° 60'. Demnach ist der Winkel der optischen Achsen für verschiedene Mischungen nur wenig verschieden.

R. Hollmann²⁾ kam bei dem Studium der Dampfspannungen der **Mischkristalle von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ mit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$** zu dem Resultate, daß es in dieser Reihe zwei Doppelsalze gäbe, nämlich ein solches aus zwei Molekülen Magnesiumsulfat mit einem Molekül Zinksulfat, dann ein zweites mit je einem Molekül Zinksulfat und Magnesiumsulfat.

Zu demselben Resultate gelangte er aus dem Verlaufe der Spaltungskurve der Mischkristalle.³⁾

Mischkristalle von Zinkvitriol und Eisenvitriol.

Daß auch Mischkristalle von Eisenvitriol mit Zinkvitriol existieren, ist ja naheliegend; solche Mischungen sind ebenfalls hergestellt worden (siehe die früher erwähnten Arbeiten von J. W. Retgers). In der Natur stellt uns der Ferrogoslarit eine solche Mischung von $FeSO_4$ mit vorwiegendem $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dar, in welchem das folgende Verhältnis gefunden wurde:

$$55,2\% ZnSO_4 \text{ und } 4,9\% FeSO_4.$$

Auch andere Goslarite enthalten, wenn auch wenig Eisensulfat. Bemerkenswert ist, daß nach den Analysen zu urteilen, Mangansulfat sich sehr häufig mit Zinksulfat mengt.

Manche Melanterite enthalten Zink.

¹⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **12**, 25 (1889).

²⁾ R. Hollmann, Z. phys. Chem. **37**, 103 (1901).

³⁾ Derselbe, ebenda **40**, 577 (1902).

Somairait wurde eine Mischung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Zinkvitriol genannt. G. Wyrouboff¹⁾ fand, daß aus gemischten wäßrigen Lösungen die rhombischen Kristalle von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bis 9,3% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aufnehmen können. Siehe auch frühere Versuche von J. W. Retgers.²⁾

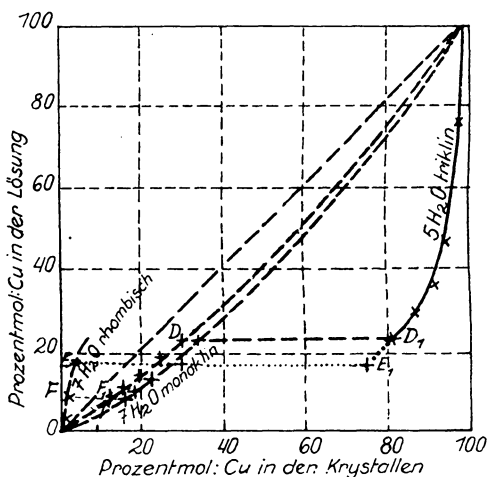


Fig. 80.

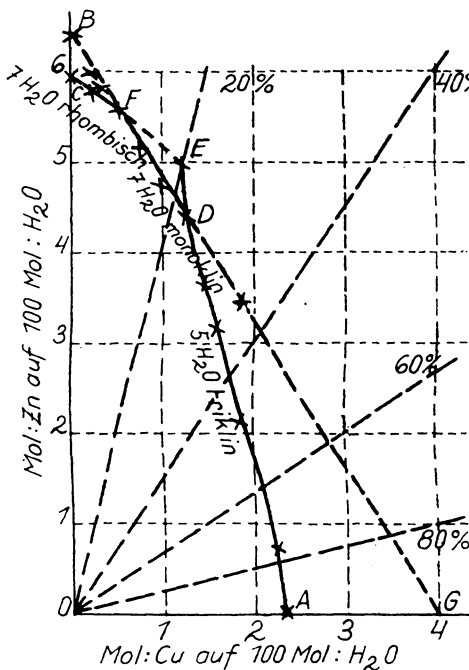


Fig. 81.

Über Mischkristalle von Zinksulfat und Mangansulfat, welche R. Sahmen untersuchte, siehe bei Mangansulfat.

Mischkristalle von Zinkvitriol und Boothit ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 80 u. 81).

W. Stortenbecker³⁾ hat Mischkristalle hergestellt, indem er gesättigte Lösungen der beiden Sulfate zusammenmengte und bei 15—20° kristallisieren ließ. Die Resultate ergeben sich aus den beiden Figuren. In Fig. 80 ist der Zusammenhang der konzentrierten Lösungen, in Fig. 81 die Beziehung zwischen Lösung und Kristallen dargestellt. Nähere Details siehe in der Originalarbeit. W. Stortenbecker unterscheidet drei Fälle:

1. Bringt man Lösungen von 21,5—100 Mol.-% Cu zur Kristallisation, so scheiden sich zuerst trikline Kristalle aus, die nur wenig Zink enthalten und nach ein- oder zweimaligem Umkristallisieren fast reines $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ liefern. Nur ist die Quantität bei relativ kupferarmen sehr gering. Beim weiteren Verdunsten verschwinden die noch vorhandenen triklinen Kristalle gänzlich oder teilweise (je nach ihrer Quantität) und gehen in monokline Pseudorhomböeder über.
2. Lösungen von 8,4—21,5 Mol.-% Cu geben Pseudorhomböeder, deren Zusammensetzung nur wenig von derjenigen der Lösung abweicht. In Fig. 80 entfernt sich die Isotherme für monoklin nur wenig von der Diagonale. Lösung und Kristalle werden bei weiterem Wasserverlust immer kupferärmer und

¹⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **3**, 73 (1880).

²⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **16**, 696 (1894).

³⁾ W. Stortenbecker, Z. f. phys. Chem. **22**, 60 (1897).

trocknen schließlich zu einem Gemisch von rhombischen und monoklinen Mischkristallen aus.

3. Lösungen von 0—8,4 % Mol. Cu lieferten rhombische Mischkristalle, aus welchen durch Umkristallisieren wieder fast reines Zinkvitriol gewonnen werden kann. Bei fortgesetzter Verdampfung trocknen die Lösungen ein, wie bei 2.

Die Grenzen der stabilen Mischkristalle und der gesättigten Lösungen derselben in Prozentmolekülen von Cu sind nach W. Stortenbeker:

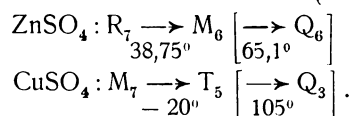
	Rhombisch	Monoklin	Triklin
Lösung . .	0—8,36	8,36—21,5	21,5—100
Kristalle .	0—1,97	14,9 —31,9	82,8—100

J. W. Retgers hatte etwas abweichende Zahlen gefunden.

Über diesen Gegenstand siehe auch H. W. Foote.¹⁾

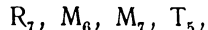
Die Mischkristalle von **Zinksulfat-Kupfersulfat** wurden auch von R. Hollmann²⁾ untersucht.

In Analogie mit dem soeben erwähnten Fall (S. 258) hat man



M bedeutet ein monoklines, rein rhombisches Hydrat, T ein triklin, Q ein quadratisches. Das triklone hat 5 Wasser, das monokline 6 bzw. 7 Wasser, während die quadratischen Hydrate 6 bzw. 3 Wasser zeigen. Die unteren Zahlen bedeuten die Umwandlungs- oder Spaltungstemperaturen.

In dem kleinen Temperaturintervall zwischen 38° und 38° 75' sind folgende Hydrate stabil:



wobei der Kupfergehalt von rechts nach links steigt.

In einem gewissen Temperaturintervall können vier verschiedene Arten von Mischkristallen (Zn, Cu)SO₄ dargestellt werden.

Zinkvitriol spaltet nach R. Scharizer sein Wasser bei 185° ab, nach Mostowitsch aber vollständig erst bei 400°.³⁾

Löslichkeit.

Nach älteren Bestimmungen ist diese folgende:

θ in °	Für ZnSO ₄ nach		Für ZnSO ₄ · 7H ₂ O
	Poggiale	Callendar u. Barnes	
0	43,12	41,85	115,22
10	48,36	47,58	138,21
20	54,1	54,16	161,49
30	58,40	61,86	190,90
40	63,52	70,41	224,05
50	68,75	76,84	263,84
60	74,20	—	313,48
70	79,25	—	369,36
80	84,60	—	442,62
90	89,78	—	533,02
100	95,03	—	653,59

¹⁾ H. W. Foote, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 418 (1901).

²⁾ R. Hollmann, Z. phys. Chem. **54**, 98 (1906); Z. Kryst. **45**, 590 (1908).

³⁾ Nach Gmelin, Anorg. Chem. 8. Aufl. **32**, 226 (1924).

Die Löslichkeit ist nach H. L. Callendar und H. T. Barnes¹⁾ derart, daß bei 20° 100 Teile Wasser 161,5 Teile Zinkvitriol lösen.

Es wurde bemerkt, daß bei 100° sich das Hexahydrat $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet. Nach H. T. Barnes und H. L. Cooke²⁾ beginnt jedoch die Umwandlung schon bei 38,75°.

H. T. Barnes³⁾ gibt folgende Zahlen an. In 100 g Lösung sind enthalten: g ZnSO_4 :

Temperatur	
0 °	29,43 bis 29,53
15,0	33,60
30,70	38,46
39,95	41,37
41,49	41,70
46,40	42,68
50,00	43,50
50,02	43,51

H. T. Barnes gibt für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur folgende Formel:

$$p = 29,5 + 0,270t + 0,00068t^2$$

zwischen 0 und 39°.

In 100 g Wasser sind nach E. Cohen, Z. phys. Chem. **34**, 184 (1900), gelöst:

bei - 5 °	39,50 g ZnSO_4
„ + 0,1	41,93 „
„ 15	50,88 „
„ 25	57,90 „
„ 39	70,05 „

Weitere Bestimmungen rühren von A. L. Étard her.

Den Einfluß des Druckes untersuchten E. Cohen und L. R. Sinnige.⁴⁾ Bei 1000 Atm. ist bei 25,8° die Löslichkeit 57,95‰, bei 500 58,32‰.

Vorkommen und Genesis.

Obgleich Goslarit infolge seiner Löslichkeit in Wasser nicht beständig ist, hat man ihn doch an vielen Orten angetroffen, mitunter als Neubildung. Als solcher neugebildeter Goslarit erscheint er in der Barbaragrube am Silberberg bei Bodenmais. Er findet sich in vielen alten Gruben, namentlich auf Zinkgruben, auch auf Pyritgruben, wie bei St. Bel. Der Goslarit von St. Bel enthält 1,7 FeO, 2,2‰ Magnesia und etwas Kupfer.

Auch auf den Kupfergruben findet er sich manchmal, so in Chessy, Herrengrund, Rezbánya, er findet sich neben Melanterit und Misy als Bestandteil des sog. „Kupferrauchs“ im „alten Mann“ des Rammelsberges bei Goslar (von da der Name Goslarit). Auch in Schemnitz und Fahlun finden wir ähnliche Bildungen.

¹⁾ H. L. Callendar u. H. T. Barnes, Proc. Roy. Soc. **42**, 177 (1897).

²⁾ H. T. Barnes u. H. L. Cooke, Journ. phys. Chem. **6**, 172 (1902).

³⁾ H. T. Barnes, Journ. phys. Chem. **4**, 19 (1899). Siehe auch Gmelin, 8. Aufl. **32**, 225 (1924).

⁴⁾ E. Cohen u. L. R. Sinnige, Z. f. phys. Chem. **67**, 518 (1909).

Natürlich ist er am häufigsten auf Zinkerzlagern zu finden, so bei Altenberg, auf den algerischen Zinkgruben (siehe bei A. Lacroix),¹⁾ dann auf verschiedenen Zinkgruben Nordamerikas.

Eine ganz besonders erwähnenswerte Fundstelle ist der Vesuv, von wo ihn L. Palmieri²⁾ erwähnt.

Was die Genesis des Goslarits anbelangt, so ist er offenbar ein Oxydationsprodukt von Zinkerzen, namentlich Blende; warme Grubenwässer, namentlich saure, werden ihn zum Absatz bringen können, wobei zuerst eine Oxydation des Zinksulfids stattfinden muß. Durch Zersetzung des Zinksulfids bildet sich Sulfat, welches unter günstigen Bedingungen zum Absatz gelangen kann.

Aus Zinkcarbonat wäre eine Bildung möglich, wenn ein Sulfat, z. B. Eisensulfat oder Kupfersulfat, auf das Carbonat einwirkt, wobei durch doppelte Umsetzung sich Zinksulfat, Eisencarbonat, bzw. Kupfercarbonat bildet; dies könnte auf die Gruben von Chessy und andere Kupfergruben angewandt werden.

Verwendung des Zinkvitriols. Dieses Mineral wird sehr vielfach verwendet, so in der Färberei und Kattundruckerei, dann als Desinfektionsmittel, als Konservierungsmittel für Holz, auch für Häute. Ferner dient Zinkvitriol zur Bereitung von Lackfarben und Firnissen, ferner zum Bleichen von Papier (mit unterchlorigsaurem Baryt gemengt), dann in der chemischen Industrie und in der Pharmazie.

Zu diesen Zwecken wird jedoch das künstliche Zinkvitriol benützt, da abgesehen von der geringen Menge des natürlichen Zinkvitriols, dieses nicht rein genug ist, da es immer kleine Mengen von Eisen oder gar Kupfer enthält.

Das künstliche Zinkvitriol wird meistens aus Zinkblende dargestellt, welche geröstet und dann mit heißem Wasser und Schwefelsäure ausgelaugt wird. Etwas komplizierter ist die Darstellung aus zinkhaltigen Blei- und Kupfererzen, wobei man nach dem Rösten und der Behandlung mit Schwefelsäure noch eine Umkristallisierung vornehmen muß.

Zinkaluminit.

Hexagonal oder pseudohexagonal. Nach E. Bertrand.³⁾

Analysen.

	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O	Summe
°/o Gefunden . .	1,85	34,69	25,48	12,94	25,04	100,00
Sauerstoffverh. . .	0,37	6,81	11,87	7,76	22,26	—
°/o Berechnet . .	—	38,12	24,12	12,48	25,28	100,00

Von Laurion; anal. A. Damour, Bull. soc. min. 4, 136 (1881).

Formel. Die Analysenzahlen sind gegeben nach Abzug von 5—7% tonigem Rückstand; A. Damour berechnet die Formel $(ZnO)_6(Al_2O_3)_3 \cdot 2SO_3 + 18H_2O$, was auch geschrieben wird: $Zn_6Al_6S_2O_{21} \cdot 18H_2O$.

Dichte = 2,19—2,26; Härte nahezu 3.

¹⁾ A. Lacroix, Minér. de France 4, 219 (Paris 1910). Siehe auch Dusser, Ann. des mines 17, 40 (1910).

²⁾ L. Palmieri, Rendiconti Accad. Napoli 13, 1871.

³⁾ E. Bertrand, Bull. soc. min. 4, 135 (1881).

Optisch negativ, Achsenwinkel klein, wenn zweiachsig, dann Achsenebene (100), $\rho > v$. Nach E. S. Larsen¹⁾ ist $N_\omega = 1,534$, $N_\varepsilon = 1,514$.

Die Substanz, die in dünnen Blättchen auftritt, wurde in Laurium (Griechenland) mit Zinkcarbonat, Serpierit und noch einigen anderen noch nicht beschriebenen Mineralien gefunden. Sie gibt im Kölbchen etwas alkalisch reagierendes Wasser. Auf Kohle vor dem Lötrohr ZnO-Beschlag, mit Kobaltlösung wird sie beim Glühen grün und nur stellenweise nach sehr langem Glühen blau. In HNO_3 (mit Ausnahme eines tonigen Rückstandes) löslich; aus der Lösung fällt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ die Schwefelsäure, NH_3 gibt einen gelatinösen Niederschlag, der sich in einen Überschuß von NH_3 teilweise löst. In KOH zum großen Teil löslich, der Rückstand ist schwarzgrau und enthält Ton und CuO. Die ammoniakalische Lösung, mit NH_4HS versetzt, gibt einen braunen Niederschlag $\text{ZnS} + \text{CuS}$.

Dietrichit.

Synonym: Zinkalaun.

Kristallsystem. Nach A. Arzruni vermutlich monoklin.

Analyse.

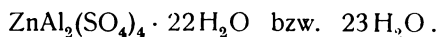
MgO . . .	0,33
MnO . . .	1,74
FeO . . .	3,11
ZnO . . .	3,70
Al_2O_3 . . .	10,92
SO_3 . . .	35,94
H_2O . . .	44,38
	100,12

Von der Großgrube zu Felsöbanya, anal. Dietrich, Verh. k. k. geol. R. A. 1878, 191. Summe im Original falsch.

Der Analytiker berechnet daraus die Formel:



oder



Die Formel Dietrichs verlangt:

ZnO . . .	8,82
Al_2O_3 . . .	11,12
SO_3 . . .	34,86
H_2O . . .	45,10

Nimmt man nur $22\text{H}_2\text{O}$ an, da der gefundene Wassergehalt für $23\text{H}_2\text{O}$ zu niedrig ist, so stellen sich die Zahlen etwas anders, nämlich nach B. Gossner:

ZnO . . .	9,0
Al_2O_3 . . .	11,4
SO_3 . . .	35,6
H_2O . . .	44,0
	100,0

¹⁾ E. S. Larsen, siehe a. a. O. P. Niggli schreibt im Ref. Z. Kryst. 59, 584 (1924) irrtümlich Zinkalunit.

Eigenschaften. Kommt in schmutzigweißen Aggregaten vor. Härte 2. Die optischen Eigenschaften wurden von E. S. Larsen geprüft. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu (010). Die Bisektrix unter einem Winkel von 29° zur Vertikalachse geneigt, Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,475; \quad N_{\beta} = 1,490; \quad N_{\gamma} = 1,488.$$

Der Winkel $2V$ ist sehr groß.

In Wasser vollkommen löslich. Erst oberhalb 250° verliert das Mineral sein Wasser vollständig.

Das Mineral ist nach J. v. Schröking, dem Entdecker desselben, eine Neubildung.

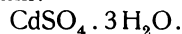
Cadmiumsulfate.

Von C. Doelter (Wien).

Obgleich diese Salze in der Natur nicht vorkommen, möge doch in Kürze etwas über sie mitgeteilt werden, schon wegen ihrer Analogie mit den Zinksulfaten.

Das wasserfreie Cadmiumsulfat ist wie das Zinksulfat rhombisch. Es wurde von A. de Schulten¹⁾ wie das Zinksulfat dargestellt, durch langsames Verdunsten einer Lösung des Salzes CdSO_4 in konz. Schwefelsäure. Die gut ausgebildeten Kristalle zeigten die Flächen: (001), (110), (011). Die optische Achsenebene ist (100), während sie bei Zinkosit, ZnSO_4 (010) ist.

Das wasserhaltige Cadmiumsulfat kann ein solches mit $1\frac{8}{13}$ Wasser oder 7 Wasser sein. Diese Sulfate wurden von J. W. Retgers²⁾ untersucht. Er bemerkt, daß die Angabe, es gäbe ein Hydrat $\text{CdSO}_4 \cdot 2\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$, unrichtig sei. Die richtige Formel ist nach ihm:



Nach späteren Untersuchungen existiert dieses Hydrat nicht.³⁾

Das Hydrat kann mit $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zusammenkristallisieren. Der höchste Gehalt war jedoch $0,26 \text{ FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Dagegen mischt sich Eisenvitriol mit dem isomorphen Cadmiumsulfat $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Es wurden Mischungen dargestellt, welche monoklin sind und die Zusammensetzung haben:

$$51,08\text{—}100\% \text{ Eisensulfat mit } 48,92\text{—}0\% \text{ CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$$

Spätere Untersuchungen von W. Stortenbecker⁴⁾ weichen von den Angaben J. W. Retgers etwas ab. Für das Salz mit $2\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ fand er die Grenzwerte der Mischungen mit Eisensulfat in der Lösung: $100\text{—}79,8 \text{ Mol.}\%$ Cd und in den Kristallen: $100\text{—}99,1 \text{ Mol.}\%$ Cd.

Für die Sulfate mit sieben Wasser fand W. Stortenbecker die Grenzwerte:

$$\begin{array}{ll} \text{in der Lösung} & \dots 79,8\text{—}0 \text{ Mol.}\% \text{ Cd,} \\ \text{im Kristall} & \dots 36,6\text{—}0 \text{ Mol.}\% \text{ Cd.} \end{array}$$

Mit Kupfervitriol scheint nach J. W. Retgers keine Mischung mit Cadmiumsulfat einzutreten, da die Grenzen folgendermaßen angegeben werden:

$$\begin{array}{ll} \text{monokline Kristalle} & \dots 0\text{—}0,55\% \text{ CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O,} \\ \text{trikline Kristalle} & \dots 98,29\text{—}100\% \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O.} \end{array}$$

¹⁾ A. de Schulten, C. R. **107**, 405 (1888).

²⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **16**, 577 (1895).

³⁾ Siehe Gmelin, Anorg. Chem., 8. Aufl. Nr. **33**, 24 (1925).

⁴⁾ W. Stortenbecker, ebenda **34**, 108 (1900).

Kupfersulfate.

Von **C. Doelter** (Wien).

Übersicht der Kupfersulfate.

1. Kristallwasserfreie:

Hydrocyanit, Dolerophan, Euchlorin, Stelznerit (Antlerit), Brochantit, Chlorothionit.

2. Kristallwasserführende neutrale Sulfate:

Chalkanthit, Boothit, Warringtoni, (dazu die isomorphen Mischungen wie Pisanit), Serpierit.

3. Wasserführende basische und überbasische Sulfate:

Langit, Kamarezit, Wernadskyit, Herrengrundit, Arnimit, Connellit, Footeit.

4. Wasserhaltige Sulfate mit zwei Metallen:

Kröhnkeit, Natrochalcit, Cyanochroit, Arzrunit, Spangolith, Lettsomit, Woodwardit, Enysit, Chalko-Aluminit.

Einteilung.

Wir haben unter den Kupfersulfaten einige wenige, welche ganz frei von Wasser sind; dazu gehören Euchlorin und Dolerophanit. Ferner haben wir hydroxylhaltige Sulfate ohne Kristallwasser. Endlich reihen sich an diese zahlreiche wasserhaltige Sulfate. Wir können sie einteilen in solche, welche reine Kupfersulfate sind, und solche die neben Kupfer ein zweites Metall oder deren mehrere enthalten. Wir werden diese zwei Abteilungen auseinanderhalten. Innerhalb derselben sind zu unterscheiden neutrale und basische Sulfate.

Die natürlichen Kupfersulfate sind Cuprisulfate; die Cuprosulfate sind nicht vertreten.

A. Wasserfreie Sulfate.

Hydrocyanit.

Synonym: Hydrocyan.

Kristallklasse: Rhombisch: $a:b:c = 0,7971:1:1,30$ (nach A. Scacchi).

Analyse.

CuO	49,47
SO ₃	50,30
	99,77

Vom Vesuv, bildete sich bei der Eruption im Oktober 1868; anal. A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli, 5. März 1870.

Formel. Nach E. Scacchi: CuSO₄, also neutrales, wasserfreies Kupfersulfat.

Eigenschaften. Blaßgrün, blaugrün, auch bräunlich und gelblich, mitunter himmelblau. Ist vollkommen in Wasser löslich. An der Luft verwittert das Mineral; wenn man es aus dem Muttergestein herausnimmt, verändert es die Farbe sofort; die Veränderung des Salzes besteht in der Wasseraufnahme; es bildet sich Kupfervitriol.

Synthese. Den Hydrocyanit hat P. Gaubert¹⁾ hergestellt, indem er, ähnlich wie bei Baryt, Anglesit operierte; aus dem wasserhaltigen Salz (Kupfervitriol), welches in Schwefelsäure gelöst und eingedampft worden war, erhielt er violette Kristalle. Er operierte auch mit wasserfreiem Kupfersulfat und erhielt farblose, wasserhelle Kristalle. Beide Arten von Kristallen sind dem Habitus nach verschieden.

Das Salz CuSO_4 kann übrigens auf verschiedene Weisen dargestellt werden. So kann man Kupfer in verschlossenem Gefäß mit kalter konz. Schwefelsäure behandeln, wie dies bereits J. L. Proust²⁾ im Jahre 1804 durchführte.

Auch aus Kupfervitriol kann man die Verbindung durch Erhitzen in entwässerter Luft erhalten (nach D. W. Horn.)³⁾

Ferner kann man das wasserfreie Kupfersulfat aus CuF_2 , welches in Schwefelsäure gelöst wird, erhalten. Siehe darüber C. Poulenc.⁴⁾ Man erhält kleine Kristalle. Die Methode, welche P. Gaubert einschlug, war bereits früher von A. L. Étard⁵⁾ angewandt worden, indem er die Verbindung aus siedender konz. Schwefelsäure kristallisieren lies; er hatte schöne weiße Kristalle erhalten. Weitere Arten der Darstellung siehe bei Kraut-Gmelin.⁶⁾

Daß der Hydrocyanit so selten in der Natur vorkommt, hängt wohl damit zusammen, daß CuSO_4 rasch Wasser aufnimmt, daher in der Natur nicht stabil ist; diese Eigenschaft wird bei der Anfertigung von porösen Ziegeln, welche dieses Salz enthalten, zur Trocknung der Gebläseluft in Hochöfen verwendet (nach E. Harbord.)⁷⁾

Dolerophanit (Dolerophan).

Monoklin-prism.:

$a:b:c = 1,4813:1:1,4761$; $\beta = 66^\circ 8'$ (nach A. Scacchi).

$a:b:c = 1,323 : 1:1,203$; $\beta = 108^\circ 31'$ (nach J. E. Strandmark).⁸⁾

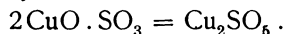
Analysen.

	1.	2.
CuO . . .	62,27	65,20
SO ₃ . . .	36,07	33,49
Unlöslich	1,22	1,31
	99,56	100,00

1. Neubildung bei der Eruption des Vesuvs im Oktober 1868; anal. A. Scacchi, Atti Accad. Napoli 5, März 1870.

2. Bei der zweiten Analyse ist der unlösliche Teil aus der Differenz bestimmt.

Formel. Aus den Analysen berechnet man:



Dies wäre also ein basisches Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$.

Eigenschaften. Farbe braun, Strich braungelb. Undurchsichtig.

¹⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. 32, 47 (1909).

²⁾ J. L. Proust, Journ. Phys. 59, 594 (1804).

³⁾ D. W. Horn, Ann. Chem. Ind. 32, 194 (1908).

⁴⁾ C. Poulenc, Ann. chim. phys. 2, 72 (1894).

⁵⁾ A. L. Étard, C. R. 87, 602 (1878).

⁶⁾ Kraut-Gmelin, Anorg. Chem. 5 [I], 840 (1909).

⁷⁾ E. Harbord, Deutsches R.-Pat. 203087 (1903).

⁸⁾ J. E. Strandmark, Z. Kryst. 36, 456 (1902).

Das Mineral ist in Wasser löslich und gibt eine blaue Lösung, doch verschwinden die Kristalle nicht, da sie eben in der Kälte nur wenig löslich sind. In Salpetersäure vollkommen löslich. Vor dem Lötrohr schmelzbar, es bildet sich eine schwarze Schlacke. Mit Borax oder Phosphorsalz Kupferreaktion.

Synthese. Eine solche ist bisher noch nicht ausgeführt worden, jedoch wurde das Mineral als Hüttenprodukt in der Kupferhütte von Atvidaberg in Ostergotland aufgefunden, von J. E. Strandmark beschrieben. Die Analyse dieses Hüttenproduktes ist nach demselben folgende:

	3.	4.
CuO . . .	65,95	66,50
SO ₃ . . .	34,43	33,50
	100,38	100,00

3. u. 4. 3. Ist die Analyse des kristallisierten Hüttenproduktes, während unter 4. die Werte für 2CuO · SO₃ eingesetzt sind.

Nach J. E. Strandmark¹⁾ zeigt der Dolerophanit vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Die optischen Achsen liegen in der Symmetrieebene; eine Mittellinie steht fast senkrecht zu (001). Deutlicher Pleochroismus.

Da der Dolerophanit der Zusammensetzung des Salzes 2CuO · SO₃ entspricht, so kann man die für dieses vorhandene Synthese als solche des Dolerophanits annehmen, obgleich kristallographische Untersuchungen nicht vorhanden sind.

Man erhält das Salz²⁾ durch vorsichtiges Erhitzen von Kupfervitriolkristallen. (Siehe darüber die Literatur bei Kraut-Gmelin.) L. Wöhler³⁾ erhielt es, als er CuSO₄ bei 800° im Schwefeldioxydstrom erhitze; die auf diese Weise, sowie nach einigen anderen Methoden erhaltenen Produkte waren meistens nicht deutlich kristallin. Jedoch spricht Klobb⁴⁾ von Kristallen, welche isomorph mit CuSO₄ sein sollen.

Entstehung. Der Dolerophanit ist ein Fumarolenprodukt, welches wahrscheinlich durch Einwirkung der zu Schwefelsäure oxydierten schwefligen Säure auf Kupferoxyd (Tenorit vielleicht) entstanden ist.

Antlerit und Stelznerit.

Diese beiden Verbindungen sind wahrscheinlich ident, so daß es sich jedenfalls empfiehlt, sie zusammen zu betrachten.

Analysen von Antlerit.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . . .	—	—	0,03	0,03	—
CaO . . .	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04
ZnO . . .	0,29	0,04	0,27	0,27	0,04
CuO . . .	68,19	67,74	62,48	62,69	63,26
SO ₃ . . .	20,46	21,49	18,78	18,48	20,11
SiO ₂ . . .	—	—	0,06	—	0,05
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	0,14	0,12	0,15
H ₂ O . . .	11,11	10,76	10,21	10,18	10,05
Unlös. . .	—	—	8,01	8,02	6,27
	100,10	100,07	100,04	99,84	99,97

¹⁾ J. E. Strandmark, l. c. ²⁾ Kraut-Gmelin, Z. anorg. Chem. **5** [I], 839 (1909).

³⁾ L. Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 710 (1908).

⁴⁾ Klobb, C. R. **115**, 232 (1892).

1. u. 2. Von der Antler Mine, Station Yuce der Atlantic und Pacific R. R. Mohave Co., Arizona; anal. W. F. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. 55, 54 (1889). Summe im Original falsch.

3.—5. Von ebenda; anal. wie oben.

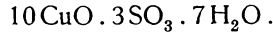
Analysen von Stelznerit.

	6.	7.
δ	3,884	—
CaO	0,06	0,57
CuO	67,08	64,01
Fe ₂ O ₃	0,34	1,14
SO ₃	22,40	22,19
Gangart	0,44	1,42
Feuchtigkeit	—	0,33
H ₂ O	10,22	10,37
	100,54	100,03

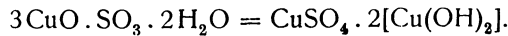
6. Von Remolinos, Vallinar, Chile; anal. K. Thadéeff, Z. Kryst. 31, 242 (1899).

7. Von ebenda; anal. Schröcker, ebenda S. 243.

Formel. F. W. Hillebrand stellte für den Antlerit die Formel auf:



K. Thadéeff nahm für den Stelznerit die Formel an:

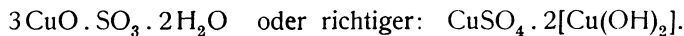


Demnach wäre immerhin eine Identität nicht gegeben; aber wenn man die Werte für diese beiden Formeln vergleicht, so sind sie von jenen der Analysen nicht gar verschieden, wenn man die Differenzen, welche die Analysen desselben Vorkommens ergeben, berücksichtigt. Diese Werte sind:

	8.	9.
CuO	68,45	67,22
SO ₃	20,69	22,61
H ₂ O	10,86	10,17
	100,00	100,00

W. T. Schaller¹⁾ hat auf Grund der Analysen, sowie der berechneten Werte die Ansicht ausgesprochen, daß die Mineralien: Antlerit und Stelznerit ident seien. Er fand auch die optischen Eigenschaften übereinstimmend; man wird demnach zu dem Schlusse gelangen, daß beide Vorkommen sich auf dasselbe Mineral beziehen. Der Name Antlerit ist der ältere, aber das Mineral war nicht genügend charakterisiert, so daß man, weil auch die zweite Formel wichtiger ist, den Namen Stelznerit vorziehen wird.

Als **Formel** wird man annehmen:



Neue Analysen von Antlerit (Stelznerit).

	10.	11.	12.
CuO	66,48	66,21	66,34
SO ₃	22,38	22,27	22,32
H ₂ O	10,75	10,29	10,52
H ₂ O + SO ₃ flüchtige Bestandteile }	33,07	—	—
Unlöslich	0,87	0,89	0,88
Cl	nichts	—	—
			100,06

¹⁾ W. T. Schaller, Z. Kryst. 49, 10 (1911).

10. Von Chuquicamata, Chile; anal. L. F. Audrieth bei L. F. Audrieth und J. H. C. Martens, *Am. Miner.* **10**, 161 (1925).

11. Von ebenda, anal. wie oben.

12. Mittel der Bestimmungen.

Brechungsquotient 1,730. Härte etwa 3.

Die Formel wird mit



berechnet.

L. F. Audrieth berechnet die Zusammensetzung nach dieser Formel wie folgt:

CuO . . .	67,28
SO ₃ . . .	22,56
H ₂ O . . .	10,16
	100,00

Eigenschaften. Dichte für Stelznerit 3,884, für Antlerit 3,93. Ersterer enthält etwas Gips, daher die Differenz, Farbe grün, durchscheinend. Im Aussehen an Brochantit erinnernd. Pleochroitisch, Ebene der optischen Achsen nach A. Arzruni parallel (001).

Härte etwa 3, etwas geringer als bei Brochantit. Da die Farbe sehr ähnlich der des Brochantits ist, wird das Mineral oft mit letzterem verwechselt; so ist nach M. Ungemach¹⁾ mancher sogenannte Brochantit von Chile in Wirklichkeit Antlerit.

Brechungsquotienten nach J. H. C. Martens:²⁾

$$N = 1,786 - 1,730.$$

E. S. Larsen³⁾ gibt an:

$$N_\alpha = 1,730; \quad N_\beta = 1,785; \quad N_\gamma = 1,737.$$

Optisch positiv. Die spitze Bisektrix ist normal zur Spaltrichtung, welche mit (010) zusammenfällt.

Siehe bezüglich der optischen Eigenschaften auch M. Ungemach. Spektralanalytisch fanden L. F. Audrieth und J. H. C. Martens auch Silicium, Aluminium und Titan, ebenso findet sich auch Silber, Eisen und Calcium.

Vorkommen. Über dasselbe ist nicht viel bekannt geworden. Der ursprüngliche Stelznerit, wie auch der von C. Palache untersuchte, stammt aus Mineraliensammlungen. Am besten ist der von Chuquicamata bekannt, wo er mit Brochantit, Chalkanthit und anderen Kupfererzen vorkommt. Siehe bei Brochantit.

W. T. Schaller bemerkt, daß eine Synthese, welche E. S. Dana als Brochantitsynthese beschrieb, sich in Wirklichkeit auf Antlerit bezieht, in der Tat stimmen die Zahlen der Synthese von Athanesco auch mit Antlerit (vgl. S. 276).

Synthese. Eine eigentliche Synthese des Antlerits existiert nicht; jedoch hat Athanesco ein Salz dargestellt, welches als $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angegeben wird und dessen Zusammensetzung gut mit der des Antlerits übereinstimmt.

¹⁾ M. Ungemach, *Bull. soc. min.* **47**, 124 (1924).

²⁾ J. H. C. Martens, l. c.

³⁾ E. S. Larsen, *Bull. geol. Surv. U.S.* **679**, 281 (1921).

Übrigens hat W. Shenstone¹⁾ aus Kupfervitriol durch Erhitzen auf 200° in zugeschmolzener Röhre dasselbe basische Salz erhalten.

Über die Darstellung verschiedener basischer Cuprisalze siehe namentlich Pickering,²⁾ bei Kraut-Gmelin.

Ein von Persoz dargestelltes Salz siehe bei Kraut-Gmelin.

Euchlorin.

Rhombisch. $a:b:c = 0,7616:1:1,8755$.

	1.	2.
CuO	41,50	42,28
K ₂ O	8,04	8,32
Na ₂ O	6,48	6,03
SO ₃	43,98	43,37
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

1. Kristalle, Überzug auf Lava vom Vesuv; anal. E. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli 5, 24 (1884). Ref. Z. Kryst. 11, 404 (1886).

2. Kristalline Masse wie oben.

F. Pisani³⁾ hatte gefunden, daß der Euchlorin auch Kupferchlorid enthält, was von E. Scacchi berichtigt wurde.

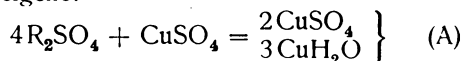
Später hat sich C. F. Rammelsberg mit dem Euchlorin beschäftigt. Er analysierte denselben und stellte folgende Zahlen, welche ein Mittel der Analysen E. Scacchis sein sollen, welche aber mit den obenerwähnten Zahlen nicht ganz übereinstimmen.

	3.	4.
Na ₂ O	5,48	6,26
K ₂ O	10,34	8,18
CuO	37,87	41,89
SO ₃	42,96	43,67
H ₂ O	(3,35)	—
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

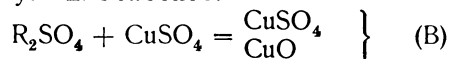
3. u. 4. Analysen von C. F. Rammelsberg, nach Abzug von 1,46% SiO₂, 0,39% Al₂O₃ und Fe₂O₃, 1,07% CaO. Min.-Chem. Erg.-Heft I, 87 (1886).

C. F. Rammelsberg berechnet aus den beiden Analysen folgende Formeln.

1. Für seine eigene:



2. Für die Analyse E. Scacchis:



C. F. Rammelsberg berechnet daraus die Werte der einzelnen Bestandteile:

¹⁾ W. Shenstone, Journ. chem. Soc. 47, 376 (1885).

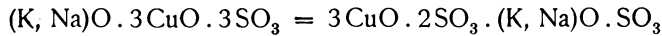
²⁾ Pickering bei Kraut-Gmelin, Handb. anorg. Chem. [I] 5, 837 (1909).

³⁾ F. Pisani, Traité élém. Minér. 1875, 338.

Na ₂ O . . .	6,60	5,58
K ₂ O . . .	10,00	8,45
CuO . . .	38,00	42,80
SO ₃ . . .	42,55	43,17
H ₂ O . . .	2,85	—
	100,00	100,00

Demnach wäre nach C. F. Rammelsberg¹⁾ der Euchlorin ein wasserhaltiges Mineral, während E. Scacchi, der ebenfalls Wasser gefunden hatte (0,43—1,93%) dieses nicht in die Analyse aufnahm.

Zu bemerken ist noch, daß A. Scacchi²⁾ dem Euchlorin die Formel:



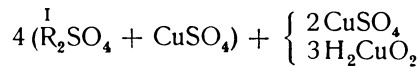
gegeben hatte.

Der in Wasser unlösliche Teil (28,75%) entspricht dem Dolerophan. Es ist dies wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Minerals, welches in ein unlösliches Sulfat zerfällt, bestehend aus 22,75% CuO und 6,43% SO₃. Die restlichen Werte sind folgende, welche nach C. F. Rammelsberg den von ihm berechneten nach der Formel (A) entsprechen:

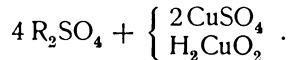
Na ₂ O . . .	6,26
K ₂ O . . .	8,18
CuO . . .	19,14
SO ₃ . . .	37,24
	<hr/>
	70,82
Unlös. Teil	29,18
	<hr/>
	100,00

Später gab C. F. Rammelsberg³⁾ folgende Möglichkeiten für die chemische Zusammensetzung an.

Entweder:



oder:



Bemerkt sei noch, daß das Mineral meistens mit Dolerophan oder Hydrocyan (siehe diese) verunreinigt ist. E. Scacchi glaubt, daß der unlösliche Teil des Pulvers in seiner Zusammensetzung dem Dolerophan entspricht. Er fand für den unlöslichen Teil die unter A. gegebenen Zahlen, neben welchen unter B. die Zahlen angeführt sind, welche der Formel Cu₃SO₆·3H₂O entsprechen:

	A.	B.
CuO . . .	66,44	64,00
SO ₃ . . .	19,31	21,49
H ₂ O . . .	14,04	14,51
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Dieser unlösliche Teil entspricht bei Dolerophan 73,31%. Nicht richtig ist es aber, wenn E. Scacchi diese Zusammensetzung der des Dolerophans gleichsetzt, da ja dieser wasserfrei ist.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft I, 87 (1886).

²⁾ E. Scacchi, N. JB. Min. etc. II, 131 (1888).

³⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 102 (1895).

Eigenschaften. Farbe schön smaragdgrün (davon der Name), durchscheinend, mitunter sind die Kristalle durchsichtig und grün oder trüb weißlich. Das reine Mineral ist an der Luft unveränderlich, meistens ist er mit Hydrocyan gemengt, welcher durch Wasseraufnahme das Zerfallen des Euchlorins bewirkt.

Das Pulver ist lebhaft pistaziengrün.

Die Löslichkeit in kaltem und siedendem Wasser soll ungefähr dieselbe sein und sind nach E. Scacchi im Mittel 28,75 unlöslich. Die Analyse dieses Teiles siehe oben.

Brochantit.

Synonyma: Brogniartin, Königit, Krisuvigit, Warringtonit.
Rhombisch-dipyram:

$$a:b:c = 0,7739:1:0,4871 \text{ (N. v. Kokscharow.)}^1$$

Analysen. Wir teilen sie ein in alte und neuere.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.
CuO	62,63	68,34	66,93	69,52
PbO	0,03	—	1,05	—
SnO ₂	8,18	—	3,14	—
SO ₃	17,13	18,69	17,43	18,10
H ₂ O	11,89	12,97	11,92	12,38
	99,86	100,00	100,47	100,00

1. Von Rezbánya (Ungarn); anal. C. Magnus, Pogg. Ann. **14**, 141; nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 268.

2. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet, nach Abzug von Blei- und Zinnoxid.

3. Von Krisuvig (Island); anal. W. Forchhammer, Berzel. Jber. **23**, 264; J. prakt. Chem. **30**, 396.

4. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet.

	5.	6.	7.	8.
CuO	67,75	67,80	62,90	68,87
SO ₃	18,88	19,00	19,40	19,72
H ₂ O	12,81	13,20	14,70	11,41
CO ₂	—	—	1,20	—
	99,44	100,00	98,20	100,00

5. Von Krisuvig (Island); anal. J. W. Forchhammer, Journ. prakt. Chem. **30**, 396; nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

6. Von Nassau a. d. Lahn; anal. Risse bei F. Sandberger, ebenda **105**, 614.

7. Kristallisiert von ebenda; anal. Rivot, Ann. mines, Ser. 3, IV, 740; nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

8. Von Chile; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **96**, 251.

Neuere Analysen.

	9.	10.	11.	12.
CuO	69,1	70,60	71,73	68,70
SO ₃	69,1	17,4	18,21	18,65
H ₂ O	11,5	12,00	10,06	12,65
		100,00	100,00	100,00

Wasser aus der Differenz bestimmt.

¹⁾ N. v. Kokscharow, Mat. Z. Miner. Rußl. III, 260.

9. Von Sydney (N. S.-Wales), grüner Sand; anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **51**, 131 (1865), mit Atacamit.
 10. Von Rezbánya (Ungarn); anal. E. Ludwig, Min. Mit. Beil.-Bd.; J. k. k. geol. R.A. 1873, 32.
 11. Von Chile; anal. A. H. Chester, Am. Journ. [3] **33**, 287 (1887).
 12. Von Colorado; anal. F. Pearce, Proc. Colorado Soc. **1**, 119 (1884).

	13.	14.	15.	16.	17.	18.
CuO . . .	68,70	51,70	69,61	70,41	70,16	70,29
SO ₃ . . .	18,65	13,25	17,95	17,51	17,59	17,54
H ₂ O . . .	12,65*)	9,18	12,44	11,91	12,01	11,96
Rückstand .	—	26,18	—	—	—	—
	100,00					99,79

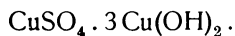
*) Wasser aus der Differenz bestimmt.

13. Von der Monarch Mine, Chaffee County (Colorado); anal. W. F. Hillebrand, Proc. Color. sci. Soc. **1**, 112; Z. Kryst. **11**, 287 (1886).
 14. Von Tocopilla (Chile), grasgrün, mit Eisenoxyd verwachsen; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **11**, 1 (1889).
 15. Dieselbe Analyse auf reine Substanz berechnet.
 16. Von Collahurasi, Prov. Tarapacá (Chile), mit Atacamit; anal. W. E. Ford, Z. Kryst. **48**, 461 (1911).
 17. Von ebenda; anal. wie oben.
 18. Mittel aus beiden Analysen.

	19.	20.	21.	22.	23.
CaO . . .	0,06	—	—	0,05	Spur
CuO . . .	68,82	—	—	68,82	69,45
PbO . . .	—	—	—	—	0,04
Fe ₂ O ₃ . . .	2,07	—	—	2,07	0,28
SO ₃ . . .	17,37	—	—	17,37	16,75
H ₂ O . . .	—	11,62	11,11	11,51	12,05
CO ₂ . . .	—	—	—	—	0,71
Rückstand .	0,24	0,22	—	0,23	0,70
	100,05				99,98

19. Von der Mina Montecristo, Paposo (Chile); anal. K. Thadéeff, Z. Kryst. **31**, 245 (1899).
 20. u. 21. Von ebenda; anal. wie oben.
 22. Mittel aus den obigen Analysen.
 23. Von der United Verde Mine, Arizona; anal. W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke, Bull. geol. Surv. U.S. **419**, 308 (1910).

K. Thadéeff berechnet aus seinen Daten die Formel:



Für diese Formel gelten folgende Zahlen, während die gefundenen nach Abzug des Rückstandes und der Beimengungen von Fe₂O₃ und CaO unter 25. angegeben sind:

	24.	25.
CuO . . .	70,44	70,30
SO ₃ . . .	17,77	17,73
H ₂ O . . .	11,78	11,96
	99,99	99,99

Zwei neue Analysen sind folgende:

	26.	27.
δ	3,88	—
CuO	69,11	70,26
SO ₃	17,07	18,32
H ₂ O	13,81	11,03
	99,61	

26. Von Katanga (Kongo); anal. A. Schorf und G. Berysse, Bull. soc. géol. belge **33**, 72 (1923) und Bull. soc. chim. de Belgique **32**, 302 (1923).

27. Von Tsumeb (Ostafrika); anal. K. Bichl, Inaug.-Diss. Münster 1919; nach Z. Kryst. **59**, 559 (1924).

Das Achsenverhältnis der Kristalle von Tsumeb ist:

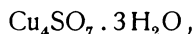
$$a : b : c = 0,7734 : 1 : 0,4868.$$

Zum Schluß noch eine an unreinem Material ausgeführte Analyse:

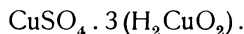
	28.
FeO	0,33
ZnO	1,50
CuO	61,21
Al ₂ O ₃	4,95
SiO ₂	1,82
CO ₂	2,20
SO ₃	18,10
H ₂ O	8,90
Cl	0,99
	100,00

28. Von Pisco (Peru); anal. H. T. Manington bei W. Semmons, Min. Mag. **4**, 259 (1881); Z. Kryst. **7**, 201 (1883).

Formel. Aus den Analysen berechnet sich die empirische Formel:



oder:



Das Wasser entweicht nach E. Ludwig erst bei 300°, wobei ein Gemenge von Kupfersulfat und Kupferoxyd zurückbleibt.

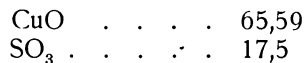
Wegen dieses Verhaltens wird der Brochantit von manchen nicht als wasserhaltiges Sulfat betrachtet, da Hydroxyl vorhanden ist. P. Groth reiht ihn unter die kristallwasserfreien Sulfate ein. Andere Forscher stellten ihn zu Kupfervitriol, Herrengrundit und ähnlichen Kupfersulfaten.

Wegen der ziemlich schwankenden Zusammensetzung sind eben die Ansichten verschieden, namentlich tritt dies bezüglich des Wassergehalts ein. In der anorganischen Chemie von Kraut-Gmelin¹⁾ wird Brochantit mit dem Salz 4CuO · SO₃ · 3H₂O oder mit dem Salz mit 5H₂O verglichen; letzteres wurde unter anderen von L. Bourgeois²⁾ hergestellt, indem er eine Lösung von CuSO₄ mit Harnstoff bei 130° erhitze, wobei er mikroskopische bläulich-grüne Kriställchen erhielt.

¹⁾ Kraut-Gmelin, **5** [I], 832 (1909).

²⁾ L. Bourgeois, Bull. soc. chim. **3**, 500 (1890).

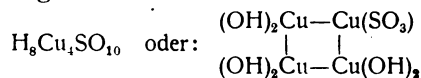
A. Schrauf¹⁾ nahm an, daß es Brochantite mit verschiedener Zusammensetzung gäbe, welche auch verschiedene Kristallsysteme aufweisen sollen. In einer angeblich triklinen Varietät von Rézbanya fand er:



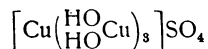
Wichtig sind jedoch die Wasserbestimmungen; wegen des erst bei 300° nach E. Ludwig entweichenden Wassers kann man dasselbe nicht als Kristallwasser annehmen; auch K. Thadéeff konstatierte, daß bei 160—170° kein Wasser entwich.

Auch C. F. Rammelsberg nahm an, daß es sich um Konstitutionswasser handle, er nimmt die obige Formel an.

Konstitutionsformel. Solche wurden von E. Ludwig und von A. Werner aufgestellt. E. Ludwig schreibt:



Nach A. Werner²⁾ ist Brochantit:



Eigenschaften. Spaltbar nach dem Brachypinakoid vollkommen. Härte 3½ bis 4. Dichte 3,78—3,9. Die Varietät Warringtonit hat geringere Dichte. Farbe smaragdgrün bis schwärzlichgrün, Strich hellgrün. Glasglanz, durchsichtig bis durchscheinend.

E. S. Larsen³⁾ fand für den Brochantit von der Horn Silver Mine (Utah):

$$\begin{array}{l} N_\alpha = 1,730 \quad (+ 0,003), \\ N_\beta = 1,778 \quad (+ 0,003), \\ N_\gamma = 1,803 \quad (+ 0,003). \end{array}$$

Der Winkel 2V beträgt 70° (± 5).

Optisch negativ.

Nach E. Bertrand⁴⁾ ist die optische Achsenebene (100); die erste Mittellinie ist parallel der Achse *b*. Der Achsenwinkel 2*H* = 95,6 für weißes Licht. A. Des Cloizeaux⁵⁾ fand für 2*H* = 96,10 (Grün).

Chemische Eigenschaften. In Wasser unlöslich, dagegen in Säuren und Ammoniak löslich. Wie oben erwähnt, verliert er sein Wasser erst bei etwa 300°. Bei weiterem Erhitzen entweicht Schwefelsäure. Mit Kohlenpulver erhitzt, gibt er schweflige Säure. Er läßt sich vor dem Lötrohr schmelzen und gibt ein Kupferkorn. Mit Soda gibt er die Reaktion auf Schwefel.

Nach J. Lemberg⁶⁾ löst Cyankali den Brochantit, wie auch andere Kupferminerale auf. Wenn man eine 4/10ige Lösung von Salpetersäure mit Bleinitrat (PbN₂O₆) fast sättigt und damit Brochantit behandelt, so bedeckt sich dieser in der Kälte nach ein bis zwei Stunden mit gut haftendem Bleisulfat.

¹⁾ A. Schrauf, Sitzber. Wiener Ak. 67; nach N. JB. Min. etc. 1873, 959.

²⁾ A. Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 4444 (1907).

³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, 51 (1921).

⁴⁾ E. Bertrand, Bull. soc. min. 8, 57 (1880).

⁵⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Recherches,

⁶⁾ J. Lemberg Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 488 (1900).

Synthese.

E. Becquerel¹⁾ hat diese dadurch ausgeführt, daß er durch mehrere Monate eine Lösung von Kupfersulfat auf ein Stück Calciumcarbonat einwirken ließ. F. Fouqué und A. Michel-Lévy²⁾ geben noch einige andere Darstellungsweisen an. Man fällt (jedoch unvollständig) eine Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniak oder Kalihydrat und kocht durch lange Zeit; man erhält ein kristallines Pulver.

Ein anderes Verfahren ist das, daß man eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat an der Luft stehen läßt; mit der Zeit bildet sich ein kristalliner Niederschlag von der Zusammensetzung des Brochantits.

Dasselbe Resultat erhält man durch Einwirkung von Kupfersulfatlösung auf frisch gefälltes Kupfercarbonat.

Eine interessante Methode stammt von St. Meunier,³⁾ sie besteht darin, daß man Stücke von Bleiglanz in eine nicht sehr konzentrierte Lösung von Kupfervitriol hineinlegt; nach Verlauf von elf Monaten konnte die Bildung von kleinen, aber gut ausgebildeten Kristallen von Brochantit beobachtet werden, während daneben ein Absatz von unlöslichem Bleisulfat zu konstatieren war. G. Friedel hatte den Brochantit durch Erwärmen einer Kupfervitriollösung auf 250° erhalten.

Was nun die Anwendung von diesen Synthesen auf die Genesis anbelangt, so könnten die Methoden von F. Fouqué und A. Michel-Lévy wohl Anwendung finden, um so mehr als Kupfervitriol und Brochantit sich zusammenfinden, wie in Chuquicamata.

Die Methode von St. Meunier kommt wohl dort in Betracht, wo das Zusammenvorkommen von Brochantit mit Bleierzen konstatiert ist, wie dies A. Delafosse bei ungarischen Brochantiten hervorgehoben hat. Nach St. Meunier enthalten manche Brochantite Blei, was tatsächlich in den Analysen 1 und 3 (vgl. S. 272) der Fall ist.

Bemerkenswert ist auch, daß St. Meunier, als er statt Bleiglanz Zinkblende nahm, keinen Brochantit erhalten konnte.

Nach E. S. Dana⁴⁾ stammt noch eine Synthese des Brochantits von Athanasco, er erhitzte Kupfersulfat in einem zugeschlossenen Glasrohr bei 200°, entweder mit Kupferoxyd, oder mit Wasser. Die Produkte wurden analysiert und ergaben in den beiden Fällen:

	1.	2.
CuO . . .	67,46	67,20
SO ₃ . . .	23,00	22,51
H ₂ O . . .	10,36	10,47
	100,82	100,18

Vergleicht man diese Analyse mit denen der natürlichen Brochantite, so findet man, daß der Kupfergehalt zu gering, der Schwefelsäuregehalt größer ist, so daß es sich vielleicht um Antlerit handeln könnte (vgl. S. 269).

¹⁾ E. Becquerel, C. R. **34**, 537 (1852); Journ. prakt. Chem. **56**, 471.

²⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthèse des min. Paris 1882, 347.

³⁾ St. Meunier, C. R. **86**, 686 (1878).

⁴⁾ E. S. Dana, System 1898, 926.

In Gmelin-Krauts¹⁾ Handbuch der anorganischen Chemie findet sich die Angabe von Denham Smith, wonach letzterer ein basisches Cuprisulfat von der Zusammensetzung

CuO . . .	67,08	67,78
SO ₃ . . .	15,00	13,17

erhalten habe, welches er als basisches Sulfat von der Formel $5\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ansieht. Die Zahlen weichen nicht viel von den Zahlen des Brochantits ab. Übrigens wird dort von B. T. Sabatier die Bemerkung erwähnt, daß manche basische Cuprisulfate Gemenge seien. Dies dürfte zum Teil auch für Brochantit zutreffen.

Genesis des Brochantits.

Die Entstehung dieses Minerals kann entweder durch Zersetzung von Kupfersulfiden erklärt werden, oder, wie die Synthesen es wahrscheinlich machen, aus diesen, jedoch nicht direkt, sondern durch eine Zwischenbildung von Kupfervitriol, oder aber durch Einwirkung von Schwefelsäuredämpfen auf Kupferverbindungen, also auch durch Einwirkung von Dämpfen.

Wir haben demnach teilweise eine etwas analoge Bildung wie bei Kupfervitriol (vgl. S. 286).

Auch bei der Einwirkung von Dämpfen wird sich wohl zuerst Kupfervitriol bilden, dessen Bildungsweise wir erörtern werden.

An vielen Punkten bildet sich der Brochantit durch die Oxydation von sulfidischen Kupfererzen. Ob er sich auf dem Umwege der Kupfervitriolbildung oder direkt bildet, läßt sich nicht genau sagen, die früher erwähnten Synthesen gehen alle vom Kupfersulfat aus, welches sich in Gegenwart von Calciumcarbonat (welches aus den Kalksteinen stammen kann) in Brochantit umwandelt; Alkalien, also wohl Gewässer, welche alkalisch sind, können die Umwandlung des Chalkanthits in Brochantit veranlassen.

Bemerkenswert ist auch die Synthese von St. Meunier. Es kann ja nicht selten vorkommen, daß auf einer Kupferlagerstätte Bleiglanz vorkommt, welcher dann die Umwandlung des Chalkanthits in Brochantit bewirkt.

Da der Brochantit stabiler ist als das Kupfervitriol, so wird auch ersterer häufiger sein, dies scheint auch in Chuquicamata der Fall zu sein.

In Chuquicamata wird nach J. Kuntz²⁾ unter der Oxydationszone eine Zone von Kupferindig und Kupferglanz beobachtet, und darunter die primäre Zone von Pyrit, Kupferkies und Enargit. Letzteres Erz ist aber selten und findet sich nur in Verbindung mit jungen Eruptivgesteinen. Die obere Zone mit den Oxydationserzen erstreckt sich bis zu einer Tiefe von 130 m. Dann folgt eine 100 m mächtige Zone gemischter Erze und schließlich eine solche, jedoch wenig mächtige von Kupferkies und von Kiesen und Enargit.

Bezüglich der Genesis ist immerhin für die letztgenannten Lagerstätten eine sekundäre Bildung von Brochantit und Chalkanthit wahrscheinlicher; die Konservierung dieser Sulfate kann aber nur in einem ganz trockenen Klima vor sich gehen, wie es eben jenem Wüstenklima entspricht.

Um genau die Genesis zu ergründen, müßten noch weitere Detailbeobachtungen vorliegen.

¹⁾ Gmelin-Kraut, l. c., 5, 1573.

²⁾ J. Kuntz, Metall und Erz 23, 193 (1926).

Vorkommen des Brochantits.

Brochantit findet sich auf Kupferlagerstätten, wie in Nichne-Tagilsk, Mednorudiansk und anderen des Urals, doch dürfte er dort als sekundäres Produkt vorkommen; andere Fundorte sind Nassau a. d. Lahn, Rézbanya, die Monarchgrube, Colorado, ferner im Clifton-Morencidistrikt in Arizona. im Tinticdistrikt (Utah).

Als Haupterz kommt Brochantit in der Chuquicamatagrube in Chile vor (Prov. Antofagasta); die stengelige bis dickfaserige Varietät bildet Adern von mehreren Zentimetern und auch in kleinen Gängen kommt sie vor. Das Muttergestein ist ein kaolinisierter Granit, welcher völlig gebleicht ist, nach J. Kuntz¹⁾ wäre er serizitisiert. Nach letzterem besteht der frische Granit aus Orthoklas, Plagioklas, Hornblende, Quarz; in den zersetzten Stücken, die ich Herrn Dr. Schadler, welcher die Lagerstätte besucht hat, verdanke, ist nur Quarz und zersetzter Feldspat zu sehen. Die Haupterze sind: Brochantit und Chalkanthit, welche sich in dieser trockenen Wüstengegend vollkommen unzersetzt erhalten haben.

Andere Begleitminerale sind: Blödit, Mirabilit, Alunit, Pisanit, Copiapit, Coquimbit, Kröhnkëit, Natrochalzit, Atacamit, Limonit, Hämatit, Cuprit, Chalkosin, Covellin, Bornit, Enargit, Kupferkies und Pyrit. In der Atacamawüste ist Chalkanthit in größeren Mengen als Brochantit vorhanden, nur in der hier näher erwähnten Chuquicamata dominiert der Brochantit.

Warringtonit.

Das Verhältnis des Warringtonits zu Brochantit ist nicht ganz geklärt, da Unterschiede in der Dichte vorhanden sind. Dagegen entspricht die chemische Zusammensetzung ganz jener des Brochantits.

Analysen.

	1.	2.
CuO . . .	18,93	16,73
SO ₃ . . .	68,27	68,24
H ₂ O . . .	12,22	14,64
Rückstand .	0,58	—
	100,00	99,61

1. Von Warrington, Cornwall; anal. A. H. Church, Journ. chem. Soc. **18**, 85 (1865).

2. Von ebenda; anal. N. St. Maskelyne, Phil. Mag. **29**, 475 (1865).

Eigenschaften. Dichte 3,43, also bedeutend niedriger als die des Brochantits, Härte 3—3,5. Farbe grau, blässer als die des Brochantits. Nach A. Brežina zeigen die optischen Bestimmungen dasselbe wie bei Brochantit; auch die Spaltbarkeit ist dieselbe, nur der Kristallhabitus ist abweichend.

Verbindung von wasserfreiem Kupfersulfat mit Chlorid.

Chlorothionit.

Synonym: Chlorotitionit.

Kommt in warzenförmigen Krusten vor.

¹⁾ J. Kuntz, Metall und Erz **23**, 193 (1926).

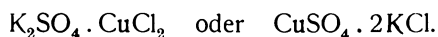
Analyse.

K	26,29
Cu	19,56
SO ₃	32,99
Cl	20,04
Glühverlust	1,12
	100,00

Vom Vesuv, Eruption von 1872, April; anal. A. Scacchi, Atti Accad. Napoli 6 (1873). Nach E. S. Dana, 1898, 917.

Die durch Umkristallisieren erhaltenen Kristalle ergeben im ganzen dasselbe Resultat.

Formel.



Diese Formel verlangt:

Cu	20,5
K	25,3
SO ₃	31,2
Cl	23,0
	100,00

Eigenschaften. Blaue Farbe.

Wasserhaltige Kupfersulfate.

A. Neutrale Salze.

Hierher gehört vor allem Kupfervitriol und Boothit, welche beide neutrales Kupfersulfat sind, sich aber durch den Wassergehalt unterscheiden. Der Chalkanthit hat fünf Moleküle Wasser, der Boothit deren sieben.

Wir haben bereits S. 253 gesehen, daß Boothit mit Epsomit, Melantherit, Goslarit isomorph ist; der Chalkanthit dagegen mit fünf Molekülen Wasser zeigt das trikline Kristallsystem.

Die beiden Gruppen, die monokline und die trikline, sind isodimorph.

Neutrale wasserführende Kupfersulfate.

Das neutrale wasserfreie Kupfersulfat kommt in der Natur nicht vor. Aus den Dissoziationsspannungen ergibt sich die Existenz von drei Hydraten. Diese Sulfate sind: $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Es gibt aber noch weitere Sulfate mit $7H_2O$, $6H_2O$, $9H_2O$ und $44H_2O$.

Für die Mineralogie kommt nur $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und das Kupfersulfat mit $7H_2O$ in Betracht. Hier sollen nur diese beiden behandelt werden.

Kupfervitriol (Chalkanthit).

Synonyma: Blue Vitriol, Couperose bleue, Chalcanthite, Cyanose, Vitriolum Cypri, Vitriolum Veneris.

Kristallklasse. Triklin-pinakoidal:

$a : b : c = 0,5721 : 1 : 0,5554$ (nach T. V. Barker),¹⁾

$\alpha = 82^{\circ} 5'$; $\beta = 107^{\circ} 8'$; $\gamma = 102^{\circ} 41'$.

$a : b : c = 0,57045 : 1 : 0,55546$ (nach Th. Vogt),²⁾

$\alpha = 82^{\circ} 17\frac{1}{2}'$; $\beta = 107^{\circ} 22'$; $\gamma = 102^{\circ} 36'$.

	1.	2.	3.	4.	5.
CuO . . .	28,31	30,77	31,14	12,43	31,88
SO ₃ . . .	31,43	32,41	32,06	35,70	32,05
H ₂ O . . .	34,09	36,82	35,70	38,38	36,07
MgO . . .	0,44	—	—	11,39	—
FeO . . .	2,09	—	—	1,01 MnO	—
CaO . . .	0,90	—	—	0,32 O	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,80	—	—	0,06 NiO	—
SiO ₂ . . .	1,89	—	0,81	—	—
	99,95	100,00	99,71	99,29	100,00

1. Mit Eisensulfaten vorkommendes, verunreinigtes Kupfervitriol. Die Bestandteile CaO, MgO, Al₂O₃ und Fe₂O₃ müssen in Abzug gebracht werden; von Coquimbo, nördliches Chile; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 318; nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 267.

2. Von ebenda; anal. Tobler, Ann. Chem. Pharm. **96**, 363 (1856).

3. Von Leona Height, Californien; anal. W. T. Schaller, Bull. Dep. geol. of Univ. Calif. **3**, 191 (1903).

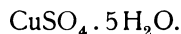
4. Magnesiareiche Varietät, also nicht mehr dem eigentlichen Kupfersulfat entsprechend, von Copaquire (Chile); anal. H. F. Keller, Proc. am. phil. soc. **47**, 79 (1908).

5. Theoretische Zusammensetzung.

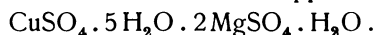
Formel. C. F. Rammelsberg³⁾ berechnete die Analyse von H. Rose. Nach Abzug von CaO, MgO, Al₂O₃ und Fe₂O₃, sowie von SiO₂ ergab sich.

CuO	31,82
SO ₃	32,09
H ₂ O	36,09
	<hr/>
	100,00

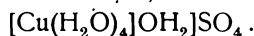
Daraus berechnet sich:



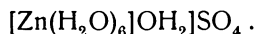
Die Analyse von H. F. Keller bezieht sich nicht auf einen eigentlichen Chalkanthit, sondern wahrscheinlich auf ein Doppelsalz:



Nach R. Weinland⁴⁾ wäre bei Kupfervitriol das fünfte Molekül nicht als zum Komplex gehörig zu betrachten; die Formel wäre:



Ebenso hätte man Zinkvitriol zu schreiben:



Dabei sind die kleinen Mengen von FeO, MnO, Ni, die darin vorkommen, nicht berücksichtigt.

¹⁾ Th. V. Barker nach P. Groth, Chem. Kryst. II, 419 (1908).

²⁾ Th. Vogt, Norsk. Geol. Tidskr. **4**, 129 (1917). — Diese Bestimmung geschah an natürlichen Kristallen, Neubildung in der Löckengrube (Norw.).

³⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860.

⁴⁾ R. Weinland, Chemie d. Komplexverbindungen 1924, 326.

Chemische Eigenschaften des Kupfervitriols.

Dieses Sulfat kann Ammoniak absorbieren, wobei das Kristallwasser verdrängt wird.

Wenn man das Salz in wäßriger Salzsäure löst, so erhält man unter Temperaturerniedrigung von 17° eine grüne Flüssigkeit. Beim Eindampfen derselben scheiden sich Kristalle von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab.

Wenn man HCl-Gas über Kupfervitriol leitet, so absorbiert es unter Wärmeentwicklung 2 Mol. HCl. Durch trocknes HCl-Gas kann man das Sulfat in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ überführen.

Nach J. M. Bell und Taber¹⁾ löst eine gesättigte CaSO_4 -Lösung das Kupfervitriol wie Wasser.

Was die wäßrige Lösung anbelangt, so wird diese beim Kochen schnell hydrolysiert. Die Lösung kann CaSO_4 lösen (J. M. Bell und Taber).

Wenn man fein verteiltes Kupfer mit Kupfervitriollösung im geschlossenen Rohr bis 200° erhitzt, so erhält man ein basisches Sulfat (siehe F. Wibel).²⁾

Physikalische Eigenschaften.

Spaltbarkeit unvollkommen nach dem Prisma (110); Härte $2\frac{1}{2}$, Dichte:

Nach J. Retgers ³⁾	2,286,
„ H. Schiff ⁴⁾	2,26,
„ J. Rüdorff ⁵⁾	2,330 (an Pulver),
„ H. Schroeder ⁶⁾	2,263,
„ Bachmetjeff ⁷⁾	2,282,
„ J. L. Andreae	2,285.

Optische Eigenschaften.

Farbe blau, Strich weiß. Durchsichtig, glasglänzend.

Bestimmung wurden von A. Lavenir,⁸⁾ F. Kohlrausch⁹⁾, E. S. Larsen¹⁰⁾ ausgeführt.

$N_\alpha = 1,5140$	F. Kohlrausch; ⁹⁾	$1,51408$	A. Lavenir. ⁸⁾
$N_\beta = 1,5368$	„	$1,53684$	„
$N_\gamma = 1,5433$	„	$1,54345$	„

Die neusten Bestimmungen rühren von E. S. Larsen¹⁰⁾ her.

$$N_\alpha = 1,516; \quad N_\beta = 1,539; \quad N_\gamma = 1,546.$$

Dispersion gering, Doppelbrechung $N_\gamma - N_\alpha = 0,030$.

Winkel der optischen Achsen: $2V = 56^\circ$. Optisch negativ.

¹⁾ J. M. Bell u. Taber, Journ. f. phys. Chem. **11**, 637 (1907).

²⁾ F. Wibel, Inaug.-Diss. Göttingen 1864; nach Kraut-Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. **5**, 856 (1909). — Tomasi nach Kraut-Gmelin, l. c., S. 855.

³⁾ J. Retgers, Z. f. phys. Chem. **3**, 311 (1889).

⁴⁾ H. Schiff, Ann. Chem. **108**, 21 (1858).

⁵⁾ J. Rüdorff, Wied. Ann. **6**, 288 (1879).

⁶⁾ H. Schroeder, Journ. prakt. Chem. **19**, 275 (1879).

⁷⁾ Bachmetjeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 265 (1893).

⁸⁾ A. Lavenir, Bull. soc. min. **14**, 116 (1891).

⁹⁾ F. Kohlrausch, Verh. phys. med. Ges. Würzburg [2] **12** (1877).

¹⁰⁾ E. S. Larsen, Am. Journ. Sc. **50**, 225 (1920); Bull. U.S. geol. Surv. Nr. **679**, 247 (1921).

G. Wulff hatte für $2E = 93^\circ$ und $2V = 56^\circ$ gefunden. Nach P. Groth, Chem. Kryst. II, 420 (1908).

Wärmeleitung im Kupfervitriol. C. Pape,¹⁾ hat das Wärmeleitungsellipsoid von H. de Sénarmont auf einer größeren Zahl von Flächen untersucht und daraus die Lage der thermischen Achsen bestimmt. Aus seinen Beobachtungen geht hervor, daß die Figuren sich nur wenig vom Kreise unterscheiden, also bedeutende Unterschiede des Wärmeleitungsvermögens nicht vorliegen. Das Achsenverhältnis des dreiachsigen Wärmeleitungsellipsoids ist:

$$a : b : c = 0,939 : 0,860 : 1.$$

Als Ausdehnungslängen fand er die drei Werte:¹⁾

$$0,0006481; \quad 0,0029048; \quad 0,005107.$$

Nach J. L. Andreae²⁾ ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient:

$$96 \times 10^{-6}.$$

Spezifische Wärme 0,285 nach H. Kopp. C. Forch und P. Nordmeyer³⁾ fanden 0,201 zwischen 14° und -192° ; nach W. Schottky⁴⁾ ist sie 0,2690 für 0 bis 20° . Siehe auch W. R. Ewald.⁵⁾

Der Ausdehnungskoeffizient für Wärme ist nach Bachmetjeff⁶⁾ 0,000165.

Ätzfiguren siehe bei T. L. Walker.⁷⁾

Über **magnetische Suszeptibilität** siehe Gray und Birse.⁸⁾

Nach A. Gernez⁹⁾ ist Kupfervitriol triboluminiszent.

Kupfervitriol ist paramagnetisch. Die Dielektrizitätskonstante ist nach Thwing¹⁰⁾ 5,46. Leitet den elektrischen Strom unter Polarisation (nach Gross).

Verwitterungsfiguren. Diese wurden von E. Blasius¹¹⁾ untersucht. Später hat P. Gaubert¹²⁾ sich mit diesem Gegenstande befaßt. Die Verwitterungsfiguren auf (010) sind nur scheinbar Ellipsen. Nach ihm existiert ein Verwitterungsellipsoid nicht.

Verwitterung. Die Kupfervitriolkristalle verwittern an der Luft und zwar verwittern solche Kristalle, die aus ganz schwachen Lösungen kristallisiert sind, schneller, als solche aus vollständig neutralen Lösungen auskristallisierte. Es rührt dies davon her, daß das Sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung des Monohydrats zerfällt und eine größere Oberfläche erhält, siehe darüber J. Baubigny,¹³⁾ J. Baubigny und Péchard,¹⁴⁾ dann Lescoeur.¹⁵⁾ Nach dem

¹⁾ C. Pape, Wied. Ann. 1, 126 (1877); Pogg. Ann. 135, 1 (1868).

²⁾ L. J. Andreae, B. Gossner bei C. Hintze, Handb. d. Min. 114 (1922).

³⁾ C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20, 423 (1906).

⁴⁾ W. Schottky, Z. f. phys. Chem. 64, 428 (1908).

⁵⁾ R. Ewald, Ann. d. Phys. 44, 1213 (1914).

⁶⁾ Bachmetjeff, l. c.

⁷⁾ T. L. Walker, Am. Journ. Sc. 5, 146 (1898).

⁸⁾ Gray und Birse, Journ. chem. Soc. 105, 2707 (1914).

⁹⁾ A. Gernez, C. R. 140, 1338 (1905).

¹⁰⁾ Thwing, Z. f. phys. Chem. 14, 292 (1894).

¹¹⁾ E. Blasius, Z. Kryst. 10, 221 (1885).

¹²⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. 24, 476 (1901).

¹³⁾ J. Baubigny, C. R. 115, 171 (1892).

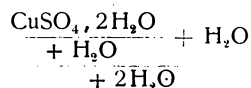
¹⁴⁾ J. Baubigny u. Péchard, Ann. chim. phys. 28, 416 (1893).

¹⁵⁾ Lescoeur, ebenda 4, 213 (1895).

letzteren beträgt die Dissoziationsspannung bei der Verwitterung bei 20° (für 1 Mol.) 6 mm. Über Verwitterungsfiguren siehe E. Blasius.¹⁾ Er erhielt mit Alkohol schöne eckige Figuren.

Kupfervitriol verwandelt sich, über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (siehe bei Latschinoff).

W. Müller-Erzbach²⁾ hat ausführliche Untersuchungen über den Wasserverlust ausgeführt. Er bestimmte die Dampfspannung; es zeigt nach ihm Kupfervitriol das merkwürdige Verhalten einer langsam zu dem normalen Werte aufsteigenden Dissoziationsspannung. Die Spannung des regenerierten Kupfervitriols ist abweichend von allen anderen bis damals untersuchten Salzen, von derjenigen des aus wäßriger Lösung ausgeschiedenen gewöhnlichen Salzes ganz verschieden. Letztere kann durchschnittlich mit 0,04 angenommen werden, während die erstere 0,09 beträgt. Dadurch erklären sich die früher von F. Neumann beobachteten Unregelmäßigkeiten. Die Spannung bleibt gleichmäßig, bis 2 Mol. Wasser verdampft sind; das 3. Mol. Wasser verdampft bei bedeutend geringerer Spannung. Nachdem 3 Mol. abgegeben sind, erfährt die Spannung abermals eine bedeutende Verminderung und nimmt den minimalen Wert von 0,0004 mm an. Das letzte Molekül verdampft erst bei 221°; es sind daher vier Stufen in der Anziehung des Wassers zu unterscheiden; die Formel heißt:



Siehe ebenda die Tabelle S. 419.

Nach diesem Forscher hat Kupfervitriol zwischen 43 und 50° die relative Spannung von 0,22—0,24, wie sie das um 26° kältere Wasser besitzt.

G. Tammann³⁾ bestimmte ebenfalls die Dampfspannungen und erhielt folgende Werte, wobei f die Dampfspannung des Wasserdampfes bei t° , H den auf 0 reduzierten Barometerstand, f' die Dampfspannung bei t' das Gewicht des unter jenen Umständen an der Luft enthaltenen Wasserdampfes.

Dampfspannung bei Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

II	t	H	H_m	Dauer des Versuchs	f'	f	$\frac{f'}{t}$
0,0945	22,7	747,8	—	2 Std.	7,88	39,47	0,200
0,1060	22,6	749,3	—	3 "	8,82	39,60	0,223
0,0638	18,6	757,5	756,6	3 "	7,52	40,23	0,187
0,0567	19,5	755,7	754,2	4,5 "	6,72	40,02	0,168
0,0975	17,7	751,6	751,2	5 "	11,39	39,77	0,286
0,0993	18,0	750,4	748,1	6,5 "	11,61	39,50	0,294
0,1069	18,0	753,1	753,1	8 "	12,48	39,93	0,313
0,1025	18,3	750,0	750,0	9 "	12,00	39,66	0,303
0,1022	18,4	745,8	741,8	13 "	11,97	38,95	0,307
0,1140	18,5	738,7	745,0	16 "	13,33	39,23	0,340
0,1235	19,2	757,4	757,4	19 "	14,47	40,30	0,359
0,1268	18,9	751,5	754,0	23 "	14,83	40,00	0,371

¹⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 221 (1895).

²⁾ W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26**, 408 (1885).

³⁾ G. Tammann, Wied. Ann. **33**, 331 (1888). Weitere Literatur siehe auch bei Kraut-Gmelin **5**, 848 (1909).

Spätere Messungen der Dissoziationsspannung rühren von Lescoeur¹⁾ her.

Temperatur in °	Spannung in mm
11	2,8
15	4
20	6
25	8,5
30	12,5
35	17
40	23
60	72
80	263
100	638

Das letzte Molekül entweicht nach 160°.

Wichtige Versuche verdanken wir bezüglich des Wasserverlustes des Kupfervitriols F. Rinne. Er bestimmte die Siedepunkte von Kristallwasser bei 105, 117 und 258°.

Aus den Tabellen geht hervor, daß die Zeiten gleicher oder fast gleicher Temperatur eingeschaltet in die Strecken steigender Wärme liegen bei 100,5, 105, 116,8, 257,6°.

Beim Entwässern des Kupfervitriols verändert das Pulver stark seine Farbe; bei gewöhnlicher Temperatur sieht es weißlichblau aus; bei 99° scheidet das Salz Wasser ab, das als Flüssigkeit lösend wirkt. Dabei geht die Farbe in tiefes Blau über. Während des Temperaturstillstandes um 105° wird das Salz hell, weißlichblau und von 117° an allmählich grünlichweiß. Nach vollendetem Absieden des Kristallwassers (258°) erscheint das Pulver ganz weiß.

Bei Kupfervitriol wurde folgende Wasserabgabe beobachtet. Bei der ersten Wasserabgabe tritt Wasser flüssig aus und verdampft. Im Mittel wurde gefunden 3,5%, während ein halbes Molekül 3,61% erfordert. Beim Erhitzen bis zum zweiten charakteristischen Punkt war also noch nicht 1 H₂O entfernt.

Beim Erhitzen bis 109° war der Verlust 14,6%, beim Erwärmen bis zum folgenden Sieden waren die Verluste im Mittel 15,2%. Daraus wird geschlossen, daß nach dem Sieden bei 105° zwei Moleküle H₂O aus dem Sulfat CuSO₄ · 5H₂O ausgeschieden waren.

Der Siedepunkt von 117° liegt weit vom folgenden (258°) ab. Beim Erhitzen auf 123° waren entwichen 28% H₂O, bis zum folgenden Sieden ergab sich ein Verlust von 31,83%.

Als Mittel verschiedener Zahlen ergab sich als Verlust 29,88%, was ungefähr der verlangten Zahl für 4 Moleküle H₂O, nämlich 28,88% entsprechen würde.

Das dann noch übrigbleibende fünfte Wassermolekül siedet bei 258° ab. Es wurde nach dem Erhitzen des Salzes auf 265° ein Abgang von 35,59%, bei 320° ein solcher von 36,05% beobachtet. Die Menge für 5 H₂O beträgt 36,08%.

Bei Kupfervitriol findet man also drei Siedepunkte des Kristallwassers, bei 105° sind 2 H₂O, bei 117° zwei weitere, während das letzte H₂O seinen Siedepunkt bei 258° hat. Anscheinend tritt bei 99° ein halbes H₂O flüssig aus.

¹⁾ Lescoeur, Ann. chim. phys. 21, 811 (1891).

F. Rinne¹⁾ bemerkt auch, daß nach den früher erwähnten Untersuchungen von W. Müller-Erbach²⁾ das Kupfervitriol gegliedert werden kann in $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wobei die Moleküle mit höherer Spannung rechts stehen und daß bei Temperaturen über 40° die Spannungen des zweiten und dritten Moleküls nicht mehr unterschieden werden können. Unter dem Mikroskop fängt Kupfervitriol schon bei 70° an trübe zu werden.

Löslichkeit des Kupfervitriols.

Es liegen viele Löslichkeitsbestimmungen vor, von welchen eine Anzahl angeführt werden, für die übrigen sei auf die Literatur verwiesen.

Bestimmungen siehe in Landolt-Börnsteins Tabellen, nach W. Meyerhoffer.³⁾

Nach Patrik und Aubert⁴⁾ lösen 100 Teile Wasser an wasserfreiem Salz:

0°	14,16		
10	17,50	60	39,01
20	20,54	70	45,74
30	24,35	80	54,48
40	28,59	90	63,82
50	33,33	100	75,22

Siehe auch die älteren Angaben von A. Poggiale, ferner Arbeiten von W. Stortenbecker. Weitere Literatur in Gmelin-Kraut 5, 848 (1909). Brandes und Firnhaber⁵⁾ fanden folgende Werte. Ein Teil Salz löst sich in Teilen Wasser:

<i>t</i>	Tl. H ₂ O	<i>t</i>	Tl. H ₂ O
4°	3,32	62,5°	1,27
19	2,71	75	1,07
31	1,84	87,5	0,75
37	1,7	100	0,55
50	1,14	104	0,47

A. L. Étard⁶⁾ fand, daß die Löslichkeit nach zwei geraden Linien ansteigt, welche sich bei 55° schneiden; sie nimmt dann bis 190° ab. Die Löslichkeit wurde zwischen -2 und 55° als zunehmend befunden, während eine zweite Zunahme der Löslichkeit zwischen 55 und 105° erfolgt. Siehe die Details in der Originalarbeit.

Beim Lösen erfolgt Kontraktion. Das Maximum derselben liegt bei Lösungen von $1,34\%$ CuSO_4 , nach Mac Gregor.⁷⁾

Nach E. Cohen⁸⁾ ist der Knick in der Löslichkeitskurve vielleicht darin zu suchen, daß eine Umwandlung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $7\text{CuO}, 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stattfindet.

Nach H. C. Jones und Getman⁹⁾ tritt in der konzentrierten Lösung starke Polymerisation ein.

¹⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1899, I, 8.

²⁾ Vgl. auch: W. Müller-Erbach, Z. f. phys. Chem. 17, 446 (1895).

³⁾ W. Meyerhoffer in Landolt-Börnstein, 3. Aufl. 468.

⁴⁾ Patrik u. Aubert, Tr. Kansas Acad. sc. 19 (1874).

⁵⁾ Brandes u. Firnhaber nach Kraut-Gmelin 5, 848 (1909).

⁶⁾ A. L. Étard, C. R. 104, 1615 (1887).

⁷⁾ Mac Gregor, Tr. N. Scotia 7, 368 und Tr. R. Soc. Canada 1884, 69.

⁸⁾ E. Cohen, Z. f. phys. Chem. 6, 713 (1907).

⁹⁾ H. C. Jones u. Getman, Journ. Am. Chem. Soc. 31, 330 (1904).

Auch D. Konowaloff¹⁾ ist der Ansicht, daß die Leitfähigkeitsmessungen das Vorhandensein von Hydraten in der Lösung beweisen.

Lösungswärmen. Es liegen viele Bestimmungen vor. R. Scholz²⁾ fand für $\frac{1}{2}(\text{CuSO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ die mittlere Gramm-Calorie bei Lösung von 1 g Salz zu einer n -fachen Normallösung.

n	
0,125	13,60
0,25	13,38
0,5	12,98
1,0	12,64
2,5	11,48

Synthese des Kupfervitriols.

Bereits Glauber hatte im Jahre 1648 Kupfervitriol durch Erhitzen von Kupfer mit konzentrierter Schwefelsäure, die mit 33% Wasser verdünnt war, erhalten.

Technisch wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt erhitzt.

Man gibt oft noch einen Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Man kann auch Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in heißer verdünnter Schwefelsäure lösen.³⁾

Technisch wird Kupfervitriol nach W. Siemens und H. Halske⁴⁾ auch aus Kupfercarbonat (Malachit) oder Kupfersilicaten (siehe Bd. II) durch Erhitzen mit einem trockenen Gemenge von schwefliger Säure und Luft bis 500° erhalten; hierauf wird unter Zusatz von Schwefelsäure ausgelaugt.

Aus den Sulfiden erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen unter Luftzutritt. Siehe weiteres bei Kraut-Gmelin.

Genesis und Vorkommen.

Was die **Genesis** anbelangt, so sind die Sulfate, Brochantit und Chalkanthit, offenbar aus der Zersetzung von Kupfersulfiden entstanden; wie wir ja in einzelnen Gruben noch heute Neubildungen beobachten. Durch Meteorwässer wurden diese Lösungen in größere Tiefen geführt, wo sie sich in den Spalten der Gesteinsmassen ansiedelten; durch eine Klimaänderung, welche das Wüstenklima mit sich brachte, hörte die Wegführung der Lösungen auf und in den Spalten der Gesteine setzten sich die Kupfersulfate ab. Es müssen saure Lösungen gewesen sein, da der Granit, in welchem die Sulfaterze eingelagert sind, stark zersetzt und völlig gebleicht ist.

Übrigens könnte man auch denken, daß durch Exhalationen der postvulkanischen Periode, eine Einwirkung der schwefligen Säure auf Wasserdampf und Luft, Schwefelsäure entstand, welche auf Dämpfe von Kupferchlorid einwirkte; dies wäre dann eine primäre Bildung von Brochantit und Kupfervitriol.

Wir beobachten übrigens an Vulkanen, z. B. am Vesuv, die Bildung beider Salze und diese dürfte in der letztgenannten Weise vor sich gegangen sein. Hier ist eine sekundäre Bildung ausgeschlossen.

¹⁾ D. Konowaloff, J. russ.-phys. Ges. 31, 910.

²⁾ R. Scholz, Wied. Ann. 45, 193 (1892).

³⁾ Percy-Knapp, Metallurgie des Goldes und Silbers 1887, 166.

⁴⁾ W. Siemens u. H. Halske, D.R.P. 130298 (1901).

Vorkommen des Chalkanthits. Das Mineral kommt als Verwitterungsprodukt von Kupferkies vor, namentlich in Goslar, Moldowa, Herrengrund, Rio Tinto usw. Infolge seiner großen Löslichkeit in Wasser kann er jedoch nur in ganz trockenen Gegenden Ablagerungen bilden, z. B. in der Atacama-wüste (siehe bei Brochantit). Bei Spitz (Nieder-Öster.) soll er in Lagen vorkommen. In Castilien (Prov. Burgos) sind Sandsteinschichten mit Kupfervitriol durchtränkt.

Kupfervitriol ist ein technisch sehr wertvolles Mineral, aber es wird meist nur der künstliche Vitriol verwendet; nur dort, wo es sich in größeren Mengen findet, wie in der Grube Chuquicamata (Prov. Antafagasta) kann es als Naturprodukt verwendet werden.

Auf den Gruben der Shasta Cy (Califor.) kommt es als Neubildung vor. Kupfersulfat ist auch als Neubildung an Vulkanen beobachtet worden.

Von vulkanischen Bildungen ist besonders die „Krisuvig“ benannte Varietät von Krisuvig (Island) bekannt; dort bildet sich der Chalkanthit in Solfataren; offenbar sind es Exhalationen von schwefliger Säure, die sich an der Luft oder im Kontakt mit Wasserdampf in Schwefelsäure verwandelt, welche auf Kupferverbindungen einwirkt.

Auch am Vesuv ist Kupfervitriol entstanden, speziell bei der Eruption des Jahres 1855. Ferner konnte F. Zambonini¹⁾ den Chalkanthit in den wässrigen Lösungen der Kratersublimationen, welche sich bei der Eruption von 1906 gebildet hatten, beobachten, neben einer Reihe von anderen Sulfaten, wie Cyanochroit, Aphtitalit (Glaserit), Schönit u. a.

Der wichtigste Fundort für Kupfervitriol scheint Coquaque zu sein, da er in der dortigen Wüstengegend nicht so leicht weggeführt wird.

In Coquaque ist nach H. Oehmichen²⁾ daß Kupfervitriol dasjenige Erz, auf welchem der Bergbau aufgebaut ist, was sonst sehr selten ist. Der Fundort liegt 70 km östlich von Challacollo. Das Erz liegt zwischen Biotitgranit und Quarzit; in der Nähe des zersetzten Granits, welcher ganz kaolinisiert ist und dessen Glimmer ganz gebleicht ist. H. Oehmichen deutet die Lagerstätte als Imprägnationslagerstätte an dem Kontakt des granitischen Gesteines mit den Sedimenten.

Als Begleitminerale treten Limonit, Gips, Azurit, Malachit und Kieselkupfer auf, sowie Pyrit.

H. Oehmichen weist auf nur unbedeutende Kontakterscheinungen hin. Mit dem Auftreten des Kupfersulfates erscheint auch das granitische Gestein zersetzt. Als Begleitmineral tritt in vereinzelt Fällen auch der Molybdänglanz auf. Jedenfalls ist das genetische Moment noch im Dunkeln.

Die Genesis scheint hier wenig geklärt; da keine Kupfersulfide erwähnt werden, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß der Chalkanthit durch die Einwirkung von Dämpfen von schwefliger Säure auf Kupferchloride oder ähnliche flüchtige Kupferverbindungen entstanden ist, also primär sein kann, wie an Vulkanen eine gewisse Ähnlichkeit mit Chuquicamata besteht. Auffallend ist aber das Fehlen des Brochantits, welcher auf letzterer Lagerstätte das Haupterz bildet; auch kommen dort Kupferkies und andere Sulfide vor, welche hier nicht erwähnt werden.

¹⁾ F. Zambonini, Atti R. Acc. Napoli Nr. 8, 13 (1906); Z. Kryst. 44, 642 (1907).

²⁾ H. Oehmichen, Z. prakt. Geol. 10, 147 (1902).

Die Analyse des vitriolführenden Gesteins ergab 12,77% Kupfervitriol, der Cu-Gehalt beträgt 3,25%.

Verwendung des Kupfervitriols. Das natürliche Kupfervitriol wird nur selten verwendet, außer dem in den Zementwässern vorhandenen, welcher zur Kupfergewinnung gewonnen wird.

Man kann diese Wässer auch durch Eindampfen zur Bereitung von Kupfervitriolkristallen verwenden.

Dagegen wird das künstliche Kupfervitriol, das man meistens aus sulfidischen Erzen oder metallischem Kupfer durch Behandlung mit Schwefelsäure gewinnt, stark in der Industrie angewandt. So in der Färberei, Kattundruckerei, als Fixiermittel, in der Galvanoplastik, in der chemischen Industrie, zur Imprägnation von Hölzern usw.

Bekannt ist auch seine vielseitige Verwendung zur Bekämpfung parasitärer Pflanzenkrankheiten (namentlich bei der Peronospera).

Boothit.

Synonym: Kupfersulfat-Heptahydrat.
Monoklin-prismatisch.

$a:b:c = 1,1622:1:1,500$; $\beta = 195^\circ 36'$ (nach W. T. Schaller).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
CuO	26,80	27,52	26,13	27,83	28,53
FeO	Spur	0,27	0,81	—	0,28
MgO	Spur	Spur	0,64	—	—
SO ₃	27,32	27,63	27,25	28,37	28,65
H ₂ O bis 105°	35,29	42,21	36,76	36,64	43,76
H ₂ O über 105°	7,14				
	100,25	101,17	100,46	100,26	101,22
Unlöslich	3,70	3,54	3,96	—	—

1. u. 2. Von der Pyritgrube Leona Heights, Alameda County, Californien; anal. W. T. Schaller, Bull. geol. dep. univers. California 5, 191 (1903); Z. Kryst. 41, 204 (1906). 1. Ausgeführt an faserigen Massen. 2. Dichtes Material.

3. Von Campo seco, Calaveras County, Californien; anal. Derselbe, Z. Kryst. 42, 290 (1907).

4. u. 5. Dieselben Analysen nach Abzug des Unlöslichen.

Formel. Zur Formelaufstellung werden die beiden Analysen 4 und 5 auf 100 berechnet:

	6.	7.
CuO	27,85	27,85
SO ₃	28,02	28,02
H ₂ O bis 105°	37,83	44,13
H ₂ O über 105°	6,30	—
	100,00	100,00

Daraus ergeben sich die Verhältnisse:

Analyse Nr. 1: CuO:SO₃:H₂O:H₂O = 1,00:1,00:5,80:1,19,
 „ Nr. 2: CuO:SO₃:H₂O = 1,00:1,00:6,78,
 „ Nr. 3: CuO:FeO:MgO:SO₃:H₂O = 1,00:0,30:0,05:1,04:7,06.

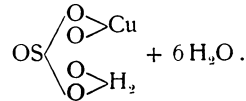
Aus den Analysen 1 und 2 berechnet sich: $\text{CuO}:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:7$.
 Von dem Wasser werden 6 Moleküle bei 105° ausgetrieben, daher die Formel:



Auch die Analyse 3 führt zu dieser Formel.

W. T. Schaller¹⁾ gibt auch eine Konstitutionsformel:

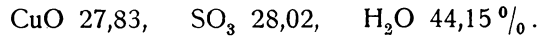
Man kann aber mit R. Weinland annehmen, daß ein Molekül Wasser nicht zum Komplex gehört.



W. T. Schaller macht ferner darauf aufmerksam, daß Eisenvitriol, Pisanit und Boothit isomorph sind.

<i>a</i> : <i>c</i>	
Melanterit	1,1828:1,5423; $\beta = 104^\circ 16'$,
Pisanit	1,1670:1,5195; $\beta = 104^\circ 50'$,
Boothit	1,1622:1,500; $\beta = 105^\circ 36'$.

Die theoretische Zusammensetzung des Boothits ist nach W. T. Schaller:



Eigenschaften. Das Mineral ist nur in Bruchstücken bekannt. Härte 2 bis 2,5. Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen. Dichte 1,944—2,1. Erstere Bestimmung von W. T. Schaller dürfte genauer sein.

Farbe blau, etwas heller als Kupfervitriol. Glanz glasartig, bei den faserigen Aggregaten Perlmutterglanz.

Positive Doppelbrechung. Das Klinopinakoid ist die Ebene der optischen Achsen. A. Lacroix²⁾ fand jedoch an einem französischen Vorkommen die Doppelbrechung negativ und die erste Mittellinie senkrecht zur Basis.

Boothit ist in kaltem Wasser löslich. Wie wir sahen, geht der größte Teil des Wassers bereits bei 105° verloren. Bei starkem Erhitzen wird das Mineral zersetzt und es verbleibt ein schwarzer Rückstand.

Boothit verwittert in trockener Luft und wird weiß, es bildet sich nach E. S. Larsen Chalkanthit.

Synthese. Lecocq de Boisbaudran³⁾ stellte das Sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Berührung einer übersättigten Lösung von CuSO_4 mit einem Kristall von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in labilem Zustande dar.

Derselbe⁴⁾ hat auf ähnliche Weise das Sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus einer CuSO_4 -Lösung durch Berührung mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Letztere Kristalle waren quadratisch.

¹⁾ W. T. Schaller, Bull. Dep. U.S. Geol. Univ. Californ. **3**, 191 (1903); Z. Kryst. **41**, 204 (1906).

²⁾ A. Lacroix, Miner. France **4**, 228 (1910).

³⁾ Lecocq de Boisbaudran, C. R. **65**, 1249 (1867).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **66**, 497 (1867).

Isomorphe Mischkristalle mit Eisenvitriol erzielte J. W. Retgers.¹⁾ H. Dufet²⁾ erhielt aus wäßriger Lösung eines Gemenges von Nickel- und Kupfersulfat Mischkristalle von folgender Zusammensetzung:

Nickelsulfat . . .	33,5
Kupfersulfat . . .	22,0
H ₂ O	44,3

Es liegt ein Sulfat mit 7H₂O vor. Es sind monokline Kristalle.

Cupromagnesit.

Monoklin-prismatisch, kristallisiert ähnlich wie Melantherit (Eisenvitriol), wird daher zu dieser Gruppe gerechnet.

Formel:



A. Scacchi erhielt dieses Salz, als er Inkrustationen auf der Vesuvlava von 1872 löste, es schied sich der Cupromagnesit (kein glücklicher Name, da man ein Carbonat vermutet) ab.

Pisanit.

Monoklin-prismatisch, isomorph mit Boothit und Melantherit, Achsenverhältnis ganz ähnlich dem des letzteren.

Nach A. Des Cloizeaux³⁾ ist $a:b:c = 1,1609:1:1,5110$; nach W. T. Schaller $1,1670:1:1,5197$. Der Winkel β nach ersterem Forscher $105^\circ 22'$; nach letzterem $105^\circ 11'$.

Analysen.

Analysen mit hohem Kupfergehalt.

	1.	2.	3.	4.
CuO	19,2	17,95	15,73	15,56
MgO	—	2,82	—	—
FeO	8,5	5,46	12,31	10,98
SO ₃	28,8	29,25	28,21	29,90
H ₂ O	44,9	45,21	45,14	43,56

1. Von Saint-Bel (Dép. Rhône), aus einer Schwefelgrube; anal. H. Arsandaux bei A. Lacroix, Minér. de la France IV, 229 (1910).

2. Von der Alma Mine, Californien, Leona Heighs, mit anderen Cu-, Mg- und Fe-Sulfaten; anal. W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. of Calif. **3**, 199 (1903); Z. Kryst. **41**, 204 (1907).

3. Von ebenda; anal. wie oben.

4. Aus der Türkei (näherer Fundort nicht bekannt); anal. F. Pisani, C. R. **48**, 807 (1859).

¹⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **15**, 563 (1894).

²⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **11**, 217 (1888).

³⁾ A. Des Cloizeaux, C. R. **48**, 807 (1859).

Analysen mit weniger Kupfer.

	5.	6.	7.	8.	9.	10.
MgO . . .	—	—	—	—	0,47	—
ZnO . . .	0,10	—	—	—	—	—
FeO . . .	14,13	13,16	—	16,47	17,18	15,85
CuO . . .	12,60	11,44	10,07	9,22	8,50	7,56
SO ₃ . . .	28,52	27,59	28,48	29,18	27,87	30,74
H ₂ O . . .	44,92	45,68	—	45,74	46,47	45,85
Unlös. . .	—	1,49	—	—	—	—
	100,27	99,36				100,00

5. Von Bingham (Utah); anal. W. F. Hillebrand bei J. M. Boutwell, Bull. geol. Surv. U.S. **220**, 105 (1905).
 6. Von Lading in Kärnten; anal. H. Leitmeier, ZB. Min. etc. 1917, 323.
 7. Von Massa Maritima (Toscana); anal. C. Hintze, Z. Kryst. **2**, 309 (1878).
 8. Von der Alma Mine (Californien); anal. W. T. Schaller, Bull. Dep. Geol. Surv. Calif. **3**, 199 (1903).
 9. Blauer Pisanit von Isabella, Tennessee; Neubildung an den Wänden eines aufgelassenen Stollens einer Kupfergrube; anal. W. A. Veazey bei F. R. van Horn, Am. Journ. Sc. [4] **37**, 40 (1914).
 10. Von Gonzales, Monterey Cy; anal. W. T. Schaller, ebenda [4] **17**, 193 (1904).

	11.	12.
FeO . . .	15,19	21,45
MgO . . .	—	0,39
CuO . . .	7,24	3,83
NiO . . .	0,24	—
SO ₃ . . .	24,11	28,72
H ₂ O . . .	41,43	45,58
	99,52	99,97

Bei Analyse 11. 31% unlöslich.

11. Grünes Salz von Lading (Kärnten); anal. H. Leitmeier, wie Anal. 6.
 12. Von der Kupfergrube Isabella, Tennessee; anal. wie Anal. 9.

Analysen von Salvadorit.

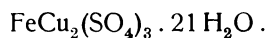
Salvadorit wurde von W. Herz ein dem Pisanit chemisch ganz gleiches Mineral genannt, welches nach ihm kleinere kristallographische Abweichungen und ferner auch in den optischen Eigenschaften Unterschiede zeigt. Diese Verschiedenheiten dürften aber nicht hinreichen, um den Salvadorit als selbständiges Mineral gelten zu lassen; es handelt sich um eine sehr kupferreiche Varietät des Pisanits (vgl. auch S. 293).

	13.	14.
FeO . . .	8,49	9,59
CuO . . .	18,77	17,57
SO ₃ . . .	27,87	28,16
H ₂ O . . .	44,65	44,31
	99,78	99,63

1. Von der Grube Salvador, Quetena bei Calama (Chile), grünes Salz; anal. W. Herz, Z. Kryst. **26**, 17 (1896).

2. Von ebenda, blaues Salz; anal. wie oben.

W. Herz berechnet die Formel:



Ich gebe hier noch nach W. T. Schaller und H. Leitmeier eine Zusammenstellung der Analysen, nach dem fallenden Kupfergehalt geordnet, wobei die Endglieder der Melanterit und der Boothit sind, also $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Analysen sind dabei auf 100 gerechnet, wobei die Beimengungen ausgeschieden wurden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
CuO .	27,85	18,81	17,64	17,45	15,56	15,52	12,61
FeO .	—	8,51	9,62	10,18	10,98	12,14	14,14
SO ₃ .	28,02	27,93	28,27	28,43	29,90	27,82	28,44
H ₂ O .	44,13	44,75	44,47	43,94	43,56	44,52	44,81
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Theoretische Zusammensetzung von $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

2. Blauer Salvadorit; anal. wie Anal. 13.

3. Grüner Salvadorit; anal. wie Anal. 14.

4. Von Leona; anal. wie Anal. 2.

5. Pisanit (Türkei); anal. wie Anal. 4.

6. Von Leona; anal. wie Anal. 3.

7. Von Bingham; anal. wie Anal. 5.

8. Von Lading; anal. wie Anal. 6.

	8.	9.	10.	11.	12.	13.
CuO .	11,67	10,07	9,17	8,21	7,56	—
FeO .	13,43	16,15	16,37	17,23	15,85	25,86
SO ₃ .	28,18	28,84	29,00	27,33	30,74	28,80
H ₂ O .	46,72	44,94	45,46	46,86	45,85	45,34
	100,00	100,00	100,00	99,63	100,00	100,00

8. Von Lading; anal. wie Anal. 6.

9. Von Massa Maritima; anal. wie Anal. 7. Der Eisen- und Wassergehalt wurden von W. T. Schaller berechnet.

10. Von Leona; anal. wie Anal. 8.

11. Von Lading; anal. wie Anal. 11.

12. Von Gonzales; anal. wie Anal. 10.

13. Theoretische Zusammensetzung des Melanterits.

Formel.

Es kann hier entweder ein Doppelsalz vorliegen oder Mischkristalle der früher erwähnten Komponenten $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die erste Hypothese ist unwahrscheinlich, da nur die wenigsten Analysen auf ein konstantes Verhältnis Cu:Fe hinweisen. H. Leitmeier betont allerdings, daß nur eine beschränkte Mischungsreihe vorhanden ist, da merkwürdigerweise die Melanterite mit geringem Cu-Gehalt und andererseits die Boothite mit geringem Fe-Gehalt fehlen; bei den meisten isomorphen Mischungen ist eher das Gegenteil — Fehlen der mittleren Mischungslieder — konstatiert.

F. Pisani hatte allerdings auf Grund seiner Analyse das konstante Verhältnis 2:3 angenommen.

Bezüglich des Wassergehaltes bemerkt H. Leitmeier, daß er größer bei vielen Analysen ist, als es der Formel entspricht; bei der Analyse 10 von Gonzales ist dies besonders auffällig; ob dies einem Analysenfehler entspricht, ist nicht nachzuweisen, wenn auch wahrscheinlich.

In vielen Fällen ist das Verhältnis $(\text{FeO}, \text{CuO}) : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 7$. Was das Verhältnis des Kupfersulfates zu dem Eisensulfat anbelangt, so ist es nicht bei allen Analysen berechnet worden. H. Leitmeier berechnet für seine zwei Pisanite von Lading:

Nr. 6:	45	Kupfersulfat,	55	Eisensulfat
Nr. 11:	31	„	69	„

Rechnet man die Grenzwerte zu Molekularprozenten um, so erhält man 52,50 Mol.-Proz. $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ für die monoklinen Mischkristalle und für die triklinen 94,79 Mol.-Proz. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

H. Leitmeier hat bei der Diskussion der Pisanitanalysen hervorgehoben, daß die von J. W. Retgers nachgewiesene Lücke in der genannten Mischungsreihe mit jener, welche sich aus den Pisanitanalysen ergibt, nicht übereinstimmt. Der letzten von J. W. Retgers nachgewiesenen Mischung mit 53,17% $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 15% CuO und 12,4% FeO. Die Analyse von W. T. Schaller (Nr. 3), sowie eine der Salvadoritanalysen fallen in diese Lücken.

J. W. Retgers kannte nur die Analyse von F. Pisani, er konnte daher auf diesen Gegensatz nicht eingehen. Nach W. Stortenbecker¹⁾ (siehe unten) wäre aber eine Lücke, wie sie J. W. Retgers annimmt überhaupt nicht vorhanden.

H. Leitmeier macht darauf aufmerksam, daß vielleicht die verschiedenen Bildungsbedingungen daran schuld sind; es wäre möglich, daß die Pisanite mit einem den Grenzwert überschreitenden Kupfergehalt aus Kupfersulfatlösungen bei Gegenwart von Eisensulfat entstanden sind.

J. W. Retgers²⁾ Untersuchungen der Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol.

Für das Verständnis des Pisanits sind die künstlichen Mischungen von Kupfer- und Eisenvitriol wichtig. J. W. Retgers fand, daß $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zweierlei Mischkristalle bilden, monokline mit über 50% Kupfersulfat und triklone, welche fast aus reinem Kupfervitriol bestehen, mit nur 5% Eisensulfat. Die ersten sind Gemenge von monoklinem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit monoklinem Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Das triklone Eisensulfat mit 5% H_2O scheint sehr instabil zu sein. Es bilden sich zwischen den oben genannten Sulfaten folgende Mischungen:

¹⁾ W. Stortenbecker, Z. f. phys. Chem. 17, 643 (1895).

²⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. 15, 362 (1894).

Gewichtsprocente.

CuSO ₄ · 7H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O	CuSO ₄ · 7H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O
0	100,00	24,08	75,92
2,57	97,43	24,32	75,68
3,24	96,76	27,82	72,18
5,86	94,14	31,49	68,51
6,24	93,76	34,81	65,19
7,58	92,42	39,63	60,37
8,83	91,17	40,23	59,77
10,78	89,22	42,93	57,05
12,11	87,89	43,90	56,10
14,51	85,49	44,36	55,64
15,30	84,70	47,94	52,06
15,76	84,24	48,04	51,96
18,93	81,07	48,76	51,24
22,47	77,53	53,17	46,53

(Grenzwert)

Über diese Zahl hinaus bilden sich neben den Mischkristallen die dunkelblauen triklinen Kristalle. Die fortlaufende Reihe zeigt, daß kein Doppelsalz vorkommt. Die früher von K. v. Hauer¹⁾ und Lefort²⁾ erhaltenen Doppelsalze werden von J. W. Retgers als zufällig erhalten betrachtet; sie stehen mitten in der Mischungsreihe. Auch W. Stortenbecker³⁾ hat die Löslichkeit von hydratisiertem Kupfer- und Eisenoxydulsulfat untersucht. Er fand, daß Mischkristalle mit 7 und mit 5 Mol. Wasser auftreten. Die Reihen sind ohne Lücke, die Löslichkeitsisothermen schneiden sich nicht.

Die Versuche von J. W. Retgers wurden soeben beschrieben; es wäre von Interesse, diese in bezug auf die angebliche Lücke, welche aber in den Analysen natürlicher Vorkommen keine Bestätigung findet, nachzuprüfen, um so mehr, als, wie bemerkt, W. Stortenbecker von einer lückenlosen Mischungsreihe spricht.

E. S. Larsen hat aus einer gesättigten Lösung von äquimolekularen Mengen des Eisenoxydulsulfats und des Kupfersulfats bei 45° blaßblaue Kristalle und glasige Massen erhalten.

Eigenschaften des Pisanits. Härte etwa 2,5. Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen. Dichte. Diese schwankt selbstverständlich mit dem Kupfergehalt. Hier einige Bestimmungen von

W. T. Schaller für reinen Boothit	2,1
„ für Pisanit mit 15,52% CuO . . .	1,8–1,9
H. Leitmeier für Pisanit mit 11,67% CuO . . .	1,950
„ für Pisanit mit 8,21% CuO	1,941
J. W. Retgers für reinen Melanterit (künstlich) . . .	1,899

¹⁾ K. v. Hauer, Pogg. Ann. **125**, 685 (1865).

²⁾ Lefort, Ann. Chem. et de Phys. **23**, 97 (1848).

³⁾ W. Stortenbecker, l. c.

Letzterer berechnet die Dichte der isomorphen Mischkristalle nach der Formel:¹⁾

$$S = \frac{100}{\frac{a_g}{s_2} + \frac{100 - a_g}{s_1}}$$

worin a_g die Gewichtsprocente des Bestandteiles A und s_1 und s_2 die Dichten der beiden Komponenten sind.

H. Leitmeier berechnet aus dem Wert 1,899 (nach J. W. Retgers) und dem Wert 1,950, welchen er selbst für die Mischung von 45 Cu-Sulfat mit 55 Fe-Sulfat erhielt, den Wert 2,010 für das reine Kupfersulfat. Aus diesem Wert für das reine $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und der J. W. Retgerschen Bestimmung für Eisensulfat, also aus 2,010 und 1,899 berechnet er für die Mischung mit 69% Eisensulfat und 31% Kupfersulfat die Zahl 1,932; während die direkte Bestimmung mittels Methylenjodid-Benzol 1,941 ergab. H. Leitmeier nimmt für den Boothit $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ den Wert von 2,02 an.

Farbe. Pisanit ist teilweise blau, teilweise grün. Da der Melanterit grün, der Boothit blau ist, so ist es naheliegend, die blaue Farbe durch höheren Kupfergehalt zu erklären, dies ist auch meistens der Fall; aber es gibt Ausnahmen, so macht H. Leitmeier darauf aufmerksam, daß ein Pisanit mit 17,5% Cu grün sein soll. Es ist auch der Salvadorit 18,77% Cu blau, der mit 17,57% grün; da aber alle Pisanite mit einem derartigen Kupfergehalt blau sein sollten, läßt H. Leitmeier die Möglichkeit offen, daß ein Doppelsalz vorliege, was ja auch die Ansicht von W. Herz war.

Die Vorkommen, welche F. R. van Horn beschrieb, sind bei 3,83% Cu grün, bei 8,50% blau. Demnach entspricht in den meisten Fällen einem höheren Kupfergehalt die blaue Farbe.

Doppelbrechung positiv. Die Ebene der optischen Achsen ist (010). Die erste Mittellinie ist nahezu parallel mit der a -Achse. C. Hintze²⁾ hat den Winkel der optischen Achse gemessen (Kristalle von Massa Maritima):

	Rot	Gelb	Grün
$2H_\alpha$ (in Öl)	86° 8'	85° 52'	85° 3'
$2H_\beta$ (in Öl)	94 25	94 39	95 31

Nach E. S. Larsen³⁾ sind die Brechungsquotienten an künstlichen Kristallen:

$$N_\alpha = 1,472; \quad N_\beta = 1,479; \quad N_\gamma = 1,487.$$

Chemische Eigenschaften. Erhitzt man in einem geschlossenen Rohr, so schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser. Ein Teil des Wassers verflüchtigt sich bei 110°, ein Molekül entweicht aber erst bei etwa 200°. Erhitzt man sehr stark, so erhält man eine schwarze, magnetische Masse.

Pisanit ist bereits in kaltem Wasser löslich.

Vorkommen. Pisanit findet sich auf Lagerstätten von kupferhaltigem Pyrit; er bildet sich aus gemischten Lösungen von Eisenoxydulsulfat und Kupfersulfat; jedoch zersetzen sich diese Salze rasch, so daß man selten zu der Beobachtung von Pisanit kommt; auch lösen sich etwa gebildete Kristalle leicht wieder auf. Pisanit ist daher ein seltenes Mineral.

¹⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. 3, 289 u. 497 sowie 4, 189 (1889).

²⁾ C. Hintze, Z. Kryst. 2, 309 (1878).

³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, 120 (1921).

Mischkristalle von Kupfersulfat mit Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Magnesium- und Zinksulfaten.

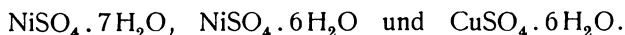
Künstliche Mischungen dieser Sulfate sind bereits hergestellt worden. Wir haben hier folgende Mischungen:

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Diese kommen auch in der Natur vor (siehe den Pisanit).

2. Mischkristalle von Mangansulfat und Kupfersulfat sind von W. Stortenbecker¹⁾ hergestellt worden. Es sind Mischungen mit 7 und mit 5 Mol. Wasser (siehe bei Mangansulfat).

3. Mischungen mit Kobaltsulfat. Auch diese kommen vor, aber sie sind nur künstlich darstellbar (siehe bei E. S. Larsen und M. L. Glenn).²⁾

4. Mischkristalle von Kupfersulfat mit Nickelsulfat hat A. Fock³⁾ hergestellt, welcher auch die Löslichkeit erforscht hat: Es waren die Sulfate



Die Kristalle waren teils tetragonal, teils rhombisch. Jedoch ist hier keine lückenlose Reihe von Mischkristallen vorhanden. In der Natur kommen diese Mischkristalle nicht vor.

5. Endlich gibt es Mischkristalle von Zinksulfat mit Kupfersulfat (vgl. S. 259). Diese wurden von W. Stortenbecker dargestellt. Er erhielt drei Arten von Mischkristallen:

A. Solche mit 5 Mol. Wasser, welche triklin sind.

B. Mischkristalle mit 7 Mol. Wasser, monoklin.

C. Mischkristalle mit 7 Mol. Wasser, rhombisch.

6. Mischkristalle von Kupfersulfat mit Magnesiumsulfat. Solche Mischungen kommen in der Natur vor, wie die Analyse Nr. 2 von H. F. Keller beweist, welche über 11% Magnesia aufweist. Was es mit dem Cupromagnetit für eine Bewandnis hat, ist unsicher, aber es ist immerhin wahrscheinlich, daß er eine hierher gehörige Mischung ist.

Nach J. W. Retgers geben Magnesiumsulfat und Kupfersulfat dreierlei Mischkristalle mit den Grenzwerten 0—4,2%, 34—46% und 85,4—100%.

Vor kurzem haben sich E. S. Larsen und M. L. Glenn mit diesen Sulfaten befaßt. Sie vergleichen auch in der folgenden Tabelle die Mineralien Melanterit, Pisanit, Bieberit, Goslarit, dann die verschiedenen Mangan- und Kobaltsulfate. Letztere werden im Verlauf noch bei Mangansulfaten, bzw. bei Kobaltsulfaten behandelt werden.

Zinkhaltiger Boothit. Zinkhaltiger Chalkanthit.

E. S. Larsen und M. L. Glenn nennen ein Mineral, welches einem zinkführenden Kupfersulfat mit 7 Mol. Wasser entspricht, merkwürdigerweise „Zink-Kupfer-Melanterit“, obgleich dieses Sulfat nur sehr wenig Eisen enthält. Vom chemischen Standpunkte muß dieses Salz aber als ein Zinkboothit aufgefaßt werden, denn seine Zusammensetzung entspricht einem Boothit, in welchem ein Teil des Kupfers durch Zink ersetzt ist. Es steht dem Boothit nahe.

¹⁾ W. Stortenbecker, Z. f. phys. Chem. **17**, 643 (1895) und **22**, 60 (1897). — Siehe auch W. Retgers, ebenda.

²⁾ E. S. Larsen u. M. L. Glenn, Am. Journ. Sc. **50**, 225 (1920).

³⁾ A. Fock, Z. Kryst. **28**, 386 (1897).

Zinkboothit (Kupfer-Zink-Melanterit).

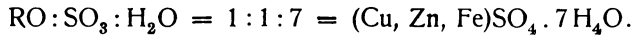
Kristallform: Monoklin.

Analyse.

CuO	12,37
ZnO	12,89
FeO	2,14
SO ₃	28,78
H ₂ O	42,61
Unlöslich	1,11
	99,90

Von der Good Hope and Vulcan Mine, bei Vulcan, Gunnison; anal. M. L. Glenn, wie oben.

Die **Formel** ist dem Verhältnis entsprechend:



Am stärksten ist das Zink vertreten, während nur wenig Eisen vorhanden ist. Das Verhältnis ist:

$$ZnO : CuO : FeO = 158 : 156 : 30.$$

Chemische Eigenschaften. Ist leicht schmelzbar unter Aufblähen; bei sehr starker Hitze erhält man eine schwarze Masse. Die Flamme färbt sich grün. In Wasser leicht löslich. An trockener Luft verliert das Mineral Wasser und geht in einen Chalkanthit über (Zinkchalkanthit).

Physikalische Eigenschaften. Farbe blaßgrünblau (43 der Skala von R. Ridgway), Glasglanz, Härte 2, Dichte 2,02.

Brechungsquotienten:

$$N_\alpha = 1,479; \quad N_\beta = 1,483; \quad N_\gamma = 1,488.$$

Optisch-positiv. Der Achsenwinkel $2V$ ungefähr 90° .

E. S. Larsen stellt die optischen Eigenschaften des neuen Minerals mit jenen anderer Sulfate zusammen, wobei jedoch gerade das Kupfersulfat, das eine der Komponenten bildet, fehlt.

	Zink-Kupfer-Melanterit	Pisanit	Melanterit	Bieberit	Goslarit
Kristallsystem	Mon.	Mon.	Mon.	Mon.	Rhomb.
Farbe	blaßblaugrün	blaßblau	blaßgrün	carminrot	farblos
Opt. Charakter	+	+	+	-	-
$2V$	etwa 90°	sehr groß	86°	etwa 90°	46°
N_α	1,479	1,472	1,471	1,477	1,457
N_β	1,483	1,479	1,478	1,483	1,480
N_γ	1,488	1,487	1,486	1,489	1,484
Doppelbrechung } $N_\gamma = N_\alpha$ }	0,009	0,010	0,015	0,012	0,020

E. S. Larsen stellt die optischen Eigenschaften der Chalkanthitgruppe zusammen. Er nennt die mit Chalkanthit isomorphen Mischungen: Zink-Kupfer-Chalkanthit, Eisen-Kupfer-Chalkanthit, Kobalt-Chalkanthit, Mangan-Chalkanthit, wozu auch Siderofil gehört.

	Zink-Kupfer-Chalkanthit	Chalkanthit	Eisen-Kupfer-Chalkanthit	Co-Chalkanthit	Mn-Chalkanthit
Farbe	blaßblau	berlinerblau	blaßgrün	rosa	blaßrosa
Opt. Charakter	—	—	+	—	+
Winkel $2V$. . .	—	56°	—	—	—
N_α	1,513	1,516	1,517	1,530	1,495
N_β	1,538	1,539	1,536	1,548	1,508
N_γ	1,540	1,546	1,543	1,556	1,514
$N_\gamma - N_\alpha$. . .	0,027	0,030	0,026	0,020	0,019

Der erwähnte Zink-Kupfer-Melanterit zersetzt sich nach E. S. Larsen, verliert sein Wasser teilweise an der Luft und wandelt sich in ein homogenes Aggregat eines Minerals um, dessen optische Eigenschaften sehr nahe denen des Chalkanthits stehen. Er hat eine kleine Menge des ursprünglichen Minerals zwei Monate lang im Winter stehen lassen und es veränderte sich gänzlich. Die Probe enthielt nur mehr 35% Wasser, also etwas weniger als das Kupfersulfat mit 5 Mol. Wasser, welches theoretisch 36,1% Wasser enthält. Das Umwandlungsprodukt ist blaßblau, kristallin und anscheinend homogen. Die optischen Eigenschaften siehe Tabelle S. 297.

Aus der Verwitterung des Pisanits erhielt E. S. Larsen ein Produkt, welches er Eisen-Kupfer-Chalkanthit nannte und dessen Eigenschaften in der Tabelle enthalten sind.

Die drei Verbindungen Eisen-Kupfer-Chalkanthit, Zink-Kupfer-Chalkanthit und Chalkanthit sind sehr ähnlich, sie unterscheiden sich aber in der Farbe.

Boothit entwässert sich zu Chalkanthit. Der untersuchte Pisanit war ein künstlich erhaltener, aber auch der natürliche wandelt sich ähnlich um.

Wenn man Zink-Kupfer-Chalkanthit einige Tage bei 45° stehen läßt, so erhält man ein feinfaseriges, weißes Aggregat, bei welchem $N_\alpha = 1,60$ und $N_\gamma = 1,656$ sind. (Über Bieberit und Kobalt-Chalkanthit siehe bei Kobaltsulfat.) Melanterit wandelt sich auch in ein Hydrat mit 5 Mol. Wasser um.

Die vorliegende Arbeit von E. S. Larsen und M. L. Glenn wirft Licht auf die Beziehungen der Sulfate von Cu, Zn, Fe, Co, Mn; jedoch ist die Nomenklatur etwas verwirrend. E. S. Larsen geht vom Melanterit einerseits, vom Chalkanthit andererseits aus und gibt die Namen entsprechend der Vertretung des Eisens oder Kupfers durch ein anderes Element. Er läßt aber die Verbindung $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, welche W. T. Schaller Boothit nannte, ganz beiseite, während doch seine Verbindung Zink-Kupfer-Melanterit kaum etwas mit dem Melanterit zu tun hat; dagegen wohl als Boothit bezeichnet werden kann, in welchem ein Teil des Kupfers durch Zink vertreten wird, daher der Name Zink-Boothit naheliegender ist. Ebenso gibt es einen zinkhaltigen Chalkanthit, welcher ja aus dem zinkhaltigen Boothit hervorgeht.

Am besten wäre es wohl gewesen, dem neuen Mineral einen eigenen neuen Namen zu geben, statt des Namens Zink-Kupfer-Melanterit.

Durch die früher erwähnten Arbeiten von J. W. Retgers, W. Stortenbecker sind ja die isomorphen Mischkristalle von Kupfer-Zink-Eisen-Sulfaten sowohl mit 5 Mol. Wasser als mit 7 Mol. Wasser untersucht worden; wie auch die entsprechenden Kobalt- und Nickelsulfate. Jetzt haben wir auch die optischen Daten solcher Verbindungen erhalten.

Siehe auch bei Mangan- und Kobaltsulfaten.

Mit den Mischkristallen der hierher gehörigen Sulfate hat sich auch R. Hollmann¹⁾ beschäftigt. Er untersuchte:

Mangansulfat—Kupfersulfat,
Kupfersulfat und Zinksulfat.

Als allgemeines Klassifikationsmerkmal isomorpher Salzpaare werden die Hydrate der Komponenten im reinen Zustande verwertet.

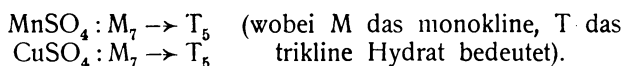
Bei Mangansulfat hat man folgende Hydrate:

1. Zwischen dem Kryopunkt $-10\frac{1}{2}^{\circ}$ und etwa 9° ein monoklines Heptahydrat.
2. Zwischen 9 und 26° , das dem Kupfervitrol isomorphe trikline Pentahydrat.
3. Ein rhombisches Hydrat mit 4 Mol. Wasser, stabil in einem Temperaturintervall kleiner als 1° .
4. Monohydrat.

Bei Kupfersulfat haben wir folgende Hydrate:

1. Zwischen dem Kryopunkte $-1,6^{\circ}$ und 105° ist das gewöhnliche Hydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stabil.
Bei 105° ist das Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ stabil.
2. Ferner gibt es noch ein Heptahydrat (dies ist der Boothit, welchen R. Hollmann noch nicht kannte).

Unter 25° hat man folgende Hydrate:



Aus den Versuchen geht hervor, daß dies dem Typus 2, Maximum der kontinuierlichen Spaltungskurve entspricht.

Serpierit.

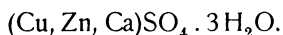
Rhombisch: $a : b : c = 0,8586 : 1 : 1,3638$ (nach A. Des Cloizeaux).

Analysen.

CaO	8,60	—
CuO	36,12	34,77
ZnO	13,95	15,46
SO ₃	24,29	23,54
H ₂ O	16,75	16,75

Auf Spalten eines Zinkerz führenden Ganges auf Smithsonit aufsitzend; anal. A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **14**, 121 (1895).

Formel. Die Zusammensetzung entspricht einer isomorphen Mischung:



Ein Zink-Kupfersulfat; ob der Kalk zu der Verbindung gehört, ist zweifelhaft.

Eigenschaften. Dichte 2,52. Keine deutliche Spaltbarkeit. Farbe himmelblau, durchsichtig, Glasglanz.

Doppelbrechung negativ, Ebene der optischen Achsen (100). E. Bertrand fand $2H = 43-44^{\circ}$. A. Des Cloizeaux fand für $2E = 59 \pm 3^{\circ}$ für rot.

¹⁾ R. Hollmann, Z. f. phys. Chem. **54**, 98 (1906).

E. S. Larsen¹⁾ gibt folgende Werte an:

$$\begin{aligned} N_a &= 1,584 \pm 0,003, \\ N_b &= 1,642 \pm 0,03, \\ N_c &= 1,647 \pm 0,03, \\ 2V &= 35 \pm 2^\circ. \end{aligned}$$

Bei 100° entweichen 1,26% H₂O, bei 285° schwärzt sich das Pulver. In Wasser unlöslich, dagegen in Salzsäure leicht löslich.

Basische und wasserhaltige Cuprisulfate.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen hydroxylhaltigen basischen Cuprisulfaten und den noch hier zu betrachtenden, wie Langit, Arnimit, Kamarezit, ist kaum vorhanden und wäre es daher zweckmäßiger gewesen, die genannten Mineralien bei der Betrachtung des Brochantits und Stelznerits anzureihen; da jedoch von den Mineralogen stets die kristallwasserhaltigen Sulfate getrennt werden, so habe ich hier dies ebenfalls durchgeführt.

Ich bemerke aber, daß z. B. Langit dem Brochantit viel näher steht als den Vitriolen, da er nur ein Bronchantit mit Kristallwasser ist.

Langitgruppe.

Es wird von manchen Mineralogen, z. B. von B. Gossner eine Langitgruppe aufgestellt; diese umfaßt überbasische, hydroxylhaltige Sulfate des Kupfers, in einigen Fällen auch außer Kupfer Blei, Zink und Calcium; zwei Mineralien dieser Gruppe enthalten Chlor.

Obgleich eines dieser Mineralien, der Arzrunit, eigentlich unter die Bleisulfate gehört, so hat man auch dieses hier behandelt.

Die betreffenden Mineralien sind:

Langit	Rhombisch-dipyramidal
Kamarezit	Rhombisch(?)
Herrngrundit	Monoklin-prismatisch
Connellit	Dihexagonal-dipyramidal
Arnimit	—
Wernadskyit	—
Serpierit	Rhombisch

Hieran reiht sich dann der rhombische Arzrunit an.

Dazu ist aber zu bemerken, daß die sogenannte Langitgruppe vom chemischen Standpunkte überhaupt keine einheitliche ist, da Serpierit ein neutrales Kupferzinksulfat, und Arzrunit, wie bereits oben bemerkt, nicht hierher gehört. Aber auch der Connellit ist durch seinen Chlorgehalt verschieden.

Den Herrngrundit habe ich hier angereiht, aber es ist zu beachten, daß, wenn das Calcium nicht als Beimengung vorhanden wäre (Gips ist immer beigemischt), so läge ein Doppelsalz vor. Dieser Punkt ist noch nicht aufgeklärt.

Langit.

Rhombisch-dipyramidal.

$$a : b : c = 0,5347 : 1 : 0,6346 \text{ (nach N. St. Maskelyne).}$$

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S., Nr. 679, 247 (1921).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
CaO . . .	0,83	—	—	—	—
MgO . . .	0,29	—	—	—	—
CuO . . .	65,92	65,82	67,48	67,31	67,88
SO ₃ . . .	16,77	16,42	16,79	16,72	16,88
H ₂ O . . .	16,19	18,32	15,73	16,25	15,53

1.—5. Sämtliche von Cornwall mit Gips und anderen basischen Kupfersulfaten.

1. Anal. F. Pisani, C. R. **59**, 633 (1864).

2. Anal. N. St. Maskelyne, Phil. Mag. **29**, 478 (1865).

3. Anal. A. H. Church, Journ. chem. Soc. **3**, 83 (1865).

4. u. 5. Anal. R. Warrington, ebenda.

	6.	7.	8.	9.	10.
CaO . . .	0,5	—	—	—	—
CuO . . .	68,1	68,5	66,94	66,2	66,7
SO ₃ . . .	16,2	16,8	16,59	16,6	13,3
H ₂ O . . .	—	13,5	16,47	17,2	14,46

6. Von Cornwall; anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **51**, 127 (1865).

7. Von Chile von El cobre (Atacama); anal. J. Domeyko, Ann. mines **5**, 453 (1864).

8. Angeblich Brochantit, grün von Andacollo (Chile); anal. F. Field, Phil. Mag. **24**, 123 (1862).

9. Angeblicher Brochantit von Mexico; anal. P. Berthier, Ann. chim. phys. **50**, 630 (1844).

10. Zweifelhaft ob hierher gehörig, da er von C. F. Rammelsberg unter Brochantit eingereiht wurde, jedoch von dem Analytiker F. A. Genth als Langit bezeichnet worden war; Am. Journ. Sc. [2] **45**, 231 (1868). Stammt aus Arizona.

Eine weitere Analyse, welche aber vielleicht an unreinem Material ausgeführt wurde und die jedenfalls zur Formelaufstellung wenig geeignet erscheint, ist folgende:

Wäßriger Auszug.

CaO	Spur	0,21
SO ₃	Spur	0,53
Unlös. Rückstand .	5,62	10,31

Lösung in HCl.

CuO	40,93	36,95
Al ₂ O ₃	16,50	14,39
Fe ₂ O ₃	1,00	2,10
MgO	—	0,12
CaO	0,09	0,24
SO ₃	9,13	8,45
SiO ₂	2,28	1,71
	<u>75,55</u>	<u>75,01</u>

Dieses Vorkommen stammt von Klausen, aus der Nähe des Pochberges, Gerstein.

Zu einer Berechnung geht N. v. Foullon¹⁾ von der unrichtigen Annahme aus, die Formel des Langits sei CuSO₄.4H₂O. Im übrigen ist die Analyse kaum brauchbar, da das Material zu unrein war; als Verunreinigungen treten auf: Allophan, Hydrargillit, Eisenvitriol, Eisenoxydhydrat und rhom-

¹⁾ N. v. Foullon, Verh. k. k. geol. R.A. 1886, 464.

boedrische Carbonate. Durch diese Verunreinigungen und infolge des Umstandes, daß auch keine Wasserbestimmung gemacht wurde, ist es auch zweifelhaft, ob wirklich Langit vorlag, um so mehr, als die Brechungsquotienten, wie spätere Bestimmungen ergaben, ganz andere als die des Langits von Cornwall waren.

Anhang zu Langit.

Devillin (nach H. St. Claire Deville benannt) ist nach F. Pisani¹⁾ eine dem Langit ähnliche Verbindung; jedoch wies G. Tschermak nach, daß ein Gemenge vorlag und zwar von Langit und Gips.

Dasselbe dürfte der Fall sein bei dem „Lyellit“, welchen A. H. Church²⁾ beschrieb.

Analyse des Devillins.

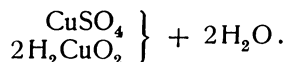
CaO . . .	7,90
FeO . . .	2,77
CuO . . .	51,01
SO ₃ . . .	23,65
H ₂ O . . .	16,60
	101,93

Devillin nach F. Pisani, C. R. 59, 813 (1864). — G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. 51, 127 (1865).

Bezüglich Lyellit siehe E. S. Dana, System Miner. 961 (1898).

Devillin und Lyellit sind untereinander identisch, aber heute kaum als selbständige Mineralien anzunehmen. Es sind nach G. Tschermak Gemenge von Langit mit Gips, auf was der hohe Kalkgehalt hinweist.

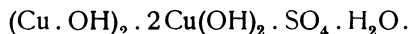
Formel. C. F. Rammelsberg bezeichnete den Langit als einen Brochantit mit 2 Mol. Wasser und schrieb die Formel:



Er berechnete die Formel nach folgender Zusammensetzung:

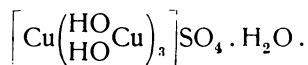
CuO . . .	67,63
SO ₃ . . .	17,04
H ₂ O . . .	15,33
	100,00

Weitere Analysen liegen nicht vor. P. Groth schreibt die Formel:



Diese Formel wird auch von B. Gossner³⁾ adoptiert.

Konstitutionsformel. Nach A. Werner⁴⁾ ist diese:



¹⁾ F. Pisani, C. R. 59, 813 (1864).

²⁾ A. H. Church, Journ. chem. Soc. [2] 3, 83 (1865).

³⁾ B. Gossner bei C. Hintze, Miner. III, 122.

⁴⁾ A. Werner, l. c.

Synthese. F. Field, welcher die Analyse des Langits von Andacollo ausführte, suchte ihn künstlich darzustellen. Er setzte zu einer Lösung von Kupfervitriol ein wenig Kaliumhydroxyd zu und kochte diese durch längere Zeit. Er erhielt ein grünes Pulver. Die Zusammensetzung war die des Langits.

Synthesen des Salzes $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welche Formel der des Langits zwar nicht ganz entspricht, aber in seiner Zusammensetzung nahe kommt, sind vielfach ausgeführt worden; ihre Zusammensetzung ähnelt jedenfalls der des Langits, oder der des Warringtonits. Ich führe die Daten an:

	1.	2.	3.
CuO . . .	67,87	66,687	67,66
SO ₃ . . .	18,73	18,012	17,83
H ₂ O . . .	—	15,301	14,51

1. Dargestellt von Tüttschew.¹⁾ Er kochte CuSO_4 mit Ammoniumsulfatlösung, dampft zur Trockne und wäscht mit Wasser aus.

2. Von Pickering²⁾ durch Kochen von CuSO_4 -Lösung und dann Zusetzen von Kalihydrat erhalten.

3. Von H. Kühn³⁾ erhalten.

In Kraut-Gmelins anorganischer Chemie finden sich eine Reihe von Darstellungen, namentlich von Pickering, B. T. Sabatier, H. Kühn u. a. Ausgangspunkt ist meistens das Kupfervitriol, welcher Lösung Ammoniak oder Kalihydrat zugesetzt wird, also ähnlich wie bei der Synthese von F. Field.

Es sei bemerkt, daß, ausgehend von $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$, es eine große Anzahl von Hydraten dieses basischen Salzes gibt: mit $2\text{H}_2\text{O}$, mit $3\text{H}_2\text{O}$, mit $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, mit $5\text{H}_2\text{O}$ und mit $16\text{H}_2\text{O}$.

Wahrscheinlich ist es, daß im Einklang mit den Synthesen der Ausgangspunkt des Langits auch die Kupfervitriollösung ist, so daß also zuerst die Zersetzung der Kupfersulfide vor sich geht, dann die Bildung des Kupfervitriols, schließlich die Entstehung des Langits (auch des Brochantits), durch alkalische heiße Gewässer.

Die **Entstehung** des Langits, wie die des Brochantits und anderer ähnlicher basischer Cuprisulfate, kann nach E. C. Sullivan⁴⁾ erklärt werden durch die Einwirkung von Silicaten des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums auf Kupfersulfatlösungen; diese Silicate fallen nach dem Genannten die basischen Cuprisulfate, wie $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$, aus.

Er verwendete Mineralpulver verschiedener Feldspate, Kaolin, Granat usw., welche er auf verschiedene Metallsulfatlösungen einwirken ließ.

Vorkommen des Langits. Dieses Mineral ist häufig ein Zersetzungsprodukt des Kupferkieses, so bei Klausen, wo er auch als Bindemittel von Trümmern des Glimmerschiefers und Quarzits erscheint (H. v. Foullon).

Im Atacama kommt er vor, wird oft für Brochantit gehalten. Im ganzen ist das Mineral selten.

Langit kommt oft mit Gips zusammen vor; da er meistens von Kupfererzlagerstätten stammt, dürfte seine Entstehung durch Oxydation von Kupfersulfiden sehr wahrscheinlich sein, wohl von Redruthit und Kupferkies.

Eigenschaften. Spaltbar nach zwei Richtungen: (001) und (110). Härte $2\frac{1}{2}$ —3 nach N. St. Maskelyne, etwas höher nach F. Pisani. Dichte 3,48

¹⁾ Tüttschew nach Kraut-Gmelin, l. c. [I] 5, 833 (1909).

²⁾ Pickering, Ch. N. 47, 181 (1883).

³⁾ H. Kühn, Arch. Pharm. 50, 251.

⁴⁾ E. C. Sullivan, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 312 (1907); Chem. ZB. 1907, II, 353.

bis 3,50 nach N. St. Maskelyne, nach F. Pisani 3,05. F. Field fand für das Vorkommen von Andacollo 3,81, also viel mehr.

Glasglanz, Farbe hellblau bis grünlichblau, durchscheinend, pleochroitisch.

Brechungsquotienten nach E. S. Larsen,¹⁾ $N_\alpha = 1,708$; $N_\beta = 1,760$; $N_\gamma = 1,798$; $2V = 81^\circ$. Doppelbrechung negativ. Diese Daten sind an dem Material von Cornwall bestimmt worden, während für den Langit von Klausen (Tirol) folgende Werte gefunden wurden: $N_\alpha = 1,552$; $N_\beta = 1,555$; $N_\gamma = 1,565$. Doppelbrechung positiv und $2V$ sehr klein. Die Abweichungen sind so groß, daß man kaum annehmen kann, es handle sich um dasselbe Mineral. Vielleicht ist das Klausener Vorkommen doch kein Langit.

Das chemische Verhalten ist nach C. F. Rammelsberg²⁾ dasselbe wie bei Brochantit. In Säuren löslich, ebenso in Ammoniak; dagegen unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen verliert er Wasser, wobei er sich grün färbt; bei weiterem Erhitzen wird Langit schwarz, wobei er sich zersetzt. Der Wasserverlust bei 100° beträgt $1,54\%$.

Kamarezit.

Wahrscheinlich rhombisch; $a:c = 1:601$ (nach K. Busz).

Analyse.

	1.	2.	3.	4.
FeO	—	—	0,69	0,69
CuO	51,45	51,97	51,09	51,50
SO ₃	17,34	17,60	17,45	17,52
H ₂ O	—	—	—	30,29

1.—3. Kamarezit von Kamareza in Laurium (Griechenland); anal. Klingemann bei K. Busz, N. JB. Min. etc. 1895, I, 116.

4. Mittel aus den Analysen.

Formel. Der Analytiker berechnet aus den Analysen die Formel:



Es existiert eine gewisse Ähnlichkeit mit Langit und Brochantit. Die berechnete theoretische Zusammensetzung ist nach K. Busz:

CuO . . .	51,56
SO ₃ . . .	17,30
H ₂ O . . .	31,14
	100,00

Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, wobei sich ergab, daß eine Wasserabgabe erst bei Erhitzen auf $220\text{--}240^\circ$ eintritt. Nach 1 stündigem Erhitzen waren $13,46\%$ entwichen. Nach weiteren 5 Stunden waren im ganzen $15,04\%$ entwichen. Bei Erhitzung über einem Bunsenbrenner ergab sich ein Gesamtverlust von $30,98\%$.

Aus weiteren Versuchen ergab sich, daß bei fortgesetztem Glühen auch eine Spur von Schwefelsäure entweicht, außerdem wurde in dem Glührückstand noch etwas Schwefel gefunden; demnach hatte sich das Sulfat in ein Gemenge von Kupferoxyd und Schwefelkupfer umgewandelt.

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, 97 (1921).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 266.

Als Resultat der zahlreichen Versuche des Verfassers, welche hier nicht ausführlich geschildert werden können, ergibt sich, daß das Mineral erst bei höherer Temperatur Wasser abscheidet und bis zur beginnenden Rotglut ungefähr die Hälfte seines Wassers verliert (15,04% bei einem, 15,88% bei einem anderen Versuche), während der andere Teil erst bei noch höherer Temperatur entweicht, wobei jedoch bereits Zersetzung beginnt. Das Mineral reiht sich dem Langit und dem Arnimit an.

Eigenschaften. Härte 3. Dichte 3,98. Die Kristalle zeigen nach einer Richtung senkrecht zur breiten Längsfläche, parallel zu der Streifung, vollkommene Spaltbarkeit. Spaltungsstücke zeigen einen großen Winkel der optischen Achsen. Die erste Mittellinie steht senkrecht zur Ebene der Spaltbarkeit, die Ebene der optischen Achsen ist die breite Längsfläche.

Das Mineral dekrepitiert, im Glasröhrchen erhitzt, heftig. Vor dem Lötrohr auf Kohle erhält man ein Kupferkorn. Kamarezit ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Ammoniak und Säuren.

Über das Vorkommen fehlen Angaben.

Dem Kamarezit nahe verwandt sind die Kupfersulfate Arnimit und Wernadskyit.

Wernadskyit.

Kristallsystem unbekannt.

Analysen.

	1.	2.
CuO	49,07	49,15
SO ₃	37,04	37,01
H ₂ O	13,89	13,84

Das Wasser wurde aus der Differenz bestimmt.

1. Theoretische Zusammensetzung nach der unten angegebenen Formel.
2. Vom Vesuv; anal. A. Serra bei F. Zambonini, Mineral. Vesuviana 1910, 337. Als Umwandlungsprodukt von Dolerophanit vorkommend.

Formel. F. Zambonini gibt folgende Formel:



Eigenschaften. Härte 3 1/2. Dichte über 3. In verdünnter Salpetersäure löslich. Farbe grün. Doppelbrechend.

Arnimit.

Kristallform unbekannt.

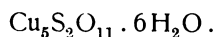
Analyse.

CaO	0,56
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,35
CuO	56,81
SO ₃	24,43
	82,15

Von Planitz bei Zwickau (Sachsen), auf Porzellanjaspis, zusammen mit Gips und Anhydrit; anal. Cl. Winkler bei A. Weisbach, Jahrb. f. das Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1886, 86. Ref. Z. Kryst. 14, 399 (1888).

Der Rest entfällt auf Wasser, welches nicht direkt bestimmt wurde. Aus der Differenz ergäbe sich 17,85%. Jedoch war das Analysenmaterial nicht rein, da Anhydrit und Gips beigemischt waren.

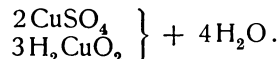
Formel. Der Analyse kommt ungefähr folgende Formel gleich:



Diese läßt sich deuten:



C. F. Rammelsberg nahm die empirische Formel $\text{Cu}_5\text{S}_2\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ an, welche er zergliedert in:



Die dafür berechneten Zahlen finden sich unter II., während die von Cl. Winkler berechneten sich unter I. finden.

	I.	II.
CuO . . .	59,69	58,13
SO ₃ . . .	24,07	23,43
H ₂ O . . .	16,24	18,44
	100,00	100,00

Nach Cl. Winkler wäre der Herrengrundit ein calciumhaltiger Arnimit.

Eigenschaften. Spaltbarkeit und optisches Verhalten ähnlich dem Herrengrundit.

Synthese. E. Weinschenk¹⁾ erhielt ein der Zusammensetzung nach mit Arnimit identes Produkt durch Einwirkung von Eisen auf eine ammoniakalische Kupferlösung. Zu einer Lösung von Kupfersulfat wurde so viel Ammoniak hinzugefügt, daß nicht ganz 2 Moleküle des letzteren auf eines der ersteren Verbindung kommen und Eisendraht im Überschuß; das Gemenge wird durch 6 Stunden in geschlossenem Rohre auf 150° erhitzt. Es scheidet sich Kupfer ab, auch Eisenoxydhydrat; daneben bildet sich Magnetit in Oktaedern. Wenn man weniger Eisen, als zur völligen Reduktion des Kupfers notwendig ist, hinzufügt, so bildet sich neben Magnetit auch Cuprit.

Bei großem Überschuß von Cu-Sulfat bilden sich außerdem dunkelgrüne Kristalle von rhombischem Habitus, welche aber vielleicht monoklin sind. Sie zeigen starke Doppelbrechung, auch Pleochroismus; die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Die Kriställchen sind mit einer blaßgrünlichen, porösen Masse gemengt, welche auch bei dem Analysenmaterial nicht ganz entfernt werden konnte.

Die Analyse ergab die unter I. angeführten Werte, während unter II. die oben bereits angegebenen Werte von Cl. Winkler angeführt sind.

	I.	II.
CuO . . .	58,50	59,69
SO ₃ . . .	22,78	24,07
H ₂ O . . .	18,72	16,24
	100,00	100,00

Es liegt daher wahrscheinlich ein Produkt vor, welches mit dem Arnimit übereinstimmt.

¹⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. 17, 49 (1890).

Herrengrundit.

Synonym: Urvölgyt.

Kristallklasse: Monoklin-prismatisch; $a : b : c = 1,8161 : 1 : 2,8004$.

$\beta = 91^\circ 10'$ (nach A. Brezina).

Analysen.

	1.	2.	3.
CaO	2,05	8,59	8,17
FeO	—	0,14	—
CuO	54,16	49,52	49,96
SO ₃	24,62	24,62	24,59
CO ₂	—	0,33	—
H ₂ O	19,61	16,73	17,76
	100,44	99,93	100,48

1. Auf den die Grauwacke und den Glimmerschiefer durchsetzenden Gängen von Herrengrund oder Urvölgy (Ungarn); anal. F. Berwerth bei A. Brezina, Z. Kryst. **3**, 373 (1879).

2. Von ebenda; anal. S. Schenek bei J. Szabó, Tsch. min. Mit. **2**, 311 (1880).

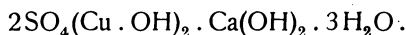
3. Von ebenda; anal. Cl. Winkler bei A. Weisbach, Z. Kryst. **14**, 399 (1888). Vgl. bei Arnimit, S. 305.

Formel. Das Calcium scheint hier nicht wie bei einzelnen früher erwähnten Sulfaten durch Beimengung in der Analyse vorhanden zu sein, sondern es liegt hier wahrscheinlich ein Kupfer-Calciumsulfat vor.

Die Analyse F. Berwerths scheint an nicht ganz reinem Material, welches etwas Gips enthielt, ausgeführt worden zu sein, daher diese Analyse von den beiden übrigen abweicht. Diese führen zu der Formel:



Sehen wir ab von der Berwerthschen Analyse, so haben wir in den zwei anderen übereinstimmenden das Verhältnis $\text{CuO} : \text{CaO} : \text{SO}_3 = 4 : 1 : 2$. Die Formel wurde 1898 von P. Groth geschrieben:



Von S. Schenek wurde konstatiert, daß das Wasser schon bei 100° abgeht und zwar $5,051\%$. Bei 200° war ungefähr die Hälfte des Wassers, $8,832\%$, ausgetrieben worden. J. Szabó schließt daraus, daß 3 Mol. Wasser als Kristallwasser enthalten sind.

Eigenschaften. Das Mineral ist nach drei Richtungen spaltbar. Die vollkommene Spaltrichtung ist die nach der Basis (001); nach (110) und (102) oder 102 deutlich. Härte $2\frac{1}{2}$. Mehr spröde, wenig elastisch. Dichte 3,132 nach Cl. Winkler. Bruch muschelrig.

Farbe dunkelsmaragdgrün bis spangrün, oft auch mehr aquamarinfarbig. Strich ziemlich hellgrün. Glasglanz, auf der Basis perlmutterglänzend. Durchsichtig, mitunter etwas milchig. Doppelbrechung negativ; Ebene der optischen Achsen senkrecht zu (010). Mittellinie fast senkrecht zur Basis.

$2E = 59^\circ 2'$ für Li-Licht, $65^\circ 18' - 66^\circ 53'$ für Na-Licht, $68^\circ 39'$ für blaues Licht. E. S. Larsen bestimmte $2E = 68^\circ$, $2V = 39^\circ$, $N_\alpha = 1,585$, $N_\beta = 1,649$, $N_\gamma = 1,660$.

Herrengrundit ist in Wasser und auch in kalter Schwefelsäure unlöslich, in Salpetersäure ganz löslich. Salzsäure und auch Ammoniak lösen das Mineral unter Zurücklassung eines kleinen Rückstandes von Gips. In konzentrierter Schwefelsäure erweicht das Mineral zu einem weißen Schlamm.

Wenn man mit der Lösung eine Flammenreaktion macht, so bemerkt man kaum die Färbung durch Ca und Cu; diese Färbungen treten erst bei Zusatz von HCl auf.

Im Kölbchen entweicht Wasser; in dunkler Rotglut entweichen saure Dämpfe, wobei das Mineral braunschwarz wird.

Vorkommen des Herregrundits. Das Mineral kommt auf Gängen vor, welche Glimmerschiefer und Grauwacke durchbrechen. Kommt mit Gips, Malachit, Azurit und Warringtonit vor.

Chlorhaltige Kupfersulfate.

Hier sind zu behandeln vor allem der Connellit und dann das chlorhaltige Blei- und Kupfersulfat Arzrunit, welches auch bei den Bleisulfaten behandelt werden könnte, aber meist in diese Gruppe eingereiht wird. Den chlorhaltigen Spangolith behandeln wir bei den Cu-Al-Sulfaten.

Connellit.

Dihexagonal-bipyramidal. $a:c = 1:1,3392$ (nach S. L. Penfield).

Spätere Messungen von Ch. Palache und H. E. Merwin ergeben: 1:1,156. Da schon früher N. St. Maskelyne eine den letzteren Werten nahekommende Zahl für die c -Achse erhielt (1,1562), so wird man wohl eher diese niederen Werte für das Achsenverhältnis annehmen können.

Analysen.

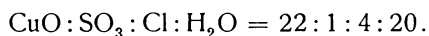
	1.	2.	3.	4.
CuO	72,3	75,96	73,38	73,41
SO ₃	4,9	3,43	3,15	3,84
Cl	7,4	6,37	6,82	7,05
N ₂ O ₅	—	—	0,72	0,30
H ₂ O	16,8	16,07	17,13	16,81
Verlust bei 100°	0,4	—	—	—
	101,8	101,83	—	—
ab O—Cl	1,7	1,42	1,53	1,59
	100,1	100,41	99,67	99,82

1. Von Cornwall; anal. S. L. Penfield, Z. Kryst. **18**, 509 (1891).
2. Von der Calumet- und Arizonamine, Bisbee (Arizona); anal. Ch. Palache u. H. E. Merwin, Am. Journ. Sc. [4] **28**, 537 (1909); Z. Kryst. **50**, 181 (1912).
3. Von der Czar-Mine, Bisbee; anal. W. E. Ford u. W. M. Bradley, Am. Journ. Sc. [4] **39**, 670 (1915).
4. Von der Grand central Mine, Eureka (Utah); anal. wie oben.

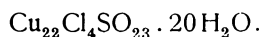
Formel. H. E. Merwin hat das Wasser bestimmt. Er fand:

H ₂ O unter 220°	0,25 %
" 220—260	12,06
" 260—300	2,10
" über 300	1,66
	<hr/> 16,07

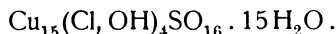
Aus ihrer Analyse berechnen Ch. Pallache und H. E. Merwin das Molekularverhältnis:



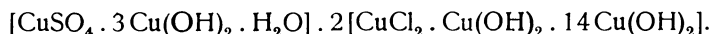
Das würde die empirische Formel ergeben:



S. L. Penfield machte die Annahme, daß 0,6% OH für Cl eintreten. Durch Berechnung der Atomverhältnisse kommt er zu der Formel:

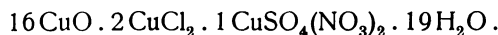


Ch. Palache und H. E. Merwin schreiben die Formel:



Diese Formel ist recht kompliziert und läßt sich schwer begründen, wobei allerdings zugegeben werden mag, daß eine Molekularformel richtiger erscheint als die Penfieldsche Formel.

Einfacher erscheint die von W. E. Ford und W. M. Bradley gegebene Formel:



Hierbei ist die kleine Menge Salpetersäure einbezogen. Es läßt sich die Formel vereinfachen, wenn man die Salpetersäure vernachlässigt. Es ergibt sich:

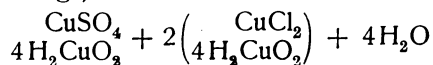


Diese Formel verlangt folgende Werte:

CuO	73,98
SO ₃	3,92
Cl	6,93
H ₂ O	16,73
ab O—Cl	1,56
	100,00

Wahrscheinlich liegt eine Komplexverbindung eines basischen Kupfersulfats mit Kupferoxychlorid vor.

C. F. Rammelsberg¹⁾ hatte die Formel:



auf Grund der Penfieldschen Analyse vorgeschlagen.

Es zeigt sich aus dem abweichenden Resultate, daß über die Konstitution des Connellits noch nicht genügend Klarheit herrscht; namentlich ist es auch die Gegenwart der Salpetersäure, welche eine gründliche Abweichung von den früheren Analysen ergibt. Es ist nur die Frage, ob in der Verbindung der Stickstoff als Salpetersäure wirklich vorhanden ist; eine Verbindung von Sulfat und Nitrat kennen wir im Darapskyit; aber nicht als Kupfersalz. In der Chemie sind nur Cuprinitrosoverbindungen bekannt, sowie Cuprichloridverbindungen, welche mit Ammoniak verbunden sind, z. B. Cupriperchlorid-Ammoniak. Siehe bei Kraut-Gmelin²⁾ die Cuprichloridverbindungen, welche Stickstoff enthalten.

Es wäre zu prüfen, wie der Stickstoff im Connellit gebunden ist. Keinesfalls darf er ignoriert werden. Wir haben im Connellit jedenfalls eine Komplexverbindung.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 113 (1895).

²⁾ Kraut-Gmelin, Z. anorg. Chem. 5, 1, 932 (1909).

Eigenschaften. Keine deutliche Spaltbarkeit, Härte 2—3, Dichte 3,364 (nach S. L. Penfield), 3,396 (nach Ch. Palache und H. E. Merwin); es ist diese große Verschiedenheit nicht aufgeklärt.

Farbe dunkelblau, im Pulver hellgrünlichblau, durchsichtig. Glasglanz. Doppelbrechung stark mit positivem Vorzeichen, nach E. Bertrand.¹⁾

Brechungsquotienten:

	N_{ω}	N_z
H. E. Merwin	1,724	1,746
W. E. Ford }	1,730	1,754
W. M. Bradley }		
A. Pelloux ²⁾	1,735	1,758

Vor dem Lötrohr leicht zu schwarzer glänzender Kugel schmelzbar, wobei sich die Flamme durch Cu grün färbt. Gibt im Kölbchen bei stärkerem Erhitzen viel Wasser ab, welches saure Reaktion zeigt. In Wasser unlöslich, jedoch in verdünnten Säuren löslich.

Vorkommen. Connellit ist gar kein seltenes Mineral; es kommt auf verschiedenen Kupfererzlagern vor, so auf der bekannten Calumet-Heklamine im Bisbeedistrikt (Arizona), wo als Begleiter Cuprit und Chalkophyllit auftreten. In Cornwall, wo er zuerst entdeckt wurde, sind ebenfalls Cuprit und ferner Malachit, Azurit, Brochantit mit ihm vergesellschaftet. Im Namaqualand (Südafrika) kommt er auch mit Cuprit, Malachit und Quarz vor.

A. Lacroix³⁾ beschreibt ihn von Mouzaia (Algerien), wo er auf Fahlerzgängen auf Baryt gefunden wurde, zusammen mit Sideritgangmassen.

Über die Genesis kann man nur sagen, daß er wohl durch Einwirkung von Sulfaten und Chloriden auf Kupferoxyd oder vielleicht Kupfercarbonate entstanden ist. Näheres ist nicht bekannt, auch existiert keine Synthese, welche darüber Aufschluß geben könnte.

Footit.

G. A. König beschrieb unter diesem Namen ein Mineral, welches aber nach W. E. Ford und W. M. Bradley als Mineral zu streichen ist, da es mit Connellit ident ist. Die Analyse hatte ergeben:

CuO	63,7
CuCl ₂	13,5
H ₂ O	22,8
	100,0

Von Bisbee, Arizona; anal. G. A. König, Z. Kryst. **19**, 602 (1891).

G. A. König schloß auf die Formel:



Auf Kohle im Reduktionsfeuer Kupferkorn. Im Röhrchen erhitzt, schwärzt sich das Mineral, gibt Wasser ab und zeigt unten ein grünes Sublimat. Proben auf Schwefel ergaben ein negatives Resultat.

Kommt auf der Queen Mine bei Bisbee mit Limonit, Paramelakonit und Malachit vor.

¹⁾ E. Bertrand, Bull. soc. min. **4**, 88 (1881).

²⁾ A. Pelloux, Ann. mus. storia nat. Genova **5**, 205 (1912).

³⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **33**, 33 (1910).

Es ist aber zu bemerken, daß die Existenz des Footeits bestritten wird; W. E. Ford und W. M. Bradley¹⁾ sind nämlich der Ansicht, daß der Footeit von Bisbee in Arizona, welchen G. A. König untersuchte, mit dem Connellit ident sei. Das Mineral ist hexagonal, Farbe lasurblau. Die Brechungsquotienten sind:

$$N_o = 1,730; \quad N_e = 1,754.$$

Nach den Genannten wäre demnach der Footeit zu streichen (vgl. auch bei Connellit, S. 310).

Sulfate von Kupfer und Natrium.

Wir kennen in der Chemie eine Reihe von Verbindungen von Cu, Na, S mit Sauerstoff. Abgesehen von den Natriumkupfersulfiten, welche in der Natur nicht vorkommen, haben wir die Natriumcuprosulfate und die Natriumcuprisulfate. Letztere Verbindungen sind auch zum Teil in der Natur stabil und kommen als Mineralien vor; so haben wir die Mineralien Natrochalcit und Kröhnkeit.

Das basische Salz, der Natrochalcit, scheint bisher im Laboratorium noch nicht dargestellt worden zu sein, während das neutrale Natriumcuprisulfat dargestellt wurde.

Kröhnkeit (Kröhnkit).

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,5226 : 1 : 0,4354 \text{ (nach L. Darapsky).}$$

$$a : b : c = 0,5229 : 1 : 0,4357; \quad 123^\circ 42' 40'' \text{ (nach Ch. Palache).}$$

Analysen. Die erste Untersuchung rührt von B. Kröhnke her.

	1.	2.
CuSO ₄ . . .	46,278	47,233
Na ₂ SO ₄ . . .	42,951	42,091
H ₂ O . . .	10,771	10,676
	100,000	100,000

1. u. 2. Aus der Wüste Atacama (Chile); B. Kröhnke, Schreiben desselben an J. Domeyko, Kröhnkeit benannt durch J. Domeyko, Tratado de miner. Apend. V, Anales de la Universidad 1875, I, 603.

Siehe auch bei L. Darapsky.

	3.	4.	5.	6.	7.
Na ₂ O . . .	18,80	19,24	19,52	18,04	18,89
CuO . . .	23,05	22,34	21,38	23,20	23,25
SO ₃ . . .	47,38	47,02	46,64	46,56	47,60
H ₂ O . . .	10,77	11,40	12,58	11,08	10,72
Cl . . .	—	Spur	Spur	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,46	100,46

3. Von der Wüste Atacama (Chile); anal. B. Kröhnke nach J. Domeyko, Miner. Chile 1879.

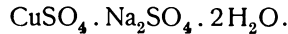
4. u. 5. Von ebenda; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1889, I, 195. Na₂O aus Differenz.

6. Von ebenda; anal. wie oben.

7. Von Chuquicamata; anal. E. H. Warren bei Ch. Palache u. C. H. Warren, Z. Kryst. **45**, 534 (1908).

¹⁾ W. E. Ford u. W. M. Bradley, Am. Journ. **39**, 670 (1915).

Formel. Aus den Analysen von B. Kröhnke und J. Domeyko wurde die Zusammensetzung berechnet:



Diese Formel wurde auch von C. F. Rammelsberg angenommen.

Auch C. H. Warren kommt zu dieser Formel, da das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 0,98:1,02:2:2,00$ ist.

Die für diese Formel berechneten Zahlen sind I. nach L. Darapsky, II. nach C. H. Warren:

	I.	II.
NaO . . .	18,39	18,39
CuO . . .	23,47	23,49
SO ₃ . . .	47,47	47,44
H ₂ O . . .	10,67	10,68
	100,00	100,00

Eigenschaften. Nach Ch. Palache ist die Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis und vollkommen nach (010). Härte 2,5—3. Muscheliger Bruch. Dichte 1,98 (L. Darapsky), 2,061 dagegen nach C. H. Warren.

Farbe blaßblau bis himmelblau, durchsichtig, glasglänzend. Doppelbrechung negativ. Die Hauptbrechungsquotienten sind nach H. E. Merwin:¹⁾

$$\begin{array}{ccc} N_\alpha & N_\beta & N_\gamma \\ 1,5437; & 1,5775; & 1,6013 \text{ (Na-Licht).} \end{array}$$

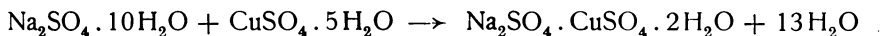
Siehe auch bei E. S. Larsen.²⁾

Der Achsenwinkel $2V$ berechnet sich daraus mit $78^\circ 36'$, während die direkte Bestimmung in Öl für $2V$ $78^\circ 42'$ ergibt. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene, die erste Mittellinie bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von $48^\circ 45'$.

Das Mineral zerkernt vor dem Lötrohr und schmilzt zu einer grünen Masse, die bei stärkerer Erhitzung sich nicht mehr verändert, aber beim Erkalten zerspringt. In Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert nach L. Darapsky sauer.

Synthese. L. Darapsky bemerkt auch, daß ein Salz von der Zusammensetzung des Kröhnkits von Th. Graham künstlich dargestellt wurde.

Th. Graham³⁾ fand, daß aus der Lösung von Na_2SO_4 und CuSO_4 jedes der Salze für sich anschießt, jedoch aus der Lösung von NaHSO_4 und CuSO_4 nach einiger Zeit auch das Doppelsalz sich bildet. Der Umwandlungspunkt



liegt nach P. Rohland⁴⁾ bei 21° . Bei mindestens $17,7^\circ$ können Doppelsalze neben Lösung bestehen.

Nach J. Koppel⁵⁾ wird zwischen 23 — 55° aus einem Gemenge von 1 Mol. Kupfervitriol und 1—2 Mol. Glaubersalz das Doppelsalz erhalten.

Das Doppelsalz bildet kleine Kristalle von hellblauer bis türkisblauer Farbe.

¹⁾ H. E. Merwin, Z. Kryst. **45**, 534 (1908).

²⁾ E. S. Larsen, l. c.

³⁾ Th. Graham, Phil. Mag. **4**, 420 (1834).

⁴⁾ P. Rohland, Z. anorg. Chem. **35**, 203 (1903).

⁵⁾ J. Koppel, Z. f. phys. Chem. **42**, 3 (1913); **52**, 434 (1905).

Das künstliche Salz verliert bei 160° das Wasser und nimmt grünliche Färbung an; von Kröhnkeit geht das meiste Wasser unter 150°, der Rest aber erst über 350° fort (nach W. Pallache und H. E. Merwin). Über die künstlichen Kristalle siehe bei Kraut-Gmelin.¹⁾

Über die Löslichkeit liegen Bestimmungen von J. Koppel vor:

θ in °	100 Mol. Wasser lösen:	
	Mol. CuSO ₄	Mol. Na ₂ SO ₄
17,7	2,24	2,34?
19,5	2,26	2,25
23	2,23	2,21
30	2,16	2,13
40,15	2,10	2,10

Vorkommen. Kommt hauptsächlich in der Atacamawüste vor, bei Chuquicamata und anderen Punkten (siehe die Analysen).

Als Begleiter erscheinen Gelbeisenerz, Sideronatrit.

Was die Genesis anbelangt, so ist sie eine analoge, wie die des Kupfervitriols; man wird sie sich ähnlich vorstellen wie bei den oben erwähnten Synthesen des Doppelsalzes. Die Lösung muß sauer sein.

Natrochalcit.

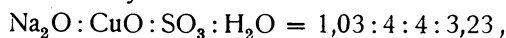
Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 1,423:1:1,214$; $\beta = 118^\circ 42,5'$ (nach Ch. Palache und C. H. Warren).

Analysen.

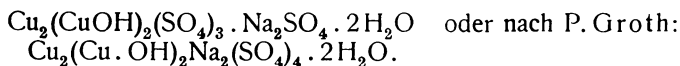
	1.	2.
Na ₂ O . . .	8,44	8,24
CuO . . .	41,95	42,08
SO ₃ . . .	42,10	42,51
H ₂ O . . .	7,70	7,17
Unlöslich .	0,70	—
Cl . . .	0,05	—
	100,94	100,00

1. u. 2. Aus dem Kupfergebiet in der Nähe von Chuquicamata, Prov. Antoffagasta in Chile, eingebettet in Chalkanthit. Das Chlor soll von Atacamit stammen. Die Analysen stammen von C. H. Warren bei Ch. Palache u. C. H. Warren, Z. Kryst. **45**, 534 (1904).

Formel. Aus der Analyse wurde berechnet: Molekularverhältnis

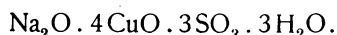


daher die Formel nach C. H. Warren:



Unter 2. sind die für diese Formel von Ch. Palache und C. H. Warren berechneten Zahlen angegeben.

E. S. Larsen schreibt:



Es liegt ein Natriumcuprihydroxysulfat vor.

¹⁾ Kraut-Gmelin **5** [I], 1124 (1909).

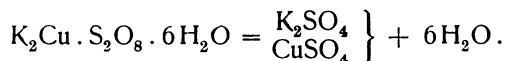
Cyanochroit.

Synonym: Cyanochrom.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 0,7490:1:0,5088$; $\beta = 104^{\circ} 28'$ (nach A. E. Tutton,¹⁾ an künstlichen Kristallen).

Analyse. Eine eigentliche Analyse der am Vesuv vorkommenden Salzkrusten, welche diese Verbindung enthalten, existiert nicht, da es nur in Gemengen mit anderen Mineralien vorkommt. Es haben aber A. Scacchi,²⁾ A. Lacroix³⁾ und F. Zambonini⁴⁾ durch Auflösung dieser das Salz erhalten.

Formel. C. F. Rammelsberg⁵⁾ stellte 1875 die Formel auf:



Diese verlangt folgende Werte (nach E. S. Dana):

K ₂ O	21,3
CuO	17,9
SO ₃	36,3
H ₂ O	24,5
	100,0

Eigenschaften. A. E. Tutton untersuchte das künstliche Schwefelsäure-Kalium-Kupfer. Spaltbarkeit nach (201) vollkommen, Dichte 2,2239. In kaltem Wasser vollkommen löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Wasser.

Optische Eigenschaften. Durchsichtig, Farbe grünlichblau, glasartig. Doppelbrechung positiv. Die erste Mittellinie liegt unter 4° 5' gegen die Klinodiagonale im spitzen Achsenwinkel.

Nachdem bereits Murmann und Rotter⁶⁾ den Winkel der optischen Achsen mit 76° 12' bestimmt hatten, wurden von A. E. Tutton die Brechungsquotienten für verschiedene Linien und auch die scheinbaren Achsenwinkel gemessen. Die Werte der letzteren sind:

Li	71° 19' für 2E,	46° 1' } für 2V berechnet aus den
Na	72° 7' " "	46° 32' } Messungen von 2H _a und 2H _o
Tl	73° 3' " "	47° 0' " "

Für die Brechungsquotienten ergab sich:

	N _a	N _β	N _γ
Li-Licht	1,4807	1,4834	1,4990
Na-Licht	1,4836	1,4864	1,5020
Tl-Licht	1,4861	1,4889	1,5047

Bei einer Temperaturerhöhung um 50° nimmt der scheinbare Achsenwinkel in der Luft um den ungewöhnlich hohen Betrag von 9° zu; dagegen werden die Brechungsquotienten um durchschnittlich 0,0020 erniedrigt. Die

1) A. E. Tutton, Z. Kryst. **21**, 546 (1893).
 2) A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli **6**, 58, Nr. 9 (1974); zuerst 1855.
 3) A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 223 (1907).
 4) F. Zambonini, Atti R. Accad. Napoli **30**, 223 (1907).
 5) C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 266.
 6) Murmann u. Rotter, Sitzber. Wiener Ak. **34**, 135 (1859).

von A. E. Tutton erhaltenen Werte der Brechungsquotienten weichen beträchtlich von jenen ab, welche früher Murmann und Rotter erhalten hatten.

Synthese. Wurde von A. E. Tutton durch Verdunstung einer äquimolekulare Mengen von Kalium- und Kupfersulfat enthaltenden Lösung erhalten.

Vorkommen und Genesis. Bildet sich am Vesuv durch Sublimation aus Fumarolen und es bilden sich Krusten, aus deren Lösung sich das Salz isolieren läßt. Diese wurden zuerst von A. Scacchi bei der Eruption von 1855 beobachtet.

Arzrunit.

Rhombisch. $a : b : c = 0,5773 : 1 : 0,4163$ (nach A. Arzruni).¹⁾

Analysen.

	1.	2.
CaO . . .	1,70	1,87
ZnO . . .	?	4,08
CuO . . .	21,39	14,54
PbO . . .	31,41	33,38
Fe ₂ O ₃ . . .	0,70	0,81
SO ₃ . . .	8,07	13,06
Cl . . .	14,39	9,46
SiO ₂ . . .	13,60	8,88
H ₂ O . . .	—	11,01
		98,09

1. u. 2. Auf Höhlungen von quarzigem Ganggestein von der Buena Esperanza Mine, Challacollo, Tarapaca (Chile); anal. K. Thadéeff, Z. Kryst. **31**, 238 (1899).

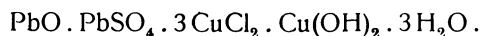
Formel. Die Bestimmung der Formel bereitet Schwierigkeiten, da das Material verunreinigt war und die zwei Analysen miteinander nicht stimmen. K. Thadéeff zieht SiO₂ als Quarz, Fe₂O₃ als Limonit, 2Fe₂O₃ · 3H₂O und CaO als Gips, ebenso ZnO als Zinkvitriol ZnSO₄ · 7H₂O ab und bekommt dann ein Verhältnis:

$$\text{SO}_3 : \text{Cl} : \text{PbO} : \text{CuO} : \text{H}_2\text{O} = 0,080 : 0,267 : 0,150 : 0,183 : 0,181.$$

Daraus wird gefolgert:

$$\text{PbO} : \text{SO}_3 : \text{CuO} : \text{Cl} = 2 : 1 : 4 : 6.$$

Daraus ergibt sich die Formel:



Eigenschaften. Farbe tiefblau bis fast farblos, stark pleochroitisch, Angaben über Härte und Dichte fehlen. Zweiachsig.

Die Zusammensetzung des Arzrunits ist eine sehr komplizierte; ob die von K. Thadéeff angegebene Formel richtig ist, bleibt einigermaßen zweifelhaft, um so mehr als zur Analyse nur sehr kleine Mengen vorhanden waren. Er stützt sich darauf, daß bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure eine völlige Entfärbung des Minerals eintrat, während die Lösung sich schön blau färbte, daher anzunehmen ist, daß das Kupfer als Chlorid vorhanden ist, das Blei dagegen als Sulfat; leider wurde aber das restliche entfärbte Mineral nicht

¹⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **31**, 231 (1899).

untersucht, ebensowenig wie die Lösung. Nach K. Thadéeft wäre der Arzrunit daher zusammengesetzt aus Lanarkit, Kupferchlorid und Kupferoxydhydrat.

In der Chemie sind solche Doppelsalze bisher nicht hergestellt worden.

Aluminiumcuprisulfate.

Lettsomit.

Synonyma: Cyanotrichit, Kupfersamterz, Samterz, Velvet Copper.

Kristallklasse: Rhombisch. Achsenverhältnis unbekannt.

Analysen.

	1.	2.	berechn.	3.
CaO	—	—	—	2,97
CuO	48,16	46,59	49,85	49,00
Al ₂ O ₃	11,70	11,06	10,76	11,21
Fe ₂ O ₃	—	1,18	—	1,41
SO ₃	15,38	14,12	16,78	12,10
H ₂ O	23,06	23,06	22,59	22,50
	98,30	96,01		99,19

1. Lettsomit vom Banat(?); anal. J. Percy, Phil. Mag. 36, 102 (1850). J. Percy, erwähnt keinen Fundort.

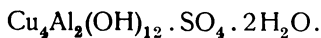
2. u. 3. Mine de Garonne, Dep. Var.; anal. F. Pisani, C. R. 86, 1418 (1878).

	4.				5.	
	a)	b)	c)	mittl.	gefd.	berechn.
CuO	47,40	46,34	46,39	46,71	49,54	49,23
Al ₂ O ₃	15,71	16,94	16,77	16,47	15,45	15,88
Fe ₂ O ₃	0,80	1,61	1,64	1,34	0,91	—
SO ₃	12,38	} 34,47 {	12,59	12,49	12,60	12,56
H ₂ O	?		21,89	21,89	21,40	22,43
Unlös.	0,46	0,38	0,48	0,44	—	—
		99,74	99,76	99,34	99,90	

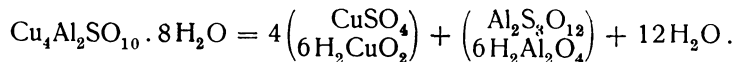
4. Von Copper Mt. Mine, Morenci; anal. F. A. Genth, Am. Journ. Sc. 40, 118 (1890).

5. Von der Amer. Eagle Mine, Tintic-Distr. Utah; anal. F. A. Genth, Am. Journ. Sc. 40, 188 (1890).

Formel. F. A. Genth berechnete die Formel:



C. F. Rammelsberg schrieb:



Eigenschaften. Dichte 2,737 nach F. A. Genth, 2,95 (A. Lacroix). Farbe hellmalteblau, himmelblau, Strich hellblau, Doppelbrechung negativ. Die optische Achsenebene ist parallel zur Längsrichtung. Der Winkel 2V = 83° zirka, Pleochroismus kräftig, nach E. S. Larsen,¹⁾ Material vom Tintic-Distrikt, Utah.

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S., Nr. 579, 65 (1921).

E. Bertrand¹⁾ untersuchte einen Lettsonit, welcher jedoch optisch etwas abweicht. Er ist fast farblos, der Winkel $2E$ ist ungefähr 10^0 und der Winkel $2V_\alpha = 4-8^0$.

Brechungsquotienten:	Nach E. S. Larsen
N_α	1,588
N_β	1,616—1,617
N_γ	1,655

In verdünnten Säuren löslich.

Lettsonit wandelt sich an der Luft um, indem er zuerst grünlichgelb, dann gelblichweiß wird, wobei Kupfersulfat austritt.

Vorkommen. Am schönsten sind die Lettsonite von Cap Garonne, welche eine Neubildung sind (siehe die Untersuchung von F. Pisani). Schon längst bekannt ist das Kupfersamterz von Moldova im Banat.

Eine Synthese dieses Kupfersalzes ist noch ausständig.

Beziehung des Lettsonits zu Bisbeeit.

Ein Teil des Bisbeeits scheint zum Cyanotrichit zu gehören; Bisbeeit ist nach W. T. Schaller²⁾ ein Kupfersilicat $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. S. G. Gordon³⁾ ist der Ansicht, daß das von A. F. Rogers beschriebene Bisbeeitvorkommen von der Grandview Mine Gran Cañon, Arizona, kein Bisbeeit, sondern Cyanotrichit sei, da die optischen Eigenschaften, wie auch der Nachweis von Schwefelsäure auf letzteres Mineral hinweisen.

A. F. Rogers⁴⁾ hatte für den Bisbeeit gefunden:

$$N_\alpha = 1,649; \quad N_\beta = 1,620; \quad N_\gamma = 1,589;$$

$$N_\alpha - N_\gamma = 0,060: \text{ optisch positiv.}$$

Woodwardit.

Es ist noch unsicher, ob ein selbständiges Mineral vorliegt. F. Pisani vermutete ursprünglich einen unreinen Langit, später aber hielt er ihn für ident mit Lettsonit. J. D. Dana hält den Woodwardit für ein Gemenge von Lettsonit mit Tonerdehydrat.

Analysen.

	1.	1a.	2.	3.
MgO	Spur	—	—	Spur
CaO	"	—	—	"
CuO	46,80	48,67	48,34	46,95
Al ₂ O ₃	17,93	18,64	17,97	17,40
SO ₃	12,54	13,04	13,95	12,60
P ₂ O ₅	(0,02)	—	—	—
SiO ₂	(1,10)	—	—	—
H ₂ O +	(17,41)	19,65	18,48	16,79
H ₂ O -	3,80	—	—	5,28
	100,00	100,00	98,74	99,02

¹⁾ E. Bertrand, Bull. soc. min. 4, 11 (1881). — A. Lacroix, Minér. de la France 4, 256 (1910).

²⁾ W. T. Schaller, Journ. Washington Ac. 5, 7 (1915).

³⁾ S. G. Gordon, Amer. Min. 8, 92 (1925).

⁴⁾ A. F. Rogers, Amer. Min. 7, 153 (1922).

1. Woodwardit von Cornwall; A. H. Church, Journ. Chem. Soc. London 4 (19), 132 (1866); anal. R. Warington jun.

1a. Dasselbe im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. SiO_2 ist bei der Berechnung in Abzug gebracht, H_2O aus der Differenz gerechnet.

2. Material vorher gewaschen, wobei etwas Cu in Lösung ging, dann bei 100° getrocknet; anal. A. H. Church.

3. Ebendaher gewaschen, im Vakuum getrocknet.

	4.	5.	6.	7.	8.
CuO	46,87	48,85	46,67	49,65	46,8
Al_2O_3	17,66	18,33	17,27	18,39	13,4
SO_3	12,50	13,43	13,42	14,28	11,7
SiO_2	—	—	—	—	1,2
$H_2O +$	22,86	18,10	22,64	17,68	(26,9)
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,89	98,71	100,00	100,00	100,0

4. Mittel, über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet.

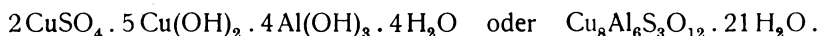
5. Dasselbe bei 100° getrocknet.

6. Berechnet nach der Formel $7CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 15H_2O$.

7. Berechnet für $11H_2O$.

8. Woodwardit von Cornwall; anal. F. Pisani, C. R. 65, 1142 (1867). H_2O aus Differenz bestimmt.

Formel. Eine solche ist bisher nicht aufgestellt worden; mit Ausnahme von A. H. Church:



Diese Formel gilt für ein über Schwefelsäure getrocknetes Material.

Im Kölbchen erhitzt, gibt es viel Wasser von schwachsaurer Reaktion ab, wird anfangs dunkler blau und schließlich schwarz. Die Substanz ist hygroskopisch, der Wasserverlust über H_2SO_4 wechselt stark, in einem Fall wurde $13\frac{1}{3}\%$ bestimmt; in Säuren leicht löslich, wobei ein kleiner Rückstand gelatinöser Kieselsäure bleibt.

Enysit.

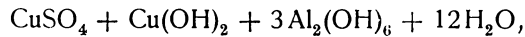
Von C. Hlawatsch.

Stalagmitische bläulichgrüne Kruste, nicht kristallisiert.

Analysen.	1.	2.	3.	4.	
Na_2O	—	—	—	0,640	
MgO	—	—	0,749	6,183	
CaO	1,35	—	0,086	1,403	
CuO	16,91	17,4	24,561	10,255	
Al_2O_3	29,85	33,8	23,063	27,250	
Fe_2O_3	Spur	—	—	—	
CO_2	1,05	—	—	0,528	
SiO_2	3,40	6,7	6,689	7,538	
SO_3	8,12	4,7	6,775	2,433	
Cl	Spur	—	—	—	
H_2O über H_2SO_4	14,04	—	15,390	13,938	H_2O bei gewöhnl. Temp.
H_2O bis 150°	18,21	38,7	10,413	—	H_2O bei 100°
H_2O bei Rotglut	7,17	—	7,333	23,864	H_2O bei von $120-160^\circ$
"	—	—	5,392	6,167	H_2O über 260°
Summe	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	
	100,10	101,3	100,451	100,199	
δ	1,59	—	—	—	

1. St. Agnes Cornwall; anal. J. H. Collins, Min. Mag. 1, 14 (1876).
2. Cornwall; anal. E. Pisani, C. R. 65, 1142 (1867).
3. u. 4. Cornwall; anal. W. Flight, Journ. Chem. Soc. London 24, Jan.-H. (1871).

Formel. J. H. Collins gibt die Formel:



SiO_2 ersetzt dabei Al_2O_3 , CaCO_3 ist Beimengung.

Nach den Analysen zu schließen, sind die untersuchten Mineralien wohl kaum einheitlich, sondern wahrscheinlich, wie es F. Pisani vermutet, Gemenge. N. St. Maskelyne stimmt dem zu, er hält diese Mineralien für das Einwirkungsprodukt von löslichen Sulfaten auf Malachit (Endprodukt Langit).

Härte 2—2,5.

Nach Le Neve Foster¹⁾ gibt das Mineral im Kölbchen Wasser, das bei gelinder Temperatur neutral, bei höherer sauer reagiert, bei starkem Erhitzen einen weißen Belag nahe der Probe. Das Pulver wird auf Kohle vor dem Lötrohr grau, mit Kobaltsolution blau. Die Flamme wird teils grün, teils blau gefärbt, die Probe wird dabei braun, an den Ecken weiß und schmilzt mit. Mit Phosphorsäure gibt sie ein Kieselskelett, das sich im Überschuß wieder löst. In HCl unter Entwicklung von CO_2 löslich, beim Eindampfen gelatinierend. Die Substanz bildet einen 8 Zoll dicken Überzug an einer Kellermauer im Hafen von St. Agnes in Cornwall. Der Raum darüber hatte lange Zeit als Speicher für Kupfererze gedient.

Chalcoalumit.

Triklin, nach optischer Bestimmung von E. S. Larsen und H. E. Vassar.²⁾ Zeigt mehrere Spaltbarkeiten, Zwillingsbildung nach einer Fläche, die senkrecht auf die breite Fläche der leistenförmigen Bruchstücke und parallel deren Längsrichtung liegt.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5. ⁴⁾
Na_2O . . . }	0,50	—	—	—	—
K_2O . . . }					
MgO . . .	0,05	(1,01) ³⁾	—	—	—
CaO . . .	0,01	—	—	—	—
CuO . . .	14,78	14,56	15,15	2,6	1,41
Al_2O_3 . . .	38,71	38,88	38,81	57,8	50,67
SO_3 . . .	14,80	14,67	15,22	—	—
SiO_2 . . .	—	—	—	2,5	20,12
$\text{H}_2\text{O} +$. . . }	1,90	30,60	30,82	35,0	27,11
$\text{H}_2\text{O} -$. . . }					
Unlös. . .	0,09	0,28	—	0,7	—
	99,79	100,00	100,00	98,6	99,57

1. Material von einer dickeren Kruste.
2. Von einer dünnen Kruste eines größeren Stückes.

¹⁾ Le Neve Foster, Min. Mag. 1, 9 (1877).

²⁾ E. S. Larsen u. H. E. Vassar, Amer. Min. 10, 79—83 (1925).

³⁾ Unreinigkeiten, aus der Differenz bestimmt.

⁴⁾ Hierzu noch 0,26 Fe_2O_3 .

3. Die theoretische Zusammensetzung nach der Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Die Übereinstimmung ist besser, wenn die Alkalien zu Kupfer zugerechnet werden. CuO als CuS abgeschieden, als CuO nach dem Glühen an der Luft gewogen. H_2O durch Absorption bestimmt unter Beimengung von CaO in der Erhitzungsröhre. Die Cu -Bestimmung mit KJ kontrolliert.

4. Umwandlungsprodukt (pseudomorph nach Chalkoalunit) an Stufen in der Harvard University. Wahrscheinlich Gibbsit.

5. An einem anderen Stück, stimmt ungefähr auf die Formel $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, doch meinen die Verfasser, daß es auch ein Gemenge von Gibbsit und Kieselsäure sein könnte.

Sämtliche Analysen von H. E. Vassar.

Eigenschaften. Die Dichte, mit Pyknometer bestimmt, ist 2,29, nach dem Gladstone'schen Gesetz aus dem Brechungsexponenten berechnet, 2,25. Härte $2\frac{1}{2}$. Schmelzbarkeit nach der Skala der amerikanischen Mineralogen 5.

Die Hauptbrechungsexponenten sind $N_\alpha = 1,523$, $N_\beta = 1,525$, $N_\gamma = 1,532$.

Optischer Charakter +, der Achsenwinkel klein, mit sehr starker Dispersion: $\rho > v$. Die schmalen Leisten zeigen keine scharfe Auslöschungsschiefe (etwa 40° gegen die Längsrichtung), der optische Charakter der Längsrichtung ist -. Auf der breiten Fläche¹⁾ zeigen sie eine Auslöschungsschiefe von etwa 32° , ebenfalls mit sehr starker Dispersion. Die durch Zerdrücken gewonnenen Leisten zeigen bisweilen dreieckige Gestalt, solche von der äußeren Kruste oft eine Endfläche, deren Trace mit der Längsrichtung etwa 60° bildet, auf der breiten Fläche liegt die Richtung α' im spitzen Winkel. Dünne Fasern geben abnormale, blaue Interferenzfarbe.

Chalkoalunit ist schwer löslich in verdünnten, leicht in konzentrierten Säuren. Er scheint sich in Gibbsit oder ein kaolinähnliches Material umzuwandeln (siehe Anal. 4 und 5).

Chalkoalunit bildet dünne, türkis bis nilgrüne, fasrige, außen etwas mehr blättrige, gröbere Krusten auf stalaktitischen Limonitmassen von Bisbee (ähnlich wie Lettsonit von Moldawa) in Arizona, die verwendeten Stufen stammen aus Wards Natural Science Establishment, doch wurden auch in anderen Sammlungen ähnliche beobachtet.

Spangolith.

Von C. Doelter (Wien).

Ditrigonal-pyramidal. $a:c = 1:2,0108$ (nach S. L. Penfield).

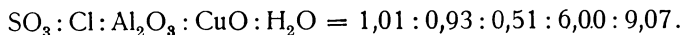
Analysen.

	1.	2.	3.	4.
CuO	59,57	59,47	59,50	59,51
Al_2O_3	6,59	6,51	6,70	6,60
SO_3	10,08	10,11	10,14	10,11
Cl	4,12	4,10	4,11	4,11
H_2O	20,32	—	20,49	20,41
				100,74
ab O—Cl				0,92
				99,82

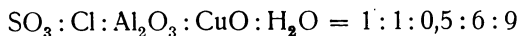
1.—4. Aus dem Globe Distrikt, Arizona, näherer Fundort unbekannt (kommt an verschiedenen Punkten von Arizona vor); anal. S. L. Penfield, Z. Kryst. **18**, 505 (1891).

¹⁾ Im Haupttext der Arbeit steht das Gegenteil vom Resumé, es scheinen also die beiden Flächen im Durchschnitt gleich breit entwickelt zu sein.

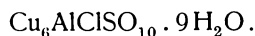
Formel. S. L. Penfield berechnete seine Analyse und fand:



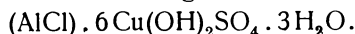
Die Analyse führt also zu der Formel:



oder



Die Formel wird von P. Groth gedeutet als:



Allerdings ist diese Formel nicht ganz einwandfrei, weil es ja nicht sicher ist, daß Cl an Al gebunden ist. Immerhin kann man diese Formel als eine wahrscheinliche annehmen.

Die theoretische Zusammensetzung ist nach S. L. Penfield:

CuO	59,75
Al ₂ O ₃	6,45
SO ₃	10,03
Cl	4,45
H ₂ O	20,32
	101,00
ab O—Cl	1,00
	100,00

Eigenschaften. Spaltbar sehr vollkommen nach der Basis, deutlich nach (11 $\bar{2}$). Härte 2 auf der Basis, 3 auf den Pyramidenflächen. Dichte 3,141. A. Pelloux¹⁾ fand an einem Vorkommen von Sardinien 3,117.

Farbe im auffallenden Licht dunkelgrün, im durchfallenden heller. Durchsichtig, schwach pleochroitisch. Starke negative Doppelbrechung. Brechungsquotienten:

$$N_\alpha = 1,694; \quad N_\beta = 1,641 \quad (\text{für Grün } 525).$$

H. A. Miers²⁾ untersuchte das Mineral auf Pyroelektrizität und fand es am spitzen Ende positiv, am anderen negativ bei Erkalting.

Vor dem Lötrohr schmilzt Spangolith zu einer schwarzen schlackigen Masse, wobei die Flamme sich grün färbt. Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme gibt es Kügelchen von Kupfer. Im Glasrohr erhitzt, reichlich saures Wasser. Unlöslich in Wasser, aber leicht in verdünnten Säuren.

Über Ätzfiguren siehe A. Miers. Nach A. Johnsen³⁾ ist das spitze Ende leichter löslich.

Vorkommen. Spangolith kommt an mehreren Stellen mit anderen Kupfermineralien vor; ein sehr häufiger Begleiter des Spangoliths scheint Chrysokoll zu sein, so beobachtete es H. A. Miers⁴⁾ in Redruth, wo außerdem noch Kupfercarbonate sowie Lirokonit und Cuprit vorkommen. W. Lindgreen und W. F. Hillebrand⁵⁾ beobachteten ebenfalls sein Zusammenvorkommen

¹⁾ Über das Achsenverhältnis siehe auch A. Pelloux, Ann. Mus. Genova 4, 194 (1909); Z. Kryst. 50, 493 (1912).

²⁾ H. A. Miers, Min. Mag. 10, 273 (1894).

³⁾ A. Johnsen, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 23, 282 (1907).

⁴⁾ H. A. Miers, N. JB. Min. etc. 1893, II, 174.

⁵⁾ W. Lindgreen u. W. E. Hillebrand, Am. Journ. Sc. 18, 448 (1904). Siehe auch Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 262, 42 (1905).

in der Metcalfmine (Arizona) mit Chrysokoll, Cuprit, Malachit und gediegen Kupfer.

A. Pelloux¹⁾ beschrieb sein Vorkommen von Arenas (Sardinien), wo außer den Kupfercarbonaten noch Atacamit, Chrysokoll, auch verschiedene Bleisulfate, sowie Bleiglanz und Tetraedrit vorkommen. Der Spangolith kommt in Drusen vor, welche von Quarz- und Barytkristallen begleitet sind, auch Fluorit kommt vor.

A. Pelloux meint, daß das Kupfer aus der Zersetzung des Tetraedrits stamme, was aber nicht gerade wahrscheinlich ist.

Phillipit.

Derb.

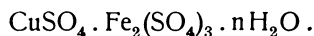
Analyse.

MgO . . .	0,85
CuO . . .	14,39
Al ₂ O ₃ . . .	Spur
Fe ₂ O ₃ . . .	9,80
SO ₃ . . .	28,96
H ₂ O . . .	43,72
	100,00

Aus einer Kupfergrube der Cordillere von Condes, Prov. Santiago (Chile); anal. J. Domeyko, Mineral. Chilis 1879, 248.

Ferner werden noch 2,28%₀ unterschwefligsaures Eisen angegeben.

Formel.



Eigenschaften. Durchsichtig, Glasglanz, lasurblau.

In Wasser löslich, schmeckt zusammenziehend, wird bei Aussetzen in der Luft nicht verändert.

Entsteht aus der Verwitterung des Chalkopyrits. Es liegt immerhin ein zweifelhaftes Mineral vor.

Das Mineral **Coerulofibrit (Caerulofibrit)**, welches E. F. Holden²⁾ von Bisbee beschrieben hat und als neue Mineralspezies aufstellte, ist in Wirklichkeit Connellit.

Silbersulfat.

In der Natur kommt das neutrale Silbersulfat Ag₂SO₄ nicht vor. Dieses ist isomorph mit Kalium- und Natriumsulfat; wie diese ist es enantiotrop-dimorph und hat einen Umwandlungspunkt, welchen R. Nacken bestimmt hat. Bei 412° geht das rhombische Salz in eine zweite Kristallart über.

Silber kommt jedoch in einem dem Jarosit kristallographisch nahestehenden Sulfat vor. Der Name Argentojarosit ist jedoch nicht glücklich gewählt, da sich ja diese Verbindung von dem Jarosit chemisch wesentlich unterscheidet es wäre daher ein neuer Name vorzuziehen gewesen.

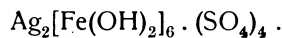
¹⁾ A. Pelloux, Annali museo civico di storia nat. Genova 4, 194 (1909); Z. Kryst. 50, 493 (1912).

²⁾ E. F. Holden, Amer. Min. 7, 80 (1922) u. 9, 55 (1921); siehe auch W. Eitel, N. JB. Min. etc. 1924, II, 172.

Argentojarosit.**Kristallform** unbekannt.**Analyse.**

AgO	19,35
PbO	1,60
Fe ₂ O ₃	41,77
SO ₃	27,09
SiO ₂	0,60
H ₂ O bei 150°	8,20
	<hr/>
	98,61

Von der Tintic Standard Mine bei Dividend (Utah); anal. C. A. Schempp, Am. Journ. Sc. **6**, 73 (1923).

Formel. Der Analytiker stellt die Formel auf:

Diese Formel erfordert folgende Werte:

Ag ₂ O	20,35
Fe ₂ O ₃	43,06
SO ₃	28,11
H ₂ O	9,48
	<hr/>
	100,00

Wie man sieht, stimmen die Zahlen nicht ganz mit jenen der Analyse überein.

Eigenschaften. Glänzende, gelbe, schuppige, glimmerähnliche Aggregate. In Säuren schwer löslich.

Vorkommen. Kommt mit Anglesit, Baryt und Quarz auf einer Verwerfung durch den Erzkörper vor. Es ist ein sekundäres Mineral, entstanden durch die Einwirkung von basischem Ferrisulfat auf Silbersulfat, welches sich aus Silberglanz gebildet hatte. Der Erzkörper ist ganz oxydiert und ganz frei von Eisen. Es findet sich daneben auch ein entsprechendes bleihaltiges Mineral von mehr bräunlicher Farbe.

Quecksilbersulfate.

Diese Sulfate sind in der Natur äußerst selten. Von Idria kennen wir zwei solche Salze, welche jedoch aus dem Mauerwerk eines Röstofens dieses Quecksilberwerkes stammen.

Es sind zwei verschiedene Bildungen vorgefunden worden, einerseits Kristalle; diese beiden Verbindungen wurden nicht mit Namen belegt.

Mercurosulfat.

Kristallsystem: Nach G. Seyfriedsberger liegt eine pseudotetragonale Substanz vor, als sekundäre Formel eines trimetrischen Körpers $a:b = 0,666:1$ oder $2:3$. Die Messungen ergeben: $a:b:c = 0,666:1:0,707$.

Analysen.

	1.	2.	3.
Hg ₂ O . . .	81,95	—	83,87
SO ₃ . . .	16,72	17,41	16,13
	98,67		100,00

1. u. 2. Hüttenprodukt von Idria; anal. G. Seyfriedsberger, Z. Kryst. 17, 434 (1890).

3. Theoretische Zusammensetzung nach der Formel.

Formel. Hg₂SO₄.

Eigenschaften. Dichte 8,353 bei 19° C. Zweiachsig. Achsenwinkel auf 60° geschätzt. Im Bunsenbrenner wird das Salz gelb, dann rot und schmilzt zu einer braunen Kugel, die zu einer weißen Masse erstarrt. In siedendem Wasser nur in großem Überschuß löslich, in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich, wohl aber in heißer verdünnter Salpetersäure.

Mercurisulfat.

Dieses Salz ist kristallin.

Analysen.

	1.	2.	3.
HgO . . .	—	—	72,97
SO ₃ . . .	27,02	26,47	27,03
			100,00

1. u. 2. Analytische Daten von H. Seyfriedsberger, s. oben.

3. Berechnet nach der Formel.

Formel. HgSO₄.

Eigenschaften. Dichte 5,995 bei 21° C.

Starker metallischer Geschmack, wird in der Hitze gelb, dann braun und schließlich wieder weiß. Färbt das Wasser zitronengelb, wobei es in Turpethum minerale und in die Lösung eines sauren Salzes zersetzt wird.

Im Bunsenbrenner nahezu unschmelzbar. An der Luft überzieht sich der Körper mit einer ziemlich dicken Neubildung von (HgO₃)SO₃.

Entstehungsweise der beiden Sulfate. Die erste chemische Untersuchung hatte ergeben:

Hg . . .	66,50
SO ₃ . . .	31,62
Unlöslich . . .	1,88
	100,00

Die Salze waren in einem Albertischen Flammofen aufgefunden worden; seine Temperatur wird mit 750° angegeben. Die beiden Salze haben sich nicht gleichzeitig gebildet, sondern das ältere war das Mercuriosulfat, das Mercurisulfat das jüngere. Die Bildung zweier verschiedener Oxydationsstufen erklärt sich dadurch, daß ursprünglich die Luftkanäle in Tätigkeit waren, während diese später sich verstopften; dann war nur mehr eine sehr schwer flüchtige Substanz existenzfähig. Das jüngere Sulfat bildete sich bei dieser erhöhten Temperatur. Das genetisch ältere Mercuriosulfat schmilzt leicht, während das bei höherer Temperatur gebildete Mercurisulfat sehr hoch schmelzbar ist. Während das erstgenannte Sulfat bei etwa 366° schmilzt, liegt nach Seyfriedsberger der Schmelzpunkt des Mercurisulfats bei über 700°.

Durch die Luftlöcher des Ofens wurde die Temperatur des Ofens, welche in seinen heißesten Teilen etwa 750° betrug, erniedrigt. So lange diese Luftlöcher in Tätigkeit waren, konnte sich kein Mercurisulfat bilden; erst später, also durch Verstopfung derselben, sondern nur das zweite Sulfat. Das Mercurisulfat soll, da beide oft ganz innig vermenget sind, aus dem Mercurosulfat entstanden sein. Als Bekräftigung seiner Ansicht führt H. Seyfriedsberger eine Analyse des Schmelzproduktes von Mercurosulfat an:

SO ₃ . . .	15,99	24,52
Hg-Verlust .	—	34,78

Die erste Zahl für Schwefelsäure ist die ursprünglich vorhandene, die zweite ist die des Schmelzproduktes; während des Schmelzprozesses verflüchtigten sich $34,78\%$ Hg. Die aus den Formeln von HgSO₄ und Hg₂SO₄ berechnete Menge an Hg ist 40,01.

Die Differenz der beiden Zahlen für Hg rührt davon her, daß noch ein Teil des Mercurosulfats im Innern der Fragmente unzersetzt verblieb. Der erhaltene Schmelzkuchen zeigte die Eigenschaften des Mercurisulfates.

Andere Quecksilbersulfate sind nicht bekannt geworden. Auch das in der Chemie bekannte basische Salz HgSO₄·2HgO,¹⁾ welches aus HgO²⁻ und Fe₂(SO₄)₃-Lösung entsteht, kommt in der Natur nicht vor.

Was die oben geschilderten Salze anbelangt, so wäre noch zu erwähnen, daß man Hg₂SO₄ auch aus Schwefelsäure und überschüssigem Quecksilber erzeugen kann. Die Reaktion tritt besonders zwischen 100 und 150° ein, beginnt aber schon bei 20° .

Aluminiumsulfate.

Von C. Hlawatsch (Wien).

Zwei Eigenschaften sind es, die die Aluminiumsalze und namentlich die Sulfate des Aluminiums kennzeichnen, nämlich die Leichtigkeit einer Hydrolyse in wässriger Lösung und die Bildung von Doppelsalzen, wahrscheinlich beides in Zusammenhang mit dem schwachen elektropositiven Charakter des Aluminiums, wozu noch der verhältnismäßig schwache elektronegative der Schwefelsäure kommt.

Wir treffen daher in der Natur nur ein einziges neutrales, einfaches Sulfat neben mehreren, wenig gut charakterisierten, basischen Salzen an, deren Zusammensetzung und Kristallform meist nicht genau bekannt ist; dann zahlreiche Doppelsalze mit Metallen der Kaligruppe und des Magnesiums mit ihren Isomorphen (K, Rb, NH₄, Cs, Tl) bzw. (Mg, Zn, Fe, Mn, als Beimengung auch Cu, Ni und Co), die Na-Salze stehen gewissermaßen zwischen beiden. Da die meisten Verbindungen kristallwasserhaltig sind und dasselbe an trockener Luft leicht verlieren, so treten sie oft nur als pulverförmige Massen auf und ihre Identität mit bekannten, chemischen Produkten ist manchmal mehr eine Annahme, als durch Analyse bewiesen.

Der folgende, allgemeine Teil befaßt sich zunächst nur mit den chemischen Eigenschaften der einfachen Aluminiumsulfate in wässriger Lösung und betrifft

¹⁾ Ch. Baskerville u. Miller, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 979 (1896).

die Doppelsalze nur insofern, als die Reaktionen derselben sich nur auf das Al-Salz beziehen, während an anderer Stelle die Eigenschaften der Alaungruppe zusammengefaßt werden sollen. Die Salze mit Fe und Cu werden in den betreffenden Abteilungen von anderen Autoren behandelt.

A. Allgemeines.

a) **Hydrolyse.** Sowohl neutrales Al-Sulfat als Alaun reagieren in wässriger Lösung auf Lackmustinktur sowie auf ähnliche Farbstoffindikatoren sauer.¹⁾ Sie besitzen ferner die Eigenschaft, Lösungen von rechtsdrehendem Zucker zu invertieren; bei starker Verdünnung, namentlich beim Kochen, bildet sich ein Niederschlag; ferner zersetzen diese Lösungen solche von Salzen schwacher Säuren, auch wenn sie neutral reagieren, wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Jodate und dgl., mit Zn usw. entwickeln sie H.

Dabei entstehen entweder basische Sulfate oder reines Al-Hydroxyd. Fügt man zu einer Lösung eines Al-Sulfates ein Alkali, etwa NH_3 , KOH , Na_2CO_3 , so entsteht ein Niederschlag, der sich zunächst beim Umrühren wieder löst; diese Löslichkeit ist abhängig von der Konzentration und der Temperatur und zwar löst eine konzentriertere Lösung leichter als eine verdünnte, in der Kälte mehr als in der Wärme.²⁾

So findet L. Kayser³⁾ bei K-Alaun:

mol/l Al_2O_3	mol/l K_2SO_4	Zusatz		p_{H}	Abscheidung nach	
		H_2SO_4	K_2SO_4		60'	120'
0,05	0,05	0,01	—	2,46	—	feine Trübung
0,02	0,02	0,01	—	2,40	—	minimale Trübung
0,01	0,01	0,01	—	2,34	—	—
0,005	0,005	0,01	—	2,28	—	—
0,02	0,02	—	—	3,50	feine Trübung	schwache Trübung
0,02	0,02	—	0,02	3,00	starke Trübung	sehr starke Trübung
0,02	0,02	—	0,1	2,90	sehr starke Trübung	Bodensatz
0,01	0,01	0,01	—	2,34	—	—
0,01	0,01	0,01	0,05	2,45	schwache Trübung	starke Trübung
0,01	0,01	0,03	0,05	2,01	minimale Trübung	schwache Trübung
0,01	0,01	0,05	0,05	1,71	—	—

Es genügt also bei einem Verhältnis von $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ eine Wasserstoffkonzentration von 2,34, um eine Abscheidung zu verhindern. Zusatz von K_2SO_4 verhindert p_{H} (?), bewirkt aber eine Vermehrung der Abscheidung. Wenn $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:6$, so muß p_{H} bei 1,7 liegen, wenn alles Al in Lösung bleiben soll; Na_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zeigen eine solche Wirkung nicht. Diese Ergebnisse finden ihre Anwendung bei der Trennung von Al und Ti mittels Hydrolyse.

¹⁾ Auf Methylorange nicht. B. S. Proctor, *New Remedies* **11**, 338; *Z. f. anal. Chem.* **24**, 237 (1885).

²⁾ S. U. Pickering, *Ch. N.* **45**, 121 (1882).

³⁾ L. Kayser, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **138**, 56 (1924).

Der Hydrolysequotient wurde von H. Ley,¹⁾ L. Kahlenberg, D. J. Davis und R. E. Fowler,²⁾ L. Bruner³⁾ und C. Kullgren⁴⁾ mittels Inversion bestimmt. Nach ersterem wird bei gewöhnlicher Temperatur an einer 7%igen Saccharoselösung keine Änderung der Polarisationssebene bewirkt, wohl aber eine solche der Leitfähigkeit; ist μ die Leitfähigkeit bei Gegenwart von Zucker, μ' ohne diesen, V die Verdünnung, so ist bei:

V	μ	μ'	μ/μ'
32	108,6	127,3	0,853
128	113,9	133,6	0,852

was H. Ley auf eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit zurückführt. Eine 15%ige Saccharoselösung mit 10 ccm der entsprechenden sauren Lösung wurden im Thermostaten auf 100° erhitzt und dann auf 17 $\frac{1}{2}$ ° abgekühlt und die Rechtsdrehung gemessen.

Ist α_0 die anfängliche, α_0' die entsprechende Linksdrehung, α die Rechtsdrehung nach dem Versuch, t die Zeit der Erwärmung, k die Inversionskonstante, so ist:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

bei einer Verdünnung 128 war: $\alpha_0 = 12,64$, $\alpha_0 + \alpha_0' = 16,93$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	k
20'	8,95	0,0138
30	6,13	0,0147
40	4,57	0,0142
20	9,87	0,0114
40	6,27	0,0118

k ist kleiner als bei AlCl_3 ; für V 256: $\alpha_0 = 12,47^\circ$, $\alpha_0 + \alpha_0' = 16,71^\circ$.

Ist nun nach demselben Autor p gleich der Zahl der hydrolytisch abgespaltenen Säure in Prozent, V die Verdünnung (Anzahl der Liter, in denen 1 Mol g-Äqu. des Salzes gelöst ist), 17,92 der Wert k_V für verdünnte HCl, so ist:

$$p = \frac{k \cdot 100 \cdot V}{17,92}$$

Bei der Verdünnung 128 wird $k = 0,0157$, $p = 11,2$,
256 „ $k = 0,0122$, $p = 17,4$.

L. Kahlenberg, D. J. Davis und R. E. Fowler fanden bei einer Temperatur von 55,5° bei einer 0,5 normalen Lösung $h = 0,52$, bei $v/12 = 1,56$. Sie bestimmten genauer die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse für eine Lösung von $\frac{1}{2}$ g-mol Rohrzucker und $\frac{1}{12}$ g-mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, t ist die Zeit, α der Drehwinkel.

¹⁾ H. Ley, Z. f. phys. Chem. **30**, 208–221 (1899); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2194 (1897).

²⁾ L. Kahlenberg, D. J. Davis u. R. E. Fowler, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 19 (1899).

³⁾ L. Bruner, Z. f. phys. Chem. **32**, 134 (1900).

⁴⁾ C. Kullgren, ebenda **85**, 473 (1913).

t in Std.	α	$\alpha - \alpha_t$	C	C Mittel
0	22,54	—	—	0,03036 NB. Es ist eine Auswahl aus den Originaldaten getroffen
3,5	16,39	6,15	0,02884	
6	12,32	10,22	0,03058	
10	7,26	15,28	0,03244	
21	-0,26	22,80	0,03028	
24	-1,64	24,18	0,03055	
37	-4,82	27,36	0,03001	
55	-6,44	29,98	0,02980	
∞	-7,12	29,66	—	

C wurde nach der Formel

$$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

berechnet, wobei A die Menge Rohrzucker zu Beginn, x die invertierte ist.

L. Bruner fand für die Temperatur von 40°:

V	12	20	40
h	1,3	1,4	1,7 %

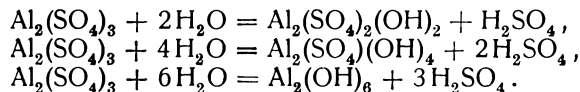
C. Kullgren bestimmte auf gleiche Weise die Inversion bei 100 und 85 1/2°, die Inversionskonstanten sind nach obiger Formel auf den Beginn korrigiert.

Temp. in °C	V	$K_{\text{korr.}}$ mit 10 ⁵ multipl.	Hydrol.-%
85,5	64	498	8,39
100	16	5115	5,115
"	64	2410	9,64
"	256	1448	23,17
"	1024	753,5	48,22

$$\frac{h \text{ (für 100°)}}{h \text{ (für 85,5°)}} = 1,15.$$

C. Kullgren nimmt für die Al-Salze eine Hydrolyse an, bei der 2 Mol H₂O auf 1 Mol Al₂(SO₄)₃ kommen.

H. G. Denham¹⁾ bestimmte die Dissoziation mittels elektrolytischer Leitfähigkeit und nimmt ebenfalls eine mehrstufige Hydrolyse nach folgenden Reaktionen an:



Ist x die Verdünnung des hydrolysierten Teiles, v die des gesamten Salzes, K_w die Dissoziation H. HO, K_b , die des Salzes Al₂(SO₄)₂ + (SO₄) usw., so gilt im ersten Falle die Formel:

$$\frac{x^3}{(1-x)v^2} = \frac{K_w^2}{4K_b} = K_1,$$

¹⁾ H. G. Denham, Journ. chem. Soc. **93**, 41 (1908).

im zweiten:

$$\frac{x^5}{(1-x)v^4} = \frac{K^4}{256 K_{b_2}} = K_2,$$

im dritten:

$$\frac{x^4}{(1-x)v^3} = \frac{K_w}{216 K_{b_3}} = K_3.$$

Aus den Messungen ergibt sich $100x = 0,52$.

In folgender Tabelle ist v die molare Verdünnung, EMF die elektromotorische Kraft des verwendeten Elements, II' das absolute Potential der Wasserstoffelektrode, H die Wasserstoffkonzentration, die Temperatur ist 25° .

v	EMF	II'	$H \cdot 10^2$	$100x$	$K_1 \cdot 10^8$	$K \cdot 10^5$
4	0,4354	0,1246	0,261	0,522	0,88	0,68
8	0,4439	0,1161	0,187	0,748	0,66	0,71
16	0,4505	0,1095	0,145	1,160	0,62	0,85
32	0,4541	0,1059	0,126	2,016	0,82	1,30
64	0,4585	0,1016	0,106	3,492	0,98	1,86
256	0,4672	0,0928	0,075	9,600	1,48	4,00

K ist berechnet nach der Formel:

$$\frac{x^3}{(1-x)v} = \frac{K_w}{2 K_{b_1}}.$$

Al hat danach einen zur Stellung in der elektrochemischen Reihe enorm hohen Hydrolysierungskoeffizienten.

G. Powarnin¹⁾ findet, daß Al-Sulfat schwächer hydrolysiert wird als Cr-Sulfat; freie $(SO_4)''$ -Ionen, Alkalien und Formalin drängen die Hydrolysierung zurück, Saccharose nicht, Cl schwächer als SO_4 .

Nach Carrara und Vespignani²⁾ ist h aus der Katalyse von Methylacetat berechnet für $V = 5$ Liter $2,6\%$.

Aus dem Leitvermögen bei 25° .

i'	11	22	34
h	3,5	3,9	5,5%

A. Reynoso³⁾ beobachtete die Ätherifizierung von Alkohol bei 200° durch KAl -, NH_4Al -, KFe -, und KCr -Alaun.

R. Kremann und K. Hüttinger⁴⁾ fanden bei der Spaltung von Amylacetat durch das Al-Sulfat eine Reaktionsgeschwindigkeit von 0,0026 bei basischem, 0,0022 bei reinem Sulfat bei 40° , daraus berechnen sie den Dissoziationsgrad $\mu = 0,959$, die Wasserstoffionenkonzentration zu 0,0037 bei basischem, 0,0031 bei reinem Sulfat. Die basische Lösung wurde durch Sättigung einer neutralen Lösung mit $Al(OH)_3$ erhalten.

Die Zersetzung von Seifen bzw. die Umkehr aus dem öligen in die wässrige Phase wurde von S. S. Bhatnagar⁵⁾ untersucht; um n -Millimol in

¹⁾ G. Powarnin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1033; Chem. ZB. 1910, I, 240.

²⁾ Carrara u. Vespignani, Gazz. chim. It. [II] **30**, 50 (1896).

³⁾ A. Reynoso, Journ. prakt. Chem. **69**, 56 (1856).

⁴⁾ R. Kremann und K. Hüttinger, J. geol. R.A. Wien **58**, 637 flg. (1908).

⁵⁾ S. S. Bhatnagar, Journ. chem. Soc. **109**, 61 (1921).

je 10 ccm H₂O-Lösung des betreffenden fettsauren Salzes in die wäßrige Phase überzuführen, waren *m*-Millimol Al₂(SO₄)₃ erforderlich.

Na-Oleat		K-Stearat		Li-Stearat		Na-Linarat	
<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>
0,080	0,014	0,086	0,018	0,09	0,015	0,083	0,028
0,101	0,017	0,10	0,026	0,12	0,021	0,112	0,038
0,150	0,025	0,15	0,027	0,16	0,028	0,125	0,042
0,162	0,027	0,25	0,048	0,20	0,03	0,18	0,061
0,210	0,036	0,30	0,056				

An Li-Stearat wurde noch folgende Beobachtung gemacht. Von 0,12 Millimol Li-Stearat waren in der

Paraffinphase	Wässrige Phase	Al-Sulfat beim Inversionspunkt
2	18	0,030
5	15	0,028
8	12	0,024
10	10	0,021
11	9	0,018
13	7	0,012
15	5	0,010

Eine Emulsion von 0,101 Mol Na-Oleat in 20 ccm und auf *V* verdünnt, benötigten Al-Sulfat bei der Inversionsphase:

<i>V</i>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
Al-Sulfat	0,014	0,025	0,040	0,057

Salze dreibasischer Metalle zeigten einen stärkeren Effekt als die zweibasischer, die zur Phasenumkehr nötige Menge Al-Sulfat wächst mit dem Volumen der wässrigen Phase.

Katalytische Wirkungen beobachteten ferner J. B. Senderens¹⁾ bei der Reaktion von H₂SO₄ auf Alkohol, die bei Gegenwart von Al-Sulfat bei niedriger Temperatur verläuft, als ohne dasselbe, und P. Rohland²⁾ als Beschleunigung der Hydratation von CaO, CaSO₄ und Portlandzement.

Die Hydrolyse einer wässrigen Lösung verfolgte direkt A. Naumann.³⁾ Er kochte eine bei 12° gesättigte Alaunlösung durch 7 Tage, filtrierte; einen Teil des Filtrates kochte er noch 1 Monat nach dem Filtrieren, einen zweiten verdünnte er und kochte ihn dann. Der Verlauf der Zersetzung wurde durch Titrieren mit KOH bis zum Wiederauflösen des Niederschlags verfolgt. In der Tabelle ist *a* die Menge des verbrauchten Alkalis für eine Lösung von 50 g Alaun in 2 Liter Wasser bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags, *b* bis zum Wiederauflösen desselben, *c* die Menge des gebildeten Niederschlags in Gramm, *t* die Zeit des Kochens in Stunden.

¹⁾ J. B. Senderens, C. R. **151**, 392 (1910).

²⁾ P. Rohland, Z. anorg. Chem. **31**, 438 (1902).

³⁾ A. Naumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1630 (1875).

Nach 7 Tagen waren in der Lösung statt 6 Äquiv. Al_2O_3 nur mehr 4,62, nach dem ersten Versuch nach 1 Monat nur mehr 4,58, nach dem zweiten 4,41.

t	a	b	c
0	0,1	4,4	0
18	0,49	3,97	2,53
24	0,45	3,90	2,54
30	0,6	3,75	3,86
72	0,9	3,65	3,82
144	0,9	3,40	5,66

Nach C. Jurisch¹⁾ kann aber neutrales Sulfat beliebig verdünnt werden; wenn 366 g im Liter gelöst sind, kann $\frac{2}{3}$, wenn nur 36,6 g nur $\frac{1}{3}$ der Säure mit NaOH abgesättigt werden.

Durch Zusatz von H_2SO_4 wurde die Bildung eines Niederschlages verringert, aber erst durch 150 ccm n- H_2SO_4 ganz aufgehalten. Zusatz von K_2SO_4 vermehrte die Zersetzung (vgl. die Versuche von L. Kayser auf S. 327).

Aus den Versuchen von H. G. Denham usw. geht hervor, daß die Hydrolysierung stufenweise erfolgt und es ist daher erklärlich, daß mit Alkalien oder Salzen sehr schwacher Säuren, wie Kohlensäure, Fällungen wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. So hat nach J. J. Berzelius' Lehrbuch der Chemie der mit NH_3 erhaltene Niederschlag die Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. A. Maus²⁾ erhielt $\frac{2}{3}$ schwefelsaure Tonerde, wenn er konzentrierte, heiße Al-Sulfatlösung des neutralen Salzes mit $\frac{1}{3}$ schwefelsaurer Tonerde digerierte, heiß filtrierte und bei gelinder Wärme eintrocknen ließ; konzentrierte Sulfatlösung, mit CaCO_3 digeriert, gibt eine Lösung, die beim Erhitzen oder Verdünnen getrübt wird.

H. Bley³⁾ erhielt durch Fällen mit ungenügenden Mengen Alkali sauer reagierende Niederschläge; setzte er kaustisches Ammon zu einer kalten Al-Sulfatlösung in ungenügender Menge, so bekam er Niederschläge der Zusammensetzung:

Al_2O_3	SO_3	H_2O
32—36 %	$16\frac{2}{3}$ — $19\frac{1}{2}$ %	51,44 %

Alle die Niederschläge aber, die H. Bley mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien teils in der Kälte, teils in der Siedehitze erhielt, werden von ihm selbst als Gemenge bezeichnet, aus der Beschreibung ist nicht ersichtlich, ob es sich um kristallisierte Substanz handelt oder um die Adsorption durch das gefällte, kolloidale Tonerdehydrat.

J. Löwe⁴⁾ erhielt durch Einwirkung von Zink, das er auf ein Platinblech legte, unter Wasserstoffentwicklung aus einer Alaunlösung einen feinkristallinen Niederschlag von der Zusammensetzung 49,214 Al_2O_3 , 23,769 SO_3 , 26,594 H_2O , was ungefähr $5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{OH}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ entspricht (ber.: 49,175 Al_2O_3 , 23,19 SO_3 , 26,907 H_2O). Kocht man die Alaunlösung einige Zeit mit metallischem Zink, so entsteht ein Niederschlag, der in verdünnter HCl unlöslich, in starker auch in der Wärme nicht vollständig löslich

¹⁾ C. Jurisch, Fabrik d. Al-Sulfates, Pap.-Ztg. 16, 2326 (1891).

²⁾ A. Maus, Pogg. Ann. 11, 80 (1827).

³⁾ H. Bley, Journ. prakt. Chem. 39, 1 (1846).

⁴⁾ J. Löwe, Journ. prakt. Chem. 79, 429 (1860).

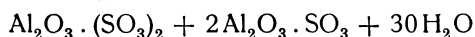
ist und einen Gehalt an Zink aufweist. Der reine Niederschlag, schwach gegläht, ist ebenfalls in starken, kochenden Säuren unlöslich.

H. Debray¹⁾ erhielt auf ähnliche Weise mit Zink und Platin in der Kälte eine Gallerte [auch Gmelin-Friedheim²⁾ einen körnigen Niederschlag von 46,3—46,5 Al₂O₃, 20,7—21,3 SO₃, 33,0—32,2 H₂O], hingegen eine kristallinische Verbindung durch Eintragen von CaCO₃ in eine überschüssige Alaunlösung; der erstere Niederschlag besaß die Zusammensetzung unter I, der letztere die unter II angeführte:

	Al ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O
I	32,3	18,5	49,2
II	30,9	18,0	51,1

Diese Niederschläge waren wahrscheinlich nicht homogen.

C. F. Rammelsberg³⁾ erhielt eine angeblich kristallinische Verbindung durch jahrelanges Stehenlassen einer gesättigten Lösung von Al(OH)₃ in verdünnter H₂SO₄, die in 30,8 Teilen kochenden und in 144 Teilen Wassers mittlerer Temperatur löslich war; die Analyse hatte ergeben Al₂O₃ 26,666, SO₃ 27,469, H₂O 45,865%, woraus er die Formel:



ableitet.

R. Phillips⁴⁾ bekam auf gleiche Weise ein nicht kristallisiertes Produkt; die Lösung hatte nach mehrmaliger Ausscheidung die Dichte 1,12; in der Lösung wie im Niederschlag verhielten sich die Gewichte von Al₂O₃:SO₃ wie 1:1 (5,37 Al₂O₃ und 5,27 SO₃ in Lösung, 40,92 bzw. 40,0 im Niederschlag), was einem Verhältnis 3Al₂O₃:2SO₃ entspricht. Bei Verdünnung mit H₂O schied sich ein Niederschlag aus, beim Kochen wurde die Lösung dick, der entstandene Niederschlag löste sich aber in der Kälte wieder. Fällt man Alaun mit Na₂CO₃, so bleibt auch nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der SO₄-Reaktion noch ein Gehalt von 7,36% SO₃ im Niederschlag. Die oben erwähnte, basische Lösung scheidet ein basisches Salz nur aus, solange kein Al-Hydrat zugegen ist.

K. J. Bayer⁵⁾ erhält ein auch in konzentrierter H₂SO₄ wenig oder unlösliches Produkt, wenn er das aus dem Aluminat mit CO₂ gefällte Hydroxyd in H₂SO₄ löste und dann mit einem Überschusse von Al(OH)₃ kochte. Die Zusammensetzung soll sein: 3Al₂O₃ · 2SO₃ · 9H₂O. Gmelin-Friedheim⁶⁾ gibt an, daß eine Lösung von Alaun oder Al-Sulfat mit Alkalicarbonat versetzt, solange der sich bildende Niederschlag wieder löst und dann zum Kochen erhitzt, die Zusammensetzung Al₂O₃ + SO₃ + 7H₂O besitzt, ebenso, wenn man 5 Mol KOH auf 80 g Alaun, in 1 1/2 Liter Wasser gelöst, zusetzt und den Niederschlag 24 Stunden in der Lösung stehen läßt. Der Niederschlag hat in ersterem Falle: 48,91 Al₂O₃, 19,82 SO₃, in letzterem 49,95 bis 48,89 Al₂O₃, 18,75—20,45 SO₃.

Fällt man die Lösung mit Na₂CO₃, so bleibt sie so lange klar, bis 3/5 Na₂CO₃ auf 1Al₂(SO₄)₃ kommen; bei 3/2 Na₂CO₃ fällt etwa die Hälfte, erst bei 12/5 die Gesamtmenge des Al.

¹⁾ H. Debray, Bull. soc. chim. [2. Ser.] 7, 10—31 (1867).

²⁾ Gmelin-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl., II, 2, S. 611.

³⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 43, 583 (1838).

⁴⁾ R. Phillips, Ann. Phil. 4, 280 (1822).

⁵⁾ K. J. Bayer, Chem.-Ztg. 11, 38.

⁶⁾ Gmelin-Friedheim, Hdb. anorg. Chem. 7. Aufl., II, 2, S. 657.

Nach J. Thomsen¹⁾ beginnt eine konstante Fällung erst, wenn 1 Mol Alaun mit $\frac{3}{2}$ Mol Natron versetzt wird, die Lösung reagiert dann noch sauer, erst bei 5 Mol Na-Hydrat neutral, bei $5\frac{1}{2}$ alkalisch.

Nach A. u. L. Lumière und A. Seyewetz²⁾ muß zu 100 g Alaun eine der Menge von 5,134 g H_2SO_4 entsprechende Menge Na_2CO_3 zugesetzt werden, um einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen.

R. Kremann und K. Hüttinger³⁾ erhielten eine Substanz der Zusammensetzung: $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + 12H_2O$, wenn sie dilut verteiltes $Al(OH)_3$ in Al-Sulfatlösung eintrugen; die Löslichkeit nimmt anfangs mit sinkender Konzentration des Sulfates zu und erreicht bei 60° ein Maximum bei einem Gehalt von 38% $Al_2(SO_4)_3$, bei 20° bei einem solchen von 32%, bei 40° bei 28% (ob hier nicht eine Verwechslung der Temperatur vorliegt?); der Bodenkörper ist $(Al_2SO_4)_3 + 16H_2O$, dann sinkt die Löslichkeit bis zu einem Gehalt von 7,5% Al-Sulfat bei 60° und 8,5% bei 20° , der Bodenkörper ist hier $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + 12H_2O$; von diesem Punkte ab nimmt die Löslichkeit rascher ab, wahrscheinlich durch Bildung eines basischen Sulfats (siehe Fig. 82).

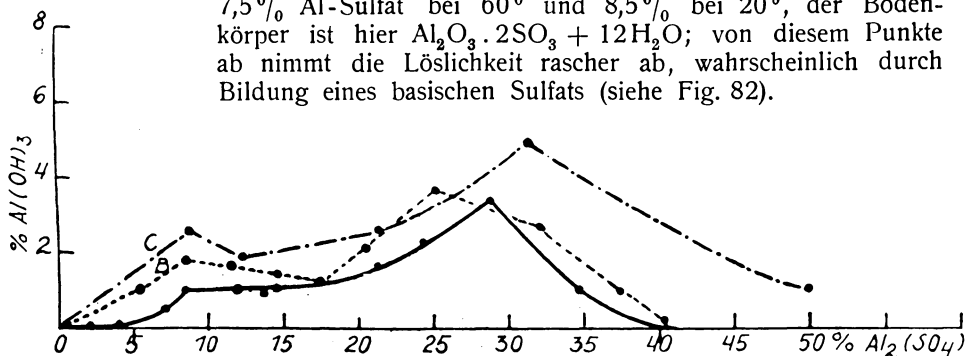


Fig. 82.

Die Figur ist nach den Tabellen gezeichnet und mit der Originalfigur nicht identisch.

Nach O. Schmatolla⁴⁾ fällt $CaCO_3$ aus Sulfatlösung in der Kälte $Al_2O_3 \cdot SO_3$; ein Ammonsalz mit wenig NH_3 : $Al_2O_3 \cdot \frac{1}{12}SO_3$, Ätzalkali in der Siedehitze $Al_2O_3 \cdot \frac{1}{24}SO_3$, NH_3 in großem Überschuß in stark verdünnter Sulfatlösung mit etwas Ammonsalz $Al_2O_3 \cdot \frac{1}{48}SO_3$. Alle diese Niederschläge können durch Nachwaschen mit reiner NH_3 -Lösung vom SO_3 befreit werden. n-KOH-Lösung fällt bis zur intensiven Färbung von Phenolphthalein $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ SO_3 auf $1Al_2O_3$. Löst man den mit wenig NH_3 erhaltenen Niederschlag in wenig Essigsäure, so kann die Schwefelsäure mit Ca-Acetat erst nach Zusatz weiterer H_2SO_4 , dann aber zur Gänze gefällt werden.

F. S. Williamson⁵⁾ findet, daß 1 Mol Alaun mit 2—4 Mol KOH einen Niederschlag konstanter Zusammensetzung: $(Al_2(SO_4)_3Al_2O_3)_4 \cdot 15H_2O$ gibt, der über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur weniger als 10% bei 150° aber alles Wasser abgibt, bei niedriger Temperatur aber $\frac{1}{3}$ des Wassers wieder aufnimmt.

E. Grobet⁶⁾ erhielt aus verdünnter Lösung durch Zusatz von NaOH

¹⁾ J. Thomsen, Pogg. Ann. **134**, 498 (1871).

²⁾ Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. **27**, 1074 (1902).

³⁾ R. Kremann u. K. Hüttinger, J. geol. R.A. Wien **58**, 637 flg. (1908).

⁴⁾ O. Schmatolla, Z. f. angew. Chem. 1903, 202.

⁵⁾ F. S. Williamson, Journ. of phys. Chem. **27**, 284; Chem. ZB. 1923, III, 1596.

⁶⁾ E. Grobet, Journ. d. chim. phys. **19**, 331 (1921).

folgende Verbindungen: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{ONa})_3 + 1 \text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{ONa})_3$, durch Fällung aus konzentrierter Lösung hingegen das basische Salz: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$ neben den ersterwähnten.

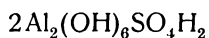
In der Mehrzahl der obigen Untersuchungen wurde für die bei der Fällung mit Alkalien erhaltenen Produkte eine bestimmte Zusammensetzung angenommen; in den wenigsten Fällen war aber dasselbe kristallinisch, geschweige denn kristallisiert. Es ist darum sehr fraglich, wie weit hier wirkliche Verbindungen oder Gemenge vorliegen. Darum erklärt auch S. U. Pickering¹⁾ die von den früheren Autoren angeführten nicht für bestimmte Verbindungen. S. U. Pickering verwendete zu seinen Versuchen eine Lösung mit einem Gehalt von $16,614\%$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,1955 \text{ g}$ pro ccm. Die Fällung mit Na_2CO_3 gibt bei den niedrigsten Beträgen von Al_2O_3 eine Zusammensetzung zwischen $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ und $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, bei mehr als 4 Mol Na_2CO_3 auf 1 Al-Sulfat ist im trocknen Niederschlag 100% Al_2O_3 . Bei Zusatz von NH_3 zur Ausgangslösung nimmt anfangs die Basizität zu, später ab und nähert sich einem konstanten Gehalt von 67% Al_2O_3 im Niederschlag, der aber keinem rationalen Verhältnis entspricht. Bei einem Überschuß von Alkali steigt die Basizität wieder. Läßt man eine 9% ige Sulfatlösung mit Ammon einige Minuten stehen, so nimmt die Basizität mit wachsendem NH_3 zu, bei sofortigem Filtrieren ist aber das Verhältnis gerade umgekehrt. Durch Lösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in kochender Sulfatlösung solange sich etwas löste, bekam er immer ein Produkt von $33\frac{1}{2}$ — $34,8\%$ Al_2O_3 , geglühtes Al_2O_3 löst sich etwas schwerer; basisches Sulfat leichter; es gibt dann eine Lösung mit $52,984\%$ Al_2O_3 , die beim Abkühlen nicht geseht, aber, mit kaltem Wasser verdünnt, trüb wird. Je konzentrierter die Lösung ist, desto mehr Al_2O_3 nimmt sie auf. Werden zu einer Lösung von 49% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kleine Mengen NH_3 zugesetzt und dieselbe dann 3 Tage stehen gelassen, so setzt sich nach dem Abfiltrieren nach weiteren 4—5 Tagen ein Niederschlag mit $67\frac{3}{4}\%$ Al_2O_3 ab. Kalte Al-Sulfatlösung verhält sich, was Aufnahme von Al_2O_3 anbelangt, ähnlich, aber im günstigsten Falle dauert die vollständige Sättigung über 2 Monate. Eine Lösung, die auf 1 ccm $0,5 \text{ g}$ bas. Al-Sulfat enthielt und bei Siedehitze nahezu konzentriert war, läßt sich ohne Trübung nur sehr wenig verdünnen und löst in der Kälte kein Hydrat mehr. S. U. Pickering wiederholte die Versuche von Debray, deutete die ähnlichen Resultate aber so, daß das Produkt am Anfang und am Ende der Reaktion verschiedene Zusammensetzung hat, indem die Basizität des Niederschlages mit der Dauer zunahm.

Die Zahlen, die Pickering angibt, schwanken aber sehr wenig, nur die, die er bei Verwendung einer 36% igen Lösung von Sulfat erhielt, gaben $68,76$ — $70,05\%$ Al_2O_3 . Am Gefäß entsteht ein auch in kochender HCl schwer löslicher Niederschlag mit $56,97$ — $60,905\%$ Al_2O_3 . Konzentrierte Sulfatlösung hört bald auf, auf Zn zu reagieren, eine 17% ige gibt eine Gelatine, die sich beim Waschen mit verdünnter Sulfatlösung wieder löst, mit reinem Wasser aber rasch wieder zersetzt; mit $3,3\%$ Sulfat bildet sich überhaupt keine Gelatine mehr, der trockne Niederschlag enthält $64,62$ bis $66,15\%$ Al_2O_3 . Pickering schließt daraus, daß auch diese Niederschläge keine konstante Zusammensetzung haben, wie etwa $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. Ein ähnliches Präzipitat erhielt er beim Stehenlassen einer basischen Sulfatlösung in der Kälte ($66,17$ — $67,70\%$ Al_2O_3); ein kristallinisches Produkt, wie

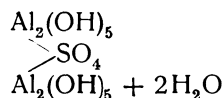
¹⁾ S. U. Pickering, Ch. N. 45, 121 flg. (1882).

C. F. Rammelsberg angibt, erhielt er aber nicht. Das basische Sulfat, das er durch Kochen mit Zn bekam, gab beim Verdünnen um so basischere Niederschläge, je mehr Wasser zugesetzt wurde. Eine durch früheres Abbrechen der Reaktion entstandene weniger basische Lösung gab einen Niederschlag mit 65,31—67,36 % Al_2O_3 . Ein saures Salz erhielt Pickering nicht. Später gibt Pickering¹⁾ aber an, daß er durch vollständige Fällung mit NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ein Salz mit $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ erhalten habe. Die von P. Marguerite²⁾ und von Athanasesco³⁾ erhaltenen basischen Salze, deren ersteres von Kremann und Hüttinger⁴⁾ chemisch näher untersucht wurde, scheinen aber wirklich für sich beständige Salze zu sein, bei dem von Athanasesco dargestellten ist es wohl nicht ausgeschlossen, daß es sich um Alunit handelte. Das Verhältnis: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 4$; ob der Wassergehalt richtig bestimmt wurde, läßt sich aus dem Mitgeteilten nicht entscheiden.

Nach E. Schlumberger⁵⁾ bildet sich ein saurer Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von K-Alaun für je 1 Mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4,5 Mol KOH hinzufügt, auch die Lösung reagiert dann sauer. Mit 5KOH wird sie neutral, mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder NH_4Cl auch beim Kochen nicht mehr gefällt, mit 6KOH ist die Lösung alkalisch und wird dann mit NH_4Cl gefällt. Im zweiten Falle zeigt der Niederschlag die Verhältnisse $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SO}_3$ (49,76—49,95 % Al_2O_3 , 19,51—18,75 % SO_3). E. Schlumberger nimmt daher die Formel:



oder



an, die 2 Mol H_2O entweichen in der Hitze. Das Produkt ist leicht löslich in kalter HCl (8HCl auf 1 Hydrat); die Lösung am Wasserbade eingedampft, gibt wieder gewöhnliches Al-Sulfat. In Essigsäure löst es sich in 10 Mol 10 % iger Säure nach 24 Stunden, die Lösung zersetzt sich beim Kochen, die Ausscheidung löst sich aber wieder in der Kälte. Diese Lösung entspricht dem mordant rouge der indischen Fabriken; sie kann auch erhalten werden durch Vereinigung der theoretischen Mengen von Al-Sulfat mit Al-Acetat. Am Wasserbad bis zur Sirupsdicke eingedampft, zersetzt sie sich, auch wenn man konzentrierte Essigsäure verwendet. Zwischen 100 und 130° verliert das Produkt 8,76 % H_2O und enthält dann 54,28 % Al_2O_3 , 21,52 % SO_3 ; dies soll dieselbe Substanz sein, die Gay-Lussac⁶⁾ bei der Fällung von Alaun mit Pb-Acetat, dessen Überschuß mit H_2S entfernt wurde, erhielt; behandelte er Al-Sulfat allein in gleicher Weise, so erhielt er beim Kochen keinen Niederschlag, wohl aber nach Zusatz von K-, Na, NH_4 - oder Mg-Sulfat oder von NaCl.

¹⁾ Pickering, Journ. chem. Soc. London **91**, 1981 (1907).

²⁾ P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

³⁾ Athanasesco, C. R. **103**, 271 (1886); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 660 (1886).

⁴⁾ R. Kremann u. K. Hüttinger, J. geol. R.A. Wien **58**, 637 fig. (1908).

⁵⁾ E. Schlumberger, Bull. soc. chim. [3] **13**, 41 (1895).

⁶⁾ Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **6**, 202 (1847).

Ähnliche Produkte erhielt auch W. Crum¹⁾ durch Lösen von zweifach essigsaurer Alkalien in K-Alaunlösung oder von 3fach essigsaurer Tonerde in K_2SO_4 , siehe auch D. Köchlin.²⁾

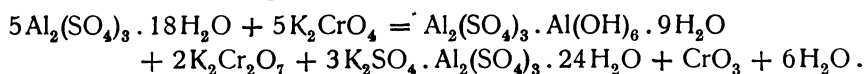
Mischt man 1 g H_2SO_4 mit 1000 g H_2O und 8000 g einer Lösung von essigsaurer Tonerde von 20 g Tonerdegehalt, so entsteht eine Gallerte, die alle SO_3 enthält; ähnlich reagiert auch citronensaure Tonerde. Lösungen von Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaSO_4$ mit gleichem SO_3 -Gehalt wirken ebenso rasch. Alaun, in 6 fachem Gewicht H_2O gelöst und mit 3 Äquivalenten Pb-Acetat behandelt, läßt 74 % des K_2SO_4 im Niederschlage von $PbSO_4$. Ersetzt man dieses K_2SO_4 und kocht die abfiltrierte Lösung, so entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und gepreßt bis auf $\frac{1}{40}$ seines Volumens die Zusammensetzung Al_2O_3 43,05, SO_3 17,29, H_2O 39,66, entsprechend $2Al_2O_3 \cdot SO_3 + 10H_2O$ hat. Wurde die Lösung vor dem Zusatze von Kaliumsulfat 2 Stunden gekocht, so enthält der Niederschlag 50,71 Al_2O_3 und nur 13,73 SO_3 und löst sich in 3 Äquivalente H_2SO_4 .

W. Stein³⁾ erhält aus einer verdünnten Lösung durch Zusatz von Essigsäurehydrat anfangs einen sich wieder lösenden, bei reichlicherer Essigsäure einen bleibenden Niederschlag.

C. Boettinger⁴⁾ erhielt durch Erhitzen einer Lösung von Al-Sulfat mit 0,3 des Gewichtes des letzteren an NaCl auf 130—140° in geschlossenen Glasröhren ein weißes schweres Pulver von der Zusammensetzung 35,87 Al_2O_3 , 27,13 SO_3 , 12,39 Glühverlust bei Dunkelrotglut, was etwa $Al_2O_3 + SO_3 + 2H_2O$ entspricht, in der Lösung war freie HCl und Al-Sulfat vorhanden.

Erhitzt man kristallisierten Alaun mit KCl oder NaCl, so entwickelt sich HCl; eine konzentrierte Lösung, mit KCl gekocht, scheidet dabei eine wasserlösliche Verbindung ab, mit NaCl erfolgt dies wesentlich schwieriger, mit NH_4Cl gar nicht [nach Fr. Knapp⁵⁾]. Auf der sauren Wirkung des Al-Sulfates beruht die Löslichkeit des Goldes in einer Lösung von Alaun, NaCl und $NaNO_3$.⁶⁾

Gadamer⁷⁾ erhielt durch Eindampfen einer Lösung von Al-Sulfat und K-Chromat in gleichen Mol-Mengen zuerst Alaun, dann K-Bichromat und ein basisches Sulfat nach folgender Formel:



Nach A. Duffour⁸⁾ geht die erwähnte Reaktion beim Kochen bis zur vollständigen Hydrolyse:



Die den Photographen bekannte Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch Alaunlösung findet nach W. Stein⁹⁾ auch dann statt, wenn die Alaunlösung zuerst mit NaOH-Lösung neutralisiert wurde; in der Kälte nur

¹⁾ W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 663 (1854).

²⁾ D. Köchlin, Bull. Soc. Ind. Muhlhouse **1**, 299 (1828).

³⁾ W. Stein, Journ. prakt. Chem. **103**, 177 (1868).

⁴⁾ C. Boettinger, Ann. d. Chem. u. Pharm. **244**, 224 (1887).

⁵⁾ Fr. Knapp, Dingl. Polyt. Journ. **181**, 314 (1866); Wagners Jahresb. 1866, 256.

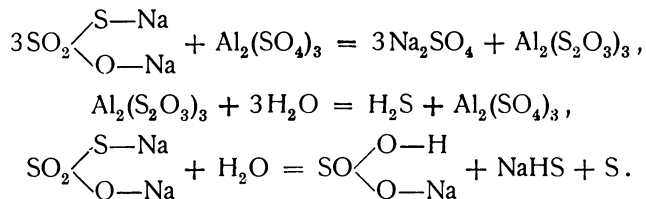
⁶⁾ L. Richter, Stöchiometrie II, 269.

⁷⁾ Gadamer, Z. Österr. Apoth.-Ver. **49**, 679.

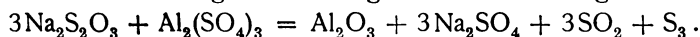
⁸⁾ A. Duffour, C. R. **156**, 1022 (1913).

⁹⁾ W. Stein, Journ. prakt. Chem. **103**, 172 (1868).

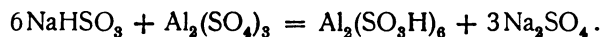
sehr wenig, beim Erwärmen scheidet sich neben Schwefel basisch unterschwefligsaure Tonerde ab. Wurde eine Lösung von $\frac{1}{10}$ Alaun und $\frac{3}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die nur leicht getrübt war, filtriert und dann gekocht, so entstand unter Entwicklung von SO_2 ein reichlicherer Niederschlag; von 0,531 g desselben waren 0,162 S. Der Rest, mit HCl übergossen, entwickelte nochmals SO_2 und S (0,016 g). A. Seyewetz und Chicandard¹⁾ verfolgten diesen Vorgang genauer. In der Kälte bildet sich zunächst ein Hyposulfit, das sich langsam unter H_2S -Bildung zersetzt:



Diese Reaktion verläuft nicht vollständig. Der mit Alaun ausgeschiedene Schwefel ist nach einiger Zeit gleich dem, der sich nach der dritten Gleichung bildet. Beim Kochen erfolgt aber eine gänzliche Umsetzung:



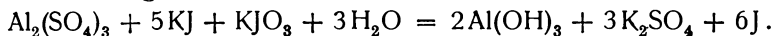
Diese Reaktion wird auch zur quantitativen Bestimmung von Al_2O_3 verwendet, hat aber den Nachteil, daß das Hydroxyd stark mit Schwefel vermengt ist. Eine kleine Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gibt mit Alaun viel schwerer einen Niederschlag als eine kleine Menge Alaun mit einem Überschuß von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ein Zusatz von NaHSO_3 retardiert die Wirkung von Alaun, nicht die einer Säure.



Es genügt ein Zusatz von 0,6 g NaHSO_3 , um bei einer Lösung von 15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 60 g Alaun die Reaktion zu verhindern.

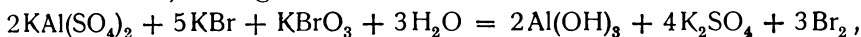
Besser noch erfolgt die Umsetzung mit Jodverbindungen, bei denen durch das Wasserstoffion Jod zur Abscheidung gelangt. So gibt M. Carey-Lea²⁾ an, daß Alaun, sowie Al-Sulfat mit Jodchinin Herapathitbildung verursacht.

A. Christensen³⁾ fand, daß eine Braunfärbung einer Lösung $5\text{KJ} + \text{KJO}_3$ sowohl mit H_2SO_4 als mit gespaltenen Sulfaten (Alaune, mit Ausnahme von Cr-Alaun) eintrat, die auf freies J zurückzuführen ist. A. Stock⁴⁾ stellt dafür folgende Gleichung auf:



Diese Reaktion geht in der Kälte sehr langsam vor sich, in der Wärme, namentlich wenn das J durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfernt wird, aber sehr rasch; der Niederschlag ist flockig, setzt sich rasch ab und läßt sich leicht auswaschen, weshalb sie zur quantitativen Bestimmung des Al geeignet ist.

Die analoge Reaktion mit $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ wurde von F. A. Gooch und R. W. Osborne⁵⁾ verfolgt:



¹⁾ A. Seyewetz u. Chicandard, Bull. soc. chim. 63, 15 (1895).

²⁾ M. Carey-Lea, Z. anorg. Chem. 4, 445 (1893).

³⁾ A. Christensen, Z. anorg. Chem. 14, 301 (1897).

⁴⁾ A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 548 (1900).

⁵⁾ F. A. Gooch u. R. W. Osborne, Am. Journ. 24, 117 (1907); Z. anorg. Chem. 55, 189.

doch verläuft diese Reaktion nur bei einem großen Überschuß des Br-Bromatgemisches (etwa der 10fachen Menge, als der Theorie entspricht) vollständig, sonst nur zu etwa $\frac{5}{6}$; bei Chlorid-Chlorat ist die Hydrolyse noch viel unvollständiger. Nach Ch. Friedel(?) soll aber CaCl_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend wirken.

Eine teilweise Hydrolyse soll nach O. Schweissinger¹⁾ beim Erhitzen einer Alaunlösung mit ZnSO_4 oder MgSO_4 stattfinden, wobei ein feiner, weißer Niederschlag eines basischen Sulfats entsteht, der in Wasser unlöslich, in heißer HCl -, verdünnter H_2SO_4 - sowie in kalter NaOH -Lösung löslich ist. Diese Bildung erfolgt rascher als beim Kochen einer Al -Sulfatlösung.

Auf oben geschilderte Zersetzung der Jodide ist nach J. Strachan²⁾ die von Hughes angeführte Reaktion von KJ auf Papier (Gelbfärbung) zurückzuführen. Das Al soll dabei eine Verbindung mit Cellulose eingehen. Diese Reaktion dient zum Nachweis von ungebundenem Alaun im Papier mit 2% iger KJ -Lösung.

Ebenfalls auf Hydrolyse dürfte die von F. Goppelsröder³⁾ gemachte Beobachtung beruhen, daß Morin oder Maclurin durch Zufügung des Tonerdesalzes stark fluoreszierend wird, so daß $\frac{1}{6} \cdot 10^{-6} \text{g}$ Morin in 1 ccm verdünnten Alkohols erkannt werden kann.

Auf diesen Erscheinungen der Hydrolyse beruhen die Schwierigkeiten, aber auch manche Methoden der analytischen Bestimmung, die mannigfachen Angaben über die Existenz verschiedener basischer Sulfate, sowohl als Laboratoriumsprodukte wie in der Natur; ferner aber auch die weitaus überwiegende Anzahl der technischen Verwendungsarten der Aluminiumsulfate, sowohl der reinen, als auch der Doppelsalze (Alaune).

B. Analytische Methoden.

Die älteste Bestimmungsart der Tonerde beruht auf der Zersetzung des Sulfates in der Glühhitze.⁴⁾ Die Abscheidung von Schwefelsäure aus Alaun kannte schon Albertus Magnus. Nach F. Wöhler soll auch beim Glühen im H -Strom nur Al_2O_3 zurückbleiben. O. Schumann⁵⁾ bestätigt dies und behandelt Alaun analog, dabei entwickelt sich SO_2 , der Rückstand reagiert alkalisch, Gleichung:

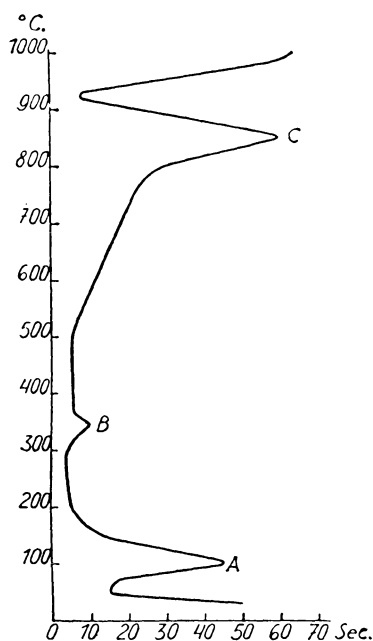


Fig. 83.

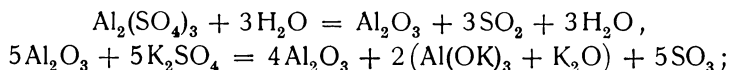
¹⁾ O. Schweissinger, Pharm. ZB. 51, 490.

²⁾ J. Strachan, Ch. N. 103, 193 (1910).

³⁾ F. Goppelsröder, Journ. prakt. Chem. 104, 12 (1868).

⁴⁾ C. R. Fresenius, Anl. z. quant. chem. Anal., 5. Aufl., S. 207. — Karsten, Zit. n. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. II, 2, S. 611.

⁵⁾ O. Schumann, Ann. d. Chem. 187, 305 (1877).



nach Auszug mit HCl bleiben 42,4% Al_2O_3 . Nach H. Rose¹⁾ besitzt das Endprodukt der Erhitzung $\delta = 3,99$, nicht stark erhitztes erwärmt sich mit H_2O . Nach O. Hofmann und W. Wanjukow²⁾ beginnt die Zersetzung bei 500°, ist am energischsten bei 639°, bei derselben soll als Rückstand reines Al_2O_3 zurückbleiben, nach K. Friedrich³⁾ soll dieselbe bei 770° vor sich gehen (Erhitzung in einem Pt-Rotofen mit Herz-Stromregulator und Aufzeichnung der Kurven), siehe Fig. 83, welche die Geschwindigkeit der Zersetzung darstellt.

Lothar Wöhler, N. Plüddemann und P. Wöhler⁴⁾ bestimmten die Dampfdrucke der Zersetzungsprodukte.

θ	SO_2 Part.-Druck in mm	θ	Gesamt- Druck
580°	20,4	572°	28
620	30,2	621	51
660	47,0	681	120
680	54	702	180
700	72,2	720	261
720	95,5	731	356
740	154,5	742	480
		748	692

Die Verfasser schlagen vor, diese Versuche zu einer quantitativen Trennung zu verwenden, indem man mittels Heräusscher Tiegelwiderstandsofen auf jene Temperatur erhitzt, bei der der Druck mehr als 1 Atm. beträgt; diejenigen Sulfate, die einen niedrigeren Druck besitzen, bleiben unzersetzt. Eine Bildung basischer Verbindungen findet dabei nicht statt, sondern es findet nur Zersetzung von Al_2O_3 und SO_3 , bzw. SO_2 und O statt, da die Zersetzungsdrucke, z. B. für $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, auf der Kurve liegen.

Nach H. S. Blackmore⁵⁾ wird Al-Sulfat bei Gegenwart von Wasserdampf bei hoher Temperatur quantitativ zersetzt, wobei die gesamte Menge H_2SO_4 wiedergewonnen werden kann, während bei trockner Erhitzung sie sich in SO_2 und O zersetzt. Es wäre somit möglich, soweit man SO_3 und H_2O getrennt vertreiben kann, mit derselben Menge sowohl H_2O , als Al_2O_3 und SO_3 zu bestimmen, vorausgesetzt, daß keine anderen zersetzlichen Sulfate zugegen sind.

F. Štolba⁶⁾ gibt hingegen an, daß Aluminit, z. B. über der Marcellischen Lampe 4 Stunden erhitzt, die Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ behält, daß aber auch nach 12 Stunden Erhitzen noch nicht alle SO_3 entwichen ist. Ähnliche Angaben macht auch F. Varrentrap.⁷⁾

¹⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **74**, 569 (1848).

²⁾ O. Hofmann u. W. Wanjukow, Bull. Am. Inst. Min. u. Eng. 1912, 889 flg. Ref. Z. Kryst. **55**, 111.

³⁾ K. Friedrich, Metallurgie **7**, 323; ZB. Min. 1912, 211.

⁴⁾ Lothar Wöhler, N. Plüddemann u. P. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 703 (1908).

⁵⁾ H. S. Blackmore, Journ. Soc. chem. Ind. New York **16**, 219. Ref. Chem. ZB. 1897, I, 1148.

⁶⁾ F. Štolba, Sitzber. böhm. Ges. d. Wiss. Prag 337 (1873).

⁷⁾ F. Varrentrap, Dingl. pol. Journ. **166**, 443 (1862).

Andrerseits ist Al-Sulfat nach Angabe von Gmelin-Friedheim¹⁾ bei oft wiederholtem Glühen mit NH_4Cl fast vollständig zu verflüchtigen, nach A. B. Prescott²⁾ gehen 10 % des Salzes mit HCl in AlCl_3 über. L. Blum³⁾ empfiehlt daher, bei der Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit NH_3 nicht bis zur völligen Entfernung des NH_3 zu kochen, da sonst eine Dissoziation des NH_4Cl zu HCl und NH_3 stattfindet und ein Teil des Al in Lösung geht, dies wird von H. v. Kéler und G. Lunge⁴⁾ bestätigt. Diese Umstände machen es nötig, bei Anwesenheit von Schwefelsäure auch bei den gewöhnlichen Trennungsmethoden (Fällung mit NH_3 oder als basisches Acetat) besondere Vorsicht walten zu lassen und die Niederschläge öfter als einmal wieder zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Bei Fällung mit NH_3 ist jedenfalls der Niederschlag mit einem Überschuß von NH_3 nachzuwaschen und das Waschwasser mit dem Hauptfiltrat zu vereinigen.⁵⁾

J. Loewel⁶⁾ empfiehlt daher die Fällung mit KOH und Salmiak. Es werden darum andere Fällungsmethoden vorgeschlagen, so die von F. Wöhler mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, was hauptsächlich in Frankreich Anwendung findet. Auch R. Williams⁷⁾ bestimmt bei technischen Analysen von „Alum-Cakes“ das Al auf diese Weise (siehe darüber auch oben).

Das Verfahren von A. Stock⁸⁾ wird folgendermaßen angegeben:

„Die stark saure Lösung (die etwa vorliegt) wird mit NaOH bis zur beginnenden Fällung neutralisiert und diese mit ein paar Tropfen Säure wieder gelöst; dann fügt man einen Überschuß einer Mischung gleicher Teile einer 25 %igen KJ - und einer konzentrierten KJO_3 -Lösung hinzu; nach 5 Minuten entfärbt man die Lösung mit einer 20 %igen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung genau und setzt nochmals eine kleine Menge KJ hinzu, dann noch einen kleinen Überschuß von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Der flockige, sich gut absetzende und waschbare Niederschlag wird auf einem weitmaschigen Filter in einem Trichter mit verlängertem Rohre gesammelt, mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Organische Säuren dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein, Phosphorsäure fällt mit. Will man ohne $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ fällen, so nimmt man die doppelte KJ -Menge und erwärmt in einer Porzellanschale 1 Stunde lang. Bei Gegenwart von K_2SO_4 und SO_4 “ enthält der Niederschlag ein basisches Sulfat, mit der $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ -Lösung erwärmt, läßt sich SO_4 völlig aus demselben entfernen.

Das Verfahren wurde von S. E. Moody weiter ausgearbeitet (s. S. 345 unter titrimetrischen Methoden).

W. Hess und E. D. Campbell⁹⁾ fällen Al mit Phenylhydrazin nach Neutralisieren mit Ammon und Zusatz von NH_4HSO_3 , letzteres erhalten durch Einleiten von SO_2 - in NH_3 -Lösung bis Gelbfärbung, Fe^{III} wird dabei zu Fe^{II} reduziert, Waschen mit phenylhydrazinhaltigem Wasser; P_2O_5 , wenn vorhanden, ist abziehen.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. II, 2, S. 611.

²⁾ A. B. Prescott, Ch. N. **36**, 178 (1877).

³⁾ L. Blum, Z. f. anal. Chem. **27**, 19 (1888).

⁴⁾ H. v. Kéler u. G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, 87.

⁵⁾ O. Schmatolla, Z. anorg. Chem. **16**, 202 (1898).

⁶⁾ J. Loewel, Z. f. anal. Chem. **4**, 350 (1865).

⁷⁾ R. Williams, Ch. N. **56**, 194 (1887).

⁸⁾ A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 548 (1900).

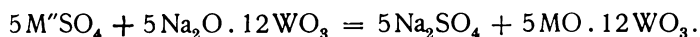
⁹⁾ W. Hess u. E. D. Campbell, Am. Journ. Chem. Soc. **21**, 777 (1899).

Eine zweite Schwierigkeit bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ergibt sich bei der Fällung von SO_3 . Peckham¹⁾ machte die Beobachtung, daß bei Anwesenheit von Al-Salzen der Niederschlag von BaSO_4 schwerer ist, als dem theoretischen Werte entspricht; H. J. M. Creighton²⁾ verfolgte dies weiter, indem er $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei Gegenwart von AlCl_3 analysierte und fand, daß die Menge des mitgerissenen Al mit der des BaSO_4 steigt. Hingegen stellten L. Moses und P. Kohn³⁾ fest, daß dasselbe kleiner ist, und zwar um etwa 0,5% gegenüber dem theoretischen Werte, es steigt bis zu dem Verhältnis von 20 ccm n/10- AlCl_3 -Lösung auf 250 ccm der Sulfatlösung (50 ccm H_2SO_4 , 200 ccm H_2O) mit der Menge an AlCl_3 und bleibt dann annähernd konstant. Der Fehler ist relativ klein, etwa $\frac{1}{10}$ von dem bei $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen; am geringsten, wenn eine Lösung von 250—300 ccm auf 1 g BaSO_4 , mit 20 ccm norm. HCl versetzt, zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise 10% BaCl_2 -Lösung zugefügt, noch einmal aufgeköcht und unter Zusatz von aufgeschwemmtem Filtrierpapier filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und der feuchte Niederschlag im Pt-Tiegel 20 Min. geglüht wird. Zusatz von HCl verringert den Fehler. Die Verfasser führen denselben auf die Bildung einer festen Lösung von Al-Sulfat in BaSO_4 zurück, welche sich auch bildet, wenn bereits gebildetes Ba-Sulfat einer Lösung eines Al-Salzes zugesetzt wird.

Hingegen sieht H. Silberberger⁴⁾ darin ein Gemisch von BaSO_4 mit dem Bariumsalz einer Al-Schwefelsäure.

Zu ähnlichen Resultaten kam auch W. Aedonitzky.⁵⁾ Der Fehler ist nach ihm in der Kälte geringer als bei Fällung in der Siedehitze. Bei Umkehrung des Vorgangs (Zusatz des Al-Salzes zu einer Ba-Salzlösung) wird zu viel BaSO_4 erhalten. Nach diesen Angaben wäre also eigentlich das Verfahren von A. Stock dann auszuschließen, wenn auch die SO_3 bestimmt werden soll; in diesem Falle ist nur die Fällung mit NH_3 mit mehrmaliger Wiederholung und Auswaschen des Niederschlages mit einem Überschuß von NH_3 möglich. G. Finch⁶⁾ schlägt vor, nach Fällung des Al als Acetat die Schwefelsäure mit Pb-Acetat zu fällen und den Überschuß des letzteren mit Molybdat zurückzutitrieren.

Wegen der Möglichkeit des Entweichens von SO_3 noch bevor alles Wasser vertrieben ist, sollte beim Bestimmen des letzteren durch Glühverlust die 12fache Menge gut ausgeglühten PbO zugesetzt werden; R. Fresenius⁷⁾ glüht direkt mit Na_2CO_3 , siehe auch H. v. Kéler und G. Lunge.⁸⁾ S. B. Kuzirian⁹⁾ schlägt statt dessen als Zusatz Na-Parawolframat vor, die Gleichung ist aber dort für ein zweiwertiges Sulfat angegeben:



S. B. Kuzirian kontrollierte das Verfahren dadurch, daß er die Substanz mit dem doppelten Gewichte an Na-Parawolframat im raschen trockenen Luftstrom erhitzte und das entweichende Wasser in einem Wägerohre mit H_2SO_4 auffing.

¹⁾ Peckham, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 772 (1899).

²⁾ H. J. M. Creighton, Z. anorg. Chem. **63**, 52 (1909).

³⁾ L. Moses u. P. Kohn, Z. anorg. u. allg. Chem. **122**, 299 fig. (1922).

⁴⁾ H. Silberberger, Sitzber. Wiener Ak. **112**, Abt. IIb, 1015 (1903).

⁵⁾ W. Aedonitzky, Trans. of Inst. pure chim. 1924, 35 fig.

⁶⁾ G. Finch, Chem.-Ztg. **36**, 782.

⁷⁾ R. Fresenius, Anl. z. quant. Anal., IV. Aufl., **2**, 340.

⁸⁾ H. v. Kéler u. G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, 87.

⁹⁾ S. B. Kuzirian, Z. f. anorg. Chem. **85**, 131, (1914).

Die Differenzen zwischen Gewichtsverlust und Zunahme des Schwefelsäurerohres sind aber durchaus nicht sehr gering, es ist auch nicht ausgesprochen, wie Verfasser einen Gewichtsverlust des letzteren verhindert. Die gefundenen Differenzen waren aber zum großen Teil positiv, d. h. das Wägerohr hatte mehr zugenommen, als die Substanz an Gewicht verloren hatte, was Verfasser durch Aufnahme von H₂O trotz Vorschaltung eines CaCl₂-Rohres aus der Luft zurückführt. Vier Bestimmungen ergaben bei Al-Sulfat 44,8—46,20 H₂O, führen also auf die Formel mit 16H₂O (siehe unten).

Für technische Zwecke wird übrigens das titrimetrische Verfahren vorgezogen.

W. Stein¹⁾ nimmt zum qualitativen Nachweis freier Schwefelsäure im Alaun Ultramarinpapier. C. Giseke²⁾ bestimmt sie entweder durch Extraktion mit Alkohol und Titration mit NaOH oder durch solche mit Blauholzlösung.

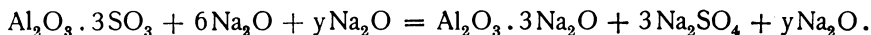
G. Merz³⁾ titriert mit NaOH unter Anwendung von gelbem Korallin als Indicator, freie Schwefelsäure wird vorher durch Titration mit NaOH und Blauholzlösung bestimmt. Zur Titerstellung wird folgendes Verhältnis benutzt:

Wenn *a* ccm Natronlauge, *b* g SO₃ sättigen, so muß:

$$\frac{b \cdot 100 \cdot 102,8}{a \cdot 230} \text{ g}$$

Tonerdesalz verwendet werden; der entstehende Niederschlag enthält auf 1 Äq. SO₄ 8 Äq. Tonerde. Die Titrierung wird, sobald rosenrote Färbung eintrat, bei Siedehitze vollendet; zum Schlusse taucht man die Flasche in kaltes Wasser, wodurch die Färbung intensiver wird und titriert bei Überschreitung mit Normalsäure zurück. Etwa vorhandenes Eisenoxyd wird mit gelbem Blutlaugensalz vorher ausgefällt.

K. Bayer⁴⁾ bestimmt die Tonerde durch Neutralisierung mit NaOH, bis der entstehende Niederschlag sich wieder löst und titriert mit H₂SO₄ zurück.



Nimmt man Tropäolin als Indicator und versetzt die Alaunlösung mit einer bestimmten Menge überschüssiger Na-Lauge, titriert bis zur Orangefärbung und Verschwinden des Niederschlags, so wird genau die ursprüngliche Menge NaOH neutralisiert. Aus der Differenz berechnet sich nach obiger Formel der Al-Gehalt. Die Al₂O₃-Bestimmung gab so 10,39, 10,48, 10,60%, gewichtsanalytisch 10,51%.

E. Erlenmeyer und G. Lewinstein⁵⁾ empfehlen, die SO₃ mit BaCl₂ zu fällen, neutralisieren kann man mit frisch gefälltem Ammon-Mg-Phosphat und titriert dann:



Nach M. A. v. Reis⁶⁾ verursacht Ammonoxalat in einer neutralen Lösung von Alaun, die CaCl₂-Lösung enthält, nur eine vorübergehende Trübung, die besonders beim Erwärmen wieder verschwindet; zu einer bleibenden Trübung

¹⁾ W. Stein, Z. f. anal. Chem. 5, 35 u. 259 (1866).

²⁾ C. Giseke, ebenda 6, 255 (1867).

³⁾ G. Merz, Dinglers polyt. Journ. 220, 229 (1876).

⁴⁾ K. Bayer, Z. f. anal. Chem. 24, 542 (1885).

⁵⁾ E. Erlenmeyer u. G. Lewinstein, Journ. prakt. Chem. 81, 254 (1860).

⁶⁾ M. A. v. Reis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 1176 (1881).

sind 3 Mol Ammonoxalat auf 1 Mol Al_2O_3 erforderlich, dieses Verhältnis benutzt er zu einer Bestimmung der Tonerde.

L. Marino¹⁾ kombiniert die Methoden von Erlenmeyer und Lewinstein mit der mit Na-Phosphat, dessen Überschuß in der Lösung mit Uranacetat bestimmt wird.

O. Miller²⁾ verwendet bei der Methode der Extraktion mit Alkohol in der Kälte zur Titration mit n/10-KOH Methylorange.

F. K. Beilstein und Grosset³⁾ fällen die Tonerde als Ammonalaun mit Alkohol und extrahieren dann die freie Säure mit Alkohol. Nach W. Iwanow⁴⁾ ist aber diese Methode falsch, da auch nach Neutralisation mit NaOH stets wieder freie Säure gefunden wird. W. Iwanow schlägt daher vor, die Tonerde mit gelbem Blutlaugensalz zu fällen, das in raschem Ströme der auf 85° erwärmten Lösung zugesetzt wird (12 ccm einer Lösung 1:12 auf 1 g Substanz, die in 50 ccm gelöst ist), dann sofort 20 ccm einer 10%igen BaCl_2 -Lösung unter starker Bewegung, worauf die Lösung unter starkem Schütteln im Meßkolben auf 100,25 ccm aufgefüllt wird (zur Kompensation des nicht abfiltrierten Niederschlags), nach einer halben Stunde hebert man 25—50 ccm ab und titriert mit NaOH und Methylorange. Ist die untersuchte Substanz basisch, so wird 2 ccm n/2-HCl zugesetzt und titriert. Um den Niederschlag leichter abzuscheiden, setzen H. Zschokke und L. Häusselmann⁵⁾ noch Gelatine zu. S. Fischl⁶⁾ titriert die freie Säure nach Zusatz von 0,15 NaF auf je 1 ccm der neutralen Al-Salzlösung direkt mit n/10-NaOH und Phenolphthalein als Indicator.

O. Schmatolla⁷⁾ titriert Al-Sulfat mit NaOH und Phenolphthalein bei einem Überschuß von BaCl_2 . A. J. Scott⁸⁾ findet dies nicht nötig, sondern nur Kochen bei hinreichend großer Verdünnung; wogegen I. M. Kolthoff⁹⁾ das erstere Verfahren vorzieht und A. Tingle¹⁰⁾ beide Verfahren für gut findet. Gyzander¹¹⁾ titriert kalt mit NaOH, welches höchstens 0,33 normal konzentriert ist. D. R. Williams¹²⁾ bestimmt die freie Säure entweder mit Alkohol (siehe oben) oder er versetzt die 10%ige klare Lösung mit Quinin, Strychnin oder Morphin. Im ersteren Falle wird mit Phenolphthalein titriert. Die Alkaloide werden in gewogener Menge verwendet und unverändert zurückgewogen. Nach K. Jurisch¹³⁾ wird freie Säure durch Zugabe von K_2SO_4 , Eindampfen, Versetzen mit Alkohol und Titrieren mit n/10-NaOH bestimmt, Fe mit SO_2 reduziert und das Al als Acetat bestimmt (nach Eselmann als Phosphat). J. J. Craig¹⁴⁾ titriert in Anwesenheit von KF, von

¹⁾ L. Marino, Gazz. chim. it. **35**, 350 (1905).

²⁾ O. Miller, Z. f. anal. Chem. **24**, 253 (1885).

³⁾ F. K. Beilstein u. Grosset, Bull. Acad. sc. St. Petersb. 1890; Z. f. anal. Chem. **29**, 73 (1890).

⁴⁾ W. Iwanow, Chem.-Ztg. **37**, 814.

⁵⁾ H. Zschokke u. L. Häusselmann, Chem.-Ztg. **46**, 302.

⁶⁾ S. Fischl, Chem. ZB. 1913, I, 504.

⁷⁾ O. Schmatolla, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 937 (1905).

⁸⁾ A. J. Scott, Journ. Ind. and Eng. Chem. **7**, 1059 (1915).

⁹⁾ I. M. Kolthoff, Z. anorg. u. allg. Chem. **112**, 172 (1921).

¹⁰⁾ A. Tingle, Journ. Ind. and Eng. Chem. **13**, 420 (1921).

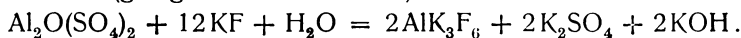
¹¹⁾ Gyzander, Ch. N. **84**, 296 (1901).

¹²⁾ D. R. Williams, ebenda **56**, 194 (1857).

¹³⁾ K. Jurisch, Fabrik. d. Al-Sulf. Berlin u. Papierztg. **16**, 2328 (1891).

¹⁴⁾ J. J. Craig, Journ. of the Soc. chem. Ind. **30**, 184; auch Z. f. anal. Chem. **52**, 117 (1913).

letzterem setzt er 10 ccm einer Lösung von Dichte 1,35, die er vorher auf 50—60 ccm verdünnt hat, zu einer Lösung von 1—3 g Al_2O_3 in 200 g H_2O , dann 0,5 ccm einer 2 % igen Phenolphthaleinlösung. Die Gleichung verläuft folgendermaßen (gültig für basische Salze):



G. Lunge¹⁾ empfiehlt, mit Phenolphthalein bei hoher Temperatur zu titrieren, da bei normaler ein zu langsamer Farbumschlag erfolgt, was zu der Angabe von Cross und Bevan²⁾ führte, daß bei der Titrierung mit H_2SO_4 die neutrale Reaktion nicht der Bildung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sondern $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ entspräche. Eisen bestimmt er colorimetrisch mit K_2FeCy_4 und Ausschütteln mit Äther.

A. Stock³⁾ bestimmt die Tonerde, indem er die in ausgekochtem Wasser erfolgte Lösung (wobei nicht mehr als $\frac{1}{2}$ g Alaun auf 100 ccm kommen soll) mit einem Überschuß von 10 % iger BaCl_2 -Lösung (etwa 10 ccm auf 1 g Alaun) versetzt und dann mit einer durch BaCl_2 carbonatfrei gemachten NaOH -Lösung mit Phenolphthalein titriert.

L. Bellucci und F. Lucchesi⁴⁾ messen die Acidität von Alaun- und Al-Sulfatlösungen folgendermaßen: Man verdünnt die Flüssigkeit so weit, daß NH_3 keinen gelatinösen, sondern einen flockigen Niederschlag bewirkt; von dieser Flüssigkeit werden zwei gleiche Mengen mit je 2 ccm norm. H_2SO_4 versetzt, 3 Tropfen einer 0,02 % igen Methylorangelösung und 3 Tropfen 1 % ige alkoholische Phenolphthaleinlösung hinzugegeben. In einer der beiden Lösungen wird bis zum Farbumschlag mit normaler Sodalösung titriert (*a* ccm), dann BaCl_2 -Lösung zugesetzt und auf 200—500 ccm verdünnt, unter Schütteln normale Sodalösung zugegeben, bis die Rosafärbung bestehen bleibt (*b*). Die zweite Probe wird mit 5 ccm BaCl_2 -Lösung, Wasser und *b* — 2 ccm Sodalösung 5 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen zu Ende titriert (*c*), es entspricht dann *a* — 2 der freien H_2SO_4 , *c* — *a* der gebundenen und 2 — *a* der freien Tonerde. Eine ähnliche Methode verwendet L. Kayser⁵⁾ zur Trennung von Ti und Al: Die Lösung wird mit einigen Tropfen Rosolsäure versetzt und mit konzentrierter NH_4OH gefällt, bis deutliche Rotfärbung erkennbar ist. Der Niederschlag wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag nur so lange gewaschen, bis NH_3 nicht mehr durch den Geruch erkennbar ist, das letzte Wasser ebenfalls abgehebert. Der Niederschlag wird dann im Zentrifugenglas mit 1,3 ccm $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ versetzt, das Gesamtvolumen soll nicht mehr als 12 ccm betragen. Nach der Klärung wird auf 400 ccm aufgefüllt und 1 Stunde am Wasserbade bei leichtem Sieden erhalten, nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser, das auf 100 ccm 3 bis 5 Tropfen $n/2\text{-H}_2\text{SO}_4$ enthält, gewaschen. Die Summe der Sulfate von TiO_2 und Al_2O_3 soll 0,22 g nicht überschreiten.

Die früher (S. 341) erwähnte Methode von S. E. Moody⁶⁾ wird von diesem folgendermaßen angegeben: Es werden 15 g der Substanz gelöst,

¹⁾ G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1890, 293; 1894, 669.

²⁾ Cross u. Bevan, Journ. of the Soc. chem. Ind. 1889, 253.

³⁾ A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 552 (1900).

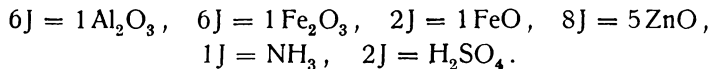
⁴⁾ L. Bellucci u. F. Lucchesi, Gazz. chim. it. [I] 49, 216 (1919); Chem. ZB. 1919, IV, 990.

⁵⁾ L. Kayser, Z. anorg. u. allg. Chem. 138, 56 (1924).

⁶⁾ S. E. Moody, Am. Journ. [4] 20, 181; 22, 483 (1905); Z. anorg. Chem. 46, 423 (1905); 52, 286 (1907).

filtriert und auf 1 Liter verdünnt. Von 25 ccm wird Fe'' mit KMnO_4 bestimmt, weitere 25 ccm werden erst mit Zn reduziert. Nach Zusatz von Na-Acetat und Essigsäure mit rotierender Kathode und 2 Amp. Stromstärke, 30' elektrolysiert, der Niederschlag gelöst, mit KMnO_4 titriert und so Zn bestimmt.

Die letzten 25 ccm der Lösung werden in die Voitflasche des Destillationsapparates gegeben und mit 10 ccm einer Lösung von 0,3 KJO_3 und 1 g KJ versetzt, im H-Strom gekocht und das J in einer Vorlage von 3 g KJ und, wenn Ammonsalze vorhanden sind, mit H_2SO_4 das J aufgefangen und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Der Niederschlag selbst wird besser in einer zweiten Probe bestimmt, die Fällung in einem offenen Glase vorgenommen. Es entsprechen:

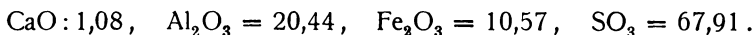


Das Gesamtjod, weniger dem Jod, das dem Aluminium-Ferri, Ferro + Zn-Sulfat und Ammonsulfat entspricht, gibt die Joddifferenz, ist diese +, so gibt sie, mit $\frac{98,08}{2.126,97}$ multipliziert, die freie Säure, falls -, mit $\frac{102,2}{6.126,97}$ multipliziert, die freie Tonerde.

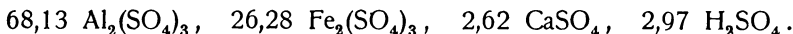
Spezieller Teil.

Aus dem über Hydrolyse Gesagten ist erklärlich, daß in der Natur hauptsächlich basische Salze vorkommen, von neutralen ist sicher nur ein wasserhaltiges bekannt, von den sauren keins. Auch von den im Laboratorium erzeugten sind manche zweifelhaft, manche wieder nur als Zersetzungsprodukte anderer, so vor allem das wasserfreie, neutrale Salz $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Von nicht im Laboratorium erzeugten Produkten besteht nur eine etwas zweifelhafte Angabe über ein Salz, das sich auf einer brennenden Schieferhalde von Emily-coal-pit, Arniston, Midlothian, Schottland,¹⁾ als poröse, gelbe bis weiße Masse gebildet hatte und Asche und Schieferbrocken verkittete. Nach der Beschreibung des Besitzers, Mr. Chustie, waren die Proben von einem rotglühenden Teil der Halde entnommen und darum auf Wasserfreiheit derselben geschlossen; zur Zeit als S. I. Shand sie untersuchte, hatten sie schon Wasser aufgenommen und waren zerfließlich geworden. Die Analyse bezieht sich nur auf die festen Bestandteile eines wäßrigen Auszugs.



Auf Salze berechnet:



Das Salz soll aus Halotrichit durch Glühen hervorgegangen sein, vielleicht aber auch aus Tschermigit, da Mascagnin mit vorkommt. Natürlich ist es ganz ungewiß, ob es sich um ein homogenes Produkt handelte.

Das wasserfreie Salz erhielt D. Karsten durch Glühen des gewöhnlichen Sulfates als schwammige Masse von der Dichte 2,701; P. Marguerite²⁾

¹⁾ S. I. Shand, Min. Mag. 15, 406 (1909).

²⁾ P. Marguerite, C. R. 90, 1354 (1880).

durch vorsichtiges Glühen von Ammonalaun; P. A. Favre und C. A. Valson¹⁾ analog wie G. Karsten, ebenso L. F. Nilson und O. Petterson.²⁾

Über die Entstehung aus Alunit beim Erhitzen auf 500° siehe dort. Dichte 2,672 bei 22¹/₂° nach P. A. Favre und C. A. Valson, 2,71 nach L. F. Nilson und O. Petterson. Mol.-Gew. nach letzterem Autor 342,8, Mol.-Vol. 126,5, Mol.-Wärme 63,59, Spez. Wärme 0,1855. Dampfdruck (Zersetzung bei 770° siehe S. 340) nach L. Wöhler, N. Plüddemann und P. Wöhler. Löslichkeit usw. siehe bei dem wasserhaltigen Salze. Reaktionswärme für Abspaltung von 1SO₃ = 17 Kal. Mit Fe oder Zn geglüht, wirkt es auf dieselben nur wenig ein,³⁾ mit MgF₂ gibt es AlF₃ ab.⁴⁾ R. Kremann und K. Hüttinger schließen aus der Dampfspannung auf 6 Hydrate: 18, 16, 12, 4, 2 und 1 H₂O, siehe S. 336.

Ein Sulfat Al₂(SO₄)₃ + 6H₂O wurde von O. Schmatolla⁵⁾ erhalten, wenn er 18 % iges Al-Sulfat in konzentrierter H₂SO₄ und das so erhaltene, sehr leichte, weiße Pulver mit Essigsäure wusch und bei 100° trocknete. Kristallographische Angaben fehlen. Die so erhaltene Substanz ist in kaltem Wasser sehr langsam, in heißem klar löslich.

K. Jurisch⁶⁾ gibt an, daß das Sulfat, welches durch Eindampfen, Abkühlen und nachheriges Trocknen bei 95° erhalten wurde, dabei 34% seines Gewichtes verliert und es bleibt ein Salz mit 8H₂O, entsprechend 24,4% H₂O als reinweißes, zerreibliches Pulver. K. Jurisch gibt eine kleine Tabelle der berechneten Werte für Salze verschiedenen Wassergehaltes:

	8 H ₂ O	12 H ₂ O	16 H ₂ O	18 H ₂ O	20 H ₂ O
Al ₂ O ₃	21,2	18,6	16,28	15,44	14,65
SO ₃	49,4	43,4	38,05	35,98	34,14
H ₂ O	29,4	38,0	45,67	48,58	51,21

K. v. Hauer⁷⁾ fällt eine Lösung von Al(OH)₃ in verdünnter H₂SO₄ mit Alkohol und bekam zarte perlmutterglänzende Blättchen der Zusammensetzung Al₂(SO₄)₃ + 10H₂O. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 300° ergab die Analyse: Al₂O₃ 18,84, SO₃ 46,63, H₂O 34,53 (ber. 19,66 bzw. 45,91 und 34,43).

Bei raschem Erwärmen schwillt es auf, bei langsamem gibt es SO₃ ab, ohne die Form zu verändern; an der Luft nimmt es in den ersten 24 Stunden 6H₂O auf, nach längerer Zeit weitere zwei (ob vielleicht hygroskopisch?), auch hierbei erfolgt keine wesentliche Veränderung.

Eine ähnliche Substanz, aber angeblich mit 14H₂O, fand A. Hoffmann⁸⁾ als seidenglänzende, weiße Blättchen im Schlamm der Kammerschwefelsäure (siehe darüber auch später).

Die wichtigsten beiden Hydrate, von denen es aber trotz obiger Angabe K. v. Hauers noch nicht feststeht, ob sie beide getrennt bestehen, sind die

¹⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 75, 800 (1872); 77, 802 (1873).

²⁾ L. F. Nilson u. O. Petterson, ebenda 91, 232 (1880); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 4159 (1880).

³⁾ A. Heureuse, Pogg. Ann. 75, 255 (1848).

⁴⁾ A. Cossa u. Pecile, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1099 (1877).

⁵⁾ O. Schmatolla, Z. f. angew. Chem. 1903, 205.

⁶⁾ K. Jurisch, Fabrik. d. schwefl. Ton. S. 68; Pap.-Ztg. 16, 2326 (1891).

⁷⁾ K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. 13, Abt. II b, 449 (1854).

⁸⁾ A. Hoffmann, Metall u. Erz 12, 290—297.

mit 16 und mit $18\text{H}_2\text{O}$. Nach den Untersuchungen J. Uhlig's¹⁾ und P. Marguerite Delacharlonny's²⁾ entspricht auch das käufliche, künstlich erhaltene dem niedrigeren Wassergehalte und stimmt in der Kristallform mit demselben überein. Siehe bei dem Mineral Alunogen.

Es besteht dann noch ein höheres Hydrat: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 27\text{H}_2\text{O}$, das in den Alaunwerken von Schwemsal in der Winterkälte sich gebildet hatte.³⁾ Es sind sechsseitige, dicke Tafeln, die nach P. Groth⁴⁾ der ditrigonal-skalenodrischen Klasse angehören, $a:c = 1:1,5405$, Rhomboeder Winkel $\alpha = 83^\circ$. Es entsteht nach P. Marguerite Delacharlonny⁵⁾ aus dem vorigen Hydrat, wenn dieses, mit Wasser angerührt, unter $9\frac{1}{2}^\circ$ abgekühlt wird; durch Impfen und Rühren kann die Reaktion stark beschleunigt werden. Oberhalb $9\frac{1}{2}^\circ$ ist es in feuchtem Zustande leicht reversibel; trocken kann es sich in geschlossenen Flaschen längere Zeit halten. Durch mechanische Einflüsse (Kratzen usw.) wandelt es sich plötzlich um. Aus einer kalten Lösung von Al-Sulfat bildet es sich hingegen nicht, sondern, wenn schon früher bei langsamer Ausscheidung das niederere Hydrat zu krystallisieren begonnen hatte, dieses. Das Salz mit $27\text{H}_2\text{O}$ läßt sich von der Mutterlauge leichter trennen und ist so zur Reinigung geeigneter als das gewöhnliche. Dichte 1,57—1,77. Die von E. Metzger zuerst beobachteten Kristalle waren Pseudomorphosen des Hydrates mit 16 aq nach dem mit 27.

Additive Verbindungen von Al-Sulfat, mit Wasserstoffsperoxyd in analoger Art wie Kristallwasser gebunden, beschreibt R. Willstätter.⁶⁾ Da die neutralen Aluminiumsulfate in Wasser sehr leicht löslich sind und im allgemeinen schlecht kristallisieren, so sind die Eigenschaften ihrer wäßrigen Lösungen genauer untersucht als die der festen Substanz, sie sollen daher für sich getrennt von den anderen zusammengestellt werden.

Die Bildungswärme beträgt nach J. Thomsen⁷⁾ für die Gleichung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + \text{aq} = 451770 \text{ gcal}$, für $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 21 \text{ kgal}$.

Nach Berthelot⁸⁾ für $2\text{Al} + 3\text{S} + 6\text{O}_2 + \text{aq}$ aus der Reaktion einer Kaliumalaunlösung mit 3BaCl_2 -Lösung zu 879,7 kgal.

Die Neutralisationswärme des Tonerdesulfates berechnete J. Thomsen⁹⁾ durch Zersetzung von K-Alaun mit 6KOH und $3\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Die Neutralisationswärme für Al_2O_3 beträgt	63336 cal
Auf $1\text{H}_2\text{SO}_4$ berechnet, mit KOH bestimmt	21079
Aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ berechnet	20896
Die Wärmemenge beim Zersetzen von K-Alaun mit 6KOH beträgt	30528
Beim Zersetzen mit $3\text{Ba}(\text{OH})_2$	48000
Als mittlere Neutralisationswärme resultiert also	20987
Reaktionswärme mit BaCl_2	25628
Nach Favre und Silbermann	21896

¹⁾ J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 723.

²⁾ P. Marguerite Delacharlonny, Ann. chim. phys. 1884, I, 425; C. R. 111, 229 (1890). R. Doht, (unveröff. Mitt.) bestimmte an ans saurer Lösung umkristallisierten techn. Sulfats 46,2 und 46,6% H_2O .

³⁾ E. Metzger, Z. f. d. ges. Naturw. 7, 24 (1856).

⁴⁾ P. Groth, Chem. Kryst. II, 466.

⁵⁾ P. Marguerite Delacharlonny, C. R. 99, 800 (1884).

⁶⁾ R. Willstätter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1828 (1903).

⁷⁾ J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 11, 256 (1875).

⁸⁾ M. Berthelot, Thermochemie II, 330.

⁹⁾ J. Thomsen, Pogg. Ann. 143, 503 (1871).

Nach P. A. Favre und C. A. Valson¹⁾ entwickelt 1 Äquivalent Al-Sulfat in H₂O gelöst 4078 cal, in H₂O + K₂SO₄ 3982 cal, vorher bei 100° getrocknet 27997 cal, in H₂O + (NH₄)₂SO₄ 4064 cal, Bindungswärme für 12 H₂O 23919 cal.

Beim Fällen der SO₃ mit BaCl₂ werden entwickelt: für das 1. Äquivalent 3880, für das 2. 3895, für das 3. 3818 cal. Direkt bestimmt für die Gesamtmenge 11877 cal.

Beim Fällen mit NH₃ werden 11620 cal entwickelt, bei K-Alaun 11899, die Gegenwart von K₂SO₄ hat also fast keinen Einfluß auf die Reaktion, woraus die Autoren schließen, daß das Doppelsalz in Lösung nicht existiert.

Ob eines der Hydrate in Lösung vorhanden ist, versuchte K. Jurisch nach L. Schneider²⁾ zu ermitteln, indem er für das Kristallwasser die Dichte 1,20 annimmt. Aus der Formel:

$$\frac{P}{D} + \frac{Q}{w} = \frac{100}{\Delta},$$

wobei *P* den Proz.-Gehalt an wasserfreiem Salz, *Q* denselben an H₂O, *D* die Dichte des wasserfreien Salzes, *Δ* die Dichte des kristallisierten Salzes mit xH₂O ist, *w* die Dichte des gebundenen Wassers, ergibt sich für *w* 1,3012, wenn für *D* = 2,67; 1,1816 wenn *D* = 2,74 angenommen wird.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt nach A. Poggiale:³⁾

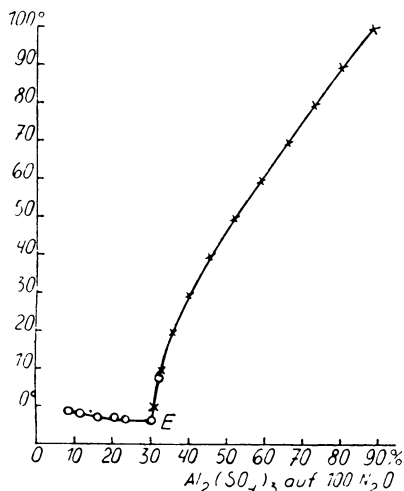


Fig. 84.

Temp. in °	wasserfreies Salz auf 100 Teile H ₂ O	wasserhaltiges Salz auf 100 Teile H ₂ O	wasserfreies Salz in % der Lösung
0	31,3	86,85	23,8
10	33,5	95,8	24,8
20	36,15	107,35	25,1
30	40,36	127,6	26,6
40	45,73	167,6	28,8
50	52,13	201,4	31,4
60	59,09	262,6	34,3
70	66,23	348,2	37,1
80	73,14	467,3	39,8
90	80,83	678,6	44,7
100	89,11	1132	47,1

R. Kremann und K. Hüttinger (S. 334) ergänzen dies durch Angaben für Temperaturen unter 0°, die Ausscheidung ist dabei Eis, s. Fig. 84.

¹⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **74**, 1165 (1872).

²⁾ K. Jurisch, L. Schneider, Sitzber. Wiener Ak. **99**, IIb, 186 (1890).

³⁾ A. Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 467 (1843).

x	Gleichgewichtstemperatur	
8,83	-1,02	Ausscheidung Eis
12,04	-1,43	
16,86	-2,04	
21,22	-2,65	
23,78	-2,85	Ausscheidung Hydrat
32,92	+7,73	

$x =$ Teile $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ auf 100 Teile H_2O .

Der eutektische Punkt liegt bei $-3,0^\circ$ und $30,5\%$ Al-Sulfat, bis dahin scheidet sich nur Eis ab, von da ab $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ (n. Analyse!).

Nach E. Baud¹⁾ ist die Löslichkeit in H_2SO_4 -haltigem Wasser wesentlich geringer, 100 Teile einer Lösung von 1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser sollen nur mehr 6,45 Teile wasserfreien Salzes lösen.

Nach F. Wirth und B. Bakke²⁾ ist die Löslichkeit von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in H_2SO_4 -haltiger Lösung bei 25° Temperatur:

% H_2SO_4	g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in 100 g Flüssigkeit	g-Mol in 1000 g Flüssigkeit
0	27,82	0,8124
5,23	29,2	0,8532
9,9	26,21	0,7655
18,7	20,44	0,5969
25,5	15,40	0,4498
40,7	5,07	0,1481
52,25	1,216	0,0355
63,7	1,243	0,0363
73,64	2,915	0,0852

Bodenkörper in allen Fällen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.

F. Wirth verfolgte auch die Löslichkeit in Anwesenheit von $\text{Fe}^{''3)}$ und die Bildung künstlichen Halotrichits, ferner dieselbe bei Gegenwart von $\text{Fe}^{''4)}$

in 100 g Lösung g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	in 1000 g H_2O g-Mol				Bodenkörper	
	FeSO_4	Fe_2O_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	g-Mol FeSO_4		
27,82	—	—	0,8124	—	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$	
26,88	1,502	0,7897	0,785	0,0989	"	
26,19	3,054	1,605	0,765	0,2010	"	
—	22,84	12,01	—	1,503	$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	
5,82	19,16	10,396	0,1702	1,301	"	
11,18	16,71	8,784	0,345	1,10	"	
24,86	bis 5,727	3,010	} im Mittel:		Al-Sulfat + Halotrichit	
24,75	5,758	3,026		0,723	0,38	"
24,07	10,21	5,36		0,7045	0,6827	$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und Halotrichit

¹⁾ E. Baud, C. R. 137, 494 (1903).

²⁾ F. Wirth u. B. Bakke, Z. anorg. Chem. 79, 360 (1913).

³⁾ F. Wirth, Z. f. angew. Chem. 1913, I, 81.

⁴⁾ Derselbe, Z. anorg. Chem. 87, 47 (1914).

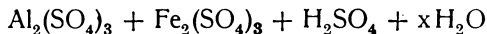
Zur Bildung von Halotrichit muß die vereinigte gesättigte Lösung noch mit fester Substanz geschüttelt werden.

g in 100 g Flüssigkeit		in 1000 g Wasser g-Mole		in der Lösung		in 100 g Bodenkörper	
Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
27,82	—	0,8124	—	—	—	—	—
26,01	6,064	0,7597	0,1516	7,764	2,422	12,74	1,054
24,21	9,819	0,7071	0,2455	—	—	—	—
21,64	13,02	0,6321	0,3254	—	—	—	—
15,22	23,28	0,4444	0,5820	—	—	—	—
10,70	31,91	0,3125	0,7978	Verh. 1 : 0,3831		—	—
10,23	31,90	0,2987	0,7975	—	—	—	—
10,03	32,42	0,2928	0,8106	2,993	12,95	1,20	24,53
8,819	34,02	0,2576	0,8507	—	—	—	—
6,626	35,82	0,1935	0,8955	—	—	—	—
5,200	38,83	0,1519	0,9707	—	—	—	—
2,342	42,44	0,0684	1,061	—	—	—	—
—	44,97	—	1,124	—	—	—	—

Bei den ersten 5 Fällen ist Al-Sulfat, bei den letzten 6 Ferrisulfat Bodenkörper, bei dem 7. und 8. ein Gemisch beider.

Gefälltes Fe(OH)₃ wird von neutralem Al-Sulfat aufgenommen.

Nach A. Étard¹⁾ soll aber aus konzentrierter H₂SO₄ ein Salz der Zusammensetzung



auskristallisieren.

P. A. Favre und C. A. Valson²⁾ berechnen nun die Lösungswärme für folgende Vorgänge:

Ist das Äquivalentgewicht für Al_{2/3}SO₄ = P = 57,17,

" " " " Al_{2/3}SO₄ + 6H₂O = P' = 111,17.

Die Dichte Δ des Salzes mit 6H₂O = 1,767 bei 22,1°.

" " δ der Lösung eines Äquivalents 1,0568.

" " δ' des wasserhaltigen 1,0539.

h die Steighöhe der Lösung in einer Capillare von 1/2 mm = 58,1 mm, so ist δ · h = 61,4. Ist nun v die Volumzunahme des Lösungsmittels nach der Auflösung eines Äquivalentsalzes, V = P/Δ das Äquivalentvolumen für wasserfreies, V' = P'/Δ' für wasserhaltiges, so ist $v = \frac{x-y}{1+y}$, wenn x das Gewicht der gelösten Substanz, y die Dichtezunahme der Lösung bedeutet.

Es ist nun:

$$V = 21,38, \quad V_1' = 62,90, \quad V_2 = V + \text{Volum von } 6\text{H}_2\text{O} = 75,38,$$

$$v = 0,35, \quad v_1 = 54,34, \quad V - v = 21,05, \quad V_1 - v_1 = 8,56,$$

$$\frac{V-v}{V} = 0,984, \quad \frac{V_1-v_1}{V_1} = 0,136, \quad V_2 - V_1 = 12,48,$$

So ist die Wärmeentwicklung für:

$$V - v = 159323, \quad V_1 - v_1' = 64851, \quad V_2 - V_1 = 94548.$$

¹⁾ A. Étard, Bull. soc. chim. **31**, 200 (1879).

²⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **75**, 800—802 (1872).

Nach Marc. Berthelot¹⁾ ist aus diesen Zahlen umgerechnet die Lösungswärme 8,02 Cal.

Nach F. Fouqué²⁾ ist die Dichte einer verdünnten Lösung von:

	6 ‰	28,6 ‰	89,5 ‰
bei 0°	1,0091	1,0358	1,0953
bei 12°	1,0087	1,0350	1,0921

Dichten einer Lösung von reinem und von käuflichem Al-Sulfat nach K. Reuss.³⁾

‰	A. Reines Al-Sulfat				B. Käufliches 15°	
	15°	25°	35°	45°		
1	1,017	—	—	—	1,0069	Anm.: Im Original sind die Zahlen von 1—25 ‰ für jedes Prozent bei 15° gegeben, dieselben sind auf Fig. 85 auf einer Kurve aufgezeichnet.
5	1,0569	1,0503	1,045	1,0356	1,0377	
10	1,1071	1,1022	1,096	1,085	1,0730	
15	1,1574	1,1522	1,146	1,1346	1,1097	
20	1,2074	1,2004	1,192	1,1801	1,1440	
25	1,2573	1,2483	1,2407	1,2295	1,1798	

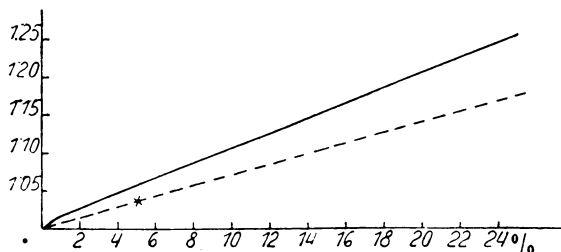


Fig. 85.

Eine Lösung von $\delta = 1,341$ gibt beim Erkalten einen Brei von glänzenden Kristallblättchen, die sich von der Mutterlauge nicht ganz trennen lassen, eine solche von $\delta = 1,54$ erstarrt zu einer festen Masse mit 14 ‰ Al_2O_3 (nach K. Jurisch).

Die Zahlen, die G. Th. Gerlach⁴⁾ für die Dichte angibt, sind etwas höher als die von K. Reuss.

‰ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2	4	6	8	10	12
δ der Lösung	1,0187	1,0396	1,0609	1,0829	1,1054	1,1286
‰ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	14	16	18	20	22	24
δ der Lösung	1,1521	1,1763	1,2010	1,2263	1,2783	1,333

Später bringt G. Th. Gerlach⁵⁾ eine vollständigere Tabelle, aus der das Folgende entnommen ist:

¹⁾ Marc. Berthelot, Thermochemie, S. 330.
²⁾ F. Fouqué, Ann. Observ. Paris **9**, 172 (1868). — Landolt-Börnsteinsche Tab., III. Aufl., S. 401.
³⁾ K. Reuss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, II, 2890 (1884).
⁴⁾ G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **27**, 271, 308 (1888).
⁵⁾ Derselbe, ebenda **28**, 466 (1889).

in 100 Teilen Lösung		auf 100 Teilen H ₂ O wasser- freies S.		Relat. Vol.*) der Lösung	δ der Lösung
% krist. S.	% wasserfr. S.	Gew.-Teile	Mol/100		
10	5,141	5,420	1,5844	100,06	1,0535
20	10,282	11,460	3,3504	100,37	1,1105
30	15,423	18,235	5,3311	100,97	1,1710
40	20,564	25,887	7,5681	101,89	1,2355
50	25,705	34,599	10,115	103,14	1,3050

Konzentrierte Mutterlauge: 1,34.

6,4482	3,3075	3,4206	1	100,25	1,0340
12,455	6,4033	6,8412	2	100,11	1,0672
18,103	9,3071	10,2618	3	100,29	1,0994
23,410	12,035	13,6824	4	100,54	1,1307
28,409	14,605	17,1030	5	100,85	1,1612
33,124	17,030	20,5236	6	101,22	1,1907
37,577	19,139	23,9442	7	101,64	1,2194
41,793	21,486	27,3648	8	102,09	1,2475
45,787	23,540	30,7854	9	102,57	1,2750
49,574	25,487	34,2060	10	103,08	1,3020

*) Bezogen auf Wasser von 15°.

H. Traube¹⁾ hatte aus den Zahlen von G. Th. Gerlach das molekulare Lösungsvolumen V_m nach der Formel:

$$V_m = \frac{m + a_q}{d} = \frac{a_q}{\delta}$$

berechnet, wobei m das Molekulargewicht der gelösten Substanz (in Gramm), a_q die Anzahl Gramm des Lösungsmittels, d die Dichte der Lösung, δ die des Lösungsmittels ist. p Gewicht in Lösung, $\theta = 15^\circ$, $m = 213,17$.

p	d	V_m
2,618	1,01966	49,5
4,168	1,03208	50,8
6,361	1,04974	51,8
9,879	1,07895	53,7
13,041	1,10639	54,8

G. Th. Gerlach bringt auch die Zahlen von P. A. Favre und C. A. Valson in anderer Fassung: Mol.-Gew./3 = 114,34, δ des wasserfreien Salzes 2,672, Mol.-Vol. 42,76, Gesamtvolum nach der Auflösung in 2000 Teilen H₂O 2000,70, Kontraktion $V - V_1 = 42,06$,

$$\delta \text{ der Lösung} = \frac{2000 + P_1}{V} = 1,0568.$$

Die Dichtezahlen von J. Wagner²⁾ (s. S. 354) sind in Landolt-Börnsteins Tabellen umgerechnet wiedergegeben, so daß sie nicht vergleichbar sind.

¹⁾ H. Traube, Z. anorg. Chem. **8**, 38 (1895).

²⁾ J. Wagner, Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd.

Nach H. C. Jones:¹⁾

m/1000.74	184	295	368
1,0224	1,0565	1,0928	1,1170

Die Dichte einer Lösung bei 12,5° und einer Konzentration zwischen 2—3 ‰, berechnet sich nach Gregor²⁾ aus folgender Formel:

$$\delta = d + 0,0092083 p,$$

wobei p den Proz.-Gehalt an wasserfreiem Salz, d die Dichte des Wassers bei 12 $\frac{1}{2}$ °, δ die Dichte der Lösung bedeutet. Das Dichtemaximum einer Al-Sulfatlösung liegt nach C. Dreyer³⁾ bei folgenden Temperaturen: p bedeutet wieder den Proz.-Gehalt, δ_0 die Differenz gegen das Dichtemaximum des Wassers:

p	δ_0	δ_0/p
0,418	0,64	1,53
0,859	1,32	1,54
0,899	2,94	1,55

J. Holmes und Ph. O. Sageman⁴⁾ berechnen aus den Dichteverhältnissen einer Lösung von Al-Sulfat neben H₂SO₄-Kontraktionen, die, sofern man für das Sulfat die Formel Al₂(SO₄)₃ annimmt, für H₂SO₄ die doppelte Molekularformel vermuten lassen.

Die Capillaritätskonstante einer Lösung ist nach D. Sentes⁵⁾ mittels hängendem Tropfen bestimmt:

für Mol 0,0 die Oberflächenspannung 73,3, $\alpha^2 = 14,64$,

" " 7,8 " " 75,2, $\alpha^2 = 13,33$,

$\alpha^2 =$ Steighöhe einer Capillare.

Die Zähigkeit einer Lösung wurde von J. Wagner⁶⁾ aus den Ausfließgeschwindigkeiten für Wasser = 1 bei 25° berechnet:

Zeit t in Sekunden, δ die Dichte der Lösung, n Normalität, η Reibungskoeffizient.

t	δ	n	η
265,68	1,0550	1/1	1,4064
228,46	1,0278	1/2	1,1782
212,80	1,0138	1/4	1,0825
205,48	1,0068	1/8	1,0381

Ist $\eta = A^x$, wobei x den Quotient im Grammäquivalent in 1000 ccm in den Proz.-Gehalt bedeutet (in 1 Liter Normallösung sind 980,87 g Lösungsmittel enthalten), so ist $A_I = 1,3931$, $A_{II} = 1,3780$, dabei ist die Bedeutung der Indices I und II in der Originalarbeit nicht ersichtlich, anscheinend bezeichnen sie, ob A aus der $n/1$ - oder $n/2$ -Lösung berechnet wurde. Die Zu-

¹⁾ H. C. Jones, Carnegie-Institut 1907.

²⁾ Gregor, Ch. N. 62, 223; Transact. R. Soc. Canada Sect. 3, 7, 23—31.

³⁾ C. Dreyer, Ann. d. l'Inst. Polytechn. de St. Petersbourg 11, 662 (1909); 12, 32.

⁴⁾ J. Holmes u. Ph. O. Sageman, Proc. chem Soc. London 23, 210; Journ. chem. Soc. 91, 1606 (1907); Chem. ZB. 1907, [II], 1771.

⁵⁾ Sentes, Journ. d. Phys. [3] 6, 183 (1897).

⁶⁾ J. Wagner, Z. f. phys. Chem. 5, 35, 44 (1890).

nahme der inneren Reibung, wenn man die Säure als Salz bindet, beträgt bei $\text{Al} = \text{H}_2\text{SO}_4$ 1773 für $n/1$ normal.

Nach E. F. Burton¹⁾ verringert ein Zusatz von Al-Sulfat zu einer kolloiden Lösung von Gold oder Silber die Geschwindigkeit, die die Teilchen zur Anode besitzen, bei $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ für Gold (A), $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ bei Silber wird sie aufgehoben, bei einem noch größeren wird sie umgekehrt.

$\text{g} \cdot 10^{-6} \text{ Al in 100 ccm}$	Geschwindigkeit $\cdot 10^{-5} \text{ cm/sec}$	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-6}$
(A) 0	+ 33	3,6
19	+ 17,1	5,2
38	- 1,7	6,6
63	- 13,5	11,6
(B) 0	+ 22,4	31
14	+ 7,2	30,3
38	- 5,9	29,7
77	- 13,8	28,5

+ in der Richtung zur Anode.

Der osmotische Druck beträgt nach Mac Adie²⁾ für $\frac{1}{40}$ Mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1,265 \text{ Atm}$.

Die spezifische Wärme einer Lösung wurde von C. Marignac³⁾ für das Temperaturintervall $21-53^\circ$ bestimmt. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Äquiv. Sulfat = 114,3, gelöst bei $21,5^\circ$ in n/Mol Wasser:

	$n = 25$	50	100	200	300	600
Spez. Wärme . . .	0,8400	0,9041	0,9465	0,9722	—	—
Mol.-Wärme . . .	474	917	1812	3611	5436	10833

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen wurde wiederholt untersucht, da sie ein Maßstab für die Dissoziation und die Hydrolyisierung ist, siehe auch S. 329 bei der Arbeit von H. G. Denham. F. S. Svenson⁴⁾ gibt folgende Zahlen:

Proz.-Gehalt	1,86	3,02	4,14	5,20	5,72	6,70
Temperatur	18°	18°	$18,4^\circ$	18°	17°	$17,9^\circ$
Leitfähigkeit (Siem.-Einh.) $\times 10^{-8}$	77	104	131	156	167	191
Proz.-Gehalt	8,58	10,15	11,42	12,85	15,21	17,13
Temperatur	18°	18°	17°	$17,9^\circ$	18°	$17,5^\circ$
Leitfähigkeit (Siem.-Einh.) $\times 10^{-8}$	235	249	263	277	313	315

Vicentini⁵⁾ fand für sehr verdünnte Lösungen $0,0037 \%$ und $18^\circ = 53 \cdot 10^{-10}$, $0,012 \%$ = $139 \cdot 10^{-10}$.

P. Walden⁶⁾ bestimmte die Leitfähigkeit, wenn $\frac{1}{6} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in folgenden

¹⁾ E. F. Burton Phil. Mag. (6. Serie) **12**, 472 (1906).
²⁾ Mac Adie, Journ. Chem. Soc. London **59**, 365 (1891).
³⁾ C. Marignac, Ann. chim. phys. (5. Serie) **8**, 430 (1876); Arch. sci. phys. nat. Genève **55**, 113 (1876); Oeuvr. compl. II, 626.
⁴⁾ F. S. Svenson, Beibl. Wied. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878); Orig.: Dissert. Lund.
⁵⁾ Vicentini, Atti Acc. Torino **20**, 1869 (1884/85).
⁶⁾ P. Walden, Z. f. phys. Chem. I, 541 (1887), die letzten Zeilen nach Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd.

Wassermengen gelöst wurden. Dabei ist μ die Leitfähigkeit in Quecksilber-einheiten, Δ die Differenz der Leitfähigkeit der beiden Endglieder, $\frac{\Delta_2}{l}$ die Differenz zweier aufeinanderfolgender Glieder, dividiert durch die Leitfähigkeit der ersten Lösung bei 25°. $\Delta = 52,5$.

Lit.	32	64	128	256	512	1024
10. $\frac{\Delta_2}{l}$ Lit.	—	18,6	17,5	16,7	14,7	12,6
μ	47,8	56,7	66,6	77,7	89,1	100,3
dto. rec. Ohm.	51,1	60,6	71,2	83,1	95,2	107,2

Tabelle nach H. C. Jones:¹⁾

Verdünnung	32	128	512	1024	2048	4096
Leitfähigkeit	108	238	321	373	453	548

Nach H. C. Jones und Mackay:²⁾

Temp.	Verd.	Leitfähigk. Siem.-Einh.	Temp.	Verd.	Leitfähigk. Siem.-Einh.	Temp.	Verd.	Leitfähigk. Siem.-Einh.
0°	8	65,2	15°	9	107,7	25°	5	108
0	32	89,5	15	30	139,1	25	8	124,2
0	128	121,8	15	300	243,6	25	20	158,1
0	512	164,1	15	2000	382,4	25	40	185,7
			15	4000	447,4	25	200	290,4
			15	40000	678,4	25	400	342,6
			15	80000	708,7			
			15	100000	715,2			

Temp.	Verd.	Leitfähigkeit Siem.-Einh.	Temp.	Verd.	Leitfähigkeit Siem.-Einh.
35°	8	137,2	65°	8	188,4
35	32	197,1	65	32	264,6
35	128	274,1	65	128	387,6
35	512	388,1	65	512	581,6

Nach A. P. West u. H. C. Jones:³⁾

α Dissoziationsgrad.

Verd.	Temperatur 35°			Temperatur 50°			Temperatur 65°		
	Leitfähigkeit	Temp.-Koeff.	α	Leitfähigkeit	Temp.-Koeff.	α	Leitfähigkeit	Temp.-Koeff.	α
8°	137,2	1,18	24,5	167,6	2,03	23,1	188,4	1,39	20,1
32	197,1	1,26	35,2	234,5	2,49	32,3	264,6	2,01	28,5
128	274,1	1,44	49,0	333,3	3,95	46	387,6	3,62	41,7
512	388,1	1,64	69,4	483,8	6,38	66,7	581,6	6,52	62,6
2048	559,3	1,98	100	725	11,05	100	929,4	13,63	100

Temp.-Koeff. für α : bei 65° 0,83 bzw. 0,86, 1,09, 1,35, 1,88.

Nach L. G. Winston und H. C. Jones:⁴⁾

¹⁾ H. C. Jones, Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd., Publ. Carnegie-Inst. Nr. 170, 191. ²⁾ H. C. Jones u. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 97, 107.

³⁾ A. P. West u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. 44, 535 (1910).

⁴⁾ L. G. Winston u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. 46, 395 (1912).

Es bedeutet: V Verdünnung, μ die Leitfähigkeit, Z den Temperaturkoeffizienten in Einheiten und in Prozenten, α den Dissoziationsgrad in Prozenten, θ die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.

V	θ	μ	Z		α
			Einheiten	%	
4	0°	51,9	—	—	19,8
	12,5	71,8	1,59	3,06	19,0
	25	92,40	1,65	2,30	18
	35	107,7	1,53	1,66	17
8	0°	65,21	—	—	24,9
	12,5	89,81	1,97	3,02	23,7
	25	114,44	1,97	2,19	22,3
	35	132,46	1,80	1,57	20,9
32	0°	89,5	—	—	34,1
	12,5	123,63	2,73	3,05	32,7
	25	158,01	2,75	2,23	30,0
	35	183,51	2,55	1,61	28,9
128	0°	121,87	—	—	46,5
	12,5	169,38	3,80	3,12	44,8
	25	219,04	3,97	2,34	42,6
	35	266,22	4,72	2,16	41,9
512	0°	164,08	—	—	62,5
	12,5	230,86	5,34	3,25	61
	25	301,01	5,61	2,43	58,5
	35	358,79	5,78	1,79	56,5
1024	0°	191,95	—	—	73,2
	12,5	271,31	6,34	3,30	71,7
	25	359,16	7,03	2,59	69,9
	35	433,51	7,44	2,07	68,3
2048	0°	222,31	—	—	84,7
	12,5	317,20	7,59	3,41	83,9
	25	425,03	8,63	2,72	82,7
	35	518,19	9,32	2,19	81,6
4096	0°	262,35	—	—	100
	12,5	378,23	9,27	3,53	—
	25	514,06	10,87	2,87	—
	35	634,78	12,07	2,35	—

Ist V das Volumen nach dem Ostwäldschen Gesetz:

$$\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)V} = K,$$

V' das nach dem vant' Hoffschens Gesetz:

$$\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2} = K,$$

so ist $V/V' = \alpha/(1 - \alpha)$. Ist $V/V' = \text{Constans}$, so ist das Molekül einfach, in Wirklichkeit ist diese Größe aber eine Funktion der Dissoziation. Die Dissoziation aus der Leitfähigkeit berechnet, ist kleiner als die aus der Gefrierpunkterniedrigung [H. C. Jones und Pearce¹⁾]. Hochhydrierte Salze haben einen großen Temperaturkoeffizienten, wo dieser bei scheinbar kleiner

¹⁾ H. C. Jones u. Pearce, Am. Chem. Journ. 38, 743 (1904).

Hydrierung groß ist und der Dissoziationsgrad mit der Temperatur steigt, ist Komplexität des Moleküls, bzw. Ions zu vermuten und eine Reaktion zwischen geladenem Ion und neutralem Molekül wahrscheinlich.

H. Freundlich¹⁾ leitet folgende Formel für kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit ab: $x/m = a c^{1/n}$, wobei x die adsorbierte Menge, m die Menge des Adsorbens, c die Gleichgewichtskonzentration, a und n Konstanten sind.

$$c = 0,000053 \text{ bis } 0,000073 \text{ } x/m, \text{ } x/m \text{ } 0,005 \text{ bis } 0,013, \text{ Fehler } \pm 20\%$$

Derselbe Autor mit G. v. Elissafow²⁾ stellt für die Abnahme der übergeführten Mengen in der Elektroendosmose Δ_V durch Zusatz von Elektrolyten die Formel auf: $\Delta_V = k l_{\text{nat}} \cdot c + \gamma$, dabei ist c die Konzentration des Elektrolyten, k und γ Konstanten, für Al-Sulfat ist $k = 26,57$, $\gamma = -15,1$ mit Glaspipetten, $k = 12,85$, $\gamma = 43,5$ mit Quarzpipetten.

c	0	3	6	9	12	18	40	100	0,52	1,1	1,6
V	50	39	14	6	3	3	1	0	17	4	0
Δ_V	—	11	36	44	47	—	—	—	4	46	45

V = die übergeführte Menge. Kol. 1—8 für Glas-, 9—11 für Quarzcapillare.

Die Diffusion wurde von Th. Graham³⁾ untersucht. Aus einer 6-Unzenflasche diffundierten in 16,166 Tagen bei einer Konzentration der Lösung von

1%	5,18 gran	im Verhältnis	1,074
2%	10,21 " , "	"	2
4%	19,28 " , "	"	3,78
8%	33,52 " , "	"	6,572

Eine 4%-Lösung gab in 8 Tagen 3,40 gran ab, das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ war 2,95.

Die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung bei 100° beträgt nach G. Tammann:⁴⁾

V	9,92	13,6	23,8	36,42	40,25
$p_0 - p$	7,2	9,4	20	40,1	51,5

V ist die Verdünnung, bzw. die Gewichtsteile anhydrischen Salzes auf 100 Teilen Wasser, p_0 der Dampfdruck reinen Wassers in mm Hg.

Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay:⁵⁾

N	L	Δ	N	α	i	N	L	Δ
0,131	0,516	3,94	0,1086	0,28	2,13	0,217	0,832	3,83
0,098	0,410	4,18	0,098	0,30	2,21	0,1086	0,438	4,03
0,0653	0,288	4,41	0,0653	0,33	2,34	0,0543	0,245	4,51
0,0457	0,212	4,64	0,05	0,38	2,44	0,0333	0,189	4,77
0,0261	0,127	4,87	0,026	0,40	2,60	0,0166	0,088	5,30
0,0196	0,101	5,15						
0,0131	0,073	5,57						

N ist g-Mol auf 1 Liter, L Gefrierpunktserniedrigung, Δ dito auf 1 Mol, α Ionis.-Koeff., i beob.-norm. osmot. Druck.

¹⁾ H. Freundlich, Z. f. phys. Chem. 73, 385 (1910).

²⁾ H. Freundlich u. G. v. Elissafow, ebenda 79, 385 (1912).

³⁾ Th. Graham, Phil. Trans. Lond. A. 1850, S. 824 bzw. 20.

⁴⁾ G. Tammann, Mém. acad. St. Petersburg 35 (1887). Ref. Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd., S. 1390.

⁵⁾ H. C. Jones u. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 114 (1897).

Nach H. C. Jones, Getman und Bassett¹⁾ ist die molare Erniedrigung 3,46 bei Beobachtung mit 0,0736 Mol. A. Brann²⁾ bestimmte die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers gleich der Zeit, in welcher die Kristallisation um 1 m fortschreitet, bei einer Temperatur von -7° für: $c = 1$ Mol-Liter.

$$c = 0,125 \quad 204'' \quad c = 0,5 \quad 3960'' \quad c = 0,25 \quad 650''.$$

Die Substanz, verschiedene Male umkristallisiert, gab andere Werte. Nach dem ersten Male für $\frac{1}{4}$ Mol 705'', nach dem zweiten Male 605'' und nach

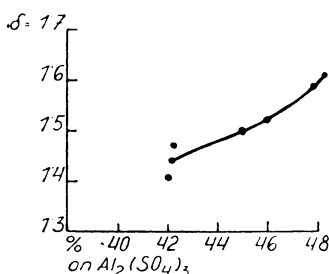


Fig. 86

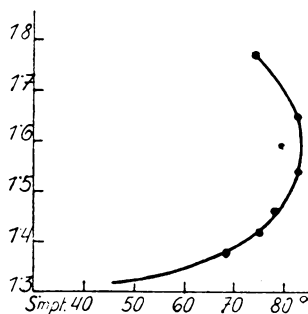


Fig. 87.

dem dritten Male 645''. Nach längerem Stehen 707''. Die abnorm hohe Gefrierpunktserniedrigung erklärt der Verfasser durch Hydratbildung.

Eine Lösung von der Dichte 1,54 siedet bei 109° , ein Produkt mit mehr als 15,5% Al_2O_3 wird nicht mehr kristallinisch, gibt aber ein härteres Erstarrungsprodukt (K. Jurisch).

Die von W. L. Badger und I. S. France³⁾ gebrachten Kurven, welche Dichte, Schmelzpunkte und Siedepunkte von Al-Sulfat zusammenstellen siehe Figuren 86—88.

T. E. Aurén⁴⁾ berechnet aus der Absorption der Röntgenstrahlen durch eine wäßrige Lösung, verglichen mit Wasser.

$x_{mk} = 41,0$ die Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Atome und zwar Al = 3,4, S = 7,78, O = 0,09. Es ist:

$$x_{mk} = \frac{d_2 - d_1}{m} = 55,5.$$

$d_2 - d_1$ ist die Dickendifferenz der absorbierenden Schicht gegen reines Wasser.

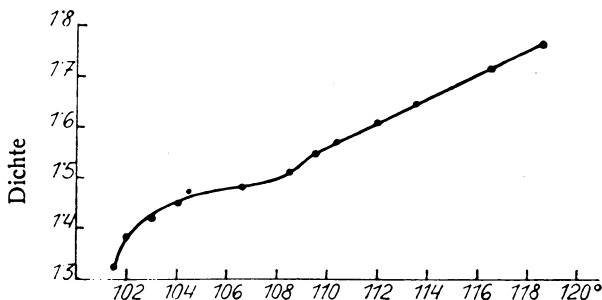


Fig. 88. Siedepunkte.

¹⁾ H. C. Jones, Getman u. Bassett, Hydrates. Ref. nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., II. Bd. S. 1437.

²⁾ A. Brann, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 1175 (1918).

³⁾ W. L. Badger u. I. S. France, Journ. Ind. u. Eng. Chem. **15**, 364 (1923).

⁴⁾ T. E. Aurén, Phil. Mag. [6] **33**, 471 (1917).

Die Absorption von Gasen und zwar N_2O und C_2H_2 durch eine Lösung von Al-Sulfat wurde von W. Manchot, M. Jahrsdorfer und H. Zepter¹⁾ untersucht.

Es löst sich von N_2O in 100 g Lösung mit:

0,5277 Mol auf 1 kg Lösung 19,4 ccm,
0,8486 Mol " " " 106,8 ccm,

von C_2H_2 in erstgenannter Lösung 36 ccm, in der zweiten 20,5 ccm.

Von Reaktionen, die nicht schon unter dem Kapitel Hydrolyse oder analytische Methoden behandelt wurden, kommen außer den Umsetzungen mit Acetaten, die bei der technischen Verwendung besprochen werden sollen, diejenigen mit löslichen Silicaten der Alkalien in Betracht. So erhielt W. Heldt²⁾ durch Fällen von Alaun mit Wasserglas ein Produkt, das nach seiner Analyse $Al_2O_3 + 5SiO_2 + 5H_2O$ entsprochen und leicht auswaschbar gewesen sein soll. W. Gottwald³⁾ untersuchte die Reaktionen genauer; Lösungen von neutralem Na-Silicat und Al-Sulfat vereinigt, ergaben nach längerem Stehen einen Niederschlag von gelartiger Beschaffenheit (butterähnlicher Konsistenz) aber wechselnder Zusammensetzung und zwar enthielt derselbe nach:

	Mol-Al	SO ₄	Na
1 Std.	0,872	0,0469	—
1 Std. 25 Min.	0,7633	0,0358	0,1899
4 Std.	0,7205	0,0124	0,3695
8 Tagen	0,6786	0,0665	0,277
14 Tagen	0,6421	0,0940	0,412

Auch nach monatelangem Stehen war noch keine vollkommene Umsetzung eingetreten. In der überstehenden Lösung fanden sich ebenfalls noch alle Reaktionsprodukte, im Filtrat weniger Aluminium. Nach H. Stremme⁴⁾ sind die Kieselsäure-Tonerde-Gele nicht Verbindungen, sondern Gemenge von gelartigem SiO_2 und Al_2O_3 .

Al-Sulfatlösung mit NaCl läßt sich wohl ohne Umsetzung mischen, beim Eindampfen hingegen tritt jedoch eine solche ein.⁵⁾

In den natürlichen Wässern, auch Mineralwässern, ist Al-Sulfat in der Regel nur in sehr kleinen Mengen enthalten; Fälle, in denen es einen wesentlichen Bestandteil des festen Rückstandes bildet, sind selten. G. Bischof erwähnt in seiner Chem. phys. Geologie II. Bd., 1692 (Bonn 1855), daß der Rückstand der Solquelle von Dürrenberg einen Rückstand von 8,39% ergibt, von dem 6,77% Aluminiumsulfat sein sollen, 0,99% K-Sulfat.

F. P. Dunnington und L. E. Smoot⁶⁾ beschreiben ein Wasser von Lee Co. (Vi.), das im Liter 0,891 g Al_2O_3 , 0,120 g Fe_2O_3 , 0,060 g Na_2O , 2,530 g H_2SO_4 , 0,006 g HNO_3 und 0,108 g SiO_2 enthält.

Im Alum-Spring von Cresson (Pennsylvania) ist in 1 Gallone Wasser

¹⁾ W. Manchot, M. Jahrsdorfer u. H. Zepter, Z. anorg. u. allg. Chem. **141**, 52—54 (1924).

²⁾ W. Heldt, Journ. prakt. Chem. **94**, 143 (1865).

³⁾ W. Gottwald, N. JB. Min. etc. 1915, II, 51; Inaug.-Diss., Erlangen 1913.

⁴⁾ H. Stremme, ZB. Min. etc. 1908, 622.

⁵⁾ G. Karsten, Salinenkunde 1847, 316. — Fr. Knapp, Polyt. Journ. **181**, 314 (1866).

⁶⁾ F. P. Dunnington u. L. E. Smoot, Am. Chem. Journ. **19**, 234 (1897).

21,20498 Gran Al-Sulfat enthalten.¹⁾ Die übrigen Bestandteile sind: 33,38970 Gran Fe₂O₃, 16,25273 Gran FeO, 27,69855 Gran MgO, 40,20179 Gran CaO, 0,04593 Gran Li₂O, 0,070398 Gran Na₂O, 0,42622 Gran K₂O, 0,02326 Gran NaCl, 3,74756 Gran FeH₂(CO₃)₂, 1,86794 Gran SiO₂.

In unmittelbarem Zusammenhang mit Lagerstätten von Al-Sulfaten stehen die von W. P. Headden²⁾ beschriebenen Doughty Springs am Nordarm des Gunnison Rivers, River Delta Co. (Colorado). Die Analyse der Alum-Spring genannten Quelle ergab:

	g-Lit.	Ion.-Wertigk.	Ablagerung in der Nähe	
Na	0,4561	0,019786	Li ₂ O	Spur
K	0,0216	0,000551	Na ₂ O	4,68
Mg	0,1888	0,015500	K ₂ O	0,32
Ca	0,4089	0,020396	MgO	3,33
Fe	0,1485	0,003720	CaO	0,69
Al	0,3036	0,033609	FeO	Spur
SiO ₃	0,0745	0,001950	Al ₂ O ₃	6,71
SO ₄	3,5275	0,073216	Fe ₂ O ₃	1,16
Cl	0,2790	0,007869	SO ₃	32,89
Überschuß der Kationen.	—	0,093562	Unlöslich	2,72
Entspr. CO ₃ -Ionen	—	0,005264	H ₂ O. Verlust i. Wass.-Bad	29,61
g CO ₂	—	0,231605	bei 147°	15,35
Trockene Subst. b. 150° .	5,6900	—	Glühverl. mit PbO	4,45
" " " 250°	5,2740	—		
Dichte bei 15,5°	—	1,00546		

Das Wasser bewirkt bei blankem Eisen eine Entwicklung von H₂, die 5 mal so stark ist, als bei einer gleich konzentrierten Al-Sulfatlösung. Das Wasser setzt Al-Hydrat bzw. basisches Sulfat als milchige Trübung ab (siehe Doughtyit).

Eine ansehnliche Menge von Al-Sulfat dürfte auch die kleine Sormitz bei Lehesten nach H. Hess v. Wichdorf³⁾ führen. Einen Gehalt an (saurem?) Al-Sulfat gibt W. Lampadius in einer Quelle aus den Erzlagern von Elba an, quantitativ nicht bestimmt. Die Gewichtsangabe bezieht sich auf entstandenes Ammon(?) Alaun beim Einengen mit NH₃-Zusatz.

Ferner ist nach S. Calderon⁴⁾ eine Al-Sulfat absetzende Quelle von Cornago (Logroño) bekannt.

Von den oben erwähnten neutralen, wasserhaltigen Sulfaten ist, wie erwähnt, in der Natur nur eines bekannt, das annähernd auch mit dem in der Technik und im Laboratorium erzeugten übereinstimmt.

Alunogen.

Das Mineral wurde in der älteren Literatur bald als natürlicher Alaun (siehe diesen), oder natürliche schwefelsaure Tonerde (Herapath) bezeichnet. E. F. Glocker⁵⁾ führt es als Stypterites polyhydrus oder als Keramostypterit

¹⁾ F. A. Genth, Min. of Pennsylv. II., 213.
²⁾ W. P. Headden, Proc. Col. sci. Soc. **8**, 20 (1905).
³⁾ H. Hess v. Wichdorf, JB. d. geol. L.A. Berlin **28**, 529 (1907).
⁴⁾ S. Calderon, Los Minerales de España II, 201.
⁵⁾ E. F. Glocker, Synopsis 297 (1847).

an, der Name Keramohalit, der in deutschen Mineralogien der gebräuchlichere ist, stammt ebenfalls von E. F. Glocker,¹⁾ wird aber oft auch für andere, z. B. Doppelsalze der Mg-Reihe gebraucht, so von E. F. Glocker selbst als Mg-Keramohalit für den Pickeringit. C. F. Rammelsberg²⁾ nennt ihn Haarsalz; J. F. L. Hausmann gebraucht irrtümlich den von W. Haidinger für das FeAl-Doppelsalz verwendeten Namen Halotrichit für Alunogen³⁾. Für Alunogen wird in der Literatur auch oft der auch für Pickeringit und Halotrichit gebräuchliche Name Federalaun angewendet, mit denen er oft verwechselt wird, da der kleine Gehalt an MgO leicht übersehen wird bzw. im Tonerdeniederschlag steckt. Der Name Alunogen findet sich bei F. S. Beudant,⁴⁾ er ist der ältere und eindeutiger, daher vorzuziehen; S. U. Shepard⁵⁾ nennt ihn Solfatarit.

Der eigentliche Alunogen ist meist schuppig blättrig. Die Kristallform ist aber noch nicht genau bekannt, nach F. Becke⁶⁾ und J. Jurasky⁷⁾ scheint er dem monoklinen System anzugehören, $a:c = 0,825$, $\beta = 97,34$, neuere Angaben von F. Zambonini,⁸⁾ C. A. MacMahon,⁹⁾ J. Uhlig¹⁰⁾ stimmen damit, sowie mit denen über die optische Orientierung überein. (Senkrecht zur Tafelenebene eine stumpfe Bissektrix, $2H = 114^\circ$, $c:\gamma = 42^\circ$ nach F. Pisani.) Auf die Kante gestellt, zeigen sie gerade Auslöschung.

Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von C. Hlawatsch ist er triklin.

$$a:b:c = 0,326:1:0,268. \quad \alpha = 112\frac{1}{3}^\circ; \quad \beta = 97\frac{2}{3}^\circ; \quad \gamma = 88^\circ 51'.$$

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	—	1,643	—	—	—	—
K ₂ O	—	0,21	0,32	0,47	—	—
MgO	—	—	0,27	1,91	—	0,14
CaO	—	0,15	0,64	0,45	—	—
FeO	—	2,46	0,67	0,72	—	—
MnO	—	—	1,02	0,31	—	—
Al ₂ O ₃	15,00	14,87	12,78	11,23	15,57	14,63
Fe ₂ O ₃	1,2	—	—	—	—	2,58
SO ₃	28,8	37,38	35,71	35,64	34,90	36,97
H ₂ O	51,8	45,16	47,02	48,85	49,53	44,64
SiO ₂ (unlös.)	3,2	—	—	0,43	—	1,37
	100,00	100,24	98,43	100,00	100,00	100,33

1. Davyt von der Quelle bei Chivachy bei Bogotá (Chile); anal. H. Mill, Qu. J. sci., Lit. et arts 25, I, 382 (1828).

¹⁾ E. F. Glocker, Mineralogie 689 (1839).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Handb. d. Min.-Chem. I, 269.

³⁾ J. F. L. Hausmann, Handb. d. bestimmend. Miner. 1174 — W. Haidinger, Handb. d. Miner. 1845.

⁴⁾ F. S. Beudant, Tr. d. Min. II, 488 (1832).

⁵⁾ S. U. Shepard, Tr. d. Min. II, 187 (1835).

⁶⁾ F. Becke, Tsch. Min. Mit. 12, 45 (1891).

⁷⁾ J. Jurasky, Mitt. v. Freund. Naturw. Wien IV, 1847, 434.

⁸⁾ F. Zambonini, Rend. Acc. sci. fis. etc. Napoli 1907—1908. Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 332; 1909, I, 349.

⁹⁾ C. A. MacMahon, Min. Mag. 10, 87 (1893).

¹⁰⁾ J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 723, 766.

2. Natürlicher Alaun von Friesdorf bei Bonn; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **43**, 399 (1838).
 3. Haarsalz aus dem Alaunschiefer von Potschappel bei Dresden; anal. Derselbe, ebenda.
 4. Haarsalz aus der Alaunerde von Freyenwalde; anal. Derselbe, ebenda.
 5. Natürlicher Alaun von Kolosuruk bei Bilin; anal. Derselbe, ebenda S. 130. SO₃ mit BaCl₂ vor der Tonerdefällung bestimmt, Al mit NH₃ gefällt, H₂O durch Glühen mit PbO als Gewichtsverlust.
 6. Alunogen von Copiapó; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 317 (1833). — Field, Journ. chem. Soc. **7**, 25 (1855).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
δ	—	—	1,718	—	—	—
Na ₂ O	1,13	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,26	—	—	—	—	—
MgO	0,85	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	0,02	—
FeO	—	—	2,15	—	—	—
Al ₂ O ₃	14,98	17,09	14,30	15,8	16,0	14,98
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0,04	—
SO ₃	40,31	35,63	36,75	36,0	36,40	35,68
Cl	0,40	—	—	—	—	—
H ₂ O	40,94	46,70	44,60	48,4	46,60	49,34
SiO ₂ (unlösl.)	—	0,50	2,01	—	0,04	—
	98,91	99,92	99,81	100,2	99,10	100,00

7. Natürliche schwefelsaure Tonerde von Pyromeni auf Milos, Hartwall, 0,04 CuO; anal. J. J. Berzelius, Jber. d. Chem. **10**, 679 (1831). Angeblich dasselbe Salz, das S. U. Shepard, ebenda **3**, 43 (1829) für Na-Alaun hielt.
 8. Natürliche schwefelsaure Tonerde (Adelaide, N.S.-Wales); anal. Herapath, Chem. Gazz. **97**, 422 (1846); Journ. prakt. Chem. **40**, 234 (1847). Kleine, regellose, vierseitige Prismen.
 9. Rudain in Ungarn; anal. J. Jurasky, Bl. f. Literat. **109**, 434 (1847). Ref. N. JB. Min. etc. 1847, 849. Das Mineral dürfte mit Halotrichit vermengt gewesen sein.
 10. Keramohalit von Nikolsdorf bei Lienz im Pustertal (Tirol); anal. L. Barth, Sitzber. Wiener Ak. **24**, II, 289 (1857).
 11. Alunogen von Rio Saldanha (Chile); anal. J. B. Boussingault, Ann. chim. phys. **30**, 109 (1825). SO₃ mit Ba(NO₃)₂ in getrennter Portion, Al mit (NH₄)₂O₃ gefällt. Wasser aus der Differenz des Glühverlusts gegen Al₂O₃.
 12. Dasselbe vom Vulkan von Pasto; anal. Derselbe, ebenda **52**, 348 (1833). Al mit NH₃ gefällt, hierauf SO₃ mit BaCl₂.

	13.	14.	15.	16.	17 a.	17 b.
δ	—	—	—	—	1,811—1,819	—
Na ₂ O	—	—	2,37	—	—	—
MgO	—	0,44	0,04	—	—	—
CaO	—	0,20	0,22	—	—	—
FeO	—	1,85	0,66	—	—	—
Al ₂ O ₃	16,8	11,80	13,96	15,52	13,81	13,66
Fe ₂ O ₃	—	—	0,94	—	5,65	5,52
SO ₃	36,6	37,90	38,62	34,43	33,59	34,89
SiO ₂ (unlösl.)	—	0,50	—	7,62	—	—
H ₂ O	46,5	47,30	42,01	42,56	46,85	46,30
	99,9	99,99	98,82	100,13	99,90	99,97

13. Alunogen von Cerros Pintados (Peru); anal. L. Raimondi, Min. d. Perou 1878, 220.
 14. Alunogen von Minahassa (Celebes); anal. A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **3**, 295 (1881).

15. Effloreszenzen vom Kraterrande des Pico d. Teyde; anal. J. Hof u. F. Becke, ebenda **12**, 39—48 (1891). Kristallisiert aus der abfiltrierten Lösung erhalten; der 43,04% ausmachende lösliche Teil gab vom Gesamtmaterial 1,74 Na₂O, 0,034 MgO, 0,21 CaO, 0,865 FeO, 10,05 Al₂O₃, 1,098 FeO₃, 28,87 SO₃, 25,13 H₂O. Zu Salzen gruppiert: 33,69 Al₂(SO₄)₃, 2,75 Fe₂(SO₄)₃, 1,81 FeSO₄, 0,51 CaSO₄, 0,09 MgSO₄, 3,98 Na₂SO₄, 0,12 SO₃, 25,13 H₂O, 17,39 Silicat, 14,44 S.

16. Lachsfarbene Krusten, Silver City (Neu-Mexico); anal. F. W. Clarke u. Th. M. Chafard, Am. Journ. **28**, 24 (1884).

17a. Tekticit vom Stamm Asser bei Graul (Sächs. Erzgebirge); anal. Guiterman nach A. Weisbach, N. JB. Min. etc. 1882, II, 254.

17b. Wie oben; anal. Schlapp.

	18.	18a.	19.	20.	21.	22.	23.
δ	—	—	1,68	—	—	1,72	—
Na ₂ O	—	—	—	0,13	0,93	—	—
K ₂ O	—	—	—	0,09	0,34	—	—
MgO	—	—	0,51	0,14	—	0,30	—
CaO	—	—	—	0,14	—	Spur	—
FeO	—	—	2,74	0,16	—	0,25	—
Al ₂ O ₃	16,40	15,89	11,97	13,48	15,20	15,43	16,30
Fe ₂ O ₃	—	—	—	2,89	—	1,75	—
SO ₃	38,19	36,84	33,53	36,94	34,63	38,88	37,98
H ₂ O	45,38	47,23	51,21	45,11	47,59	44,24	45,55
SiO ₂ (unlösl.)	—	—	—	0,24	—	—	—
	99,97	99,96	99,96	99,32	98,69	100,85	99,83

18. Ausstellungsstücke von Bolivia; anal. P. Marguerite Delacharlonny, C. R. **111**, 229 (1890).

18a. Amorphes Produkt, ebendaher.

19. Bathumer Gebiet; anal. L. A. Jatschewsky, Z. Kryst. **9**, 432 (1884). Mittel aus 2 Anal.

20. Scotia Coal Mine (Neu-Scotia); anal. F. D. Adams, Rep. Geol. Canad. 1878/79.

21. Wallerawang (N. S.-Wales); anal. A. Liversidge, Min. N. S.-Wales II. Ed. (1882). Ref. Z. Kryst. **8**, 88 (1884).

22. Webrschan (Böhmen); anal. B. Erben, Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag **13**, II (1885). Mol.-Verh.: Al₂O₃ 0,1535, Fe₂O₃ 0,0112, SO₃ 0,4843, H₂O 2,427. Dichte mit Pyknometer in Benzol best.

23. Cap Misenum, Grotta del Zolfo; anal. F. Zambonini, Rend. Acc. sci. fis etc. Napoli 1908, 156. Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 332. Von H₂O gehen 2 Mol über CaCl₂ fort, bis 110° weitere 9 Mol.

	24.	25.	26.	27a.	27b.	27c.	27d.	27e.
Na ₂ O	0,21	—	—	—	1,25	—	—	—
K ₂ O	0,45	—	—	—	0,17	—	—	—
MgO	—	—	—	0,74	2,90	3,35	1,94	Spur
CaO	—	—	—	0,40	Spur	Spur	0,09	—
FeO	2,16	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	14,30	16,29	16,02	15,68	13,53	12,51	14,17	15,08
Fe ₂ O ₃	0,42	—	—	—	Spur	Spur	Spur	1,19
SO ₃	37,80	36,93	37,34	37,15	37,12	38,90	39,18	37,26
H ₂ O	44,31	46,45	46,48	45,81	44,84	41,96	43,07	44,84
SiO ₂ (unlösl.)	0,24	—	—	0,22	0,14	0,76	0,71	—
	99,89	99,67	99,84	100,00	99,95	99,48	99,10	99,74

24. Vigneria (Elba); anal. E. Manasse, Atti Soc. Tosc. sci. nat. Pisa; Mem. **27** (1911). Ref. N. JB. Min. etc. 1912, II, 343. Davon reiner Alunogen 88,7%. δ in Öl bestimmt 1,72, Wasserbestimmung s. S. 367.

25. Gila River (Neu-Mexico); anal. C. W. Hayes, Bull. geol. Surv. U.S. **315**, 215 (1907). Anal. G. H. Corey, Ref. Z. Kryst. **46**, 386 (1909).

26. Magugnano, Solfat. di Latera bei Viterbo; anal. F. Millosevich, Bull. Soc. Tosc. geol. ital. **20**, 470 (1901).

27. Alum Gulch, Doughty springs (Colorado); anal. W. P. Headden, Proc. Col. sci. Soc. **8**, 65 (1905). a. massig, löslicher Teil, b. blättrig, c. fasrig, d. Doughty springs blättrig, e. fasrig.

	28.	29.	30a.	30b.	31.	32.	33.	34.
δ	—	—	—	—	—	{ 1,735 1,807 1,899	1,7715	
Na ₂ O .	2,26	—	0,50	1,54	—	0,86	—	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 16 aq. 95
K ₂ O .	—	1,17	—	—	—	0,53	—	Fe ₂ O ₃ 3
MgO .	—	1,08	2,30	1,94	—	—	0,51	SiO ₂ 1
CaO .	—	—	—	—	—	—	0,16	
FeO .	—	—	—	—	2,59	3,26	Spur	
Al ₂ O ₃ .	14,65	10,48	14,28	14,52	15,71	11,59	15,29	
Fe ₂ O ₃	0,50	0,50	—	—	—	1,24	—	
SO ₃ .	35,87	40,42	36,72	38,20	36,11	35,43	37,67	
H ₂ O .	46,37	46,25	46,20	43,48	45,00	42,43	45,83	
SiO ₂ .	—	0,10	—	—	—	4,85	—	
Unlös.	—	—	—	—	—	—	0,36	
	99,65	100,00	100,00	99,71	99,41	100,19	99,82	
	Umkrist. $\delta = 1,714$							

28. Von den Anden; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 317 (1833). ?

29. Von Campsie; anal. Derselbe, ebenda.

30a. Famatina und

30b. Atajo; anal. A. Schickendantz, Acta acad. nac. Córdoba 1875, 1.

31. School Lane Germantown; anal. J. Eyerman, Miner. Pennsylvanias II.

32. Waitopu (Neuseeland); anal. J. Uhlig, ZB. Min. 1912, 723. — Molek.-Verh.: Alk. 0,0194, FeO 0,0458, Al₂O₃ 0,1134, Fe₂O₃ 0,0078, SO₃ 0,4425, H₂O 2,3497. Daraus berechnet nach 2 Arten: I. 57,56 Halotrichit, 36,05 Alunogen, 1,40 H₂SO₄, 0,15 H₂O; II. 41,98 Halotrichit, 48,30 Alunogen, 3,51 NaKH₂S₂O₆, 0,76 H₂SO₄, 0,71 hydr. H₂O (in beiden Fällen noch 4,14 SiO₂, 0,70 S). Al u. Fe vor der SO₃-Bestimmung ausgefällt.

33. Von Opálbánya; anal. R. Doht, Analyse noch unveröffentlicht. Das Wasser in zwei getrennten Bestimmungen durch Glühen mit PbO im mit CaCl₂ getrockneten Luftstrom und Auffangen in CaCl₂ ermittelt. Ferner Al mit NH₃ aus sehr verdünnter Lösung zweimal gefällt, aus den vereinigten Filtraten SO₃ in der Siedehitze mit BaCl₂-Lösung gefällt. CaO als Oxalat, bzw. CaO, MgO als Mg₃P₂O₇ bestimmt. Dichte von C. Hlawatsch mittels Schwebemethode in CH₂S₂- und Benzolmischung gefunden.

34. Aus Alaunstein von Nepaul (Tirshoot der Eingebor.); anal. J. Stevenson, Asiatic J. Ref. N. JB. Min. etc. 1836, 607.

Analysen technischer und im Laboratorium erzeugter Produkte

nach K. Jurisch, Fabrikation des Tonerdesulfats, S. 61.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
K ₂ O	—	—	—	—	—	0,62
K ₂ SO ₄	—	—	—	1,20	0,93	—
Al ₂ O ₃	14,69	13,91	14,25	13,33	13,54	15,57
Fe ₂ O ₃	0,60	—	—	—	0,33	1,15
SO ₃ (geb.)	34,224	36,24	35,95	31,33	31,58	38,13
SO ₃ (frei)	1,876	—	—	3,87	—	—
H ₂ O	48,178	49,60	48,05	50,38	52,27	45,79
H ₂ O (übersch. Schwef.) .	0,422	—	—	—	—	—
	99,90	99,75	98,25	100,11	98,65	101,26

I. Anal. P. Marguerite Delacharlonny, C. R. 111, 229 (1890). (Durchschnittsmuster).

II. Anal. R. Mohr.

III. Anal. J. W. Richards (Aluminium).

IV. Anal. E. Lenssen, Journ. prakt. Chem. 85, 89 (1862).

V. Anal. K. Reuss.

VI. Anal. F. Weygand (Al-Sulfat von Schwemsal, Pseudomorphosen).

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Na ₂ O	—	—	—	—	0,12
Na ₂ SO ₄	—	—	—	0,60	—
Al ₂ O ₃	17,82	18,78	16,94	14,50	15,41
Fe ₂ O ₃	—	—	—	0,02	0,00
SO ₃ (geb.)	33,178	38,27	35,49	33,70	36,83
H ₂ O	49,00	42,95	47,51	50,68	47,185
Unlöslich	—	—	—	0,50	0,385
	100,00	100,00	99,94	99,50	99,931

VII. Anal. Plympton nach Muspratt.

VIII. Anal. Pattinson.

IX. Sogenannter Harburger Alunit.

X. Aus Al(HO)₃ dargestellt.

XI. Anal. H. v. Kéler u. G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, 672.

Die theoretischen Werte für Al₂(SO₄)₃ + 16 H₂O und 18 H₂O siehe S. 347.

Aus diesen Analysen geht hervor, daß diejenigen reinen Materials besser mit der Formel mit 16H₂O übereinstimmen; da die optische Orientierung und die Winkel der Konturen bei künstlichen und natürlichen Kristallen ungefähr gleich sind, so dürfte wohl anzunehmen sein, daß für beide die Formel mit 16H₂O gilt. P. Marguerite Delacharlonny und mit ihm J. Uhlig sind der Ansicht, daß die Abweichung von dieser Formel, namentlich der höhere Wassergehalt auf Verunreinigungen mit freier H₂SO₄ und Fe₂(SO₄)₃ zurückzuführen seien, die ihrerseits Wasser anziehen, während das reine Sulfat mit 16H₂O luftbeständig ist, und zwar an feuchter wie an trockener Luft; tatsächlich sind auch Stufen von wirklichem Alunogen in den Sammlungen haltbar. Das Material einiger Analysen, wie das von L. Barth analysierte von Nikolsdorf, erwies sich später als Pickeringit; oft scheint auch, wie J. Uhlig bei seinem Materiale berechnet, viel Halotrichit dabei zu sein. Verfasser beobachtete auch an Stufen von Opálbánya (Czerwenitza) eine sehr enge Vergesellschaftung mit einem faserigen Minerale, das Zsivny (siehe Pickeringit) als isomorphe Mischung von Pickeringit und Halotrichit erkannte, den mitvorkommenden Alunogen aber übersah. Derselbe ist dort deutlich blättrig ausgebildet und optisch und kristallographisch identisch mit den Angaben Fr. Beckes. R. Kremann und K. Hüttinger geben allerdings einen anderen Dampfdruck bei den beiden Wassergehalten an: 0,46 für Al₂(SO₄)₃ + 18 aq, 0,39 für das Salz mit 16 aq und 14 aq (0,03 für 12—4 aq, 0,01 für 2 und 1 aq). P. Marguerite Delacharlonny führt die hohen Zahlen für den Wassergehalt auf ein Salz mit 13,59 Al₂O₃, 36,90 SO₃, 49,45 H₂O zurück. Die amorphe Masse, welche die oben unter 17. analysierte Substanz umgab, hatte die Zusammensetzung:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,89, \quad \text{SO}_3 = 36,84, \quad \text{H}_2\text{O} = 47,26\%.$$

Da gegen die theoretischen Werte der Betrag für SO₃ meist geringer, der für H₂O zu groß, der für Al₂O₃ bei den Analysen besten Materiales mit

dem für $16\text{H}_2\text{O}$ berechneten nahezu übereinstimmend ist, so dürfte wohl die Ansicht P. Marguerite Delacharlonny und J. Uhligs die richtige sein. Zwar würde die Existenz eines Salzes mit $27\text{H}_2\text{O}$ eher für einen Wassergehalt von $18\text{H}_2\text{O}$ sprechen (die Hälfte mehr), auffallenderweise aber entspricht gerade die Analyse der Pseudomorphosen nach diesem Salz sehr gut dem Gehalte von $16\text{H}_2\text{O}$.

Physikalische Eigenschaften.

Die **Dichte** des natürlichen Alunogens ist bei den Analysen angeführt, für das künstliche gibt P. A. Favre und C. A. Valson (siehe S. 351) bei 22° 1,767, nach E. Filhol¹⁾ ist dieselbe 1,57—1,67, nach J. Dewar²⁾ bei 17° 1,6913, bei -188° 1,7184, C. Hlawatsch 1,7795 bei 17° . Der **Ausdehnungskoeffizient** für dieses Temperaturintervall beträgt daher $0,811 \cdot 10^{-7}$. Den **Dampfdruck der Kristalle** siehe oben (nach R. Kremann und K. Hüttinger), der Wasserverlust für verschiedene Temperaturen wurde an natürlichem Alunogen von der Vigneria auf Elba durch E. Manasse bestimmt (siehe Anal. 24).

Temp.	Proz.	Wasserverlust für n-Mol	berechnet
über H_2SO_4	4,59	$1\frac{1}{2}$	4,29
115°	32,89	$11\frac{1}{2}$	32,85
155	35,97	$12\frac{1}{2}$	35,71
195	37,36	13	37,14
250	39,38	14	40
295—350	41,62	$14\frac{1}{2}$	41,42
425	43,23	15	42,85

Die **spezifische Wärme** nach L. F. Nilson und O. Petterson³⁾ ist 0,1885. Bildungs- und Lösungswärme (siehe S. 348) nach J. Thomson 879,7 kg/cal. Den **Dissoziationsdruck** für höhere Temperaturen, bei denen SO_2 entweicht, siehe S. 340 (L. Wöhler, N. Plüddemann, P. Wöhler).

Die **Lichtbrechung** N_α ist nach J. Uhlig⁴⁾ 1,46, $N_\gamma = 1,470$, nach E. S. Larsen⁵⁾ $N_\alpha = 1,475$, $N_\beta = 1,478$, $N_\gamma = 1,485$ an Alunogen vom südlichen Bolivia, an einem anderen von Utah $N_\alpha = 1,473$, $N_\beta = 1,474$, $N_\gamma = 1,480$. E. Manasse: $N_\gamma < 1,494$.^{5a)}

A. Arzruni gibt für die Blättchen schiefe Auslöschung an.⁶⁾

Chemische Eigenschaften.

Das natürliche, wie das künstliche Salz wird beim Erhitzen undurchsichtig, schwillt dann auf, der Rückstand ist in warmem und kaltem Wasser schwer löslich (Herapath).⁷⁾ Nach Richards⁸⁾ schmilzt das künstliche Salz im Kristallwasser, pufft dann auf und läßt eine poröse Masse von wasserfreiem

¹⁾ E. Filhol, nach F. W. Clarke, Konst. of Nature 87 (1888).

²⁾ J. Dewar, Chem. N. 85, 277 (1902); 91, 216 (1905).

³⁾ L. F. Nilson u. O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 1459 (1880); C. R. 91, 232 (1880).

⁴⁾ J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 723, 766.

⁵⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, S. 38; Z. Kryst. 59, 582 (1924).

^{5a)} Siehe oben bei Analyse 24.

⁶⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. 6, 93 (1882).

⁷⁾ Herapath, Chem. Gazz. 1846, 22.

⁸⁾ Richards, Aluminium. London 1890, S. 99.

Sulfat zurück. F. Cornu¹⁾ beobachtete, daß Alunogen in Wasserdampf-atmosphäre plastisch wie gesponnener Zucker wird und schließlich zu fließen beginnt; die optische Orientierung bleibt aber trotz der Zusammenschweißung und mannigfachen Krümmung der Fasern erhalten.

Das in der Wärme abgegebene Wasser reagiert sauer. V. Kohlschütter²⁾ untersuchte die Wirkung ammoniakalischer Lösung auf festes Al-Sulfat bei verschiedener Konzentration der NH_3 -Lösung sowie bei Anwesenheit oder Entfernung des entstehenden oder Zusatz eines anderen Ammonsalzes. Er bestimmte dann die Dispersität der nach dem Glühen zurückgebliebenen Tonerde. Der Rückstand wurde mit n/50 HCl geschüttelt, dann die Leitfähigkeit und schließlich durch Ausflockung von 20 ccm der Tonerdegehalt bestimmt; nach 3 Tagen wurde der Rest ebenso behandelt.

NH ₃ - Konz.	Mol		Körnervolum. aus 1 g Al ₂ O ₃			20 .ccm enthalten		Ab- nahme d. Leit- fähigk.
	H ₂ O 40°	Al ₂ O ₃ 110°	getrocknet bei		ge- glüht	an- fangs	nach 3 Tagen	
			40°	110°				
6 n	3,05	2,24	2,57	2,5	2,4	0,0176	0,0134	23,86
3 n	3,35	2,34	3,31	3,35	2,93	0,0218	0,0149	31,65
In beiden Fällen wurde 5% (NH ₄) ₂ SO ₄ zugesetzt.								
6 n	3,63	2,45	3,63	3,60	2,82	0,0192	0,0036	81,25
Bei diesem Versuche wurde (NH ₄) ₂ SO ₄ entfernt.								

Betreffs der ausführlicheren Angaben muß auf die Originalarbeit verwiesen werden; das Volumen des geglühten Produktes ist im allgemeinen größer als bei den gleichen Versuchen mit Ammonalaun.

Nach A. Recoura³⁾ erhält man durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen von 40 g Al-Sulfat mit 50 ccm rauchender HCl einen Niederschlag, der bei nochmaliger, gleicher Behandlung ein kristallisiertes Produkt liefert, das, mit Aceton gewaschen, die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besitzt, in H_2O leicht, in Alkohol unlöslich ist. In Lösung verhält es sich nach der Gefrierpunkts-erniedrigung wie ein Gemenge (0,5° für 4 g in 100 g H_2O), es entsteht aber nicht, wenn man AlCl_3 und Al-Sulfat in gleichen Verhältnissen zusammen löst.

Schmilzt man Al-Sulfat mit S und Reduktionsmitteln, so entsteht nach F. G. Reichel⁴⁾ kein Sulfid. Nach D. A. Peniakoff⁵⁾ wird Al-Sulfat mit S_2 zu Al_2S_3 umgewandelt:



Beim Glühen mit MgF_2 gibt es AlF_3 ab,⁶⁾ bei wiederholtem Abdampfen mit HCl gehen 10% in AlCl_3 über.⁷⁾ Fe und Zn wirken beim Glühen nicht oder nur sehr wenig ein.⁸⁾ Nach O. Schumann⁹⁾ wird es im H-Strom unter SO_2 -Entwicklung zersetzt, bei oft wiederholtem Glühen mit NH_4Cl verflüchtigt es sich fast vollständig.

¹⁾ F. Cornu, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **55**, 598 (1907).

²⁾ V. Kohlschütter, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **105**, 1—25 (1919).

³⁾ A. Recoura, Bull. soc. chim. Paris [3] **77**, 37 (1906).

⁴⁾ F. G. Reichel, Journ. prakt. Chem. **12**, 66 (1875).

⁵⁾ D. A. Peniakoff siehe F. Russ, Öster. Chem.-Ztg. **13**, 222 (1910).

⁶⁾ A. Cossa u. Pecile, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1099 (1877).

⁷⁾ Prescott, Ch. N. **36**, 178 (1877), vgl. auch S. 341.

⁸⁾ A. Heureuse, Ann. d. Phys. **75**, 255 (1848).

⁹⁾ O. Schumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **187**, 305 (1877).

Von isomorphen Verbindungen ist nur die Darstellung des entsprechenden selensauren Salzes durch J. Meyer¹⁾ aus AlCl_3 mit Na_2SeO_4 oder durch Lösen frisch gefällten Hydroxyds in starker Selensäure bekannt. Der abgesaugte, nochmals gelöste und mit Alkohol gefällte Niederschlag, mit Äther-Alkohol gewaschen, enthält 6,7—6,8 % Al_2O_3 , was einem Wassergehalt von $18\text{H}_2\text{O}$ entspricht (7 % für $16\text{H}_2\text{O}$).

Das Fe^{III} -Salz, das nach F. Wirth (siehe S. 351) isomorphe Mischungen bildet, ist für sich allein nicht mit dem Al-Salz isomorph, von Cr-Salzen ist keine Kristallform bekannt.

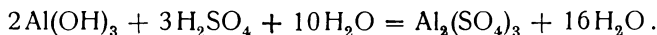
Synthese, technische Darstellung und Entstehung.

Das natürliche Al-Sulfat, dessen Identität mit dem künstlich dargestellten nach obigem sehr wahrscheinlich ist, wird nur in wenigen Fällen, wie z. B. bei den Vorkommen in Südamerika (Bolivien, Chile) oder dem Vorkommen am Gilafuß in Nordamerika direkt verwendet, gewöhnlich wird es auf verschiedene Art im großen dargestellt. Durch Auflösen von Al-Metall in H_2SO_4 läßt es sich leicht darstellen, was in der Technik durch Verwendung von Al-Abfällen, unter Zusatz von K_2SO_4 und Al-haltigem Material ausgenutzt wird.²⁾

Descostils und Gay-Lussac³⁾ erhielten es durch Eindampfen von Ammonalaun mit Königswasser bis zur Zerstörung des Ammons und Verjagen der freien Säure.

A. Gawalowski⁴⁾ bekam beim Auflösen von „Alcho“ (Alumen carbonicum) in H_2SO_4 und Eindampfen unter Zusatz von HNO_3 , bis kein Stickoxyd mehr auftrat, „flache Halboktaeder mit schräg abgestumpften Kanten“, die aber leider nicht gemessen wurden, möglicherweise ist dieses Produkt etwas vom gewöhnlichen Verschiedenes.

Die häufigste Darstellung, die im großen geübt wird, ist die aus dem Hydrate, und zwar entweder aus dem rohen, mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Silicaten gemengten Bauxit, der verschiedene Hydroxyde enthält (Hydragyllit = $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Diaspor = $\text{Al}(\text{OH})_2$ usw.); in diesem Falle handelt es sich um die Darstellung des rohen Sulfates, oder aus chemisch gefälltem $\text{Al}(\text{OH})_3$, zur Gewinnung des reinen, Fe-freien Salzes.



H. Schwarz⁵⁾ stellt es aus dem Wecheinit des Albtals durch Behandeln mit viel H_2SO_4 dar; wenn es von der zurückgebliebenen SiO_2 getrennt wurde, wird das Fe durch Ausbreiten auf poröse Unterlagen abgeschieden.

W. Fulda⁶⁾ erhitzt das Hydroxyd mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wobei NH_3 frei wird, das mit Gips wieder in Sulfat übergeführt wird, während E. Fleischer⁷⁾ und F. Lauer⁸⁾ die Umsetzung des Bauxits durch Schmelzen mit Na_2SO_4 vornehmen, wobei das vorhandene Fe-Sulfat durch beigesetzte Kohle zu FeS reduziert wird.

¹⁾ J. Meyer, Z. anorg. u. allg. Chem. **118**, 14 (1921).

²⁾ P. Spence u. Sons, Engl. Pat. 161606.

³⁾ Descostils u. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **6**, 203 (1816).

⁴⁾ A. Gawalowski, Z. öster. Apoth.-Ver. **44**, 460.

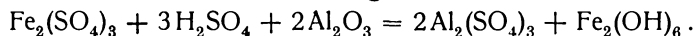
⁵⁾ H. Schwarz, Dingers Polyt. Journ. **198**, 156 (1870). — R. Helmhacker, Bg.- u. hütt. Z. **56**, 14 (1897).

⁶⁾ W. Fulda, D.R.P. 354328.

⁷⁾ E. Fleischer, D.R.P. 62265.

⁸⁾ F. Laur, D.R.P. 52726.

Umgekehrt fallen E. Augé¹⁾ das Fe auf die Art, daß sie zuerst die Schwefelsäure von 45° Bé in einem Bleibehälter bis 90° vorwärmen (und zwar im Falle Fe als FeO vorhanden ist, unter HNO₃ Zusatz) und dann auf je 8 Kubikmeter Säure 700 kg feingemahlene Bauxit zufügen und umrühren. Nach der ziemlich heftig erfolgenden Reaktion wird 5 Stunden abgekühlt, mit Wasser verdünnt und in einem Gefäß mit weiteren 85 kg Bauxit und Alaunabfällen oder unreinem Alaun versetzt. (Bei 4—5% Fe₂O₃, 50—60 kg Alaun.) Das Eisen scheidet sich innerhalb 14 Tagen aus.



Dieser Vorgang wurde im Prinzip schon von Delammine angegeben, während nach J. W. Richards (Aluminium) oben genannte Firma Al als basisches Sulfat mit Soda, MgO oder Al(OH)₃ im Überschuß fällt, Fe in Lösung hält.²⁾

J. W. Kynaston³⁾ oxydiert das Fe mit MnO₂, das Mn wird mit Chlorkalk aus der Lösung entfernt. J. F. Laur löst bei einem anderen Verfahren in 50 Teilen H₂SO₄ von 50° Bé und 10 Teilen H₂O und läßt die Lösung erstarren. Wird der Bauxit vorher geglüht, so geht weniger Fe in Lösung, letzteres kann entweder mit Zn reduziert werden oder nach Ducla⁴⁾ mit Kalkmilch und CaCO₃ gefällt werden, die Tonerde wird dann mit NaOH wieder in Lösung gebracht und mit CO₂ wieder gefällt.

Nach F. Ullmann (Encyklopädie der techn. Chemie I, 321), M. Feigensohn⁵⁾ und K. Jurisch (Fabrik d. Al-Sulfates) wird in der Praxis das Fe hauptsächlich mit K₄FeCy₆ abgeschieden und abfiltriert.

Die zahlreichen Verfahren von H. Le Chatelier beziehen sich zum größten Teil auf die Darstellung aus Al(OH)₃; wird Bauxit verwendet, so kann demselben das Fe durch HCl entzogen werden,⁶⁾ erst nachher erfolgt das Lösen mit H₂SO₄. Chadwick und J. W. Kynaston versetzen mit HCl und Oxalsäure.

Nach F. Wirth⁷⁾ ist es unmöglich, ein Al-Sulfat, das Fe^{III} enthält, von diesem zu trennen, wenn dasselbe nicht vorher reduziert wird; was durch Eindampfen in reduzierender Atmosphäre (z. B. H₂S) durch Zn- oder Al-Blech,⁸⁾ CaS, organische Substanzen, z. B. Kohle oder Naphtha⁹⁾ oder Sulfitzellulose oder andere Reduktionsmittel beim Aufschließen erreicht wird.

Nach Soc. anon. d. anc. Salines geschieht es mit Sulfit, Thiosulfat oder H₂O₂.¹⁰⁾

Nach J. L. Kessler¹¹⁾ versetzt man die mit SO₂ reduzierte Lösung mit einer dem Fe äquivalenten Menge Phosphat und fällt die Tonerde mit MgO, MgCO₃, CaCO₃, CaH₂(SO₃)₂ und einem Bicarbonat. Chadwick¹²⁾ setzt

¹⁾ E. Augé, Z. f. angew. Chem. 1891, 124.

²⁾ Hofmanns, Berichte 1875, 636.

³⁾ J. W. Kynaston, D.R.P. 21526 (1882).

⁴⁾ Ducla, C. R. **84**, 949 (1877).

⁵⁾ M. Feigensohn, Chem.-Ztg. **29**, 783 (1905).

⁶⁾ A. Pedemonte, Chem. ZB. 1923 II, 1022/23.

⁷⁾ F. Wirth, Z. f. angew. Chem. 1923, 83.

⁸⁾ J. Enequist, U.S. Am. Pat. 520416.

⁹⁾ E. Natho, D.R.P. 315837.

¹⁰⁾ D. A. Peniakoff bzw. Nibelius, dann P. Askenasy u. M. Dreyfus, Chem. ZB. 1925, I, 426.

¹¹⁾ J. L. Kessler, Chem.-Ztg. **20**, 522 (1896).

¹²⁾ Chadwick, Engl. Pat. 4078 (1879).

3—5% As_2O_3 zu und fällt das Fe aus der verdünnten Lösung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Arsenat, leitet H_2S ein und verdampft. H. Schwahn¹⁾ entfernt das Fe durch Glühen des Ausgangsmaterials mit HNO_3 , HCl und H_2SO_4 , wobei FeCl_3 entweicht.

Nach D.R.P. 232563 wird die Enteisung durch mehrmaliges Lösen des Sulfates in H_2SO_4 bewirkt.

O. Heibling²⁾ formt Briketts aus Aluminiumoxyd (oder Hydrat) mit $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ und glüht, wobei KHSO_4 entsteht, das die Tonerde aufschließt, das entstehende NH_3 wird verwendet, um die Tonerde aus dem wäßrigen Auszug wieder zu fällen.

Die Soc. Italiana di Potassa³⁾ geht hingegen vom Chlorid aus, das entstehende HCl wird zum Aufschließen neuer Mengen von Rohmaterial verwendet. Aus Kryolith (natürlichem oder jetzt meist künstlichem) wird Al-Sulfat erhalten, indem man denselben mit CaCO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ glüht und das entstehende Aluminat mit CO_2 zersetzt oder mit reinem Kryolithpulver schüttelt.

Aus unreinem Alaun wird nach J. Webster⁴⁾ reines Al-Sulfat oder Tonerde gewonnen, indem man 3 Teile Alaun und 1 Teil Gaspech im Sodaofen auf 250° bis zur vollständigen Entwässerung erhitzt, dann zerkleinert und mit $\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ auszieht, 5% Kohle hinzugibt, eindampft, bei 150° trocknet und dann in einer Retorte mit Dampf und Luft auskocht, wobei nur K_2SO_4 in Lösung geht. Hurier⁵⁾ gewinnt es durch Glühen von Ammonalaun in Fe-freiem Zustande. Frankland⁶⁾ leitet das aus Gaswässern stammende NH_3 durch Alaunlösung, das so entstehende Tonerdehydrat wird in Schwefelsäure gelöst, das Ammonsulfat zur Gewinnung von Alaun verwendet.

Aus dem basischen KAl -Sulfat des natürlichen Vorkommens wird Al-Sulfat seltener gewonnen, siehe darüber unter Alunit. Die anderen basischen Sulfate, wie Aluminit usw. spielen keine große Rolle in der Natur; sie wurden früher, als man fast nur Alaun darstellte, zur Gewinnung des ersteren mitverwendet.

Die Erzeugung aus Kaolin, gewöhnlichem Ton und anderen Silicaten siehe unten.

Das zur Darstellung von Al-Sulfat verwendete, künstliche Hydroxyd ist dann entweder das nach dem Le Chatelierschen durch Aufschließen mit Soda oder nach K. Bayer auf nassem Wege durch Lösen des Bauxites in NaOH im Autoklaven bei $160\text{—}170^\circ$ und Ausbeuteln mit solchem, das nicht mittels CO_2 gefällt worden war, erhaltene. Bei letzterem gehen Fe_2O_3 und SiO_2 nicht in Lösung oder nur sehr wenig. Andere Verfahren, wie das von Serpeth gehen vom Al-Nitrit oder nach D. A. Peniakoff vom Al-Sulfid aus.

Aus der Lösung mit NaOH (von 35° Bé) wird das Hydroxyd durch Durchleiten eines starken CO_2 -Stromes bei $50\text{—}90^\circ$ körnig gefällt. (Auf 1 Tonne Al-Sulfat kommen $155\frac{3}{4}$ kg CO_2 .) Pemberton⁷⁾ löst 150 kg feuchtes Hydroxyd in 200 kg H_2SO_4 von 58° Bé, die Ausbeute ist 325 bis

1) H. Schwahn, U.S.Am. Pat. 514039.

2) O. Heibling, C. R. 119, 609 (1894).

3) Franz. Pat. 559703 (1922).

4) J. Webster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1468 (1882).

5) Hurier, (? Orig.-Zit. falsch).

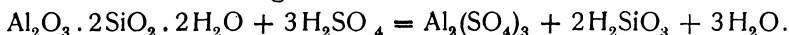
6) Frankland, Rep. 25 Mech. Brit. Assoc. 1855, 62.

7) Pemberton, Engl. Pat. 1799 (1868).

340 kg Sulfat. Nach K. Jurisch wird das Hydrat in Schwefelsäure von 66° Bé eingetragen, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet, dann in flache Kühlpfannen eingeleitet, wo das aus der Schwefelsäure stammende Eisen als basisches Sulfat ausfällt. Zur Herstellung von 100 kg Sulfat wird 40 kg H_2SO_4 von 66° Bé verbraucht.

Diejenigen Verfahren, die hauptsächlich dann zur Anwendung kommen, wenn Bauxit nicht in hinreichender Menge oder Reinheit zur Verfügung steht, sind gleichzeitig in Zusammenhang mit der natürlichen Entstehung des Alunogens. Dieser tritt namentlich dort auf, wo mit Pyrit imprägnierte, tonerdereiche Gesteine der Verwitterung ausgesetzt sind, oder direkt der Einwirkung vulkanischer, SO_2 und H_2S führender Fumarolen. Wir finden ihn daher sowohl bei vulkanischen Gesteinen, auch bei ganz rezenten Vulkanen [so bei Vulcano,¹⁾ Cap Misenum, Vesuv, Pico de Teyde] wo der zweite Fall zur Geltung kommt; als auch bei solchen sedimentärer Natur (Tonschiefer), die dann den Namen Alaunschiefer führen. Oft sind letztere auch reichlich mit bituminösen Substanzen und kohligen Stoffen durchtränkt. Sie können den verschiedensten Perioden angehören, nach B. M. Keilhau²⁾ in Norwegen und bei Bäckelaget³⁾ im Silur, in der präkambrischen in Böhmen bei Pürglitz.⁴⁾ Dem Lias gehört das Vorkommen der Grafschaft Antrim bei Derry,⁵⁾ das persische bei Surdas nach E. Tietze ebenfalls dem Jura. Daß ganz junge Bildungen schon einen Gehalt an SO_3 aufweisen können, gibt H. Minssen⁶⁾ an. Lagen von Moor in 20–60 cm Tiefe führen 13,757 SO_3 , davon 6,055 frei.

Die tonerhaltigen Silicate, wie Kaolin usw. wirken auf SO_2 katalytisch, wie eine Art Kontaksubstanz, so daß sie wie von naszierender H_2SO_4 angegriffen werden. Gleichung:



Darauf beruht auch eine Gewinnung des Al-Sulfates im großen; nach J. Bronn⁷⁾ wird bei Huy in der Hütte von Delammine die SO_2 einer Schwefelsäurefabrik durch Stollen und Kammern in Alaunschiefern und alten Halden von Alaunfabrikationsrückständen geleitet. Der natürlichen Genese nahe kommt auch das von Fleissner in der letzten Zeit vorgeschlagene Verfahren, wonach auf geglühten Ton zuerst H_2S und nachher SO_2 einwirkt, wobei lösliche Thiosulfate von Fe^{II} entstehen sollen, ferner das von G. Muth,⁸⁾ wonach H_2SO_4 von 62–66 Bé zerstäubt auf pulverförmigen Ton oder Bauxit einwirken gelassen wird.

Auch J. Uhlig schließt daraus, daß Alunogen stets mit Halotrichit, der nur aus saurer Lösung sich bilden soll (siehe dagegen Wirth, S. 350) bei seiner Entstehung ein Überschuß an freier H_2SO_4 vorhanden sein müsse.

Die Gewinnung durch Zersetzen von Ton mit Schwefelsäure war bereits Ettmüller⁹⁾ bekannt; bei den meisten Verfahren wird ein Silicat bei höherer Temperatur mit H_2SO_4 erhitzt, nachdem man es bis auf einen Gehalt von 1–2% H_2O

¹⁾ A. Cossa, R. Acc. d. Linc. (3) 2, (1878).

²⁾ B. M. Keilhau, Gaea Norw. I, 103 (1850).

³⁾ Hj. Slögren, Ark. f. Chem. usw. 2. Heft (1905).

⁴⁾ F. Slavík, Abh. böhm. Ges. Wiss. 1904, 22.

⁵⁾ O. Bryce, Phil. Mag. 3, 83 (1833).

⁶⁾ H. Minssen, ZB. Min. etc. 1905, 715; Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkultur 1904.

⁷⁾ J. Bronn, Z. f. angew. Chem. 1901, 845.

⁸⁾ G. Muth, Chem. ZB. 1919, IV, 361.

⁹⁾ Ettmüller, Chym. rationales 1684.

kalziniert hat. Kaolin soll im Überschuß vorhanden sein (wenn er, wie meistens, als Ausgangspunkt dient). Dabei muß Kaolin erst geglüht werden, da es erst dann mit Säuren aufschließbar wird (s. Bd. II. 2, S. 84), nach einem Vortrage von K. Spangenberg in der Vers. d. D. Min. Ges. in Duisburg (1926) ist eine Temperatur von 650–900° nötig. Nach dem Aufschluß wird bis auf Dichte 1,29 verdünnt und dann erstarren gelassen. Nach H. B. Bishop¹⁾ wird dabei etwas Flußspat zugesetzt. Die Fe-Salze werden bald reduziert, bald durch oxydierende Zusätze (wie MnO₂, PbO₂ usw.) in Fe^{III}-Salze übergeführt. Nach M. Feigensohn soll aber die Eisenabscheidung im Rohmaterial nicht rationell sein, sondern dieselbe erfolgt am besten mit gelbem Blutlaugensalze vor dem Abfiltrieren der SiO₂. Statt Schwefelsäure können nach M. Müller²⁾ auch saure Salze verwendet werden. Pease und Richardson³⁾ glühen Kaolin mit KCl und ziehen erst dann mit H₂SO₄ aus.

P. Spence & Sons, Bickell u. a. verwenden auch schwerer zersetzbare Silicate, wie Feldspat, Leucit usw. Die Verwendung von Lepidolith nach H. Petterson⁴⁾ siehe bei Alaun.

Die Reinigung geschieht auf verschiedene Weise, diejenigen Methoden, die auf die Abscheidung des Eisens während des Prozesses hinzielen, wurden schon früher erwähnt. D. Newland) führt eine Reinigung durch wiederholtes Auflösen und Umkristallisieren in H₂SO₄ der beim Eindampfen entstehenden Krusten durch. J. Bock⁵⁾ erhält ein Produkt in größeren Kristallen, wenn er das Eindampfen zwischen 50 und 70° in Bewegung vornimmt. Auf fallenderweise scheinen solche Kristalle noch nicht gemessen oder näher untersucht worden zu sein, sie hätten wahrscheinlich die Frage nach der richtigen Kristallform und nach dem Wassergehalt lösen helfen.

Bezüglich eingehenderer Angaben über die Fabrikation des Aluminiumsulfates muß auf die einschlägigen Werke und Arbeiten über diesen Gegenstand sowie auf die Handbücher der anorganischen und der technischen Chemie verwiesen werden, denen obiges zum größten Teile entnommen ist.

So vor allem aus: Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie 7. Aufl., S. 611 fig.; O. Dammer, Handb. anorg. Chemie III, 98; Flusin, L'Industrie de l'alumine **10**, 263 u. 281; Cazes, Revue de Chimie pure et appl. **14**, 363; F. Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie; Jünemann, Fabrikation des Alauns; K. Jurisch, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde. Berlin 1894; A. Berge, Die Fabrikation der Tonerde. Halle 1913; J. W. Richards, „Aluminium“. London 1890, 2. Aufl.; Winteler, Aluminiumindustrie. Braunschweig 1903; F. Russ, Z. f. angew. Chem. 1910, 943, Öster. Chem.-Ztg. 1910, 222; A. u. P. Buisine, Bull. soc. chim. Paris [3] **9**, 311 (1893), sowie die schon zitierten zusammenfassenden Arbeiten von J. Bronn und M. Feigensohn.

Die Verunreinigungen einer guten Handelsware sind nach H. v. Kéler und G. Lunge Fe, Zn, Na, As, Va, Ti.

Die **technische Verwendung** des Aluminiumsulfates ist eine ziemlich ausgedehnte; seit es gelungen ist, ziemlich eisenfreie Produkte herzustellen, hat

¹⁾ H. B. Bishop, Chem. ZB. 1924, I, 2426.

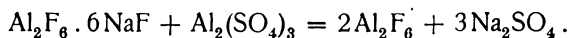
²⁾ M. Müller, D.R.P. 352289 (1917).

³⁾ Pease u. Richardson, Engl. Pat. 2965 (1865).

⁴⁾ H. Petterson, Dinglers Polyt. Journ. **224**, 176 (1877).

⁵⁾ J. Bock, D.R.P. 131314, Chem. ZB. 1902, 1427.

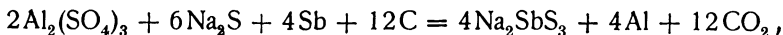
es den früher fast ausschließlich verwendeten Alaun ziemlich zurückgedrängt, so daß dessen Erzeugung in starkem Rückgange ist. Außerdem dient es als Zwischenprodukt zur Erzeugung des Al, indem entweder zuerst Al_2O_3 oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ (siehe oben) gewonnen wird, oder mit Kryolith zu AlF_3 umgesetzt nach der Formel:



Das Al-Fluorid wird mit Na zu $2\text{Al} + \text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$ umgesetzt. Ein derartiges Verfahren, das von L. Grabau¹⁾ herrührt, wird von Ichon²⁾ ausführlicher beschrieben.

Es wird eine 10—13%ige Lösung von Al-Sulfat mit Flußspatpulver auf 60° erwärmt, wobei $\text{Al}_2\text{F}_4\text{SO}_4$ entsteht, das man von der Flüssigkeit trennt, die wieder zur Lösung von Al-Sulfat verwendet wird. Die Lösung dieser Kristalle wird mit K_4FeCy_6 von Fe befreit, dann mit Wasserdampf zur Sirupdicke eingeeengt und mit Kryolith versetzt. Das Produkt wird bei 150° getrocknet, zerkleinert und auf Rotglut erhitzt, dann gewaschen, wobei Na_2SO_4 und etwa 15% des AlF_3 in Lösung gehen. Der Rest des AlF_3 wird abgepreßt, auf Haselnußgröße zerkleinert und mit Na in einem mit Kryolith ausgefülltem Gefäß reduziert, nachdem es vorher in einem mit einer SiO_2 - und Fe-freien Schicht versehenen Gefäß auf Rotglut erhitzt worden war. Es entsteht so mehr Kryolith, als zur ersten Darstellung benötigt worden war. Nach Deckung der Verluste 33—50% mehr.

Um für elektrolytische Gewinnung von Al taugliches Al_2O_3 zu erhalten, wird nach R. Jacobsohn³⁾ das mit H_2SO_4 erhaltene Rohprodukt nach Trennung vom Unlöslichen im Vakuum eingedampft und dieses Produkt dann erhitzt, wobei Al_2O_3 als poröse Masse zurückbleibt, nach W. H. Burkey⁴⁾ wird es unter Druck auf hohe Temperatur erhitzt. Nach Lauterborn⁵⁾ wird Al-Sulfat mit Na_2S , C und Sb reduziert:



doch soll nach Fischer⁶⁾ diese Reaktion falsch sein.

Die bedeutendste Verwendung des Aluminiumsulfates ist in der Weißgerberei und in der Papierindustrie, sowie in der Färberei, wofür früher fast nur Alaun verwendet wurde.

In der Weißgerberei wird Aluminiumsulfat unter Zusatz von NaCl verwendet, letzteres soll nur die Imprägnierung einleiten, die endosmotisch vor sich geht, indem H_2O durch die Salze verdrängt wird.⁷⁾ Nach G. Powarnin⁸⁾ aktiviert die Hydrolyse die Aminogruppen der Haut, der erste Vorgang besteht in der Adsorption des Gerbstoffes durch die Aminogruppen des Kollagens, im zweiten Stadium verbinden sich die aktivierten NH_2 -Gruppen mit aktiven Radikalen des Gerbstoffes. Die Haut nimmt dabei 27,9% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ auf.

¹⁾ L. Grabau, Z. f. angew. Chem. 1889, 491.

²⁾ Ichon, Ann. min. [8. Serie] 16, 534 (1889).

³⁾ R. Jacobsohn, Engl. Pat. 221 209.

⁴⁾ W. H. Burkey, U.S. Am. Pat. 1415 308.

⁵⁾ Lauterborn, D.R.P. 32 126 (1885).

⁶⁾ Fischer, Dinglers polyt. Journ. 256, 226 (1885).

⁷⁾ F. Knapp, Dinglers polyt. Journ. 181, 314 (1866).

⁸⁾ G. Powarnin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 2073—2115 (1915); Chem. ZB. II, 791 (1925).

Bei der Anwendung zur Härtung von Leim ist nach A. Gutbier, E. Lauer u. F. Schelling¹⁾ die Viscosität bei Lederleim durch Alaun (bzw. Al-Sulfat) größer als bei Knochenleim, die Wirkung setzt sich aus einander entgegengesetzten Einflüssen zusammen; einer Erhöhung durch das hydrolysierte $\text{Al}(\text{OH})_3$ und einer Lösung durch H_2SO_4 . Bei Gegenwart von Phosphorsäure (Verwendung von Hundekot beim Gerben) bildet sich eine Adsorptionsverbindung von Leim und Aluminiumsulfat, welche Fremdstoffe zu Boden reißt; in der Brühe ist nachher nur wenig Tonerde vorhanden. Bei der Erwärmung behufs Klärung tritt eine Hydrolyse des Leims ein. Das Schäumen wird durch Al-Sulfat erhöht. Die Prüfung des Leims auf Schaumfähigkeit erfolgt so, daß man eine 10%ige Leimlösung bei 50° schüttelt und die Höhe des Schaumes bestimmt.

Nach A. und L. Lumière und A. Seyewetz²⁾ ist die Wirkung nur auf das Al-Salz zurückzuführen. Der Erstarrungspunkt der Gelatine wird proportional dem Tonerdegehalt des Salzes bis zu einem solchen von 0,64 g Al_2O_3 pro 100 g erhöht, ist also unabhängig von der Natur des Salzes; am geringsten ist die Erhöhung bei Alaun, am größten bei wasserfreiem AlCl_3 , auf gleiches Salzgewicht berechnet. Von dem Gehalt von 0,64 g an bleibt die Wirkung konstant bis zu einer oberen Grenze und schlägt dann ins Gegenteil um. Die Gelatine nimmt 3,6 g Al_2O_3 pro 100 g Gelatine auf und gibt die mit der Tonerde verbunden gewesenen Säuren und Salze an das Waschwasser ab. Im übrigen sei auch hier auf die einschlägigen Fachwerke verwiesen [z. B. Freudenberg, Chemie der natürlichen Gerbstoffe (1920) und G. Grasser, Handbuch der Gerberei, Leipzig 1922].

Die adstringierende Wirkung des Alauns, die in der Medizin zur Anwendung gelangt, siehe bei Alaun, das dabei fast allein zur Anwendung gelangt.

Eine noch größere Bedeutung hat das Al-Sulfat in der Papierindustrie. Während in der Gerberei auch heute noch vielfach Alaun vorgezogen wird, findet beim Leimen des Papiers fast nur mehr das reine Sulfat Anwendung.

Freilich ist auch hier ein Fe-Gehalt nachträglich, nach Buisine³⁾ soll 0,15% Fe_2O_3 oder 0,3% FeO ohne wesentlichen Schaden sein. Der FeO-Gehalt, auch wenn etwas größer, ist anfangs weniger störend, gibt sich aber nach längerem Liegen an der Luft, namentlich im Sonnenlichte durch eine Braunfärbung des Papiers kund.

Das Al-Sulfat wird der Papiermasse nebst einer Harzseife zugesetzt, und zwar kommen auf 100 kg Papiermasse etwa 4 kg Al-Sulfat.⁴⁾ Nach J. Bronn⁵⁾ genügt für gewöhnliche Papiersorten ein 1—1½% Fe_2O_3 -haltiges Sulfat. Das Papier belgischer Zeitungen wird mit 3,5 kg Al-Sulfat, das einiger großer Pariser Blätter mit 8 kg geleimt. W. C. Ferguson⁶⁾ betont, daß ein basisches Salz eigentlich noch wertvoller ist, als ein neutrales, da die sogenannte freie Tonerde mit Harzseife gefällt wird.

¹⁾ A. Gutbier, E. Lauer u. F. Schelling, Koll.-Z. **30**, 376 (1922).

²⁾ A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, Bull. soc. chim. Paris [3. Serie] **35**, 670 (1906).

³⁾ Buisine, Bull. soc. chim. **9**, 311 (1893).

⁴⁾ K. Jurisch, Papierztg. **16**, 153 (1891).

⁵⁾ J. Bronn, Z. f. angew. Chem. 1901 849.

⁶⁾ W. C. Ferguson, Journ. Am. Chem. Soc. **16**, 153 (1894).

Nach R. Lorenz¹⁾ ist die Wirkung des Al-Sulfates dispersoid chemisch durch Flockung bzw. Koagulation des Harzhydrosols zu erklären. (Sie ist bei Al-Sulfat 5000 mal so stark wie bei NaCl, 1700 mal wie bei MgSO₄.) Es wirkt die hohe elektrische Ladung der Al-Ionen vorteilhaft, aber auch die Stabilität des Harzsoles wird herabgesetzt, das Alkali neutralisiert und so als Peptisator unschädlich gemacht; durch Entfernung der H-Ionen wird das Al-Sulfat hydrolysiert. Die Flockungswirkung hört bei vollständiger Hydrolyse des Sulfates auf; das elektropositive Al(OH)₃ hält Harz und Klebstoff zusammen. Reine Zellulose resorbiert nach A. Tingle²⁾ Al-Sulfat fast gar nicht; nur die in derselben enthaltenen Verunreinigungen fällen Al(OH)₃. Analog ist wohl auch die Wirkung bei der Verwendung von Al-Sulfat zur Imprägnation von Holz (die nach Gellius schon im Altertum angewendet wurde). Nach J. L. Ferrell³⁾ wird zur Vermeidung von Rostflecken, die durch Aufbewahren in gußeisernen Gefäßen verursacht werden können, als Säurezusatz (Verstärkersäure) Oxalsäure empfohlen.

Das dritte bedeutende Verwendungsgebiet des Al-Sulfates ist die Färberei von Stoffen. Sie war schon bei den Römern bekannt. Nach J. B. Boussingault⁴⁾ wurden hierfür die natürlichen Al-Sulfate (einschließlich Na- und K-Alaun, Pickeringit usw.) schon von den Indianern Chiles und Perus benützt. Hier ist der Gehalt an Fe^{III} noch störender. Untersuchungen von H. v. Kéler und G. Lunge⁵⁾ zeigten, daß der schädliche Einfluß bis 0,001% noch gering ist, und zwar bis 0,0005% bei Fe₂O₃ und FeO gleich, über 0,0005% bei Fe₂O₃ wesentlich mehr. Beim Zeugdrucken kann der Gehalt an Fe wesentlich größer sein. Schädlich ist auch ein Gehalt an Zn, wie er durch Verwendung dieses Metalls zur Reduktion und Neutralisierung zustande kommt.

Die Wirkungsweise beim Färben beruht hauptsächlich auf Hydrolyse, wobei eine Verbindung der Tonerde zu sogenannten Farblacken zustande kommen soll; bei Baumwolle muß vorher ein Zusatz von Soda gegeben werden. O. L. Erdmann⁶⁾ meint, daß das Beizen der Zellulose zum Anfärben nicht auf chemischer Verbindung, sondern auf dem Niederschlag eines basischen Salzes beruhe.

Nach P. Gelmo und W. Suida⁷⁾ wirkt eine Beize von $\frac{1}{10}$ Mol Al₂(SO₄)₃ bei basischen Farbstoffen hindernd, bei sauren begünstigend auf die Anfärbung; nach Vorbehandlung mit H₂SO₄ färben Alizarinrot S oder Anthrazenblau W. G. stärker an, als ohne dieselbe. Nach E. Elöd⁸⁾ wird die mit Al-Sulfat gebeizte Wolle abgebaut und die Säure durch das Produkt gebunden, das Al-Sulfat dabei hydrolysiert. Durch Anwendung leicht hydrolysierbarer Salze, wie z. B. bei Zusatz von Na-Biformiat, kann die Hydrolysierung des Al-Salzes verzögert werden.

Nach V. W. Paddon⁹⁾ findet keine Bildung einer chemischen Verbindung, sondern nur eine Adsorption von Al₂O₃ und H₂SO₄ statt.

¹⁾ R. Lorenz, Wochenschr. f. Papierfabr. **53**, 4542; Chem. ZB. II, 538 (1922).

²⁾ A. Tingle, Journ. Ind. u. Eng. Chem. **14**, 198 (1922).

³⁾ J. L. Ferrell, Chem. ZB. 1905, II, 1000.

⁴⁾ J. B. Boussingault, siehe S. 363, Anal. 11.

⁵⁾ H. v. Kéler und G. Lunge, siehe S. 366, Anal. IX.

⁶⁾ O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **76**, 390 (1859).

⁷⁾ P. Gelmo u. W. Suida, Monatshefte f. Chem., Wien **26**, 855 (1905).

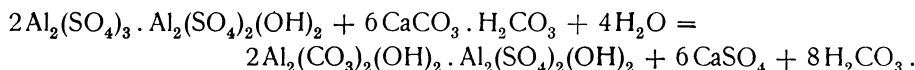
⁸⁾ E. Elöd, Kolloidchem. Beih. **19**, 298.

⁹⁾ V. W. Paddon, Journ. Phys. Chem. **26**, 790 (1922).

Das Al-Sulfat wird entweder direkt verwendet, oder nach Umsetzung zu Al-Acetat (mordant, vgl. S. 336 u. 379).

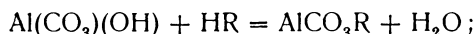
Eine große Bedeutung hat Al-Sulfat auch bei Reinigung von Wasser, es wurde hierfür (als natürlicher) Alaun, der sich bei Yuen-tscheou-fou in der Provinz Tschian-Si findet, nach L. Pansner¹⁾ schon in alter Zeit von den Chinesen, wie auch zur Papierleimung verwendet. Ausführlichere Angaben siehe König, Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1887. Für diesen Zweck kommt das rohe Produkt, die sogenannten Alum-Cakes in Betracht.

Nach Denk²⁾ wird von Natur aus gefärbtes Wasser, namentlich solches, das Fe in organischer Bindung enthält, durch Zusatz von 30—40 g Al-Sulfat auf 1 Kubikmeter Rohwasser im Jewellschen Filter entfärbt; dieses Verfahren fand z. B. in Königsberg Anwendung; nach R. Schröder³⁾ bewirkt ein Al-Sulfat, das As-frei ist, einen wasserunlöslichen Rückstand von höchstens 0,6%, freie Schwefelsäure 0,8% und mindestens 14% Al₂O₃ enthält, eine Zunahme der Durchsichtigkeit, Beseitigung des gelben Schlammes und eine Abnahme des Gehaltes an organischen Substanzen, sowie eine Verminderung der Keime. Im Winter ist die Anwendung nicht anzuraten, da die Fällung zu langsam erfolgt und das Al(OH)₃ die Filter rascher verstopft als die Verunreinigungen. Genauer wurde die Wirkung von F. E. Hale⁴⁾ untersucht. Nach ihm beruht die Wirkung des Al-Sulfates [er verwendet hierbei ein basisches von der durchschnittlichen Zusammensetzung Al₂(SO₄)₃ · Al(SO₄)(OH)] auf folgenden Reaktionen:

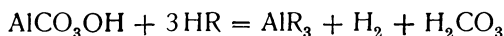
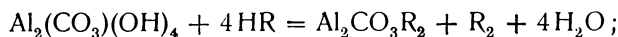


Nur das neutrale Salz reagiert mit dem Carbonat.

Für die Bindung der Humussäure usw. sei mit HR die färbende Substanz, bzw. die Säure derselben bezeichnet, es bildet sich dann bei gewöhnlicher Temperatur:

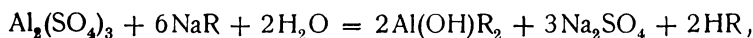


bei 100° Fahrenheit:



beim Kochen.

Ist die färbende Substanz ein Salz, so läßt sich die Gleichung so auffassen:



die Wirkung ist also auf $\frac{1}{3}$ reduziert. Nach F. E. Hale entfärben 3 g Al-Sulfat beim Kochen ein Wasser von der Färbung 90⁶⁾ nicht, sondern erhöhen sie auf 130, in der Kälte reduzieren sie dieselbe auf $\frac{1}{3}$. Von der ausführlichen Tabelle einiger so gereinigter Wässer seien hier nur ein paar Beispiele herausgegriffen:

¹⁾ L. Pansner, Taschenb. Min. I, 140 (1807).

²⁾ Denk, Chem.-Ztg. **9**, 133 (1885); Journ. f. Gasbel. **53**, 631—634.

³⁾ R. Schröder, Journ. f. Gasbel. **56**, 878.

⁴⁾ F. E. Hale, Journ. Ind. and Eng. Chem. **6**, 632 (1914).

⁶⁾ Pars. p. mill Pt. Die Skala ist dem Verf. nicht bekannt.

Wasser von	Farbe	Alkalinität	Al-Sulfat pro Gallone	Reagier. Alkalin.	Farbenreduktion
Springfield . .	40	8,4	0,27	7,3	25
Hamburg . .	4	49	0,61	5,4	25

Der Vorgang bei der Entfärbung wurde bei einigen Wässern genau verfolgt und Diagramme davon gegeben, von denen hier nur eines, für das Great Swamp Water wiedergegeben sei (s. Fig. 89). Alkalinität 9. Ordinate = Farbstoffdifferenz.

A. Al-Sulfat direkt verwendet.

B. Al-Sulfat nach Neutralisierung mit ccm n/50 Na_2CO_3 .

Gran Al-Sulfat pro Gall.	Farbe ppm. Pt	Freie Säure		Al-Sulfat Zusatz	n/50- Na_2CO_3 pro 100 ccm	Farbe	Freie Säure	
		Theor.	Gef.				Theor.	Gef.
0	150	2,7	2,7	0	0	150	3,4	3,4
1	150	3,5	3,5	1,5	0	150	4,6	4,1
1,5	150	3,9	3,7	3	0,9	36	4,9	3,2
2	86	4,8	3,2	4	1,5	20	5,1	3,0
2,5	44	5,7	3,0	5	2,1	13	5,3	3,6
2,75	35	6,1	3,2	6	2,7	11	5,5	3,9
3	30	6,6	3,7	7	3,3	9		
3,5	25	7,5	4,2					
7	25	13,8	10,3					

Die freie Säure ist angegeben nach dem Verbrauch von ccm n/50- Na_2CO_3 pro 100 ccm Wasser. Ein großer Teil der Färbung ist saurer Natur, verbindet sich mit dem Hydroxylradikal des Al und fällt mit diesem aus, es bleibt aber noch eine starke Färbung zurück, bei 100° F wird die doppelte Menge Farbstoff gebunden. Beim Kochen bildet sich aber eine lösliche Al-Verbindung und die Färbung wird stärker.

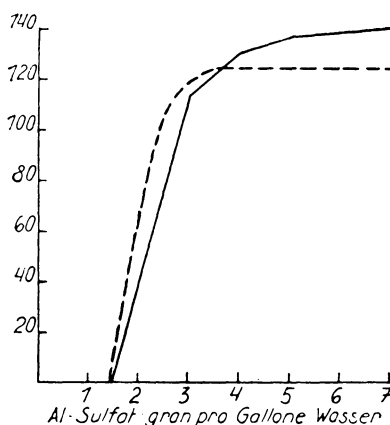


Fig. 89. Entfärbungskurve:
 — bei Neutralisierung mit Na_2CO_3 ,
 ohne dieselbe --- für Great Swamp Water,
 nach F. E. Hale, Journ. Ind. and Eng.
 Chem. 6, 636 (1914). — A --- B.

Die Tatsache, daß bestimmte Mengen Al-Sulfat bestimmte Entfärbungen hervorrufen, ebenso die direkte Wirkung eines Überschußzusatzes von Al-Sulfat und die grünliche zurückbleibende Färbung sprechen für diese Annahme.

Die Tatsache, daß bestimmte Mengen Al-Sulfat bestimmte Entfärbungen hervorrufen, ebenso die direkte Wirkung eines Überschußzusatzes von Al-Sulfat und die grünliche zurückbleibende Färbung sprechen für diese Annahme.

Wurde das Wasser vorher genau neutralisiert, so stieg die Intensität der Farbe von 150 auf 192; 2 Gran Al-Sulfat verminderten dieselbe dann auf 68—70, während sie in unneutralisiertem Wasser von 80 auf 27 sank.

Der Zusatz von Na_2CO_3 , der in der Tabelle angeführt ist, war gerade ausreichend, um die zur Reaktion notwendige Alkalinität herzustellen. Die freie Säure beim Zusatz von 1,5 Gran Al-Sulfat ist auf Rechnung der ent-

stehenden H_2CO_3 zu stellen, bei größeren auf die Säure des hydrolysierten Sulfates.

Nach G. C. Whipple¹⁾ entfärbt 1,2 Gran Al-Sulfat pro Gallone ein Wasser von 50 ppm. bei 44° F, 0,8 Gran bei 90° F.

Nach J. A. Wilson, W. R. Copeland und H. M. Heisig²⁾ wird zur Aktivierung von Schlamm für Filtrationszwecke 1 Pfund Al-Sulfat auf 50 Gallonen Schlamm zugesetzt, die Wasserstoffionenkonzentration auf 4,4 gebracht und dann zum Sieden erhitzt.

Analog, wie bei der Reinigung von Wässern ist auch die von E. Barnert³⁾ vorgeschlagene bei Zuckersäften. Hierbei wird der abgekühlte Diffusionsaft mit einer dem vorhandenen Alkali entsprechenden Menge von kalter Al-Sulfatlösung versetzt, CO_2 eingeleitet, dann Ätzkalk zugegeben, mit CO_2 weiter neutralisiert und ohne Erwärmen filtriert. Der Schlammkuchen, in dem „Alaunstein“ gebildet worden sein soll, ist N- und Alkalireich und als Düngemittel gut zu verwenden.

Zur Verbesserung von Böden dient Al-Sulfat nach C. S. Scofield⁴⁾ dadurch, daß in schwer durchlässigen, kolloidreichen Böden unlösliche Al-Silicate gebildet und Na, Ca, Mg ausgelaugt werden.

Die Fähigkeit, mit Farbstoffen Verbindungen einzugehen, wird nach J. L. Lassaigne⁵⁾ auch zur Erkennung der Verfälschung von Rotwein angewandt.

Nach G. Masoni⁶⁾ wird, um dessen Zusatz als Verfälschungsmittel zu erkennen, Na-Phosphat zugesetzt, wobei das ursprünglich im Wein vorhanden gewesene Al nicht mit ausfällt.

Zur Gewinnung von HCl mittels Al-Sulfat dient ein Verfahren von Rosenthal (Literatur nicht zugänglich).

Im übrigen ist Al-Sulfat das Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener Al-Salze, vor allem der essigsauren Tonerde, die ihrerseits als Beizmittel in der Färberei, sowie zu medizinischen Zwecken angewendet wird. In ersterem Falle wird Al-Sulfat mit essigsaurem Natron umgesetzt (siehe S. 336) und ein basisches, sowohl Essigsäure als (SO_4) enthaltendes Produkt gebildet (mordant rouge) (vgl. auch W. Crum).⁷⁾ Reinere Präparate für medizinische Zwecke werden, wenn nicht, wie dies in neuerer Zeit meistens der Fall ist, durch Auflösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Essigsäure, so durch Umsetzen mit den entsprechenden Ba- oder Pb-Salzen unter Bildung der unlöslichen Sulfate gewonnen.

Nach O. Schmatolla⁸⁾ erhält man aber stets ein schwefelsäurehaltiges Produkt, wenn man $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit Pb-Acetat umsetzt, von diesem Reste kann es mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ befreit werden. Die deutsche Arzneivorschrift für die Herstellung der essigsauren Tonerde war 1919 folgende: Der Niederschlag, den man mit NH_3 aus der Lösung von Al-Sulfat erhält ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{12}\text{SO}_3$), wird in Essigsäure zu basischem Acetat gelöst, mit Ca-Acetat gibt er erst bei Zusatz

¹⁾ G. C. Whipple, Trans. Am. Soc. Civ. Eng. **46**, 141 (1901).

²⁾ J. A. Wilson, W. R. Copeland und H. M. Heisig, Journ. Ind. u. Eng. Chem. **6**, 956 (1914).

³⁾ E. Barnert, D.R.P. 36424.

⁴⁾ C. S. Scofield, Journ. Wash. Acad. sci. **11**, 438.

⁵⁾ J. L. Lassaigne, C. R. **42**, 410 (1856).

⁶⁾ G. Masoni, Stat. sper. agrar. ital. **43**, 241.

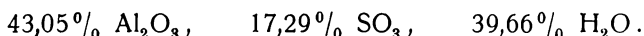
⁷⁾ W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 163 (1854).

⁸⁾ O. Schmatolla, Z. f. angew. Chem. 1903, 202.

von etwas Schwefelsäure das ganze SO_3 als CaSO_4 ab. Oder es werden Al-Sulfat, CaCO_3 und Essigsäure in den berechneten Mengen aufeinander wirken gelassen.

Wird zu der Lösung von basisch essigsäurem Al (wie oben erzeugt) Ca-Acetat zugesetzt, so wird die Fällung mit Pb-Acetat träger, bei 2 Mol Al_2O_3 : 1 Mol Ca-Acetat hört die Fällung von PbSO_4 ganz auf. Nach A. Sacher¹⁾ reagieren Al-Sulfat und Ba-Acetat nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit beim Schütteln oder Erwärmen.

Löst man Alaun im 6 fachen Gewichte Wasser und setzt 3 Äquiv. Pb-Acetat hinzu, so bleibt nach W. Crum²⁾ 74% des K_2SO_4 im Niederschlag des schwefelsauren Bleies, ersetzt man es im Filtrat und kocht dasselbe, so hat der abgepreßte Niederschlag, der dann entsteht, die Zusammensetzung:



Nach E. Lenssen³⁾ ist zur Darstellung von essigsaurer Tonerde aus der schwefelsauren mit Bleiacetat ein Überschuß von Na_2SO_4 nötig, sonst bleibt PbSO_4 z. T. in Lösung; man neutralisiert daher etwa 7% der in Al-Sulfat enthaltenen SO_3 mit Na_2CO_3 und fällt in der Kälte.

Eine salbenartige Verbindung erhält A. Wolff-Joachimowitz⁴⁾ aus Al-Sulfat und Hexamethylentrammin.

Zum Vergleich der Produktion vor dem Kriege, namentlich des Verhältnisses von Alaun zu Al-Sulfat seien einige Zahlen der Erzeugung in Deutschland angeführt. Dieselben sind teils dem Werke von F. Ullmann, teils dem von K. Jurisch entnommen. Angaben über die Erzeugung nach dem Kriege waren leider nicht zu ermitteln. Die Mengen sind in Tonnen zu verstehen.

Produktion			Ausfuhr			Verbrauch				
Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Vitriol u. Al-Erze	Jahr	Alaunerz	Bauxit
1895	30836	3357	1907	24756	1034	1892	2973	1879	22646	
1900	44371	4354	1908	22376	1200	1899	533	1892	1,785063	
1905	55806	4271	1909	28623	1129			1910		55400
1907	49473	4200	1910	23808	1216					
1908	54122	3802								

Böhmen		Österreich					
Jahr	Alaun-erze	Jahr	Alaun-schiefer	Alaun	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1903	2978,3	1879	11712,5	1972,5	1907	3200	814
1904	2337,3	1892	2048	1095,6	1908	2606	923
1905	1657	1894	1150				
1906	1020	1898	1037				

Im Jahre 1907 wurde sowohl die Produktion von Alaunschiefern in

¹⁾ A. Sacher, Chem.-Ztg. **35**, 1447 (1911).

²⁾ W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 163 (1854).

³⁾ E. Lenssen, Journ. prakt. Chem. **85**, 89 (1862).

⁴⁾ Wolff-Joachimowitz, Österr. Pat. 81 250 (1919).

Böhmen als auch die von Alaun und Aluminiumsulfat aus den Aluniten von Bereghszász in Ungarn eingestellt.

Produktion anderer Länder:

Frankreich			Italien		
Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Alunit	Alaun
1900	10500	8900	1896	6000	1065
			1898	7000	1165
United States Amer.					
Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Al-Sulf.	Alaun
1896	38000	12600	1880	750	4443
1899	73000	24500	1891	859	1029
1914	164954 ¹⁾				

Basische Salze.

Es wurde bei Besprechung der Hydrolyse hervorgehoben, daß bei derselben sich verschiedene basische Salze bilden, die in Wasser und in Säuren schwer löslich, aber nicht oder schlecht kristallisiert sind. Erstere sind in dem betreffenden Abschnitt bereits aufgezählt und es ist auch darauf hingewiesen, daß es bei vielen derselben nicht sicher ist, ob es sich um wohldefinierte chemische Verbindungen handelt oder um mechanische Gemenge bzw. um Adsorptionen des Sulfates durch das gefällte Hydroxyd.

In der Natur kommen mehrere basische Salze vor, deren Kristallform allerdings auch nicht genau bekannt ist, die sich aber doch zum großen Teil optisch und durch die Kohäsionsverhältnisse als kristallisiert erkennen lassen.

Ein einziges davon ist wasserfrei, wenigstens als solches beschrieben.

Alumian.

Kristallform nicht genau bekannt, nach A. Breithaupt²⁾ derbe oder sehr feinkristallinische Massen, unter dem Mikroskope erkennt man rhomboeder- bis würfelnähnliche Formen.

Von der Analyse ist nur der Tonerdegehalt, und dieser nicht sehr genau bekannt, nach einer Untersuchung von Utendörffer 37, 9—38%, im übrigen nur noch Schwefelsäure: „Wasser ist nur hygroskopisch vorhanden.“ A. Breithaupt gibt ihm daher die Formel $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$. Es sind weiße bis bläulich schimmernde Massen, Dichte 2,712—2,89, letzteres nach längerem Stehen im Wasser. Härte $2\frac{1}{2}$ —4, wenig spröde. Nach E. S. Larsen³⁾ sind es optisch positive einachsige, gestreifte Rhomboeder, $N_\omega = 1,583$, $N_\epsilon = 1,602 \pm 0,003$. Vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar.⁴⁾

¹⁾ W. C. Phalen, U.S. Geol. Surv. Min. Res. 1, 208 (1914).

²⁾ A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. 17, 53 (1858).

³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 38 (1921).

⁴⁾ Ein in der Sammlung des Naturhistor. B.-Museums in Wien befindliches Stück, das obiger Beschreibung entsprach, gab deutliche K.-Flammenfärbung, ist also wohl Alunit.

Er kommt als Zersetzungsprodukt in Kies und Bleiglanz führenden Gängen der Sierra Almagrera in Südspanien vor, in den Gruben Observacion und Diosa im Barranco Jaroso, und Abelardo im Barranco Francés. Da das Mineral durch Imbibition von Wasser an Dichte zunimmt, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß es durch Wasserverlust entstanden ist, nach der Beschreibung könnte das ursprüngliche Mineral entweder Alunit oder das von P. Marguerite¹⁾ durch Erhitzen von Ammonalaun, von normalem Sulfat oder durch Fällung aus letzterem mit metallischem Zink, oder Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhaltene gewesen sein. P. Marguerite gibt bei dem Produkte an, es seien Rhomboeder mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden gewesen, Messung oder Abbildung ist keine gegeben. Die Substanz soll aus Wasser, aber auch aus einer konzentrierten Lösung von normalem Al-Sulfat sich ausscheiden.

R. Kremann und K. Hüttinger²⁾ geben an, daß sie aus sehr verdünnten Lösungen beim isothermen Einengen eine größere Menge rhomboederähnlicher Kristalle erhalten haben, die sich aber als reines Al-Sulfat erwiesen haben. Die genannten Autoren bezeichnen das Salz, das sie aus Lösungen von $12,67\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 1,85\% \text{ Al}(\text{OH})_3$ erhielten und dem die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ zukommen soll, als Alumian. Ein ebenfalls in Rhomboedern kristallisiertes Produkt hat Athanasesco³⁾ durch Erhitzen einer 3% igen Lösung von Al-Sulfat im geschlossenen Rohre auf 250° erhalten, das die Formel $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ haben sollte, danach kann hier vielleicht ein alunitähnliches Produkt vorgelegen haben.

In der Literatur finden sich noch zwei Angaben über natürlich vorkommende, wasserfreie Sulfate, davon wurde das eine von S. J. Shand beschriebene bereits S. 346 erwähnt; ein zweites wird F. Goebel⁴⁾ zugeschrieben. Doch hat dieser das Salz, das eine Ausblüfung auf einer Schuttmasse des großen Ararat bildete, ohne den Wassergehalt vorher zu bestimmen, gelöst und erst den wässrigen Auszug analysiert. Er fand $38,75 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $58,58 \text{ SO}_3$, $2,78 \text{ FeSO}_4$.

Ein wasserfreies, aber wesentlich basischeres Produkt, das nicht kristallisiert ist, entsteht nach F. Fischer⁵⁾ durch Elektrolyse einer Al-Sulfat- oder Sulfatlösung unter Verwendung einer Bleischlange als Kathode, eines Al-Rohres als Anode unter Kühlung durch fließendes Wasser. Spannung mindestens 72 Volt. Es sind blaugrüne, harte Krusten, die beim Kochen mit Wasser H_2SO_4 abgeben, beim Behandeln mit Säure aber Wasserstoff, beim Glühen werden sie weiß, auch wenn dies in NH_3 , Cl , HCl oder SO_2 -Atmosphäre geschieht. Die Analyse ergab $87,17$ — $87,43\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $12,30$ — $12,50\% \text{ SO}_3$, $0,24$ — $0,35\% \text{ SiO}_2$. F. Fischer hält die Substanz, die isotrop sein soll, für eine Al^{II} -Verbindung, die blaue Farbe bringt er mit der H-Entwicklung in Zusammenhang.

Eine ähnliche Substanz erhielt auf analoge Weise auch K. Norden.⁶⁾

Die Häute auf der Anode geben Analysen Al_2O_3 $68,7$ — $70,8\%$, SO_3 $12,2$ — $9,9\%$, H_2O $17,7$ — 15% , was der Formel $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ gleichkommt.

¹⁾ P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

²⁾ R. Kremann u. K. Hüttinger, J. k. k. geol. R.A. **58**, 637 (1908).

³⁾ Athanasesco, C. R. **103**, 271 (1886).

⁴⁾ F. Goebel, Schweiggers J. d. Phys. **30**, 401 (1830).

⁵⁾ F. Fischer, Z. anorg. Chem. **43**, 341 (1905).

⁶⁾ K. Norden, Z. f. Elektrochem. **6**, 194 (1899).

A. Wasserhaltige, basische Salze.

Felsöbányit.

Kristallform: Rhombisch, Achsenverhältnis 0,675:1:?

Sechseckige Blättchen mit zwei Winkeln von 68°.

Analysen:

	I.	Mol.-Verh.	II.	III.	IV.	V.
Al ₂ O ₃ . .	45,53	0,88	75,75	43,05	46,93	44,16
SO ₃ . .	16,47	0,41	6,20	17,29	18,18	17,18
H ₂ O . .	37,27	4,14	18,55	39,66	34,43	38,66
	99,27	—	100,50	100,00	99,54	100,00

I. Schneeweiße, kugelig-exzentrische strahlig blättrige Aggregate von Felsöbánya; anal. K. v. Hauer, W. Haidinger, Sitzber. Wiener Ak. **12**, 183 (1854). G. A. Kennigott, ebenda **10**, 294 (1853).

II. Gelblichweiße Kugeln, innen radialstrahlig, außen konzentrisch schalig auf Bleiglanz und Fahlerz; anal. K. v. Hauer, G. A. Kennigott, Übersicht usw. 1855, 28; Note zu obengenannter Arbeit von W. Haidinger.

III. Künstliches Produkt, nicht kristallisiert, aus Al-Acetat mit K₂SO₄ gekocht; anal. W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 174 (1854).

IV. F. v. großen Syrtni u. Tornow b. Samara in Juramergeln, Verh. Naturf. Ges. Univ. Kasan **45**, 737 (1913).

V. Theoretische Zusammensetzung für 2Al₂O₃.SO₃ + 10H₂O.

Das Mineral war ursprünglich für reines Tonerdehydrat gehalten worden, die Analyse II. war wegen Mangels an Material nach Angabe Hauers wenig genau, es scheint sich aber tatsächlich um zweierlei Substanzen zu handeln. Leider sind wegen der Seltenheit des Materials weiter keine Untersuchungen gemacht worden, manche Stufen von Felsöbányit dürften vielleicht der Anal. II. entsprechen.

Eigenschaften.

Das von W. Haidinger beschriebene Mineral bildet plattige Massen die aus Aggregaten weißer Kugeln bestehen.

Optische Eigenschaften nach E. S. Larsen¹⁾ $N_{\alpha} = 1,516$, $N_{\beta} = 1,518$, $N_{\gamma} = 1,533$, $2V_{\gamma} = \text{etwa } 48^{\circ}$, $\rho > v$, γ steht senkrecht auf der Tafel, α liegt in der Längsrichtung. Dichte 2,33. Härte 1,5—2.

Chemische Eigenschaften. In HCl wenig löslich, mit kochender HCl zerfallen die Aggregate, die einzelnen Individuen bleiben aber ungelöst. Mit Soda geschmolzen, ist er in H₂O fast ganz, in HCl vollkommen löslich, mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme geschmolzen, gibt er die Reaktion von Na₂S mit Na-Nitroprussid. Im Glaskolben verliert er viel sauer reagierendes Wasser. Bei 100° verliert er 11,57—11,59%, das so getrocknete Pulver nimmt nach 24 Stunden 12,65% H₂O auf. Gesamtglühverlust 53,12%. Sonst vor dem Lötrohr anschwellend und unschmelzbar.

Die von G. A. Kennigott beobachteten gelblichen Kugeln von Kapnik zeigen Nadeln mit orthorhombischen Domen, Härte 3,5—4, in HCl unlöslich.

Das von W. Crum (s. Anal. III) dargestellte künstliche Produkt, ein amorpher, gepreßter Niederschlag (vgl. S. 380) bietet wohl keine Gewähr für eine Identifikation. Dasselbe ist auch in Säuren löslich.

¹⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 74.

Die Entstehung des Felsöbányit ist noch nicht festgestellt, sein Auftreten in Erzgängen mit Baryt, Pyrit, Antimonit usw. spricht wohl für eine solche durch Oxydation von Sulfiden, der Zusammenhang ist aber nicht so einfach wie bei anderen Al-Sulfaten. In situ auf dem angegriffenen Al-haltigen Substrat scheint er nicht gebildet zu sein.

Paraluminite.

Kristallform nicht genauer bekannt, rhombisch oder monoklin.

Analysen.

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	IIc.	II d.
Al ₂ O ₃	35,96	36,17	36,0	39,5	37,71	38,81
SO ₃	14,04	14,54	17,00	11,45	12,22	12,44
H ₂ O Ges.	50,00	49,03	47,2	48,80	49,18	47,07
H ₂ O unter 100°	—	—	(23,82)	(23,52)	(24,24)	—
Unlös.	—	—	—	—	1,00	1,68
	100,00	99,74	100,2	99,75	100,11	100,00

I. C. Steinberg, Paraluminite von Halle, Journ. prakt. chem. **32**, 495 (1844).

a. anal. Märtens. b. anal. Schmid.

II. R. F. Marchand, ebenda **33**, 6 u. flg. Paraluminite aus dem Presslerschen Keller.

a. Durch sukzessives Glühen bestimmt, zur Kontrolle auch durch Lösen in HCl und Fällen des SO₃ mit BaCl₂ von der Tonerde. b. Al₂O₃ mit (NH₄)₂CO₃ gefällt.

c. anal. Backs. d. anal. E. Wolff (a. u. b. Marchand).

	III.	IV.	V.
Al ₂ O ₃	39,70	41,5	39,86
Fe ₂ O ₃	—	—	0,40
SO ₃	20,16	12,9	22,18
H ₂ O	39,94	42,1	34,91
	99,80	100,00	99,80*)
Unlös.	—	3,5	1,92

*) 0,30% Gips.

III. Paraluminite von Epernay; anal. J. H. Lassaigne, Ann. chim. u. phys. **24**, 97 (1823).

IV. Von Huelgoath; anal. P. Berthier, Mem. chim. miner. Paris 1839, 288. Sauerstoffverh. 17,37:7,71:37,3.

V. Geist, Z. f. d. ges. Naturw. **13**, 268, Mat. von Presslers Keller bei Halle, in der Summe ist noch inbegriffen: 0,50 CaO, 0,03 MgO.

Molekularverhältnisse nach G. A. Kenngott:¹⁾

	IA.	IB.	IIA.	IIB.	IIc.	II d.	III.	IV.
Al ₂ O ₃	6,996	7,035	7,004	7,688	7,337	7,551	7,728	8,074
SO ₃	3,509	3,635	4,250	2,862	3,055	3,110	5,015	3,225
H ₂ O	55,555	54,478	52,441	54,222	54,644	52,300	44,378	46,778

Berechnete Zahlen:

	A.	B.	C.
Al ₂ O ₃	38,81	37,00	38,9
SO ₃	12,16	14,4	20,19
H ₂ O	49,03	48,7	40,91

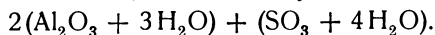
A. Für Al₂O₃ . SO₃ + 15H₂O.

B. Für 5Al₂O₃ . 2SO₃ + 36H₂O.

C. Für 3Al₂SO₃ . 2SO₃ + 18H₂O.

¹⁾ G. A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. **15**, 249 (1855).

C. Steinberg nimmt für Paraluminite die Formel $2Al_2O_3 \cdot (SO_3) + 15H_2O$ an, R. F. Marchand $5Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + 36H_2O$. G. A. Kenngott läßt aber Paraluminite nicht als selbständige Mineralspezies gelten, sondern als Glied einer Reihe $m(Al_2O_3 + 6H_2O) + n(SO_3 + 3H_2O)$, für Paraluminite von Halle ergibt sich $m = 5, n = 2$ oder $m = 7, n = 3$, für das von Lassaigne analysierte Material $3(Al_2O_3 \cdot 3H_2O) + 2(SO_3 + 4H_2O)$, für den von P. Berthier stellt er noch keine Formel auf, für Felsöbányit

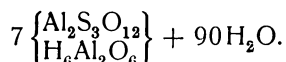


Eigenschaften.

Die **optischen Eigenschaften** sind nach E. S. Larsen (l. c. S. 118), α in der Längsrichtung, $N_\alpha = 1,462, N_\beta = 1,470, N_\gamma = 1,471$. Opt. negativ, $2V$ nahe 0.

Nach R. F. Marchand wird das analysierte Material beim Glühen erst schwarz, brennt sich dann aber weiß, die festgehaltene SO_3 soll die an CaO gebundene sein. Beim Erhitzen auf 100° verliert er die Hälfte des Wassers.

Vermutlich handelt es sich bei dieser Substanz um eine solche, die aus Aluminit durch Hydrolyse, bewirkt durch die zirkulierenden Wässer hervorgegangen ist, wobei es sich um eine Pseudomorphose handelt. Jedenfalls ist dieses Mineral noch nicht sichergestellt. Ihm stehen einige andere Produkte nahe, die ebenfalls nicht kristallisiert bekannt und wohl durch Hydrolyse entstanden sind. Hierher gehört auch vielleicht die von L. Brackebusch¹⁾ von Escaleras, Riga, angegebene Substanz:



Doughtyit.

Wahrscheinlich ident mit **Winebergit**.

	Doughtyit	Mol.-Verh.	Berechnet	Winebergit
MgO	Spur	—	—	0,78
ZnO	0,44	—	—	—
Al_2O_3	39,51	Al 7670	40,80	40,80
Fe_2O_3	0,45	—	—	2,60
SO_3	15,00	S 1917	16,00	15,61
H_2O	41,80	H 48220	43,2	40,21
SiO_3 löslich	1,91	O 42000	—	—
Sand	1,56	—	—	—
	100,67	—	—	100,00

Doughtyit: Proc. Color. Sci. Soc. **8**, 66 (1905). W. P. Headden nimmt die Formel $Al_6(SO_4)_3 + 5Al_2(OH)_6 + 21H_2O$ an.

Winebergit, anal. J. Thiel, Inaug.-Diss. Erlangen: Beitr. z. Kenntn. d. nutz. Min. d. bayr. Waldes. Ref. Z. Kryst. **23**, 295 (1894).

Doughtyit ist ein mehliges Absatz aus zweien der „Dougy Springs“ am Gunnison River, Delta Co, Colorado, nämlich dem Black Spring und dem Alum Spring. Winebergit ein weißer Grubenschmant vom Silberberge bei Bodenmais. Dem Namen Winebergit dürfte als dem älteren der Vorzug

¹⁾ L. Brackebusch, Esp. min. d. Argentina p. 77.

gelten, um so mehr, als W. P. Headden selbst den Namen Doughtyit nur bedingt gab, falls nicht schon ein ähnliches Mineral bekannt sein sollte.

Ihm ähnlich scheint auch ein Absatz aus der kleinen Sormitz bei Lehesten gewesen zu sein, den H. Hess v. Wichdorff¹⁾ beschreibt.

Eine amorphe Substanz, wahrscheinlich kolloidal, ist der

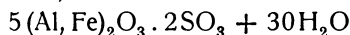
Pissophan = Garnsdorfit (Breithaupt).

Analysen.

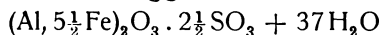
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O
a.	35,23	9,77	12,59	41,69
b.	6,80	40,16	11,90	40,13

a. Grüne, schmierige Massen, b. Ockerig, gelb.²⁾

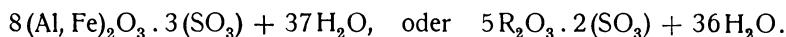
Nach R. F. Marchand³⁾ kommt dieser Substanz die Formel



zu, nach der Notiz von Schweigger-Seidel müßte hingegen die Formel



lauten, die einfachste wäre wohl



Dichte für Material von Reichenbach 1,922, von Garnsdorf 1,977.

Im Kölbchen gibt es anfangs alkalisch reagierendes, bei Rotglut saures Wasser ab, vor dem Lötrohr wird es schwarz. In H₂O ist es unlöslich, besitzt Alaun-ähnlichen Geschmack, in HCl mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei 100° verliert es alles Wasser. Das Material II ist wahrscheinlich ganz etwas anderes als I.

Werthemannit.

Kristallform unbekannt.

Analyse.

Al ₂ O ₃	45,0
Fe ₂ O ₃	1,25
SO ₃	34,5
H ₂ O	19,25
		100,00

Formel ungefähr Al₂O₃ · SO₃ + 3H₂O.

A. Raimondi⁴⁾ beschreibt ihn als lockere, weiße Knollen, eingebettet in ein auf Sandstein liegendes Tonlager von S. Lucia di Chachapoyas, Peru. Pulverig, an der Zunge haftend, vor dem Lötrohr unschmelzbar; unlöslich in HCl, HNO₃ und Königswasser, schwer löslich in warmer H₂SO₄, mit NaOH aufschließbar. Im Kolben gibt er beim Glühen sauer reagierendes Wasser. Dichte 2,80.

¹⁾ H. Hess v. Wichdorff, J. preuß. geol. LA. Berlin **28**, 529 (1907).

²⁾ E. Schweigger, Journ. Phys. **62**, 104 (1831). — A. Breithaupt, Charakter. I, 101 (1832).

³⁾ R. F. Marchand, Journ. prakt. Chem. **33**, 17 (1844).

⁴⁾ Raimondi, Les Miner. d. Perou 244, Paris 1878.

Aluminit.

Alte Namen: Lac Lunae, Creta gypsea. Der Name Aluminit findet sich bei D. L. G. Karsten, Tabellen, 2. Aufl. 48, bzw. 93, ferner bei C. C. Haberle, Mineralreich 1807. J. C. Delametherie nennt ihn Hallit, Brongniart (und mit ihm A. Levy und F. S. Beudant) Websterit, R. J. Haüy Alumine soussulfaté.

Analysen.

	I.	Ia.	II.	IIa.	III.	IIIa.
CaO	1,18	—	0,35	—	—	—
Al ₂ O ₃	29,23	5,69	32,50	6,323	31,0	6,03
Fe ₂ O ₃	—	—	0,45	—	2,0	—
SO ₃	23,25	5,81	19,25	4,812	21,5	5,35
H ₂ O	46,34	51,49	47,00	52,22	45,0	50,00
SiO ₂	—	—	0,45	—	—	—
	100,00		100,00		99,5	

Die unter Ia usw. angeführten Zahlen sind die von G. A. Kenngott (S. 384) berechneten Äquivalentverhältnisse.

I. Aluminit von Halle, s. Anal. IV; anal. Schmid; und G. A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. **15**, 247 (1855).

II. Ebenfalls von Halle; anal. Simon, Scherers Journ. d. Chem. **9**, 158 (1802). Mittel aus 2 Analysen.

III. Von ebenda; anal. Buchholz, Gehlens Journ. d. Chem. **4**, 445 (1805).

	IV.	IVa.	V.	Va.
Al ₂ O ₃	30,81	6,027	30,26	5,888
SO ₃	23,55	5,921	23,26	5,841
H ₂ O	45,65	50,37	46,37	51,52
	100,01		99,89	

IV. Aluminit von Morl bei Halle; anal. F. Stromeyer, Schweiggers Journ. d. Phys. **19**, 437 (1817). Al mit NH₃ gefällt, Ca als CaCO₃, SO₃ nach Ausfällen der Tonerde im Kolben als BaSO₄.

V. Aluminit von Halle, nach Abzug von 1,64% Gips, 0,16 Fe(OH)₃, 0,655 Ton; anal. F. Stromeyer, l. c.

	VI.	VII.	VIIa.	VIII.	VIIIa.	IX.
δ	1,705	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	29,87	31,49	6,13	30,7	5,97	29,72
SO ₃	23,37	22,3	5,57	22,3	5,57	23,45
H ₂ O	46,76	46,21	51,34	47,0	52,22	46,80
	100,00	100,00		100,00		99,97

VI. Aluminit von New Haven, Sussex, Engl.; anal. F. Stromeyer, s. vor. Anal.

VII. Aluminit von Halle; anal. R. F. Marchand, Journ. prakt. Chem. **33**, 8 (1844).

VIII. Dasselbe, ebenda. H₂O, SO₃ und H₂O durch sukzessives Erhitzen bestimmt.

IX. Websterit, De Lunel Vieil (konkordante Lage in Ton); anal. A. Dufrénoy, Traité de Miner. II, 366 (1845).

	X.	XI.	XII.	XIII.	Berechnet
δ	—	1,814	—	—	—
Al ₂ O ₃	30	30,56	29,84	30,08	29,73
Fe ₂ O ₃	—	Spur	—	—	—
SO ₃	23	23,59	23,15	23,63	23,21
H ₂ O	47	45,85	47,01	46,44	47,08
	100	100,00	100,00	100,15	

X. Websterit von Auteuil; anal. E. Dumas, ebenda. ref. (s. Anal. IX).

XI. Aluminit von Kuchelbad bei Prag, in der Grundmasse eines Konglomerates; anal. F. Štolba, Sitzber. böhm. Ges. d. Wiss. Prag 1873, 337.

XII. Aluminit aus Kohle von Kralup, Böhmen, R. Raffelt; anal. K. v. John, Verh. k. k. geol. R.A. 1878, 19. Nov.

XIII. Aluminit aus der Saltrange; anal. R. D. Oldham, Rec. Geol. Surv. India 1897, 30, 110. Ref. Z. Kryst. 31, 201, Adern in Schiefer.

Ältere Analysen wie die von A. N. Fourcroy¹⁾ und F. Scherer,²⁾ die keine SO_3 ergaben, sind nicht aufgenommen. Die Untersuchung von R. Chenevix³⁾ ist nicht näher ausgeführt, nur das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3 = 3:2$ ist gegeben, das Original (Ann. d. Chem. 1805, 54, 200) war weder dem Autor noch G. A. Kenngott zugänglich gewesen. Aus dem Referat geht nur die gänzliche Unlöslichkeit in Wasser hervor.

Die Analysen entsprechen am besten der Formel $\text{Al}_2\text{SO}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$, die R. Raffelt $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 21\text{H}_2\text{O}$ schreibt.

Eigenschaften.

Der Aluminit bildet gewöhnlich Knollen, die in bestimmten Lagen junger Gesteine angereichert sind, bisweilen auch als Kitt von Konglomeraten oder als Überzug über Kalksteinknollen auftreten. Aluminit war früher, nach Untersuchungen von H. B. de Saussure, Frischmann, Arnim, Fourcroy und Schreber⁴⁾ für reine Tonerde angesehen worden und als solche führt sie auch A. G. Werner an.

Meist besitzen die Knollen dichtes Aussehen, doch hat schon Frischmann beobachtet, daß die Knollen aus lauter Kristallen bestehen, Simon (s. Anal. II) beschreibt sie als flachgedrückte Säulen mit zwei Zuspitzungen.

Optische Eigenschaften. H. Fischer⁵⁾ gibt an, daß die Nadeln einen Endwinkel von 107 bis 108° und einen Auslöschungswinkel von $= 48^\circ$ besitzen. B. Záhalka⁶⁾ fand an dem Vorkommen von Miletič bei Prag eine Schiefendfläche, die mit der Längsrichtung 63 bis 75° bildet; identisch damit soll der Aluminit von Mühlhausen bei Kralup sein. Auch F. Štolba hält den Aluminit für wahrscheinlich monoklin.

Die optische Orientierung ist nach B. Záhalka: α gegen die Längsrichtung 0 bis 5° , selten 15° ($010?$), $N_\beta = 1,47$, Doppelbrechung schwach.

A. Lacroix⁷⁾ gibt für den Websterit von Issy gerade Auslöschung α in der Längsrichtung, für den von Mt. Bernon bei Epernay: Senkrecht zur Längsrichtung die spitze Bissektrix γ . Nach E. S. Larsen (l. c., S. 38) ist für den Aluminit von New Haven, Sussex, $N_\alpha = 1,459$, $N_\beta = 1,464$, $N_\gamma = 1,470$, $2V$ nahe 90° . Für den Aluminit von Denver und Rio Grande $N_\alpha = 1,460$, $N_\gamma = 1,470$.

Ein Entwässerungsprodukt der Oberfläche zeigt starke Auslöschungsschiefe, opt. + mit großem Achenwinkel, eine optische Achse steht nahezu senkrecht

¹⁾ A. N. Fourcroy, Gehlens Journ. Chem. 1801, I, 672. Fourcroy gab Ann. d'hist. nat. 1, 48 (1802) 45% Al_2O_3 , 24% CaSO_4 , 27% H_2O , 4% CaO an.

²⁾ F. Scherer, ebenda 4, 567 (1805).

³⁾ R. Chenevix, Gilberts Ann. d. Phys. 20, 486 (1805).

⁴⁾ J. C. D. Schreber, Lithographia Hallensis. S. 20. Halle 1758.

⁵⁾ H. Fischer, Z. Kryst. 4, 375 (1880).

⁶⁾ B. Záhalka, Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag 1911, Nr. 23.

⁷⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. franç. Min. 20, 298 (1897)

auf die Prismen, $N_\beta = 1,500$, ein ähnliches Produkt von Sachsen 1,52, opt. +, also mit Paraluminat nicht identisch (?). $N_\gamma - N_\beta = 0,02$. Härte 1.

Aluminit ist vor dem **Lötrohre** nur sehr schwer zu einem weißen Glase schmelzbar¹⁾, nach F. Stolba (l. c.) gibt er die SO_3 nur sehr schwer ab, nach 4 stündigem Glühen auf der Marcell-Lampe entspricht das Produkt $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, nach 12 Stunden enthält es immer noch SO_3 ; die älteren Autoren geben jedoch meist vollkommene Zersetzlichkeit in der Hitze an.

Beim Brennen zerfällt er; mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichts mit Porzellanton gemengt, gibt er eine feste Masse. In Säuren, auch in Essigsäure, ist er leicht löslich, in Wasser gar nicht. Nach F. Stromeyer (l. c.) ist der geglähte Aluminit in Säuren schwer löslich, vor dem Lösen bildet er eine gallertartige Masse. Nach J. Lemberg²⁾ färbt sich Aluminit in 10' mit einer tiefbraunroten, alkoholischen Blauholzlösung und einem Zusatz von 0,3 ccm 30% iger NH_3 -Lösung in der Kälte violettblau. Nach R. F. Marchand (l. c.) verliert er bei 100° die Hälfte des Wassers, mit NH_3 gekocht, gibt er ein Pulver, das 59,8% Al_2O_3 , 40,2% H_2O enthält.

Die **künstliche Darstellung**, obwohl von älteren Autoren angegeben, ist nicht sicher, so soll nach J. J. Berzelius die Fällung mit NH_3 diese Zusammensetzung besitzen. Siehe darüber auch in der Einleitung unter Hydrolyse. H. Debray³⁾ will wohl bei seinen Versuchen ein kristallinisches Produkt erhalten haben. Weiter unten werden dann verschiedene Produkte ähnlicher, aber doch anderer Zusammensetzung angeführt.

Am nächsten kommen ihm wohl in bezug auf Genese die von H. Debray, P. Spence u. Sons (s. S. 369) und O. Schmatolla (S. 379) erhaltenen Substanzen.

Das **Vorkommen** als Überzug auf Kalksteinbrocken deutet entschieden auf Ausfällung aus sulfathaltiger Lösung durch Calciumcarbonat.⁴⁾ Darauf deutet auch das Mitvorkommen von Gips. So bei Halle, Auteuil, Mittelbrunn und New Haven. Nach B. v. Freyberg⁵⁾ ist der Aluminit aus Kalkgesteinen durch Einwirkung des Wassers entstanden, die aus den markasithaltigen Braunkohlensanden freie H_2SO_4 mitgeführt haben, die tonigen Bestandteile der letzteren gaben Aluminit. In Verbindung mit Pflanzenresten tritt er bei Kuchelbad und Lovreč auf. Verschieden davon ist aber das von F. L. Ransome⁶⁾ angegebene Auftreten mit Allophan, Gibbsit und Alunit in einer Kluft einer Silbermine.

Ein dem Aluminit vielleicht nahestehendes Produkt beschreibt W. Henri aus der Erdkohle von Oldham⁷⁾ als weiche, weiße Masse, sauer reagierend, an der Luft zerfallend; bei 71° verliert sie H_2O 88,1%, Al_2O_3 6,5%, SO_3 3,0%, SiO_2 2,4%.

Der Seltenheit des Auftretens entsprechend ist die technische Verwertung gering. In alter Zeit wurde er als milchvermehrendes Mittel bei stillenden Müttern gegeben. Zur Alaungewinnung wurde nur der von Freyenwalde und Halle verwendet, der dortige Alaunschiefer wird nicht geröstet, sondern in

¹⁾ G. Spezia, Atti R. Accad. Torino 1887, 22.

²⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 488 (1900).

³⁾ H. Debray, Bull. soc. chim. (2. Ser.) 7, 9 (1867).

⁴⁾ Keferstein, Taschb. Min. 10, 33 (1816).

⁵⁾ B. v. Freyberg, Der Steinbruch 16, Heft 6 (1926).

⁶⁾ F. L. Ransome, Bull. geol. Surv. U.S. 182, 265.

⁷⁾ W. Henri, Journ. d. Phys. 86, 461 (1818).

Haufen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, dann ausgelaugt und in Bleifpfannen bis zur Sirupsdicke eingedampft und dann mit Resten aus der Seifenfabrikation versetzt und K-Alaun zum Auskristallisieren gebracht.

Künstlich wurden, wie erwähnt, mehrere **andere Verbindungen** hergestellt, die aber kristallographisch nicht identifiziert sind, und, soweit eine Formel aufgestellt werden konnte, von den natürlichen Vorkommen abweichen.

Ein Produkt der Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ erhielt J. Bayer,¹⁾ wenn er das aus den Aluminaten mit CO_2 gefällte Al-Hydroxyd in H_2SO_4 löste, dann mit einem Überschuß von $\text{Al}(\text{OH})_3$ kochte. Über das von Böttlinger erhaltene s. S. 337.

Eine Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soll sich bilden, wenn man Al-Sulfat vorsichtig mit NaOH versetzt, die Lösung enthält dann 10,5 g Al_2O_3 im Liter und bleibt monatelang klar, wenn sie nicht verdünnt wird; eine solche mit 7 g Al_2O_3 trübt sich nach wenigen Stunden.

Besser definiert scheint die von R. Kremann und K. Hüttinger (vgl. S. 382) beschriebene Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ zu sein. Ein ähnliches Produkt erhielten P. Spence u. Sons,²⁾ wenn sie Tonerde in einem Überschuß von 15 bis 30^o über die zur Bildung des neutralen Sulfates nötige Menge unter Druck mit H_2SO_4 behandelten, dann CaCO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zusetzten und nach Abfiltrierung von CaSO_4 im Vakuum bei 70^o bis $\delta = 1,45$ einkochten.

R. Kremann und K. Hüttinger erhielten aus einer Lösung der Zusammensetzung in Kol. 1 und 2 Krystalle von der Zusammensetzung 3 und 4.

Temp.	Kol. 1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Kol. 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$	Kol. 3 SO_3	Kol. 4 Al_2O_3	Formel
20 ^o	13,69	0,92	33,54	21,33	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
40	32,08	2,70	38,44	16,68	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$
40	37,50	0,94	38,70	16,40	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$
60	12,67	1,85	33,48	21,29	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
60	31,55	4,89	33,50	21,37	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
100	18,02	1,75	34,70	20,93	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
100	26,24	3,42	34,64	20,50	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

Die Kurven für die Löslichkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in verschiedenen Konzentrationen von Al-Sulfat, s. Fig. 82, S. 334. Der Hydrolyskoeffizient c_x für die von Kremann und Hüttinger erhaltene Verbindung beträgt nach diesem Autor 0,0037. Der Dampfdruck der Reihe beträgt bei $12\text{H}_2\text{O}$ 0,43, bei $11\text{H}_2\text{O}$ 0,11, bei $10 - 1\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mm. Das Salz mit $10\text{H}_2\text{O}$ zerfällt also sofort in das anhydrische Salz und Wasser. Die von P. Marguerite (S. 346, Note 2) gewonnene Substanz besaß folgende Zusammensetzung:

21,20 % Al_2O_3 , 33,84 SO_3 , 44,90 H_2O .

Eine Verbindung $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$ erhielt S. U. Pickering.³⁾ Wesentlich

¹⁾ J. Bayer, Chem.-Ztg. 11, 38 u. 53 (1887); Chem. ZB. 1887, 230.

²⁾ P. Spence u. Sons, Chem. ZB. 1906, I, 1064.

³⁾ S. U. Pickering, Proc. Chem. Soc. 23, 261; Journ. chem. Soc. 91, 1981; Chem. ZB. 12, 600 (1908).

saurer scheint das von H. Mill¹⁾ Davyt genannte Mineral, das einen Absatz der Quelle von Chivashi bei Bogotà bildet, zu sein (Anal. s. Tab. bei Alunogen, Nr. 1); eine grüne Varietät davon enthält etwas Cu. Hierher gehört auch das feinkristallinische bis fasrige Salz, das I. Domeyko²⁾ von Cerros Pintados beschreibt, dessen Zusammensetzung Na_2O 0,7, CaO 0,6, Al_2O_3 15,7, SO_3 31,8, H_2O 41,1, unlöslich 9,5%. Er gibt ihm die Formel $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$.

Saure Salze sind in der Natur nicht bekannt, im Laboratorium wurden verschiedene dargestellt.

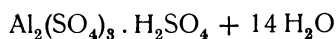
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. E. Baud³⁾ kochte Al-Sulfat mit einer 75%igen H_2SO_4 -Lösung; dieselbe gesteht dann zu einer honiggelben Masse, die durch Auspressen und Waschen mit Äther als kristallinische weiße Masse erhalten wird und in kaltem Wasser schwer löslich ist und mit solchem gereinigt werden kann. Anal. Al_2O_3 20,72, SO_3 64,60, H_2O 14,68, berechnete Werte
 " 20,65 " 64,78 " 14,75

St. Claire Deville beobachtete ein ähnliches Produkt und verweist diesbezüglich auf Persoz (cit. ?).

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_5 + 12\text{H}_2\text{O}$: Nach F. A. Jeremin⁴⁾ wird aus einer konzentrierten neutralen Al-Sulfatlösung ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 22\text{H}_2\text{O}$ gefällt, wenn man zu 5 ccm derselben 0,3 ccm H_2SO_4 setzt; gibt man aber das gleiche Volumen Schwefelsäure, so entsteht obige Verbindung, bei 20 ccm H_2SO_4 auf 5 ccm Al-Sulfat entsteht kaum mehr eine Trübung. Das Maximum der Fällung liegt bei 1,5 ccm H_2SO_4 auf 5 ccm Al-Sulfat.

Ein noch saureres Salz erhielt H. Silberberger,⁵⁾ wenn er fein gepulvertes, neutrales Sulfat in einem weithalsigen Rundkolben mit 50 ccm konz. H_2SO_4 erhitzte, dann in der Kälte noch länger digerierte, bis eine Ausscheidung eintrat; nach Erkalten und Abtropfen wusch er mit Äther und trocknete über H_2SO_4 im Vakuum. Das entstandene weiße, wasserlösliche Pulver zersetzt sich an feuchter Luft. Die Verbindung ist komplex. Anal. Al_2O_3 13,56—13,41, SO_3 62,70—62,58, H_2O 23,36, theoretische Werte 13,38; 62,99; 23,63.

Ob das von A. Hoffmann⁶⁾ im Schlamm der Kammersäure als seiden-glänzende Blättchen gefundene Salz, dem er die Formel



zuschreibt, wirklich ein saures Salz war oder mit Schwefelsäure getränktes neutrales Sulfat war, ist nicht sicher. J. Kendall und Davidson⁷⁾ konnten hingegen Doppelsalze von Al-Sulfat und H_2SO_4 nicht finden, doch könnte vielleicht die Auffindung derselben durch die Schwerlöslichkeit des Al-Salzes verhindert sein.

¹⁾ H. Mill, Quart. Journ. sci. Lit u. Arts 1828, II, 382.

²⁾ I. Domeyko, II. Append. zu Mineral. Santiago 1883, 31.

³⁾ E. Baud, C. R. 137, 492 (1903).

⁴⁾ F. A. Jeremin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 468 (1888). Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 590 (1888).

⁵⁾ H. Silberberger, Sitzber. Wiener Ak. 1903, Abt. IIb, 112, 1015.

⁶⁾ A. Hoffmann, Metall u. Erz 12, 290.

⁷⁾ J. Kendall u. Davidson, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 979 (1921).

A. Laurent nimmt für die beim Lösen von Alaun in konz. H_2SO_4 sich ausscheidende Substanz die Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ an.¹⁾

Über die Darstellung eines Chlorosulfates $\text{AlSO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch A. Recoura s. S. 368.

B. Doppelsalze.

Unter den neutralen Doppelsalzen des Aluminiums lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden, wie bereits S. 326 erwähnt wurde:

1. Eine Gruppe mit $24\text{H}_2\text{O}$ auf $1\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ die eigentlichen Alaune, im tesseralen System kristallisierend; das Alkali gehört dabei der Gruppe des K oder NH_4 an, statt des letzteren können an Stelle eines oder mehrerer H-Atome Alkylgruppen treten. Auch ein Na-Salz gehört dieser Gruppe an, während die Existenz des Li-Salzes bezweifelt wird.

2. Eine Gruppe, die wahrscheinlich auf ein Al-Sulfat nur $22\text{H}_2\text{O}$ enthält, wenn auch manche Autoren $24\text{H}_2\text{O}$ angeben. Ihr gehören hauptsächlich die Doppelsalze mit der Mg-Gruppe an, aber auch ein Na-Salz (Mendozit) und vielleicht auch ein K-Salz, das E. S. Larsen²⁾ mit dem früher für natürlichen K-Alaun gebräuchlichen Namen Kalinit bezeichnet. Die Salze dieser Gruppe kristallisieren schlecht, meist nur in dünnen Fasern und gehören nach A. Arzruni³⁾ dem monoklinen System an.

Die wasserfreien Salze und die mit weniger Kristallwasser (vom Na-Salze abgesehen) sind nur als Entwässerungsprodukte hergestellt worden, oder, wie die des K-Salzes, nicht genauer untersuchbar. Dann bestehen einige wenige basische Doppelsalze, von denen nur eines, der Alunit, größere Bedeutung hat und einer isomorphen Reihe angehört, von der mehrere Glieder bekannt sind, darunter auch solche mit zweiwertigen Elementen, doch gehört die Mehrzahl derselben den entsprechenden Fe^{III} -Verbindungen an.

Lithium-Aluminium-Sulfat.

L. Kralowansky⁴⁾ erhielt bei sehr langsamer Verdunstung einer Lösung von entsprechender Zusammensetzung sehr kleine Kristalle (111)(110) des tesseralen Systems, die nach Austreibung des Kristallwassers die Zusammensetzung $8,21\%$ Li_2O , $21,98\%$ Al_2O_3 und $69,81\%$ SO_3 besaßen und von denen 0,87 Teile in 24 Teilen H_2O löslich sind.

L. Kralowansky gibt an, daß auch Arfvedson ein Li-Al-Sulfat erhalten haben soll. Hingegen konnten T. A. H. Schreinemakers und A. I. C. Waal⁵⁾ kein Doppelsalz mit Li-Sulfat erhalten. Bei einer Zusammensetzung der Lösung von $20,76\%$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und $13,63\%$ Li_2SO_4 scheiden sich beide Salze nebeneinander aus, im Rückstand ist $14,72\%$ Li_2SO_4 und $31,17\%$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ enthalten. Auffallenderweise scheidet sich bei $13,24\%$ Li-Sulfat und $21,71\%$ Al-Sulfat fast nur das erstere als $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ab.

¹⁾ Vgl. Hertwig, Pogg. Ann. **55**, 99 (1842).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 94 (1921).

³⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **6**, 93 (1882).

⁴⁾ L. Kralowansky, Schweigg. Journ. **54**, 349 (1830).

⁵⁾ T. A. H. Schreinemakers u. A. I. C. Waal, Chem. Weekbl. **3**, 539.

Tamarugit.

Kristallform: Unbekannt, faserige oder schuppige Aggregate (poly-synthetische Zwillinge).

Analyse.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet
Na ₂ O . .	9,04	10,70	9,25	8,64	10,43	8,86
K ₂ O . . .	—	—	—	—	0,03	—
MgO . . .	—	—	—	—	1,81	—
CaO . . .	0,20	0,89	—	—	0,55	—
CoO . . .	Spur	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . .	14,48	15,10	14,50	14,66	12,57	14,58
SO ₃ . . .	45,66	41,94	45,68	45,48	45,37	45,71
Cl.	0,12	—	—	0,48	1,39	—
H ₂ O . . .	30,86	31,37	30,84	31,40*)	28,16	30,86
	100,36	100,00	100,27	100,66	100,31	100,01

*) Davon 1,12% hygroskopisch.

I. Tamarugit von Cerros Pintados, Tarapacá, Pampa de Tamarugal; anal. H. Schulze, Verh. naturw. deutsch. Ver. Santiago 2, 56 (1889); Z. Dtsch. Geol. Ges. 41, 373 (1889). Dichte 2,03—2,04.

II. Ebendaher, Mina Miraflores; J. Domeyko, II. App. d. Mineralojia 1883, 30; anal. F. P. Tupper.

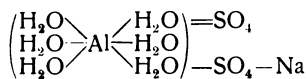
III. Insel S. Barthélémy (West-Indien), schneeweiße schuppige Masse; anal. P. T. Cleve, Svenska Vet. Akad. Hdlg. 9, 12, 31 (1870/71).

IV. Grotta del Zolfo, Cap Miseno, seidenglänzende Massen; anal. F. Zambonini, Rend. Accad. sc. fis etc. Napoli 1907 Dec. H. Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 332.

V. Upper Gascogne River (West-Austr.); anal. E. S. Simpson, Journ. Roy. Soc. West-Austr. 1923, IX₂, 62. Die löslichen Sulfate (65%) einer Effloreszenz. Umkristallisiert gibt das Salz monokline Kristalle neben feinkörnigem Material.

Die **optischen Eigenschaften** sind nach E. S. Larsen¹⁾ $N_\alpha = 1,484$, $N_\beta = 1,487$, $N_\gamma = 1,496$, $2E_\gamma = 95^\circ$, $2V = 59^\circ$, γ liegt parallel der b -Achse, β bildet mit der c -Achse 30° . Durch Entwässerung des Mendozits entsteht ein Produkt mit ähnlicher Orientierung, $N_\alpha = 1,484$, $N_\beta = 1,488$, $N_\gamma = 1,499$. Härte 1—2.

Die empirische Formel $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist den berechneten Zahlen in Kol. VI zugrunde gelegt, nach F. Müller²⁾ ist die Strukturformel:



für entwässerten Alaun.

Tamarugit kommt in der Nähe der Salpeterlager Chiles mit Hydroborazit, Blödit und Pickeringit vor; als Einwirkung von Meerwasser auf vulkanisches Gestein unter Mitwirkung der Dämpfe von H₂S und CO₂ am Südabhang des Bacolikraters (Cap Misenum) in einer mit Meerwasser ausgefüllten Höhle.

¹⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 109 u. 141.

²⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 165 (1924).

Mendozit.

Monoklin. Ob die an künstlichen Kristallen beobachtete Form mit der der natürlichen übereinstimmt, ist unbekannt, da die letzteren nicht meßbar sind. Achsenverhältnis nach Ch. Soret: $a : b : c = 2,506 : 1 : 0,9125$, $\beta = 109^\circ 01'$, nach A. Surgunow $2,5101 : 1 : 0,9078$ (β bleibt).

Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
δ . .	1,88		1,728–1,733	1,765		
Na ₂ O . .	7,5	7,26	7,12	6,95	7,05	6,77
Al ₂ O ₃ . .	12,4	11,27	11,40	11,70	11,61	11,15
SO ₃ . .	37,7	34,73	35,59	36,24	36,36	34,93
H ₂ O . .	42,4	46,26	45,93	44,97	44,98	47,14
	100,0	99,50	100,04	99,86	100,00	99,99

I. S. Juan de Mendoza (Argentinien); Th. Thomson, Ann. of New York 9, (1828). Ref. N. JB. Min. etc. 1833, 555.

II. Von Shimane, Prov. Idzumo, auf Albit mit Pyrit, faserig; anal. E. Divers, Ch. N. 44, 218 (1881). Ref. Z. Kryst. 9, 632 (1884).

III. Künstlich: Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 11, 62 (1884). Mittel aus 2 Analysen. Zwei direkte Wasserbestimmungen ergaben 46,68 und 46,82%.

IV. Künstlich; dargestellt von N. Surgunow, Bull. Acad. St. Petersburg [6] 3, 1057 (1909).

V. Berechnet für: Na₂Al₂(SO₄)₄ + 22H₂O.

VI. Berechnet für: Na₂Al₂(SO₄)₄ + 24H₂O.

Die Formel ist daher noch nicht ganz sichergestellt. Ch. Soret nimmt für das von ihm dargestellte Produkt 23H₂O an, N. Surgunow hält 22H₂O für das richtige. E. S. Dana¹⁾ hält an 24H₂O nach der Analyse von E. Divers fest; die meisten älteren Autoren halten sich nach Analogie zu den Alaunen an den letzteren Gehalt. Da es jedoch scheint, daß isomorphe Mischungen mit Pickeringit bestehen und für diesen die Analysen mit dem niedrigeren Wassergehalt besser übereinstimmen, so ist wohl der letztere als der wahrscheinlichere anzunehmen. S. auch bei Apjohnit, s. dort.

Die **optischen Eigenschaften** sind nach E. S. Larsen (l. c., S. 108) $N_\alpha = 1,431$, $N_\beta = 1,459$, $N_\gamma = 1,459$, also scheinbar einachsigt negativ oder jedenfalls sehr kleiner Achsenwinkel, beobachtet an Material von Box Elder (Utah).

Hingegen zeigte künstlicher Mendozit, aus einer Lösung von Na₂SO₄ und Al₂(SO₄)₃ durch Verdunsten im Exsiccator bei 20° erhalten: $N_\alpha = 1,449$, $N_\beta = 1,461$, $N_\gamma = 1,463$, $2E = 85\frac{1}{2}^\circ$, $2V = 56^\circ$. Auslöschung auf (010) etwa 30° ($\beta : c$). Spaltbar nach (010). Bis auf die Spaltbarkeit, die Ch. Soret parallel (100) angibt, stimmen diese Angaben mit den seinigen; $\beta : c = 37^\circ$, $2E = 81\frac{1}{2}^\circ$; optische Achsenebene senkrecht auf (010). Härte 3 nach Th. Thomson.

Synthese. Ch. Soret hatte die Kristalle erhalten, wenn er über eine konzentrierte Lösung von Na-Alaun Alkohol schichtete, N. Surgunow durch langsames Verdunsten bei Temperaturen über 20°.

Die **Genese** des Mendozits ist im übrigen analog den anderen Al-Sulfaten, teils als Zersetzungsprodukt pyritführender Gesteine, teils im Zusammenhang mit den Salpeter- und Salzlagerstätten Chiles und Argentinas. H. Schulz (l. c., bei Tamarugit) gibt an, daß Na-Alaun an den Cerros Pintados in großer

¹⁾ E. S. Dana, Syst. Min. 6. Edit., S. 952.

Menge vorkomme; ohne zu sagen, in welcher Form, vielleicht ganz als Tamarugit(?).

Das von C. U. Shepard¹⁾ von Pyromeni auf Milos beschriebene Vorkommen von Na-Alaun war später als Alunogen erkannt worden; da aber die meisten der Al-Sulfate in der Natur ein faseriges oder blätteriges Gefüge besitzen (auch die tesseralen!) und häufig nebeneinander auftreten, so ist es nicht ausgeschlossen, daß C. U. Shepard doch ein Mendozit vorlag.

Technisch wird Mendozit wohl nur vereint mit den anderen Sulfaten des chilenischen Vorkommens, namentlich in der Färberei der dortigen Bewohner, verwendet.

Natronalaun.

Regulär, Dyakisdodekaedrische Klasse(?).

Als natürliches Mineral scheint er seltener zu sein als Mendozit, Analysen von ersterem scheinen nicht bekannt zu sein, die folgenden beziehen sich auf die ältesten Darstellungen von Natronalaun.

Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Na ₂ O .	6,668	5,98	6,6	6,48	?
Al ₂ O ₃ .	11,000	10,133	10,253	10,75	?
SO ₃ .	34,222	35,082	35,125	34,00	34,73
H ₂ O .	48,010	48,333	48,12	49,00	47,45
	100,000	99,528	100,10	100,23	

I. Anal. Zellner, Schweigg. Journ. **18**, 344 (1816). Das Wasser ist aus der Differenz berechnet. Sauerstoffverhalten: 1,7:5,137:20,592:42,360.

II. u. III. Anal. F. Wellner, Gilb. Ann. d. Phys. **70**, 189 (1819).

IV. Anal. A. Ure, Quart. Journ. sci. **26**, 268 (1822); Schweigg. Journ. **36**, 184 (1822).

V. Unvollständige Analyse. Anal. Th. Graham, Phil. Mag. [3] **9**, 27 (1836).

Die theoretischen Zahlen siehe bei Mendozit, Kol. VI.

Wi. Ostwald soll in seinem Lehrbuche (wo?) die Existenz eines Na-Alauns bestreiten, J. Wadmore²⁾ stellte aber fest, daß man aus den berechneten Mengen der Komponenten Oktaeder derselben Zusammensetzung hergestellt hat.

In früheren Zeiten war dem Na-Alaun ein Wassergehalt von 26H₂O zugeschrieben worden, A. Ure gibt 25 an, Th. Graham (siehe oben) wies nach, daß nur 24 richtig sein kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften.

Dichte 1,6 (A. Ure), 1,567 (Buignet), 1,641 (H. Schiff),³⁾ 1,691 (O. Petterson),⁴⁾ 1,675 (bei 20° nach R. Krickmeyer),⁵⁾ 1,667 (Ch. Soret).⁶⁾

Brechung nach Ch. Soret siehe Allgemeines über Alaune.

Nach K. Brieger⁷⁾ besitzt Na-Alaun, wie die übrigen, zwei Reflexionsmaxima im Ultrarot, und zwar für $\lambda = 3,01$ und $3,51 \mu$.

¹⁾ C. U. Shepard, Am. Journ. Sc. **16**, 203 (1829).

²⁾ J. Wadmore, Proc. Chem. Soc. **21**, 250.

³⁾ H. Schiff, zitiert nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. VI. Aufl., II, 665.

⁴⁾ O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1739 (1882).

⁵⁾ R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 79 (1896).

⁶⁾ Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève **10**, 360 (1884); **20**, 517 (1888). Ref. Z. Kryst. **11**, 198 (1886).

⁷⁾ K. Brieger, Ann. d. Phys. [4] **57**, 296 (1918).

Schmelzpunkt nach A. Tilden¹⁾ bei 61°.

Dampfdruck des Pulvers in Millimeter nach F. Ephraim und P. Wagner.²⁾

NaAl(SO ₄) ₂ + 12H ₂ O							NaCr(SO ₄) ₂ + 12H ₂ O							
I	Θ	20,5	31	42	50	55	59	51	63	71	76	80	82,5	90
	p	31	20	49	78	101	125	43	83	122	162	241	250	382
II	Θ	40,5	50	58	62,5	66		38	51	60	70	76	80	
	p	22	57	131	160	191		26	61	109	195	247	276	

Die Probe II war vorher bei 50° ³/₄ Stunden lang getrocknet worden.

Die Kristalle verlieren an trockener Luft wesentlich leichter Wasser als die Alaune der K-Gruppe, sie werden bei 40—50° trübe, ohne zu zerfallen, nach Zellner. W. Müller-Erzbach³⁾ schließt aus der Dampfspannung, daß die eine Hälfte des Kristallwassers leichter gebunden ist als die andere. Die relative Spannung bleibt bei 17,6—18,5° unter 0,05, steigt bei 28° am 3. Tage auf 0,81 und bleibt dann annähernd konstant (bei 32,1° = 0,89).

Bei Rotglut entweicht das Wasser vollständig, der Rückstand ist nach A. Ure in Wasser löslich.

Die **Löslichkeit** ist wesentlich höher als bei K-Alaun und den übrigen Tonerdealaunen, nach A. Ure 110 Teile auf 100 Teile Wasser, nach Zellner bei 13° 46,64 Teile, bei 70—80° 100 Teile auf 100 Teile Wasser. Dichte der Lösung 1,296, sie gibt aber beim Erkalten eine schmierige Masse, die sehr langsam kristallisiert. Nach G. Mulder⁴⁾ enthält eine bei 10° gesättigte Lösung von Na-Alaun und Na-Sulfat auf 100 Teile H₂O 4,1 Teile des wasserfrei gedachten Salzes und 8,8 Na₂SO₄.

Nach T. E. Augé⁵⁾ lösen bei 16° 100 Teile H₂O 51 Teile Na-Alaun, nach J. Wadmore bei 10,6° 107,11 Teile Alaun(!?).

Nach R. Dubrisay⁶⁾ soll Alaun in der Lösung existenzfähig sein.

In Alkohol ist Na-Alaun nur sehr schwer löslich, in Gemischen von Alkohol und Wasser nach M. de la Paulle⁷⁾ bei 20° in folgenden Verhältnissen:

H ₂ O in ccm	Alkohol in ccm	Na-Sulfat in g	Na-Alaun, wasserfrei, in g
100	—	—	16,800
80	20	1,595	10,818
60	40	0,770	2,778
40	60	0,100	0,331
20	80	0,021	0,086
0	100	0,004	0,020

¹⁾ A. Tilden, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 266 (1923).

²⁾ F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1103 (1917).

³⁾ W. Müller-Erzbach, Z. phys. Chem. **2**, 539 (1888); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2222 (1888).

⁴⁾ G. Mulder, Scheikdg. Verh. Rotterdam 283.

⁵⁾ T. E. Augé, C. R. **110**, 1139 (1890).

⁶⁾ R. Dubrisay, Ann. chim. phys. [8] **17**, 222 (1909).

⁷⁾ M. de la Paulle, C. R. **176**, 105 (1923).

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach F. S. Svenson:¹⁾

Proz.!	θ	Siem.-Einh.	Proz.	θ	Siem.-Einh.	Proz.	θ	Siem.-Einh.
1,76	15	83 · 10 ⁻⁸	5,29	16,2	201 · 10 ⁻⁸	11,24	15	323 · 10 ⁻⁸
2,94	15,2	129	8,25	16,8	282	13,25	16	350
4,12	15,5	183	9,90	15	300	15,50	15	355

Nach H. C. Jones und E. Mackay²⁾ ist dieselbe mit der Gefrierpunkts-erniedrigung in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeutet *V* die Verdünnung der molaren Lösung, *μ* die molare Leitfähigkeit, *δ* die Differenz gegen die Summe der Komponenten, *N* Gramm Mol. pro Liter, *L* die Gefrierpunktserniedrigung, *Δ* dieselbe molar.

<i>V</i>	<i>μ</i>	<i>δ</i>	g / Liter	<i>N</i>	<i>L</i>	<i>Δ</i>
20	161,6	-1,9	22,9165	0,025	0,229	9,16
40	184,6	+0,1	11,4582	0,0125	0,125	10,00
200	250,6	-0,2	5,7291	0,00625	0,009	11,04
400	285,4	+1,6				
2000	379,5					
4000	435,4					
20000	529,6					
20000	550,0	nach 24 Stunden				

Synthese. Na-Alaun wurde von F. Wellner erhalten, indem er Alaunmutterlauge mit Na₂SO₄ versetzte und dann auf 14—16° Ré abkühlte. Nach J. Fuchs³⁾ soll A. F. Gehlen bereits einen Na-Alaun dargestellt haben. A. Ure erhielt Na-Alaunkristalle auf ähnliche Weise wie F. Wellner, indem er durch Kristallisieren von Fe befreite Lösung aus Alaunschiefer mit NaCl verrieb, bis sich nichts mehr löste und dann bei 15½° eindampfte. Zellner erhielt Oktaeder von Na-Alaun durch Vereinigung von Al-Sulfat mit Na-Sulfatlösung. Nach T. E. Augé⁴⁾ wird Na-Alaun am besten dargestellt, wenn man 675 g krist. Al-Sulfat pro 1 Liter Wasser bei 50—60° löst und 146 g Na-Sulfat zusetzt, bis die Dichte 1,35 beträgt und dann bis 15° erkalten läßt. Unter 15° entsteht Glaubersalz. Oder man konzentriert bis Dichte 1,40 und breitet die Lösung auf Bleiplatten aus, wobei sie zu teilweise doppelbrechender Masse erstarrt (wohl Spannungsdoppelbrechung).

Nach G. Dumont⁵⁾ erhält man einen nicht verwitternden Alaun, wenn man die Lösung neutral erhält und bei 40—50° eindampft. Die so erhaltene amorphe Masse verwandelt sich langsam in nicht verwitterbare Kristalle. Nach J. Bock⁶⁾ erhält man solche direkt aus alkalischer Lösung. Technisch kommt Na-Alaun wegen seiner schlechten Kristallisierbarkeit weniger in Betracht, als der K-Alaun, hat aber diesem gegenüber den Vorzug größerer Billigkeit, weshalb er auch von manchen Betrieben im großen dargestellt wurde, so

¹⁾ F. S. Svenson, Beibl. z. Ann. d. Phys. 2, 46 (1877).

²⁾ H. C. Jones u. E. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 100—115 (1897).

³⁾ J. Fuchs, Schweigg. Journ. 15, 383 (1815).

⁴⁾ T. E. Augé, Z. f. angew. Chem. 1890, 139.

⁵⁾ G. Dumont, Chem. ZB. 1903, I, 1243.

⁶⁾ J. Bock, ebenda 1906, II, 1745. — Vgl. auch P. Spence u. S., Ch. N. 22, 181 (1875).

schon früh von A. Ure in Glasgow. Bergeron¹⁾ stellt ihn dar, indem er 100 kg geglähten Ton mit 140 kg Schwefelsäure von 55° Bé 3 Tage behandelt, bis zur Teigdicke eindampft, den mit Wasser aufgenommenen Rückstand bei 26—28° Bé aufnimmt, zum Kochen erhitzt und dann 100 kg Na-Sulfat hinzufügt, bis 38° Bé eindampft und kristallisieren läßt. R. Linkmeyer²⁾ schließt direkt mit NaHSO_4 auf, W. Beatson³⁾ unter Zusatz von NaCl.

Die Angaben über wirklichen Na-Alaun in der Natur sind etwas zweifelhaft. E. F. Glocker⁴⁾ gibt Na-Alaun von S. Juan in den La Plata-Staaten an, doch dürfte es sich dabei um das bei Mendozit erwähnte Vorkommen handeln. S. Singer (siehe S. 399, Note 6) will oktaedrische Kristalle von Na-Alaun unter den Sulfatausblühungen vom Bauersberge beobachtet haben, die er aber nur qualitativ untersuchte; die Angaben von L. Darapsky⁵⁾ beziehen sich fast nur auf Salze, die Na und Mg enthalten (Stüvenit); R. Pilz⁶⁾ rechnete die natürlichen Alaune von Mazzaron in Spanien nur mit Rücksicht auf die K-Armut der umgebenden Gesteine zum Na-Alaun.

Die chemischen Eigenschaften des Na-Alauns sind im übrigen ganz analogen denen des K-Alauns bzw. des Al-Sulfats. Die physiologische Wirkung wurde von C. Barinetti⁷⁾ untersucht; bei intravenöser Injektion erfolgt Inkoagulabilität des Blutes, bei direkter Herzwirkung Herzparalyse; die Toxizität wächst mit der Konzentration.

Mit der Gruppe des K-Alauns scheint Na-Alaun trotz Gleichheit der Form nicht in strengem Sinne isomorph zu sein; F. P. Venable⁸⁾ erhielt durch Eindampfen von Lösungen von K- und Na-Alaun im Verhältnis 1:1 bis 1:25 nur Kristalle, die vorwiegend K enthielten. Die Löslichkeit des K-Alauns in einer solchen von Na-Alaun in 100 g H_2O betrug:

Na-Alaun .	4,8	10,0	12,1	15,4	21,1	33,7	55,6	76,7	g
K-Alaun .	7,8	6,1	5,7	5,3	4,7	3,8	2,7	1,7	g

R. Krickmeyer (l. c., S. 395) erhielt aus neun verschiedenen Lösungen von K- und Na-Alaun selbst spektroskopisch reine K-Alaunkristalle; in der Nesslerischen Flüssigkeit gaben einschlußfreie Na-Alaunkristalle keinen Niederschlag, Ammonalaun gab nur die allgemeine, schwache Na-Färbung.

Von analogen Salzen der übrigen dreiwertigen Elemente sind nur die des Chromoxyds bekannt. Dasselbe soll nach P. Groth⁹⁾ aus saurer Lösung kristallisieren; J. G. Gentele erhielt ihn (oder eigentlich nur die grüne Modifikation) durch Umsetzen von NaAl-Alaun mit KCr-Alaun, indem er die stark eingeeengte Lösung mit Alkohol überschichtete.

Ähnlich will J. G. Gentele auch einen NaFe-Alaun erhalten haben.

Nach F. Müller (l. c.) ist die Dampfspannung die niedrigste der Gruppe, die Bestimmung derselben siehe S. 396. Löslich in 16,6° F kalten Wassers.¹⁰⁾

¹⁾ Bergeron, Bull. soc. chim. [2] **25**, 573 (1876).

²⁾ R. Linkmeyer, Chem. ZB. 1919, IV, 866.

³⁾ W. Beatson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 641 (1876)

⁴⁾ F. E. Glocker, Grundr. d. Min. 1839, 389.

⁵⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 130.

⁶⁾ R. Pilz, Z. prakt. Geol. **13**, 390 (1905).

⁷⁾ C. Barinetti, Arch. farmacol. sperim. **16**, 210—240; Chem. ZB. **17**, [II], 1935 (1913).

⁸⁾ F. P. Venable, Z. Kryst. **6**, 98 (1882); Ch. N. **40**, 198 (1879).

⁹⁾ P. Groth, Chem. Kryst. II, 556.

¹⁰⁾ Gmelin, Hdbch. anorg. Chem. 6. Aufl. II, 1, 665 (1886).

Zu seiner technischen Darstellung wurde die elektrochemische von J. Michael & Cie.¹⁾ empfohlen, indem Ferrochrom als Anode im H₂SO₄-Bade verwendet wird.

Das entsprechende Selenat wurde von E. Wohlwill²⁾ durch Synthese mit überschüssigem Al-Selenat in sehr kleinen Kristalle erhalten, daneben immer auch viel Na-Selenat.

Dichte 2,072, nach O. Petterson 2,067 (S. 395, Note 4), Mol.-Vol. 576,2.

Ch. Fabre³⁾ hat ihn aus den Komponenten in Oktaedern erhalten, angeblich auch den entsprechenden Cr-Se-Alaun.

E. Wohlwill soll isomorphe Mischungen von Na-, K- und NH₄Se-Alaun dargestellt haben, doch ist in dem Ref. im Journ. f. prakt. Chem. nichts darüber enthalten.

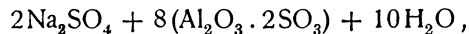
Basische Salze.

1. **Natronalunit**, Na(Al(OH)₂)₃(SO₄)₂, ist nur in isomorpher Mischung mit K-Alunit, allerdings zum Teil in überwiegender Menge bekannt, soll daher dort besprochen werden (s. bei Alunit).

2. Ein Salz, das Th. Thomson als **Subsesquisulfat of Alumina** bezeichnet hat, gab nach ihm folgende Analyse:⁴⁾

	δ	1,584
	Na ₂ SO ₄	6,50
	Al ₂ O ₃	22,55
	SO ₃	32,95
	H ₂ O	39,20
Atomverhältnis:	Na ₂ SO ₄	9
	Al ₂ O ₃	3,375
	SO ₃	5
	H ₂ O	5,625

L. Darapsky⁵⁾ gibt ihm die Formel:



wobei aber 8 richtig durch 3 zu ersetzen ist, es ist aber nicht sicher, ob es sich hier um reine Substanz gehandelt hat.

L. Darapsky zählt ferner hierher den **Plagiocitrit** F. Sandbergers (recte S. Singers)⁶⁾ mit der Formel Na₂SO₄ + Al₂SO₆ + 10H₂O, der aber außer Na fast gleichviel K enthält, das Al ist größtenteils durch Fe⁺⁺⁺ ersetzt, außerdem noch zweiwertige Elemente (siehe darum hinter Alunit).

Salze der K-Gruppe.

Wasserfrei K₂Al₂(SO₄)₂.

Nach J. W. Richards⁷⁾ erhält man wasserfreies Sulfat durch Schmelzen

¹⁾ J. Michael & Cie., Öst. Pat. 97908.
²⁾ E. Wohlwill, Ann. d. Chem. u. Pharm. **114**, 191 (1860); Journ. prakt. Chem. **82**, 99 (1861).
³⁾ Ch. Fabre, C. R. **105**, 114 (1887).
⁴⁾ Th. Thomson, Phil. Mag. **22**, 192 (1843).
⁵⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 130.
⁶⁾ S. Singer, Inaug. Dissert. Würzburg 1879. Ref. Z. Kryst. **5**, 607 (1881).
⁷⁾ J. W. Richards, „Aluminium“ 1890, 100.

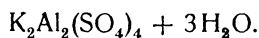
von KHSO_4 und Al_2O_3 , nach Fürst Salm-Horstmar,¹⁾ der diese Angabe machte, ist das Produkt aber ein basisches Salz mit 23 % K_2O , 46,3 % Al_2O_3 , 30,7 % SO_3 und bildet sechsseitige Täfelchen, die in wenig verdünnter H_2SO_4 und in HCl in der Wärme löslich sind.

Als selbständige Substanz wurde der wasserfreie Alaun nur von O. Petterson²⁾ durch wochenlanges, langsames Erhitzen von Alaun erhalten. Al. Naumann³⁾ hält dafür den Absatz, der sich nach längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre aus geschmolzenem Alaun bildet, doch untersuchte er denselben nicht auf seinen Wassergehalt; daneben scheiden sich nach 4 Tagen Blättchen ab; 6 % des Absatzes sind in Wasser unlöslich (Alunit?). Dichte nach O. Petterson 2,689, Mol.-Vol. 192,46, Spezifisches Brechungsvermögen nach E. Förster⁴⁾ bei 24° 0,1809.

Wasserhaltige Salze.

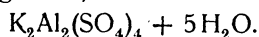
W. Müller-Erbach⁵⁾ schließt aus dem Verlauf der Dissoziationen und Tensionen auf Hydrate mit 24 und $6\text{H}_2\text{O}$.

C. Hertwig⁶⁾ nimmt nach seinen Erhitzungsversuchen folgende wasserhaltigen Alaune an: mit 24, 14, 5, 1 und $\frac{1}{4}$ H_2O , durch Digerieren mit H_2SO_4 erhält er aber noch ein anderes.



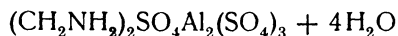
Erwärmt er die erstarrte Masse, die durch Umschmelzen des Digestionsproduktes von Alaunpulver mit H_2SO_4 und Zusatz von Wasser entstanden war, auf 130°, so wird sie unter Entweichen von Wasser dickflüssig, schließlich bildet sich ein körniger Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und obiger Zusammensetzung entspricht. Bei der Bildung entweicht Wasser bei 100°, nach 24 Stunden 0,633 %, nach 48 Stunden 1,09 %, nach 72 Stunden 1,35 %, nach 120 Stunden 1,724 %.

Nach Erhitzen auf 120° löst sich nach 24 Stunden 0,05 %, nach 72 Stunden 0,75 %, bis nahe zur Rotglut erhitzt, nach 24 Stunden 0,028 %, nach 72 Stunden 0,68 %, das schwer lösliche Doppelsalz, 20—30 Minuten mit Wasser gekocht, löst sich erst dann.

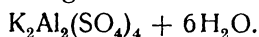


Durch Erwärmen „amorpher“ Alauns (d. i. geschmolzen und erstarrt) erhalten. Lösungswärme bei 20° 12,4 Kal. (C. Hertwig).

Ein vielleicht hierher gehöriges Salz:



erhielten H. Grossmann u. B. Schüch⁷⁾ als weiße Blätter aus stark konzentrierter Lösung.



H. Loewel⁸⁾ verflüssigte Alaun in einer geschlossenen Flasche bei 100°

¹⁾ Fürst Salm-Horstmar, Journ. prakt. Chem. 52, 319 (1851).

²⁾ O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9, 1563 (1876).

³⁾ Al. Naumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 456 (1877).

⁴⁾ E. Förster, Beibl. z. Ann. der Phys. 5, 656 (1879).

⁵⁾ W. Müller-Erbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 3181 (1889).

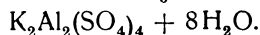
⁶⁾ C. Hertwig, Pogg. Ann. 55, 101 (1842).

⁷⁾ H. Grossmann u. B. Schüch, Z. anorg. Chem. 50, 30 (1906).

⁸⁾ H. Loewel, Ann. chim. phys. [3] 43, 416 (1855).

beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem faserigen Aggregat, erst nach einiger Zeit zersprang das Gefäß. Erhitzt man die Lösung auf 140—150°, so scheidet sich ein basisches Salz aus, in der Lösung befindet sich Alaun, KHSO_4 und freie H_2SO_4 . Das weiße Pulver, das sich ausschied, gibt bei 350—400° noch $8\text{H}_2\text{O}$ und beim Kochen Alaun (Alunit?).

H. Lescoeur¹⁾ nimmt nach seinen Dampfdruckbestimmungen (siehe Alaun) die Existenz eines Salzes mit $6\text{H}_2\text{O}$, für Cr-Alaun mit 12 an. Auch nach Th. Graham soll ein solches Salz beim Stehenlassen von Alaun mit Schwefelsäure entstehen, doch widersprechen A. Precht und K. Kraut²⁾ dieser Angabe. F. Müller³⁾ stimmt jedoch der Annahme eines solchen Salzes zu; bei demselben ist SO_3 nicht auf einmal ausfällbar.

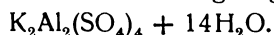


Das Salz, das aus der Schmelze von Alaun nach längerem Stehen bei 85—86° im geschlossenen Rohre entsteht, hat nach L. Marino⁴⁾ obige Zusammensetzung. Sättigt man die Lösung mit diesem Salze, so hat dieselbe bei 95° einen Partialdruck von 1 Atmosphäre, die entsprechende Ammonverbindung bei 98°. Die Umwandlung in gewöhnlichen Alaun geht stufenweise bei geringer Wärmeentwicklung vor sich. L. Marino bestreitet, daß man dieses Salz durch Impfen mit der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ erhält. Der Wassergehalt beträgt 22,49% (ber. 21,96), bei dem analogen Ammonsalz 23,08% (ber. 23,28). Das Ammonsalz geht bei geringer Erwärmung in den gewöhnlichen Alaun über. Die so erhaltenen Salze sind an trockener Luft beständig. Das Salz mit $8\text{H}_2\text{O}$ soll alle übrigen Eigenschaften des Alauns besitzen; in Wasser ist es unter geringer Temperaturerhöhung klar löslich.

A. Piccini und V. Fortino⁵⁾ erhielten bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen des Ti''' -Sulfates mit K-, NH_4 - und Rb-Sulfat und $8\text{H}_2\text{O}$, durch Impfen von Lösungen von Ammonalaun mit dem genannten Ammonsalze will er die entsprechende Al-Verbindung erhalten haben, was L. Marino (siehe oben) verneint.

J. Locke⁶⁾ erhielt Ti''' -Salze mit 12, 6 und $3\text{H}_2\text{O}$.

Ein Indiumsalz entsprechender Zusammensetzung erhielt C. Roessler⁷⁾ bei Temperaturen über 36° durch Schmelzen des betreffenden In-Alauns, in monoklinen Kristallen. Analysen: In_2O_3 34,41% (ber. 34,74), SO_3 40,65% (40,46), H_2O 18,32% (18,21). Das K- und Na-Salz erhielt er auf analoge Weise als warzenförmige Aggregate.



Das von C. Hertwig⁸⁾ durch Einlegen von Alaunkristallen in konzentrierte Schwefelsäure erhaltene, kleisterartige Produkt scheidet bei längerem Stehen an der Luft Oktaeder aus (ob mit voriger Verbindung ident?); setzt man jetzt Wasser dazu, so erwärmt sich die Masse und wird fest. Löst man sie dann in kochendem Wasser, so scheidet sich ein Kristallmehl aus, das

¹⁾ H. Lescoeur, Z. f. phys. Chem. 2, 762 (1888).

²⁾ Precht u. K. Kraut, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, 144 (1875).

³⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 165 (1916).

⁴⁾ L. Marino, Gazz. chim. It. 35, II, 341 (1905); Chem. ZB. 1906, I, 15.

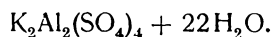
⁵⁾ A. Piccini u. V. Fortino, Z. anorg. Chem. 31, 451 (1902).

⁶⁾ J. Locke, Am. Chem. Journ. 27, 280 (1905).

⁷⁾ C. Roessler, Journ. prakt. Chem. 7, 18 (1873).

⁸⁾ C. Hertwig, l. c., s. vorige Seite Note 6.

umkristallisiert Oktaeder (?) bildet, die bei 100° schmelzen und nur $14\text{H}_2\text{O}$ besitzen sollen. H. Loewel¹⁾ will ein ähnliches Produkt erhalten haben, wenn er 250—300 Teile Alaun in 100 Teilen Wasser unter Luftabschluß löste und dann auf $12\text{--}20^{\circ}$ abkühlte. Es bilden sich radialstrahlige, seidenglänzende Kügelchen, später eine blumenkohlartige Masse, die sich an der Luft unter Aufblähen in gewöhnlichen Alaun umwandelt. Lösungen obiger Konzentration erstarren bei $+5^{\circ}$ bis -3° zu einer Masse gewöhnlichen Alauns, bisweilen scheiden sich aber Rhomboeder oder dicke Tafeln aus, die sich an der Luft in Alaun umwandeln; H. Loewel hält sie für ein wasserreicheres Produkt. (Ob nicht hier $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 27\text{H}_2\text{O}$ vorlag?). In der Mutterlauge fallen 180 Teile Alaun auf 100 Teile Wasser. L. Marino (l. c.) erhielt Kristallisationen mit $13\text{--}14\text{H}_2\text{O}$, wenn er in eine Lösung von 2 Teilen Alaun auf 1 Teil Wasser einen Splitter des Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ brachte, in deren Anwesenheit beträgt der Dampfdruck bei 95° 1 Atm. (siehe vor. Seite), bei 118° ist alles flüssig. Löste er 3 Teile Alaun auf 1 Teil Wasser, so bekam er, wie H. Loewel, eine instabile, blumenkohlartige Masse. Das erstere Produkt konnte L. Marino bei 40° darstellen. Die doppelbrechenden Sphärolithe, die J. Chevalier²⁾ erhielt, gehören vielleicht hierher, waren aber nicht näher untersuchbar.

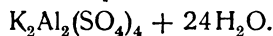


E. S. Larsen³⁾ hält ein nicht analysiertes Salz von Mt. Wingen (Austr.) nach den optischen Eigenschaften [opt. —, $2E = 79 \pm 1^{\circ}$, $N_{\alpha} = 1,430$, $N_{\beta} = 1,452$, $N_{\gamma} = 1,458$, $\beta:c$ (Längsrichtung) 13°] für ähnlich dem Mendozit.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die von Ch. Soret⁴⁾ beschriebenen Substanzen:

1. $2(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 13\text{--}14\text{H}_2\text{O}$ triklin,
 $a:b:c = 1,9932:1:2,1361$; $\alpha = 84^{\circ}10'$, $\beta = 111^{\circ}23'$, $\gamma = 99^{\circ}52'$.
2. $2(\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5))\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ triklin,
 $a:c = 0,9865:1$; $\alpha = 84^{\circ}18'$, $\beta = 114^{\circ}16'$, $\gamma = 93^{\circ}$.
3. $2(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 16(?)\text{H}_2\text{O}$ triklin,
 $a:b:c = 1,097:1:0,948$; $\alpha = 58^{\circ}05'$, $\beta = 105^{\circ}09'$, $\gamma = 109^{\circ}40'$.
4. $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ monoklin,
 $a:b:c = 3,4654:1:1,7640$, $\beta = 99^{\circ}02'$, vollkommen spaltbar nach 100.

1. und 2. sind geometrisch ähnlich, optisch ohne Analogie, 3. und 4. zeigen auf der Spaltfläche ähnliches optisches Verhalten.



E. S. Larsen (siehe oben) bezeichnet ein Salz von S. Bernardino Co., Calif., aus Kollekt. Roebeling, das stark doppelbrechend, opt. einachsigt-negativ ist, mit dem früher für natürlichen K-Alaun gebräuchlichen Namen Kalinit, während er für K-Alaun nur den Namen Potash Alum gebraucht wissen will. $N_{\gamma} = \omega = 1,456$, $N_{\alpha} = \varepsilon = 1,429$.

¹⁾ H. Loewel, l. c., s. S. 400, Note 8.

²⁾ J. Chevalier, Min. Mag. **14**, 41 (1906); **15**, 226 (1909).

³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 95 (1921).

⁴⁾ Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. [3] **20**, 64—70 (1888); Z. Kryst. **18**, 523 (1891).

Ob dieses Mineral mit dem von H. Loewel und von P. Zemjatschensky¹⁾ beobachteten identisch ist, kann man nicht sagen, da keine Analyse vorliegt. Das von E. S. Larsen beobachtete kommt neben einem faserigen Mineral, das er für Pickeringit oder Halotrichit hält, vor.

Alaune im engeren Sinne.

Allgemeines.

Der bekannteste Vertreter einer großen Gruppe isomorpher Salze, die in bezug auf viele chemische und physikalische Eigenschaften eingehend untersucht sind, besonders aber die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen denselben, ist der Kalialaun. Es soll darum, bevor auf die einzelnen Glieder näher eingegangen wird, ein Kapitel diesen allgemeinen Verhältnissen gewidmet sein; jene Glieder, die in der Natur nicht bekannt sind und auch sonst mehr theoretisches Interesse besitzen, werden dann im speziellen Teile nicht mehr behandelt.

In die Reihe der regulären Alaune gehört eine große Anzahl von Verbindungen; dieselbe ist nicht mit Sicherheit anzugeben, da manche Angabe über die Existenz des betreffenden Salzes unsicher oder sehr oberflächlich ist, bei anderen, namentlich solchen, die sich aus dem Ammonalaun durch Ersatz des Wasserstoffs durch Alkylgruppen oder Alkaloide ableiten, die Möglichkeit besteht, daß sie nicht mehr dem tesseralen System angehören oder wenigstens einer mindersymmetrischen Klasse desselben.

Variabel sind in dieser Gruppe sowohl das einwertige, wie das dreiwertige Metall, die Schwefelsäure kann durch Selensäure ersetzt werden, Alaune der Tellursäure oder anderer, in die Reihe der Schwefelsäure gehöriger Säuren scheinen nicht bekannt zu sein.

Als einwertiges Radikal kann (von Na, dessen Alaun schon oben behandelt wurde, abgesehen) vorhanden sein: K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4 , letzteres kann ersetzt sein durch: Hydroxylamin NH_2OH .H: W. Meyeringh,²⁾ Hydrazin N_2H_4 .H: F. Sommer und K. Weisse,³⁾ NH_3CH_3 , $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})$,⁴⁾ dann von Coniin,⁵⁾ Chinin,⁶⁾ Cholin⁷⁾ und Tribenzylamin.⁸⁾ Nach einem Vortrage von K. Spangenberg in der D. Min. Ges. 1926 auch von Isopropylamin, Isobutylamin, Isoamylamin, Pyridin und Piperidin. Von Chromalaunen wurden die meisten Alaune, wie von Tonerdealaun, dargestellt. Von Fe''' nur $\text{NH}_3(\text{CH}_3)_3$, das Chininsalz scheint aber nach Lange⁹⁾ nicht mehr tesseral zu sein. Die Coniinalaune scheinen aber der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse anzugehören, wahrscheinlich

¹⁾ P. Zemjatschensky, Mem. Acad. St. Petersburg [8] 30, 1 bis 52; Z. Kryst. 52, 604 (1913).

²⁾ W. Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1946 (1877).

³⁾ F. Sommer u. K. Weisse, Z. anorg. u. allg. Chem. 94, 51 (1916).

⁴⁾ T. V. Alth, Sitzber. Wiener Ak. 12, 664 (1854). — J. Schabus, ebenda 13, 11 (1855). — G. A. Kenngott, Journ. prakt. Chem. 64, 492 (1855). — M. Reckenschuss, Sitzber. Wiener Ak. 9, 256 (1852). — Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 13, 11 (1885). — G. Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] 8, 340 (1881). — Le Bel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 391 (1872).

⁵⁾ H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 9, 625 (1895).

⁶⁾ W. Will, Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 111 (1842).

⁷⁾ P. Groth, Chem. Kryst. II, 555 (1878).

⁸⁾ R. Panebianco, Gazz. Chim. It. 8, 359 (1878); Z. Kryst. 2, 276 (1878).

⁹⁾ Lange, Arch. Pharm. [2] 83, 11.

auch Amylammonalaun, der nach Le Bel Zirkularpolarisation, nach G. Wyrouboff Doppelbrechung ohne Zirkularpolarisation zeigen soll.

Von Selensäurealaunen will Ch. Favre¹⁾ die Substitutionsprodukte mit NH_3CH_3 , $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7$ dargestellt haben.

Das dreiwertige Metall kann sein:

Al, Cr, Fe, Co, Mn, Ga, In, Tl''', Rh, Ir, Va, Ti.

Von den dreiwertigen Elementen der V. Gruppe sind hingegen keine Alaune bekannt, siehe Ch. Baskerville und H. Holland und E. G. Moss.²⁾

Die meisten Alaune dieser Reihe sind von Cs wegen ihrer Schwerlöslichkeit dargestellt worden.

Von den oben angeführten Substitutionsprodukten des Ammonalauns abgesehen, sind dem Verfasser folgende Alaune in der Literatur bekannt geworden:

- I. Al: (Na)K, NH_4 , Rb, Cs, Tl.
- II. Cr: (Na)K, NH_4 , Rb, Cs, Tl.
- III. Fe''': K, NH_4 , Rb, Cs, Tl.
- IV. Co''': K, NH_4 , Rb, Cs.³⁾
- V. Mn''': K, NH_4 von A. Mitscherlich angeblich dargestellt, von Chr. Christensen⁴⁾ Rb, Cs, dann von A. Piccini.⁵⁾
- VI. Ga: K bis Tl. Ch. Soret,⁶⁾ Deums und Bridgeman.⁷⁾
- VII. In: NH_4 , Rb, Cs. Ch. Soret,⁶⁾ C. Roessler.⁸⁾
- VIII. Tl''': Zweifelhaft. P. Pfeiffer fand ein Thalliumsals $\text{K}_4[\text{Tl}(\text{SO}_4)_4] + ?\text{H}_2\text{O}$ als Beispiel für die Koordinationszahl 8. A. Piccini und V. Fortini gelang es, einen Mischkristall des Ammonerdealaunes mit dem entsprechenden Tl'''-Alaune zu erhalten (siehe oben S. 401, Note 5).
- IX. Va: K bis Tl. A. Piccini.⁹⁾
- X. Tl''': Rb, Cs. A. Piccini,⁸⁾ ¹⁰⁾ F. Ephraim und P. Wagner.¹¹⁾
- XI. Rh, K bis Tl. A. Piccini und L. Marino.¹²⁾
- XII. Ir''': K bis Tl. L. Marino und Vacca.¹³⁾

Silberalaun soll sich nach A. H. Church und Northcote¹⁴⁾ durch Erhitzen von Ag_2SO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit etwas Wasser im geschlossenen Rohre bilden, wird aber durch Wasser wieder zerlegt.

¹⁾ Ch. Favre, C. R. **105**, 114 (1887).

²⁾ Ch. Baskerville, H. Holland u. E. G. Moss, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 67 u. 71 (1904).

³⁾ H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **6**, 508 (1905). — I. H. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 759 (1897).

⁴⁾ Chr. Christensen, Öfv. Vid. Selsk. Förh. Kopenhag. **6**, 423 (1900).

⁵⁾ A. Piccini, Z. anorg. Chem. **17**, 361 (1898).

⁶⁾ Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève [3] **14**, 96 (1885).

⁷⁾ Deums u. Bridgeman, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 1559 (1918).

⁸⁾ C. Roessler, Journ. prakt. Chem. **7**, 14 (1873).

⁹⁾ A. Piccini, Gazz. chim. It. **27**, I, 416 (1897); **25**, II, 45 (1895); Z. Kryst. **28**, 195 (1897); **31**, 408 (1899); Z. anorg. Chem. **11**, 106 (1896).

¹⁰⁾ A. Piccini, Z. anorg. Chem. **17**, 359 (1898).

¹¹⁾ F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1100 (1917).

¹²⁾ A. Piccini u. L. Marino, Z. anorg. Chem. **27**, 62 (1901); Z. Kryst. **38**, 513 (1904).

¹³⁾ L. Marino u. Vacca, Z. anorg. Chem. **42**, 212 (1904); Z. Kryst. **42**, 673 (1897).

¹⁴⁾ A. H. Church u. Northcote, Ch. N. **9**, 155 (1864); zitiert nach H. Roscoe u. C. Schorlemmer, Chemie 1879, II, 37.

Alaune der Selensäure.

XIII. Al: (Na), K bis Tl. R. Weber,¹⁾ E. Wohlwill,²⁾ Ch. Favre,³⁾ O. Petterson,⁴⁾ H. Topsøe und C. Christiansen,⁵⁾ F. Ephraim und P. Wagner.⁶⁾

XIV. Cr: (Na), K bis Tl. (O. Petterson.)

XV. Fe^{III}: Rb, Cs. Roncagliolo,⁷⁾ P. A. Cassini.⁸⁾

Im ganzen also 97 verschiedene Verbindungen einschließlich der Kohlenstoffderivate.

Mit Ausnahme der letzteren, von denen einige sicher einer niederen Symmetrieklasse angehören, kristallisieren alle diese Alaune in der dyakisdodekaedrischen Klasse des regulären Systems. Dabei ist der geringere Symmetriegrad gegenüber der hexakisoktaedrischen Klasse bei den einzelnen Gliedern verschieden stark ausgeprägt, so nach K. Bauhans⁹⁾ bei K-Alaun schwach, bei Cs stark. Bei K-Cr-Alaun werden von manchen Autoren, Lecocq de Boisbaudran,¹⁰⁾ Qu. Sella,¹¹⁾ A. Brezina,¹²⁾ Anzeichen einer niederen Symmetrie beobachtet (siehe S. 443). Das wahrscheinliche Raumgitter, bzw. die Verteilung der einzelnen Atome in demselben ist vielleicht bei allen Alaunen als ähnlich anzunehmen, sie wird von R. W. G. Wyckhoff¹³⁾ dem Typus T_h^6 von A. Schönflies zugerechnet, nach L. Vegard u. H. Schjelderup¹⁴⁾ dem Schema T_h^3 , in etwas modifizierter Weise auch von P. Niggli.¹⁵⁾ Nach P. Niggli liegt das I- und das III-wertige Metall in 4 zähligen Punktlagen, die 8 S-Atome auf Triglyren. Die 32 O-Atome der (SO₄)-Gruppe sind nicht gleichwertig, sondern in einer 8 zähligen Lage auf den Triglyren und einer beliebigen 24 zähligen Lage. Die 48 Atome des Kristallwassers verteilen sich auf zweierlei 24 zählige Lagen. Das Kristallwasser bildet Doppelmolekel an Al oder an K gebunden, derart, daß sie zwei inverse dreiseitige Pyramiden mit dem Metallatom an ihrer Spitze bilden.

Die O-Atome umgeben als verzerrtes Tetraeder die S-Atome, die an K oder an Al gebunden sind. L. Vegard und H. Schjelderup nehmen an, daß 4 Moleküle R' R^{III} (SO₄)₂ an dem Aufbau teilnehmen, R' und R^{III} sind in flächenzentrierten Gittern eingeordnet (was aus seiner Fig. 2 nicht ersichtlich ist), bzw. die 4 Konstruktionspunkte des R^{III} und R' bilden die Ecken je eines

¹⁾ R. Weber, Pogg. Ann. **108**, 619 (1859).

²⁾ E. Wohlwill, Ann. d. Chem. u. Pharm. **114**, 169 (1860); Journ. prakt. Chem. **82**, 99 (1861).

³⁾ Ch. Favre, C. R. **105**, 114 (1887).

⁴⁾ O. Petterson, Nov. Acta Upsala 1873—76; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1561, (1876); **15**, 1739 (1882).

⁵⁾ H. Topsøe u. C. Christiansen, Vid. Selsk. Skr. [5] **9**, 646 (1873); Ann. chim. phys. **1**, 25 (1874); Pogg. Ann., Erg.-Bd. **6**, 517 (1874).

⁶⁾ F. Ephraim u. P. Wagner, l. c.

⁷⁾ L. Roncagliolo, Gazz. chim. It. **35**, II, 553 (1905).

⁸⁾ P. A. Cassini, Riv. Miner. crist. It. **32**, 49 (1905); Z. Kryst. **43**, 498 (1907).

⁹⁾ K. Bauhans, Inaug.-Diss. Greifswald-Heidelberg 1913; Verh. Heidelberger naturhist. Ver., N. F., **12**, 353 (1913).

¹⁰⁾ Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min. **2**, 41 (1880).

¹¹⁾ Qu. Sella, R. Acc. d. Linc. 18. März (1877).

¹²⁾ A. Brezina, Bull. soc. min. **2**, 41 (1880).

¹³⁾ R. W. G. Wyckhoff, Am. Journ. Sc. [5] **5**, 209—217 (1923), Z. Kryst. **57**, 595 (1923).

¹⁴⁾ L. Vegard u. H. Schjelderup, Ann. d. Phys. **34**, 146 (1917).

¹⁵⁾ P. Niggli, Phys. Z. **19**, 225 (1918); Geom. Kryst. d. Diskontin. 508.

Würfels mit der Seitenlänge $a/2$, die S-Gitter sind in 2 Gruppen von je 4 zusammengestellt, in jeder derselben bilden die Konstruktionspunkte die Ecken eines Tetraeders, die in den beiden Gruppen um 90° gegeneinander gedreht sind, zusammen bilden sie ein würfelzentriertes Gitter, die Zentren der Tetraeder liegen im Zentrum der R'- bzw. R''-Tetraeder. Die 8 Atome der SO_4 -Gruppen sind in Ecken eines Würfels um die R'- bzw. R''-Atome geordnet.

Zu jeder Gruppe von 4 S-Atomen gehören 24 Wassermoleküle, die sich in 6 Gruppen zu je 4 teilen, die O-Atome derselben bilden die Ecken von Tetraedern, die ihrerseits in den Ecken eines Oktaeders liegen (die Autoren sagen: kubisch geordnet) und ein S-Tetraeder umgeben, die H-Atome kommen auf einer Linie durch das O-Atom und das Zentrum der gegenüberliegenden Flächen des O-Tetraeders zu liegen. Ist a die Kante des Elementargitters, a_0 die der O-Würfel der SO_4 -Gruppe, S_s die Kantenlänge der S-Tetraeder, l die Distanz der O-Tetraedermittelpunkte von denen der S-Tetraeder, S_w die des Wassertetraeders, so ist für:

Alaun	$a \cdot 10^{-8}$ cm	$a_0 \cdot 10^{-8}$ cm	$S_s \cdot 10^{-8}$ cm	$S_w \cdot 10^{-8}$ cm	$l \cdot 10^{-8}$ cm
KAl	12,08	4,35	4,27	4,27	4,03
NH_4Al	12,00	4,00	6,60	4,24	4,00
KCr	11,93	4,295	4,21	4,21	3,83
NH_4Fe	12,14	4,055	3,34	4,77	5,06

Der Winkel ϑ ist für die Rh-Linie $0,607 \cdot 10^{-8}$ cm für (100) = $2^\circ 53'$, für (110) = $2^\circ 01'$, für (111) = $2^\circ 32'$. Die relative Intensität hat ein Maximum für (100) u. (101), bei $n = 3$ für KAl, bei $n = 2$ für NH_4Al , KCr, NH_4Fe ; für (100) u. (110) bei $n = 2$ und für (111) bei $n = 1$ für NH_4Al u. NH_4Fe , bei $n = 3$ für KCr.

Cl. Schaefer und M. Schubert¹⁾ beanstanden die große Variabilität der S_s in den vier verschiedenen Alaunen, während man doch gerade die Konstanz dieser Größe annehmen sollte, hingegen ist a bei allen vier ziemlich gleich. Sie kommen auf Grund ihrer Beobachtungen von Reflexionen der Reststrahlen zu dem Resultat, daß das Kristallwasser sich dem Raumgitter einfügt; sie bezweifeln die Richtigkeit des Vegard und Schjelderupschen Gitters, weil in demselben die SO_4 -Gruppen zerrissen sind.

R. W. G. Wyckhoff läßt auch 4 Mol R' R'' (SO_4) + $12\text{H}_2\text{O}$ am Aufbau teilnehmen und zwar liegen die R', bzw. beim Ammonalaun die N-Atome in den Symmetriezentren mit den Raumgitterkoordinaten $4b$:

$$(000) \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) \left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right),$$

die Al-Atome $4c$ in:

$$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}00\right) \left(0\frac{1}{2}0\right) \left(00\frac{1}{2}\right),$$

die S-Atome $8h$ in:

$$\begin{aligned} (uuu) \left(u + \frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2} - u\right) (\bar{u}) \left(\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u\right) \left(\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}\right) \\ (\bar{u}\bar{u}\bar{u}) \left(\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u\right) \left(u, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}\right) \left(u + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} - u\right), \end{aligned}$$

wobei u eine freie Größe ist.

Die Sauerstoffatome sind in 2 Gruppen zu teilen: 8 Atome in einer Anordnung wie S, aber anderem u , 24 in allgemeinen Lagen des Raumgitters.

¹⁾ Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55, 399 (1918).

Ähnlich werden die 48 Sauerstoffatome des Wassers in 2 Gruppen geteilt, die je eine allgemeine Lage des Raumgitters T_h^6 in ihren gleichwertigen Stellen besetzen. Die Wasserstoffatome zerfallen in 4 weitere Gruppen mit je einer allgemeinen Punktlage.

Leider scheint der Cs-Al-Alaun nicht röntgenographisch untersucht zu sein, nach H. Bauhans geht aus den Lösungsversuchen hervor, daß die einzelnen Flächen verschiedene Rollen spielen, was auf die Größe des Cs-Atoms zurückgeführt wird.

Über die Abhängigkeit des Kristallhabitus von der chemischen Zusammensetzung der Mutterlauge, sowie über Wachstums- und Auflösungserscheinungen siehe bei K-Alaun, an dem neben KCr- und NH_4 Fe-Alaun die Untersuchungen hauptsächlich angestellt wurden. Bei den meisten Alaunen wiegt das Oktaeder weit vor, (100) und (110) sind gewöhnlich untergeordnet, (221) (112) π (210) treten nur unter bestimmten Umständen auf.

Physikalisch-chemische Konstanten.

Eine Zusammenstellung von **Dichte**-Bestimmungen, die einen größeren Grad von Genauigkeit in Anspruch nehmen, folgt in nächster Tabelle. Sie sind zum größten Teile der Chemischen Krystallographie von P. Groth, II, 565—574 entnommen. Dabei wurden die höheren Werte bevorzugt, bei den Angaben von O. Petterson wurde das Mittel aus mehreren genommen.

A. Spezifische Gewichte. a) Sulfate:

R'''	Na	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl	NH ₃ OH	NH ₃ CH ₃
Al	1,675 ³⁾	1,757 ³⁾	1,645 ³⁾	1,890 ²⁾	1,971 ¹⁾	2,329 ¹⁾	1,671 ¹⁰⁾	1,568 ¹⁾
Cr	—	1,856 ³⁾	1,728 ²⁾	{ 1,968 ²⁾ 1,946 ¹⁾	2,043 ¹⁾	2,397 ²⁾	—	—
Fe	—	1,831 ³⁾	1,719 ³⁾	{ 1,952 ²⁾ 1,916 ¹⁾	2,061 ¹⁾	2,385 ¹⁾	—	—
Ga	—	1,895 ¹⁾	1,777 ¹⁾	1,962 ¹⁾	2,113 ¹⁾	2,477 ¹⁾	—	—
In	—	—	2,011 ¹⁾	2,065 ¹⁾	2,241 ¹⁾	—	—	—
Va	—	1,782 ⁴⁾	1,687 ⁴⁾	1,915 ⁴⁾	2,033 ⁴⁾	2,342 ⁴⁾	—	—

b) Selenate:

Al	2,067 ³⁾	{ 2,002 ²⁾ 1,971 ⁶⁾	1,892 ²⁾	2,134 ²⁾	2,224 ²⁾	2,503	—	—
Cr	—	2,078 ²⁾	1,982 ²⁾	2,218 ²⁾	—	2,629 ²⁾	—	—
Fe	—	—	—	2,131 ⁷⁾	3,618 ⁷⁾ ?	—	—	—

¹⁾ Ch. Soret, Arch. Sci. phys. nat. Genève **11**, 62 (1884); **13**, 9, 18 (1885). — Ch. Soret u. L. Duparc, ebenda **20**, 520 (1888); **21**, 89 (1888). — K. Spangenberg (Vortrag in der Dtsch. Min. Ges. 1926) gibt an 1,593.

²⁾ O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1676 (1882).

³⁾ R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 62 ff. (1896).

⁴⁾ A. Piccini, Z. anorg. Chem. **20**, 13 (1899); Gazz. chim. It. **27**, I, 416 (1897).

⁵⁾ M. Leblanc u. P. Rohland, Z. f. phys. Chem. **19**, 277 (1896).

⁶⁾ R. Weber, Pogg. Ann. **108**, 619 (1859).

⁷⁾ C. Roncagliolo, Gazz. chim. It. **35**, II, 553 (1905).

⁸⁾ L. Playfair u. J. P. Joule, Journ. chem. Soc. London **1**, 138 (1846).

⁹⁾ H. Topsee u. C. Christiansen, Ann. chim. phys. **1**, 25 (1874); Pogg. Ann., Erg.-Bd., **6**, 617 (1874).

¹⁰⁾ K. Spangenberg, siehe Note 1.

B. Molekularvolumina. a) Sulfate:

R'''	Na	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl	NH ₃ OH	NH ₃ CH ₃
Al ¹⁾	—	546,9	555,9	562,2	579,2	566,6	560,8 ²⁾	586,6 ³⁾
Al ²⁾	542,0	541,6	552,2	551,0	569,2	—	—	—
Cr ¹⁾	—	550,8	557,6	561,7	581,8	557,7	—	—
Cr ²⁾	—	542,2	553,6	554,6	554,2	560,2	—	—
Fe ¹⁾	—	—	562,8	573,3	579,3	560,2	—	—
Fe ²⁾	—	551,4	559,4	—	—	—	—	—

b) Selenate (nach O. Petterson):

Al	534,6	568,0	578,6	576,2	595,6	—	—	—
Cr	—	571,0	577,4	576,8	—	—	—	—

Molekularvolumina nach F. Ephraim und P. Wagner.⁴⁾

R'''	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl	Atom-Vol. von R'''
Atom-Vol. } von R' }	45,4	—	55,8	71,0	17,3	—
Al	541,6	552,2	551,0	569,2	—	10,1
Cr	542,2	553,6	554,6	—	554,2	7,7
Fe	551,4	559,4	—	—	568,2	7,2
Va	562,7	—	571,9	585,5	—	8,8

J. Beckenkamp⁵⁾ ordnet die Alaune nach einer Größe N , die proportional dem Atomabstande sein soll und $= A/n$, wobei n die Reihennummer in der Reihe NH₄—Tl ist, n für NH₄ = $1/2$, n für Na = 1, A Atomgewicht, $A_{NH_4} = A_N - A_{II}$.

$$N_{Na} = 23,05, \quad N_{Rb} = 21,35,$$

$$N_K = 19,57, \quad N_{Cs} = 22,17,$$

$$N_{NH_4} = 20,08, \quad N_{Tl} = 23,25.$$

Relatives Volumen = additives/effektives
nach F. Ephraim und P. Wagner.

	K	Rb	Cs	Tl
Al	64	63,6	63,4	69,8
Cr	64,5	64,4	—	71,6
Fe	65,7	—	—	73,8
Va	66,7	66,1	65,5	—

Die Dichteangaben nach C. A. Favre und P. A. Valson, siehe K-Alaun etc.
Dichte und Volumenbestimmung bei verschiedenen Temperaturen nach W. Spring:⁶⁾

¹⁾ Siehe Note 1 vorige Seite.

²⁾ Siehe Note 2 vorige Seite.

³⁾ K. Spangenberg, siehe Note 1 S. 407.

⁴⁾ F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1100 (1917).

⁵⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **51**, 497 (1913).

⁶⁾ W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 408 bzw. 406 (1884).

I. Dichte:

θ	KAl		NH ₄ Al		RbAl		CsAl		TlAl		KCr	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0°	1,7530	1,7602	1,6413	1,6427	1,8852	1,8705	1,9852	2,3256	2,3226	1,8308	1,8293	
10	1,7529	1,7593	1,6412	1,6419	1,8851	1,8697	1,9850	2,3253	2,3213	1,8282	1,8284	
20	1,7528	1,7584	1,6411	1,6411	1,8850	1,8688	1,9849	2,3250	2,3200	1,8278	1,8275	
30	1,7527	1,7575	1,6410	1,6403	1,8849	1,8681	1,9848	2,3247	2,3189	1,8274	1,8266	
40	1,7525	1,7566	1,6409	1,6401	1,8843	1,8673	1,9833	2,3243	2,3184	1,8269	1,8258	
50	1,7523	1,7556	1,6401	1,6400	1,8830	1,8668	1,9800	2,3212	2,3181	1,8259	1,8250	
60	1,7489	—	1,6391	—	—	—	1,9767	2,3184	—	1,8202	—	
70	1,7444	—	1,6377	—	—	—	1,9737	2,3159	—	—	—	

Die Bestimmung erfolgte bei I mittels Pyknometers in Xylol, bei II in Öl, nachdem das Präparat vorher auf 60—70° erhitzt worden war.

Wahrscheinlicher Fehler 0,0001—0,0002, bei KCr 0,0009 bei I, 0,0002—0,0005 bei II.

II. Volumbestimmung:

θ	KAl		NH ₄ Al		RbAl		CsAl		TlAl		KCr	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0°	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
10	1,00072	1,000519	1,00067	1,000482	1,00025	1,000440	1,00048	1,0001353	1,000558	1,000507	1,000478	1,000478
20	1,00148	1,001013	1,00136	1,000960	1,00063	1,000897	1,00097	1,000267	1,001086	1,001008	1,000961	1,000961
30	1,00224	1,001567	1,00204	1,001465	1,00098	1,001327	1,00145	1,000396	1,001583	1,001503	1,001434	1,001434
40	1,00299	1,002076	1,00275	1,00162	1,000442	1,001700	1,000945	1,000551	1,001779	1,002039	1,001898	1,001898
50	1,00475	1,002602	1,00652	1,00163	1,001118	1,001981	1,002577	1,001883	1,001925	1,003092	1,002348	1,002348
60	1,002375	—	1,001367	—	—	—	1,004189	1,002447	—	—	—	—
70	1,004991	—	1,002251	—	—	—	1,005800	1,004178	—	—	—	—

MV.: 540,8

554,5

562,44

Wahrscheinlicher Fehler pro 1° 0,0000029—0,0000023 bei I, 0,000170—0,000174 bei II.

Der Unterschied in der Ausdehnung für vorerhitzte und nicht vorerhitzte Substanz wird auf eine Annäherung an den dissoziierten Zustand zurückgeführt. W. Spring bestimmte auch die relative Kontraktion bzw. Dilatation zwischen zwei Alaunen, so zeigt K-Alaun gegenüber Ammonalaun eine Kontraktion, wie dies auch von E. Wiedemann beobachtet wurde, die sich auch bei gleichbleibender Temperatur fortsetzt, beim Abkühlen viel stärker hervortritt; ebenso bei Tl-Alaun, aber wesentlich geringer, KCr-Alaun zeigt eine enorm starke. Mit einem Zinkzylinder verglichen, zeigte sich auch bei Ammonalaun eine Kontraktion.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war der Ausdehnungskoeffizient für K-Alaun im Intervall von 0—50°, ber. pro 1°, bestimmt worden zu 0,0000267, für Ammonalaun 0,0000258, RbAl 0,0000263, CsAl 0,0000262, Tl-Alaun 0,00002887, die in derselben angeführte Dichten- und Volumtabelle enthält aber nach der späteren Arbeit einen Fehler in der Berechnung.

KAl- NH₄Al- RbAl- CsAl- KCr-Alaun

δ /Mol.-Gew. = 0,001848 0,001803 0,001793 0,001779 0,001831

Eine plötzliche Ausdehnung ist für KAl-Alaun bei 57°, bei Ammonalaun bei 70°, bei RbAl-Alaun bei 74°, bei Cs-Alaun bei 68°, bei KCr-Alaun bei 52° zu beobachten.

Änderung des spezifischen Gewichts nach einem ausgehaltenen Druck von 2000 Atmosphären:²⁾

	vor der Pressung		I nach der Pressung		II nach der Pressung	
	Θ	δ	Θ	δ	Θ	δ
K-Al-Alaun . . .	21°	1,758	16°	1,756	16,5°	1,750
Ammonalaun . . .	18	1,641	16,5	1,629	18	1,634
Cs-Al-Alaun . . .	18	1,988	20	2,000	20	2,005
Tl-Al-Alaun . . .	22	2,320	16,5	2,314	18	2,314
K-Cr-Alaun . . .	20	1,828	16,5	1,823	—	—

Daraus geht allerdings hervor, daß das spezifische Gewicht innerhalb der Fehlergrenzen vor und nach der Pressung dasselbe bleibt. W. Spring behauptet, daß während des Druckes eine Verminderung des Volumens stattfand, nach Aufhören desselben aber das ursprüngliche wieder hergestellt wurde. Ein Zusammensintern bei 6000 Atmosphären findet nur sehr schwach statt.³⁾

Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften wurden namentlich an vielen Gliedern der Alaunfamilie untersucht, so besonders von Ch. Soret,⁴⁾ dessen Messungen des Brechungsexponenten in folgender Tabelle zusammengestellt sind, dieselbe enthält auch seine Dichtenbestimmungen, die vielfach niedriger sind als die von anderen, späteren Autoren.

¹⁾ W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882); Bull. Acad. Belge [3] **6**, 685 (1883).

²⁾ W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2723 (1883); Bull. Acad. Belge [3] **6**, Nr. 11 (1883).

³⁾ W. Spring, Bull. Acad. Belge [2] **49**, Nr. 5 (1880).

⁴⁾ Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève **10**, 300 (1884); **12**, 553 (1885); **13**, 5 (1885); **14**, 96 (1885); **21**, 89 (1889); C. R. **99**, 467 (1884); Z. Kryst. **11**, 198 (1886); **12**, 641 (1887); N. JB. Min. etc. 1885, II, 243.

Tonerdealaune.

Fraunh. Linie	R' = Na	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl	NH ₃ CH ₃
<i>a</i>	1,43492	1,45226	1,45509	1,45232	1,45437	1,49226	1,45013
<i>B</i>	1,43563	1,45303	1,45599	1,45328	1,45517	1,49317	1,45062
<i>C</i>	1,43653	1,45398	1,45693	1,45417	1,45618	1,49443	1,45177
<i>D</i>	1,43884	1,45645	1,45939	1,45660	1,45856	1,49748 (1,4976–1,4982)	1,45410
<i>E</i>	1,44185	1,45934	1,46234	1,45955	1,46141	1,50128	1,45691
<i>b</i>	1,44231	1,45996	1,46288	1,45999	1,46203	1,50209	1,45749
<i>F</i>	1,44412	1,46181	1,46481	1,46192	1,46386	1,50463	1,45941
<i>G</i>	1,44802	1,46609	1,46923	1,46618	1,46821	1,51076	1,46363
δ	1,667	1,735	1,631	1,852	1,971	2,257 (2,329)	1,568
Θ	19–28°	14–15°	15–21°	7–21°	15–25°	10–22°	

Chromalaune.

Fraunh. Linie	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl
<i>a</i>	1,47642	1,47911	1,47660	1,47627	1,51692
<i>B</i>	1,47738	1,48014	1,47756	1,47732	1,51798
<i>C</i>	1,47865	1,48125	1,47868	1,47836	1,51923
<i>D</i>	1,48137	1,48418	1,48151	1,48100	1,52280
<i>E</i>	1,48459	1,48744	1,48486	1,48434	1,52704
<i>b</i>	1,48513	1,48794	1,48522	1,48491	1,52787
<i>F</i>	1,48753	1,49040	1,48775	1,48723	1,53082
<i>G</i>	1,49309	1,49594	1,49323	1,49280	1,53808
δ	1,817	1,719	1,946	2,043	2,236–2,386
Θ	6–17°	7–14°	12–17°	?	9–25°

NB.: Die Ziffern für das CsAl-Sulfat [Arch. 14, 996 (1885)] dürften vielleicht fehlerhaft sein.

Eisenalaune.

Fraunh. Linie	R' = K	NH ₄	Rb	Cs	Tl
<i>a</i>	1,47639	1,47927	1,47700	1,47825	1,51674
<i>B</i>	1,47706	1,48029	1,47770	1,47921	1,51790
<i>C</i>	1,47837	1,48150	1,47894	1,48042	1,51943
<i>D</i>	1,48169	1,48482	1,48234	1,48378	1,52365
<i>E</i>	1,48580	1,48921	1,48654	1,48797	1,52859
<i>b</i>	1,48670	1,48993	1,48712	1,48867	1,52946
<i>F</i>	1,48939	1,49286	1,49003	1,49136	1,53284
<i>G</i>	1,49605	1,49980	1,49700	1,49838	1,54112
δ	1,806	1,713	1,916	2,061	2,385
Θ	7–11°	7–20°	7–20°	21–24°	15–17°

Mangan-Cäsiumalaun für Rot 1,479–1,487 (Bartalini).¹⁾

¹⁾ Bartalini, Z. anorg. Chem. 20, 13 (1899).

Galliumalaune.

Fraunh. Linie	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl
<i>a</i>	1,46118	1,46390	1,46152	1,46047	1,50112
<i>B</i>	1,46195	1,46485	1,46238	1,46146	1,50228
<i>C</i>	1,46296	1,46575	1,46332	1,46243	1,50349
<i>D</i>	1,46528	1,46835	1,46579	1,46495	1,50665
<i>E</i>	1,46842	1,47146	1,46890	1,46785	1,51057
<i>b</i>	1,46904	1,47204	1,46930	1,46841	1,51131
<i>F</i>	1,47093	1,47412	1,47126	1,47034	1,51387
<i>G</i>	1,47548	1,47864	1,47581	1,47481	1,52007
δ	1,895	1,777	1,962	2,113	2,477

Indiumalaune.

Fraunh. Linie	NH ₄	Rb	Cs	Isomorphe Mischungen	
				0,36 K, 0,64 NH ₄ Al	0,97 Tl, 0,03 KAl
<i>a</i>	1,46193	1,45942	1,46091	1,45463	1,49111
<i>B</i>	1,46259	1,46024	1,46170	1,45527	1,49218
<i>C</i>	1,46352	1,46126	1,46283	1,45630	1,49327
<i>D</i>	1,46636	1,46381	1,46522	1,45862	1,49638
				berech. 1,45825	
<i>E</i>	1,46953	1,46694	1,46842	1,46168	1,50010
<i>b</i>	1,47015	1,46751	1,46897	1,46229	1,50089
<i>F</i>	1,47234	1,46955	1,47105	1,46420	1,50344
<i>G</i>	1,47750	1,47402	1,47562	1,46854	1,50921
δ	2,011	2,065	2,241	1,681	2,292

Titanalaune,
A. Piccini bzw. Bartalini.¹⁾

Farbe	TiRb	TiCs
Rot . . .	1,462—1,465	1,472
Gelb . .		1,475
Na-Licht		1,4736
Grün . .		1,476
Blau . .		1,480
Violett .		1,482

Rhodiumalaune,
A. Piccini und L. Marino.²⁾

NH ₄	Rb	Cs	Tl
1,5073	1,4977—1,4997	1,5063	1,5458
1,5103	1,5004—1,5023	1,5077	1,5480
1,5150	1,5036—1,5056	1,5112	1,549
	1,5098	1,5184	

¹⁾ A. Piccini bzw. Bartalini, Z. anorg. Chem. **17**, 355 (1898).²⁾ A. Piccini u. L. Marino, ebenda **27**, 63 (1901).

Selenalaune.

Fraunh. Linie	KAl ¹⁾	Farbe	FeRb ²⁾	FeCs ³⁾
C	1,4773	Rot. . .	1,5047	1,5088
D	1,4801	D. . . .	1,5070	1,5116
F	1,4868	Grün. .	1,5119	1,5162
		Blau . .	1,5172	1,5209
		Violett .	1,5229	1,5262

Zusammenstellung der Brechungsexponenten für Na-Licht nach Ch. Soret:

R'''	NH ₄	K	Rb	Cs	Tl	Differenz gegen das Ammonsalz			
						K	Rb	Cs	Tl
Al	1,4594	1,4564	1,4566	1,4586	1,4975	0,0030	0,0028	0,0008	-0,0381
Cr	1,4842	1,4814	1,4815	1,4810	1,5228	0,0028	0,0027	0,0032	-0,0386
Fe	1,4848	1,4817	1,4823	1,4838	1,5236	0,0031	0,0025	0,0010	-0,0388
Ga	1,4683	1,4653	1,4658	1,4649	1,5066	0,0030	0,0025	0,0034	-0,0383
In	1,4664	—	1,4638	1,4652	—	—	0,0026	0,0012	—

E. Widmer³⁾ berechnet aus den Messungen von Ch. Soret und aus seinen eigenen folgende charakteristische Größen, es ist:

$$Q = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}, \quad MR = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \frac{M}{\delta}.$$

Siehe Quertabelle S. 414!

Für KAl-Alaun ist ferner nach M. Leblanc und P. Rohland⁴⁾ AR = 30,80, AR' = 18,36; für KFe-Alaun AR = 33,95, AR' = 20,07, wobei A das Äquivalent, R die Größe $\frac{N-1}{\delta}$ ist, R' = obiger Größe $\frac{Q}{\delta}$.

Doppelbrechung wurde an Alaunen schon von D. Brewster⁵⁾ beobachtet, und auf Störungen im Aufbau zurückgeführt, J. B. Biot⁶⁾ erklärte sie durch lamellaren Aufbau, über dessen Natur er weiter keine Annahme machte; in neuerer Zeit wurde diese Ansicht wieder aufgegriffen und modifiziert durch O. Wiener,⁷⁾ der Lamellen von isomorphen Mischungen verschiedener Zu-

¹⁾ H. Topsøe u. C. Christiansen, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 6, 517 (1874); Ann. chim. phys. 1, 25 (1874).

²⁾ C. Roncagliolo, Gazz. chim. It. [III] 35, 553 (1905). — P. A. Cassini, Rev. min. crist. It. 32, 49 (1905); Z. Kryst. 43, 498 (1907).

³⁾ E. Widmer, Z. Kryst. 60, 195 (1924). Die Zahlen für N (Na-Licht) und δ bei den Al-Salzen und δ für KCr- und RbCr-Alaun sind von E. Widmer.

⁴⁾ M. Leblanc u. P. Rohland, l. c., S. 407, Note 5.

⁵⁾ D. Brewster, Edinburgh Transact. 8 [I], 161 (1817).

⁶⁾ J. B. Biot, Mém. Acad. R. d. sci. d. l'Inst. 18, 539 fig. (1842).

⁷⁾ O. Wiener, Phys. Z. 5, 338 (1904).

R'''	K		Rb		Cs		Tl	
	N	Q	N	Q	N	Q	N	Q
Al	N = 1,4563	MR. = 73,66	N = 1,4560	MR. = 75,11	N = 1,4602	MR. = 78,15	N = 1,4962	MR. = 80,21
	δ = 1,752	Q = 0,272	δ = 1,884	Q = 0,271	δ = 1,992	Q = 0,274	δ = 2,329 bis 2,318	MR. = 80,59 Q = 0,292
	MV. = 270,8		MV. = 276,4		MV. = 285,3		MV. = 274,5—275,8	
Cr	N = 1,4813	MR. = 77,4	N = 1,4815	MR. = 79,75	N = 1,4810	MR. = 82,36	N = 1,5228	MR. = 84,63
	δ = 1,837	Q = 0,2847	δ = 1,949	Q = 0,2848	δ = 2,043	Q = 0,2846	δ = 2,386	Q = 0,3040
	MV. = 271,86		MV. = 280,03		MV. = 290,3		MV. = 278,4	
Fe	N = 1,4817	MR. = 79,37	N = 1,48234	MR. = 81,79	N = 1,48378	MR. = 82,94	N = 1,52365	MR. = 88,09
	δ = 1,806	Q = 0,2841	δ = 1,916	Q = 0,2852	δ = 2,061	Q = 0,2863	δ = 2,385	Q = 0,3144
	MV. = 278,6		MV. = 286,8		MV. = 289,7		MV. = 280,2	
Ga	N = 1,4653	MR. = 75,51	N = 1,46579	MR. = 79,52	N = 1,46495	MR. = 79,70	N = 1,50665	MR. = 81,87
	δ = 1,895	Q = 0,2766	δ = 1,962	Q = 0,2768	δ = 2,113	Q = 0,2763	δ = 2,477	Q = 0,2973
	MV. = 273,0		MV. = 287,3		MV. = 289,2		MV. = 275,6	
In	N = 1,46381	MR. = 81,28	N = 1,46381	MR. = 81,28	N = 1,4652	MR. = 80,93		
	δ = 2,065	Q = 0,2758	δ = 2,065	Q = 0,2758	δ = 2,241	Q = 0,2765		
	MV. = 294,7		MV. = 294,7		MV. = 292,6			

sammensetzung annimmt und die dabei entstehende Doppelbrechung als Polarisation lamellaire berechnet, J. Beckenkamp¹⁾ erklärte die Doppelbrechung aber nicht durch diese, sondern dadurch, daß infolge nicht ganz kongruenter Volumina der Komponenten ein Aufbau zustande kommt, der nur die Symmetrie der Flächen, nicht die des ganzen Kristalles besitzt; er nähert sich also mehr der Ansicht D. Brewsters, später²⁾ beobachtete er an einem Mischkristall von NH_4Al und KCr-Alaun einen faserigen Aufbau. Biot hatte schon beobachtet, daß reiner K-Alaun keine Doppelbrechung zeige; L. Frankenheim³⁾ erklärte die Lamellarpolarisation durch isomorphe Schichtung. H. Marbach⁴⁾ und E. Reusch⁵⁾ führen die Doppelbrechung auf Spannungen zurück, während E. Mallard⁶⁾ eine zwillingsartige Verwachsung pseudoregulärer Teilindividuen (bei Alaun zunächst rhomboedrische oder hexagonale) annimmt. F. Klocke⁷⁾ wies zuerst nach, daß nicht nur Platten nach anderen als (111)-Flächen Doppelbrechung zeigen, sondern auch diese wie die anderen Felderteilung aufweisen. R. Brauns⁸⁾ weist experimentell endgültig den Zusammenhang der optischen Anomalien mit dem Aufbau aus isomorphen Schichten nach; die Ursache sieht er in einer Störung des regulären Aufbaues durch Ersatz einzelner Molekel durch solche der isomorphen Substanz, die im allgemeinen etwas verschiedene Größe haben werden, wodurch Spannung auftritt.⁹⁾ R. Brauns unterscheidet solche Mischungen, die opt. — von solchen, die opt. + werden, diese untereinander gemischt, können wieder optisch isotrope Kristalle geben, so sind z. B. Kristalle von der Zusammensetzung von 80,14% Ammontonerdealaun, 9,17% Kaliumeisenalaun und 10,69% Kalionerdealaun einfachbrechend.

H. Ben-Saude¹⁰⁾ erklärt die Doppelbrechung so, daß sich zuerst ein isotropes Gerüst bildet, das dann von Alaun geringerer Dichte ausgefüllt wird; die Doppelbrechung hängt dann nicht von der Anwesenheit der Komponenten im Kristall, sondern von der Lösung ab. H. Bücking¹¹⁾ beobachtete tatsächlich einen Kristall, der in den Achsen dicht und durchsichtig war, in den Füllfeldern der Oktanten aber einen ziemlich grob-lamellaren Aufbau zeigte.

J. Beckenkamp¹⁾ (S. 498) äußert eine ähnliche Ansicht, das Gerüst wird dann hauptsächlich von einer Komponente gebildet; sind die Molekularabstände der Ausfüllungsmasse größer, als die des Gerüsts, dann muß die zweite Komponente komprimiert werden, im entgegengesetzten Falle gedehnt. In der gleichen Arbeit ist auch eine Tabelle über den optischen Charakter der Mischkristalle verschiedener Alaune enthalten. Es bedeutet in derselben das —-Zeichen, daß die Schwingungsrichtung γ parallel der Randkante, +, daß dieselbe senkrecht darauf steht. Diese Anschauung, besonders aber

¹⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **44**, 367 (1908).

²⁾ Derselbe, ebenda **51**, 501 (1913).

³⁾ L. Frankenheim, Pogg. Ann. **111**, 31 (1860).

⁴⁾ H. Marbach, ebenda **94**, 412 (1855).

⁵⁾ E. Reusch, ebenda **132**, 618 (1867).

⁶⁾ E. Mallard, Ann. min. [7] **10**, 60—196 (1876).

⁷⁾ F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1880, II, 56.

⁸⁾ R. Brauns, Die opt. Anom. d. Kryst. Preisschr. 1891, S. 226.

⁹⁾ Derselbe, N. JB. Min. etc. 1883, II, 110.

¹⁰⁾ H. Ben-Saude, N. JB. Min. etc. 1895, II, 2, bzw. 133. Ref. Z. Kryst. **27**, 221.

¹¹⁾ H. Bücking, Z. Kryst. **28**, 306 (1897).

die Behauptung, daß das Mengenverhältnis der Komponenten den optischen Charakter beeinflusst, bestreitet R. Brauns.¹⁾

Alaun I		Alaun II		Im Überschuß	Opt. Char.
R'	R'''	R'	R'''		
K	Al	NH ₄	Al	—	—
K	Al	K	Cr	—	+?
K	Al	NH ₄	Cr	—	—
K	Al	K	Fe	—	—
K	Al	K	Fe	KFe	+
K	Al	NH ₄	Fe	—	—
K	Al	NH ₄	Fe	NH ₄ Fe	+
NH ₄	Al	K	Cr	—	—
NH ₄	Al	K	Cr	KCr	+
NH ₄	Al	NH ₄	Cr	—	—
NH ₄	Al	NH ₄	Cr	NH ₄ Cr	+
NH ₄	Al	K	Fe	—	—
NH ₄	Al	K	Fe	KFe	+
NH ₄	Al	NH ₄	Fe	—	+
K	Cr	NH ₄	Cr	—	?
K	Cr	K	Fe	—	+
K	Cr	NH ₄	Fe	—	+
NH ₄	Cr	K	Fe	—	?
NH ₄	Cr	NH ₄	Fe	—	?
K	Fe	NH ₄	Fe	—	?
K	Fe	Tl	Al usw.	—	isotrop nach R. Brauns

E. Jannettaz²⁾ erhielt doppelbrechende, reine Alaunkristalle, wenn er in einem Syphon bei 12 Atm. Druck durch rasches oder langsames Abkühlen kristallisieren ließ. Die Kristalle erhielten kein CO₂.

F. Pockels³⁾ verfolgte die Stärke der Doppelbrechung, sowie die von Wertheim⁴⁾ angegebene Schiefe der Auslöschung in ihrer Abhängigkeit vom Druck und von der Orientierung der verwendeten Parallelepipede. An einem solchen, dessen Längskante parallel einer Dodekaedernormale war, fand er

$$C = \frac{w_2^2 - w_1^2}{p v^2} = 0,4863 \cdot 10^{-8},$$

wobei p der angewandte Druck senkrecht auf die Beobachtungsrichtung, w_1 und w_2 die Geschwindigkeiten der Wellen für Schwingungen parallel dem Kompensationsstreifen, V die Lichtgeschwindigkeit in Luft, wenn die Beobachtung durch die Würfel- oder Dodekaederfläche erfolgte; $C = 2,294 \cdot 10^{-8}$, wenn durch eine Dodekaederfläche beobachtet wurde. War ein Parallelepipede mit einer Fläche, die 9° gegen die Dodekaederfläche geneigt war, verwendet worden, und parallel der Schnittkante gedrückt, so ergibt sich eine Auslöschungsschiefe von 27° (im übrigen muß auf das Original verwiesen werden).

¹⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1914, I, 22.

²⁾ E. Jannettaz, Bull. soc. min. 2, 191, 195 (1879).

³⁾ F. Pockels, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 8, 221; Z. Kryst. 23, 639 (1894).

⁴⁾ Wertheim, C. R. 33, 576 (1851).

G. Tammann¹⁾ führt die Anomalien auf eine Art Isomerie, bedingt durch verschiedene Verteilung der Molekel im Kristallbau, zurück; F. Rinne²⁾ aber auf Änderung der Elektronenbahnen, die durch Ein- oder Anlagerung bzw. Austausch von Atomen zustande kommen oder durch sekundäre Spannungen verursacht sein können, die sich in der Felderteilung auswirken. Wird die Verteilung vikariierender Atome in den Absatzlagen der Oktaeder-Wachstums-
pyramide in den Netzebenen parallel (111) nach der Dreizähligkeit von der regulären Periodizität abweichend vollzogen, so ist die Erscheinung der Einachsigkeit für solche Pyramiden zu erwarten.

Die **Farbe** der Alaune hängt hauptsächlich von R''' ab. Es sind Alaune von Al, Ga und In farblos, Cr violett bis dunkelrot (CsCr-Alaun nach E. Soret), das selensaure Salz ist fast schwarz, Fe, rein und frisch bereitet, farblos, meist schwachviolett, nach A. Christensen³⁾ rührt dies von einem Mn-Gehalt her, Mn-Alaun ist granatrot bis rotviolett, Co-Alaun⁴⁾ blau, Va amethystrot, rotviolett bis blauviolett (letzteres bei Rb-Salz), Ti hellrotviolett, Rh honiggelb bis orange, Ir gelb bis gelbrot. Die Färbung hängt etwas von der Temperatur ab, nach F. Müller⁵⁾ beginnen die Cr-Alaune von K, Na, NH₄, N₂H₄H, NH₃CH₃ bei - 80° hellweinrot zu werden, bei der Temperatur flüssiger Luft noch blässer, Eisenalaune werden bei - 80° farblos; aufgetaut verwittern sie rasch.

Reflexionsmaxima von Reststrahlen (ultrarot) bestimmte E. Aschkinass⁶⁾ bei $\lambda = 9,05 \mu$, dann zwischen 30 und 40 μ , L. Vegard⁷⁾ möchte dieses dem Sauerstoff zuschreiben, E. Aschkinass fand nämlich solche in analoger Lage bei verschiedenen Substanzen, die nur O als gemeinsamen Bestandteil hatten; Cl. Schaefer und M. Schubert⁸⁾ schreiben es aber der SO₄-Gruppe zu. Dem Wasser entspricht ein schwaches Maximum bei allen von ihnen untersuchten Alaunen bei 3,05 und 3,5 μ , dem auch ein drittes, nicht stark unterschiedenes bei 14 μ angehören soll; die der SO₄-Gruppe entsprechenden sind genauer bestimmt.

Alaun:	KAl	NH ₄ Al	RbAl	CsAl	TlAl	KCr	NH ₄ Cr	RbCr	TlCr
$\lambda_1 = \mu$:	8,96	9,04	9,06	9,06	9,06	9,03	9,10	9,04	9,06
$\lambda_2 = \mu$:	16,74	16,60	16,54	16,52	16,48	16,44	16,32	16,44	16,44

Nach K. Brieger⁹⁾ sind die dem Wasser entsprechenden Reflexionsmaxima:

Alaun	NaAl	KAl	NH ₄ Al	RbAl	CsAl	TlAl	NH ₄ Cr	RbCr	NH ₄ Fe
Schnfl.	?	111	001	001	?	001	001	001	?
λ_1 I. Gruppe	3,01	3,015	3,03	3,03	3,01	3,07	3,07	3,04	3,15
λ_2'	—	—	—	—	3,4	—	—	—	—
λ_2	3,51	3,51	3,495	3,52	3,6	3,5	3,6	3,6	3,65
λ_1 II. Gruppe	—	6,09	6,05	—	6,04	6,10	6,02	—	—
λ_2	—	6,32	6,27	—	6,37	6,27	6,33	—	—

Das Cäsiumalaun erwies sich als doppelbrechend.

¹⁾ G. Tammann, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **2**, 226 (1917).

²⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. Abt. A 1925, 231.

³⁾ A. Christensen, Ov. Vid. Selsk. Förh. **4**, 173 (1906).

⁴⁾ J. H. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 759 (1898).

⁵⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

⁶⁾ E. Aschkinass, Pogg. Ann. **1**, 61 (1900).

⁷⁾ L. Vegard, ebenda **58**, 292 (1918).

⁸⁾ Cl. Schaefer, ebenda **50**, 285, 340 (1916).

⁹⁾ K. Brieger, ebenda **57**, 294 (1917).

Nach Th. Liebisch und H. Rubens¹⁾ ist das **Reflexionsvermögen** für Strahlen mit der Wellenlänge:

λ	NH ₄ Al	RbAl	CsAl	RbCr
22 μ	6,5	6,4	6,5	6,6
27	4,4	4,8	4,2	5,1
33	5,7	5,1	4,4	7,0
52	18,9	13,9	18,9	14,8
63	18,0	16,0	14,3	13,6
83	16,0	14,1	14,6	15,6
94	15,1	13,1	13,0	14,1
110	17,7	15,0	14,6	14,5
Hg-Lampe	18,8	15,0	14,6	14,5

Die Elektrizitätskonstante für $\lambda = 300$

6,0 5,1 5,0 5,0

Es liegt also ein Minimum bei etwa 30 μ , ein schwaches Maximum zwischen 50 und 60 vor.

Die Arbeiten von Coblenz (Washington Carnegie Institution) waren dem Verfasser leider nicht zugänglich.

Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunkte, welche wohl eigentlich jene Temperaturen sind, in der sich das unzersetzt nicht schmelzbare, wasserfreie Salz in der dem Kristallwasser entsprechenden Menge Wasser löst, sind nach J. Locke:²⁾

	Na	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl
Al . . .	63°	91°	95°	109°	122°	91°
Cr . . .	—	89	94	107	116	92
Fe . . .	—	28	40	53	71	37
Co . . .	—	—	—	47	63	—
In . . .	—	—	36	42 ³⁾	—	—
Va . . .	—	—	45	64	82	48

Nach A. Tilden ist der Schmelzpunkt für Rb-Alaun 99° für Cs 105—106°.⁴⁾

Angaben über den Schmelzpunkt finden sich ferner auch bei den Tabellen von F. Ephraim und P. Wagner⁵⁾ über den **Dampfdruck** der Kristalle, bzw. ihres Pulvers, der Druck ist in mm Quecksilber angegeben:

Tonerdealaune.

Na		K ⁺		K ⁺⁺		NH ₄		Rb ⁺⁺⁺		Cs		Tl	
θ	p	θ	p	θ	p	θ	p	θ	p	θ	p	θ	p
50	27,5	50	18	50	8	50	21	50	19	50	13	51	23
60	59	60	51	60	43	60	49	60	40	61	33	60	50
70	112	70	103	70	106	70	87	70	79	75	94	70	99
80	213	80	200	80	177	79	161	80	151	85	159	80	183
86	344	90	360	90	269	84	219	95	346	95	275	86	280
98	558	—	—	—	—	—	—	—	—	100	371	89	362
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	105	474	—	—

¹⁾ Th. Liebisch u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. **48**, 876 (1919); Z. Kryst. **59**, 588 (1924). ²⁾ J. Locke, Am. Chem. Journ. **26**, 166 flg. (1901).

³⁾ C. Roessler, Journ. prakt. Chem. (2) **7**, 14 (1873).

⁴⁾ A. Tilden, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 266 (1923).

⁵⁾ F. Ephraim u. P. Wagner, s. S. 396, Note 2.

Schmelzpunkte: zwischen 86 u. 98°.

+ Vorher über Schwefelsäure getrocknet, bis $\frac{1}{8}$ des Wassers, ++ ebenso, bis $\frac{1}{4}$ des Wassers entwichen war. +++ Eine $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 50° getrocknete Probe ergab: bei 50° 29 mm, bei 60° 45 mm, bei 70° 83 mm, bei 80° 149 mm, bei 90° 269 mm, bei 95° 362 mm, bei 97° 393 mm.

Chromalaune.

K		NH ₄		Rb		Cs		Tl		Ti	
Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p
31	15	—	—	—	—	—	—	33	8	94	507
40	31	—	—	40	25	44	14	41	21	100	632
50	63	50	40	51	42	71,8	119	50	44	102	672
55	86	60,5	80	—	—	80	224	61	99	Knickpunkt zwischen 87,5 u. 94°	
60	119	—	—	61,5	86	90	411	68	155		
66	169	—	—	—	—	95	512	73	199		
70	202	72	162	71	166	97	548	80	265		
77,5	250	80,5	250	79,5	250	81,5	250	78,5	250		
73	224	80	224	84	355	103	710	87,5	394		
79	260	86	326	90	414	—	—	—	—		
bei 77—78° gesintert		bei 88° gesintert		bei 90° flüssig		zw. 95 u. 97° verändert d. geschm.					

Eisenauna.

NH ₄		Rb		Cs	
Θ	p	Θ	p	Θ	p
25	6	25	4	40	18.
33	18	33	15	52	56
39	30	41	33	62	140
41	39	48	60	80	369
—	—	56	114	90	535
geschm.		bei 51,5° geschm.			

Manganauna.

Cs	
Θ	p
29	14
52	63
72	174
—	—
—	—

Kobaltauna.

Cs	
Θ	p
27	4
39	25
—	—
—	—
—	—
obh. 40° zersetzt	

Vanadinalaune.

NH ₄				Rb				Cs			
Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p
50	37	80	235	53	53	81	393	50	25	79	218
60	74	90	431	61,5	92	90,5	447	60	67	86	315
70	140	—	—	72,5	201	—	—	71	139	90	413
wird bei 90° und schmilzt				bei 81° geschmolzen				bei 86° gesintert			

Titanalaune.

Rb				Cs			
Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p
40	7	90	268	25	7	61	146
50	18	100	525	30	14	72	244
60	43	105	> 700	38	31	80	346
71	89	—	—	45	55	90	516
80	153	—	—	52	83	95	613

Am äußeren Rand geschmolzen.

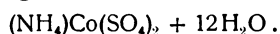
Der Dissoziationsdruck = 300 mm für Cs-Alaune von:

Al	Cr	Fe	Va	Ti
96,5	84	76,5	85	> 92°

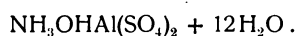
Selenalaune.

KAl				CsAl				CsCr			
Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p
50	24	85	301	50½	12	85	197	50	15	90	370
60	70	90½	388	61	44	90	257	61	56	95	461
73½	188	95	450	71	97	95	504	72	119	—	—
80	258	—	—	80	152	97	535	80	207	—	—

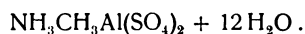
Knickpunkt oberhalb 80°, bei 90° geschmolzen.

Dampfdrucke einiger seltener Alaune nach F. Müller.¹⁾

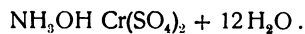
Θ	15	22½	28	30	35½
p	6½	19½	40	50½	91



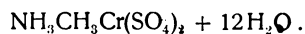
Θ	27	32	35	40	45	55	60	62	63	65	70	75
p	6	10	12	21	34½	77	110	110½	113	128	172	226



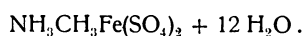
Θ	40	50	55	60	70	72	75½
p	12½	30½	46	67	126	140	164



Θ	30	35	39	45	55	61	65	69	72
p	8	14	20	36	78	114	140,2	173	200



Θ	35	42	50	60	63½	67	68	69	72½	75	78½
p	5	14	32	72	92	112	118	122	154	179	217



Θ	22½	25	27½	30	32	34½	35	37	40	42
p	4½	7	10	14½	18	25	25,1	30	39	47

¹⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 64 (1924).

Die Beständigkeit der Alaune nimmt mit steigendem Atomvolumen des kationischen Metalles zu, ausgenommen Rb-Alaun, der stabiler ist, NaCr-Alaun, der die geringste Tension zeigt, KFe-Alaun, der der unbeständigste der Alaune ist. Die Na-Alaune sind nur zum sehr geringen Teile bekannt.

Löslichkeit.

Die Löslichkeit der verschiedenen Alaune findet sich zusammengestellt von James Locke¹⁾ bei 25°:

	K			NH ₄			Rb		
	I	II	III•	I	II	III	I	II	III
Al .	72,3	138,4	0,28	91,9	191,9	0,387	18,1	31,5	0,059
Cr .	125,1	243,9	0,441	107,8	212,1	0,407	25,7	43,4	0,078
<i>b</i> . .	—	—	—	—	—	0,408	—	—	0,076
Fe .	—	—	—	441,5	124,4	1,659	97,4	169,8	0,293
<i>b</i> . .	—	—	—	—	—	1,659	—	—	0,262
Va .	—	—	—	316,9	785	1,21	57,9	99,3	0,177
<i>b</i> . .	—	—	—	—	—	1,211	—	—	0,180

Dasselbe nach A. Piccini bei 10°:

—	198,4	—	—	397,6	—	—	25,6	—
---	-------	---	---	-------	---	---	------	---

	Cs			Tl		
	I	II	III	I	II	III
Al .	4,7	7,6	0,013	75	117,8	0,177
Cr .	5,7	9,4	0,0151	104,8	163,8	0,212
<i>b</i> . .	—	—	0,015	—	—	0,215
Fe .	17,1	117,3	0,045	361,5	646	0,799
<i>b</i> . .	—	—	0,045	—	—	0,797
Va .	7,71	13,1	0,0204	156	433,1	0,573
<i>b</i> . .	—	—	0,020	—	—	0,573

Dasselbe nach A. Piccini bei 10°:

In .	—	4,64	—	—	119,6	—
	75,7	117,3	0,172	—	—	—

Es bedeuten die Ziffern I: Gramm wasserfreies Salz in 1 Liter Wasser; II Gramm wasserhaltiges Salz in 1 Liter Wasser; III Gramm-Mol wasserfreies Salz in 1 Liter (R'R''SO₄)₂. Unter *b* sind die nach der folgenden Formel berechneten Werte eingesetzt.

Bestimmungen für verschiedene Temperaturen:

	RbAl		CsAl		RbCr		CsCr	
	I	III	I	III	I	III	I	III
30	21,9	0,072	5,89	0,0167	31,7	0,096	9,6	0,025
35	26,6	0,087	7,29	0,0207	41,1	0,128	12,06	0,032
40	32,2	0,106	9,00	0,0256	59,7	0,181	15,3	0,0405

¹⁾ James Locke, Z. anorg. Chem. 33, 69 (1903).

	RbFe		CsFe	
	I	III	I	III
30	202,4	0,617	25,2	0,066
35	—	—	—	—
40	—	—	60,4	0,156

K- und Ammonalaun siehe die Bestimmungen von Poggiale bei den einzelnen Alaunen (S. 455, 476).

Aus diesen Zahlen ermittelt James Locke folgende Gesetzmäßigkeiten:

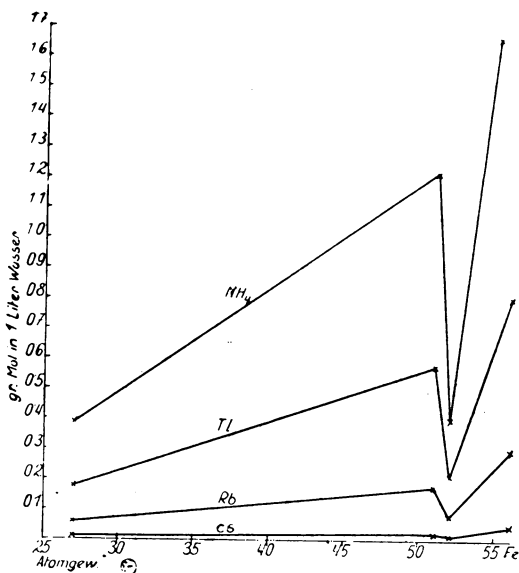


Fig. 90.

Die Löslichkeit nimmt ab, der Schmelzpunkt zu mit wachsendem Atomgewicht des R'; NH₄ und Tl liegen zwischen K und Rb, die Löslichkeit nimmt zu, der Schmelzpunkt ab mit wachsendem Atomgewicht von R''', Cr fällt dabei aus der Reihe.

Im Diagramm (siehe Fig. 90) zeigt sich, daß Linien, die die Alaune zweier dreiwertiger Metalle mit korrespondierendem Alkali verbinden, annähernd denselben Schnittpunkt haben, berechnet man das Inkrement der Differenz zweier Alaune mit gleichem R''' und verschiedenem R' (in der Formel = m) so ist:

$$\frac{(m_2 - m_1) Va}{(m_2 - m_1) Al} = 3,21$$

im Mittel.

Die Löslichkeit ist ausdrückbar durch die Gleichung $Y = ay^2 + 2by + c$, in der Y die Löslichkeit eines Alaunes mit gegebenem R' mit einem R''' und y eines solchen mit einem anderen R''' ist. Die Konstanten a , b , c sind gegeben durch die Gleichungen:

$$a = \frac{\frac{Y - Y_1}{y - y_1} - \frac{Y_1 - Y_2}{y_1 - y_2}}{y - y_2}, \quad 2b = \frac{Y - Y_1}{y - y_1} - a(y - y_1),$$

$$c = Y - y \frac{Y - Y_1}{y - y_1} + ay.$$

c ist in 1/1000 Mol ausgedrückt, *i* bedeutet das Verhältnis der Inkremente; in der Al-Vanadinreihe ergibt sich folgende Tabelle:

<i>y</i>	<i>y</i> ₁	<i>y</i> ₂	<i>a</i>	2 <i>b</i>	<i>c</i>	<i>i</i> (berech.)	<i>i</i> (beob.)
NH ₄	Tl	Rb	-0,0009	3,54	—	—	—
NH ₄	Tl	Cs	-0,0009	—	-26,2	3,03	3,03
NH ₄	Rb	Cs	-0,0008	3,55	-29,0	3,14	3,15
Tl	Rb	Cs	-0,0007	3,56	-29,4	3,33	3,35
NH ₄	Cs	—	—	3,54	-25,2	3,18	3,18
Tl	Cs	—	—	3,52	-29,1	3,37	3,39
Rb	Cs	—	—	3,41	-24,3	3,47	3,41

Daraus ergibt sich die Formel:

$$Y = 3,54y - 0,0009y^2 - 25,2 \text{ für Va,}$$

$$Y = 1,37y - 0,0008y^2 - 2 \text{ für Cr,}$$

$$Y = 4,84y - 0,0013y^2 - 18,8 \text{ für Fe.}$$

Die Dichte der Lösungen verschiedener Konzentration wurde bei den bekannteren Alaunen ausführlich bestimmt von G. Th. Gerlach.¹⁾

In der folgenden Tabelle bedeutet: *K*₁ Gewichtsteile wasserhaltiges Salz in 100 Teilen der Lösung, *K*₂ Gewichtsteile wasserfreies Salz in 100 Teilen der Lösung, *K*₃ Gewichtsteile wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser, *MK* Mol/100 in 100 Teilen Wasser, *RV* Relatives Volumen der Lösung, wobei 100 Gewichtsteile Lösungswasser = 100 Volumeinheiten. Temperatur 15°. *δ* die Dichte.

Kalitonerdealaun.

<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂	<i>K</i> ₃	<i>MK</i> /100	<i>RV</i>	<i>δ</i>
2	1,0896	1,1016	—	—	—
4	2,1792	2,2277	0,4318	100,12	1,0210
8	4,3584	4,5570	0,8832	100,29	1,0420
12	6,5376	6,9950	1,3557	100,55	1,0641
4,6159	2,5149	2,5798	0,5	100,15	1,0241
9,0054	4,9064	5,1596	1	100,35	1,0474
13,1850	7,1834	7,7394	1,5	100,63	1,0706

Ammonterdealaun.

3	1,5013	1,5242	0,3216	100,11	1,0141
6	3,0025	3,0955	0,6532	100,26	1,0282
9	4,5038	4,7162	0,9952	100,47	1,0423
5,3266	2,3695	2,7894	0,5	100,19	1,0220
8,6398	4,5245	4,7390	1	100,47	1,0425

¹⁾ G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **28**, 466—495 (1889). In dieser Arbeit sind die zuverlässigeren Zahlen enthalten gegenüber den früheren [ebenda **26**, 413—435 (1887)].

Kalichromalaun, violette Modifikation.

K_1	K_2	K_3	$MK/100$	RV	δ
5	2,839	2,922	0,5160	100,205	1,02725
10	5,677	6,019	1,0632	100,492	1,05500
15	8,516	9,309	1,6442	100,886	1,08350
4,8488	2,7519	2,8308	0,5	100,20	1,0262
9,4378	5,3583	5,6616	1	100,47	1,0516
13,787	7,8278	8,4924	1,5	100,77	1,0766
konzentrierte Lösung:					1,0985

Grüne Modifikation.

10	5,677	6,019	1,063	100,97	1,050
20	11,355	12,810	2,263	102,27	1,103
30	17,032	20,529	3,626	103,82	1,161
40	22,710	29,383	5,190	105,62	1,225
50	28,387	39,640	7,002	107,83	1,295
60	34,065	51,665	9,125	110,62	1,371
70	39,742	65,954	11,650	114,21	1,453
80	45,420	83,217	14,699	118,90	1,541
90	51,097	104,49	18,456	125,07	1,635
4,8488	2,7519	2,8308	0,5	100,43	1,023
9,4378	5,3583	5,6616	1	100,90	1,046
13,787	7,8278	8,4924	1,5	101,42	1,069
17,916	10,172	11,3232	2	101,97	1,092
21,840	12,399	14,1540	2,5	102,53	1,113
38,859	22,062	28,308	5	105,39	1,217
63,670	36,149	56,616	10	111,87	1,400
80,889	45,925	84,924	15	119,30	1,550
93,531	53,102	113,232	20	127,84	1,668

Ammonchromalaun, violette Modifikation.

4	2,195	2,244	0,4282	100,24	1,0200
8	4,390	4,591	0,8760	100,26	1,0405
12	6,585	7,049	1,3449	100,40	1,0610
4,6538	2,5536	2,6205	0,5	100,26	1,0235
9,0758	4,9801	5,2401	1	100,61	1,0460
13,2830	7,2886	7,8615	1,5	101,04	1,0650
konzentrierte Lösung:					1,070

Grüne Modifikation.

10	5,487	5,806	1,1077	101,35	1,044
20	10,974	12,327	2,3521	102,96	1,091
30	16,461	19,704	3,7597	104,82	1,142
40	21,948	28,121	5,3657	107,03	1,197
50	27,435	37,810	7,2141	109,81	1,255
60	32,922	49,083	9,3652	113,20	1,317
70	38,409	62,364	11,899	117,31	1,384
80	43,896	78,243	14,929	122,42	1,456
90	49,383	97,562	18,615	128,96	1,532
4,6538	2,5536	2,6305	0,5	100,60	1,020
9,0758	4,9801	5,2410	1	101,21	1,040
13,2830	7,2886	7,8615	1,5	101,85	1,059
17,331	9,5096	10,4820	2	102,50	1,078
21,112	11,584	13,1025	2,5	103,15	1,096
37,842	20,765	26,205	5	106,52	1,185
62,670	34,388	52,410	10	114,16	1,335
80,214	44,015	78,615	15	122,59	1,457

Kaliumeisenaun.

K_1	K_2	K_3	$MK/100$	RV	δ
5	2,8538	2,938	0,5125	100,43	1,0250
10	5,7076	6,053	1,0561	100,93	1,0507
15	8,5614	9,363	1,6336	101,51	1,0773
20	11,4152	12,885	2,2482	102,15	1,1050
25	14,2690	16,644	2,9039	102,86	1,1340
30	17,1228	20,661	3,6047	103,62	1,1645
35	19,9760	24,964	4,3555	104,42	1,1967
4,8813	2,786	2,8658	0,5	100,42	1,0243
9,4978	5,421	5,7316	1	100,87	1,0482
13,870	7,917	8,5974	1,5	101,37	1,0713
18,019	10,284	11,4632	2	101,88	1,0941
21,958	12,533	14,3290	2,5	102,42	1,1163
25,707	14,672	17,1948	3	102,96	1,1382
29,275	16,709	20,0606	3,5	103,55	1,1594
32,675	18,650	22,9264	4	104,05	1,1814

Ammoneisenaun.

5	2,76	2,838	0,5344	100,53	1,023
10	5,52	5,843	1,1001	101,09	1,047
15	8,28	9,027	1,6998	101,80	1,071
20	11,04	12,410	2,3367	102,56	1,096
25	13,80	16,009	3,0114	103,40	1,122
30	16,56	19,846	3,7368	104,40	1,148
35	19,32	23,946	4,5088	105,49	1,175
40	22,08	28,337	5,3355	106,68	1,203
4,686	2,5869	2,6555	0,5	100,48	1,0215
9,136	5,0432	5,3110	1	100,99	1,0425
13,367	7,3784	7,9665	1,5	101,56	1,0630
17,396	9,6022	10,6220	2	102,15	1,0829
21,232	11,721	13,2775	2,5	102,76	1,1024
24,898	13,744	15,933	3	103,41	1,1211
28,397	15,675	18,5885	3,5	104,09	1,1393
31,743	17,523	21,2440	4	104,74	1,1575
34,944	19,289	23,8995	4,5	105,46	1,1750
38,014	20,984	26,5550	5	106,18	1,1918

P. A. Favre und C. A. Valson¹⁾ geben Zusammenstellungen von Äquivalentgewicht, P des wasserfreien und P' des wasserhaltigen Salzes, d bzw. d' der Dichten des festen Salzes, δ bzw. δ' der Lösung des Äquivalentes desselben; des Volumens $V = P/d$, $V' = P'/d'$, v bzw. v' die Volumzunahme eines Wasserquantums (1 Liter) bei Auflösen eines Äquivalentes; V_2 ist das Volum $V +$ dem Volumen von $6H_2O =$ dem in einem Äquivalent enthaltenen Kristallwasser.

Den Werten $V - v$, $V' - v'$, $V_2 - V'$ entsprechen die Wärmemengen w , w_1 und w_2 , h ist die Steighöhe der Lösung in einer Kapillaren von $1/2$ mm in mm.

¹⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 75, 800, 926, 1002 (1872).

Die Zahlen w , w_1 , w_2 wurden erhalten durch Multiplikation der Größen $V-v$ usw. mit 7576, welche Größe der Wärmemenge entspricht, die man dem Wasser durch Verminderung seines Volumens von 1 ccm pro Liter zuführt; $\theta = 20^\circ$.

Formel	P	d	V	δ	h	v	$V-v$	w
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Al}_2}{4}$	64,62	2,617	24,69	1,0595	58,0	4,83	19,86	150495
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2}{4}$	59,33	2,333	25,43	1,0521	58,4	6,00	18,55 ¹⁾	140535
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2}{4}$	71,12	2,713	26,21	1,0600	57,9	7,07	19,14	145005
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2}{4}$	65,87	2,472	26,65	1,0535	58,2	8,68	17,97	136141
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Fe}_2}{4}$	71,78	?	?	1,0636	57,8	11,11	?	120334
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2}{4}$	66,50	2,492	26,69	1,0567	58,3	12,34	14,35	108716

Formel + 6H ₂ O	P'	d'	V'	δ'	v'	$V-v'$	V_2-V'	w_1	w_2
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Al}_2}{4}$	118,62	1,745	67,98	1,0565	58,81	9,17	10,71	69472	81139
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2}{4}$	113,33	1,634	69,36	1,0497	60,62	8,74	10,07	66214	76290
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2}{4}$	125,12	1,816	68,90	1,0604	61,04	7,86	11,31	59547	85685
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2}{4}$	119,87	1,697	70,64	1,0538	62,70	7,94	10,01	60153	75836
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Fe}_2}{4}$	125,78	1,827	68,84 ²⁾	1,0569	65,18	3,66	11,61	27728	93109
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2}{4}$	120,50	1,712	70,38	1,0508	66,35	4,03	10,31	30531	78109

Elektrische Leitfähigkeit in Lösung, dazu die Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay.²⁾

In folgender Tabelle bedeutet N die Verdünnung mol/lit = N/V , N Grammol auf ein Liter, μ die molekulare Leitfähigkeit, L die Erniedrigung des Gefrierpunktes, Δ die molekulare Erniedrigung. N für die Gefrierpunkts-erniedrigung ist nicht ident mit dem für die Leitfähigkeitsbestimmungen.

¹⁾ 18,55 im Original (S. 801), aus den Zahlen $V-v$ ergibt sich aber 19,43.

²⁾ H. C. Jones u. E. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 101–105 (1897).

Kalitonerdealaun.

V	μ b. 25°	V	μ K ₂ SO ₄	μ Al ₂ (SO ₄) ₃	Differenz gegen die halbe Summe	0°	35°	65°
5	133,9	5	172,7	108-	-6,4			
8	149,2	8	183,3	124,2	-4,3	78,9	178,8	260,6
20	178,3	32	205,1	158,1	-2,2	101,2	215,7	317,4
40	202,5	128	220,3	185,7	-1,6	127,6	283,7	426,2
200	269,0	512	252,4	290,4	-0,6	158,8	358,3	557,1
400	305,2							
2000	406,9							
4000	467,5							

N	L	A	N	μ_1 K ₂ SO ₄	μ_2 Al ₂ (SO ₄) ₃	μ_3 Gemisch beider	Differenz
0,05	0,409	8,18	0,2175	170,2	105,7	129,1	-8,8
0,0375	0,320	8,53	0,10855	186,9	130,3	151,8	-6,8
0,025	0,222	8,88	0,05427	202,8	153,6	174,2	-4,0
0,0125	0,120	9,60	0,03333	213,9	172,5	190,1	-3,1
0,005	0,057	11,40	0,016666	229,1	202,2	214,3	-1,3

Ammonterdealaun.

V	μ b. 25°	Diff. gegen die Summe	N	L	A
10	152,8	1,13	0,05	0,408	8,16
20	174,8	1,10	0,0375	0,318	8,48
40	198,2	0,90	0,025	0,224	8,96
200	261	0,95	0,0125	0,121	9,68
2000	389,6		0,00625	0,066	10,56
4000	452,4				
20000	564,2				
40000	605,6				

Kalichromalaun.

Ammonchromalaun.

V	μ b. 25°	N	L	A	V	μ b. 25°	N	L	A
10	147,9	0,117	0,888	7,59	10	145,0	0,097	0,768	7,92
20	170,4	0,088	0,686	7,80	20	167,1	0,0484	0,400	8,26
40	195,2	0,059	0,480	8,14	40	191,3	0,0291	0,266	9,14
200	266,6	0,0294	0,267	9,08	200	263,7	0,0174	0,168	9,65
400	305,5	0,0176	0,170	9,66	400	303,8	0,0116	0,117	10,09
2000	418,7	0,0117	0,119	10,17	2000	415,3	0,0058	0,064	11,04
4000	472	0,0059	0,065	11,02	4000	481,0			
					20000	630			

μ für Ammonchromalaun, $N = \frac{1}{20}$ bei verschiedenen Temperaturen nach der Zeit t in Stunden.

θ . .	37,5°	39,5°	41,4°	43,5°	50,4°	54,5°	59°	66,4°	70,4°
t . . .	—	6	8	10	15	19	—	28	32
μ . . .	207	209,8	213,6	218,8	236,4	248,4	260,6	277	283
θ . .	74,3°	80,2°	84,7°	88,0°	90°	für $V = 20000$			25°
t . . .	—	42	—	—	53				24
μ . . .	290	309,4	325,8	336,4	343,4				686

Ammonalaun.

V	μ b. 25°	t	μ	N	L	Δ
4	118,9			0,257	1,820	7,08
20	177,4			0,192	1,400	7,29
40	211,5			0,128	0,927	7,24
200	320,2	24	330,0	0,096	0,713	7,43
400	411	$\frac{1}{5}$	424	0,064	0,505	7,89
2000	694	$\frac{1}{2}$	808,8	0,0385	0,322	8,36
		18	891	0,0257	0,227	8,83
		21	896	0,0128	0,121	9,45
				0,0014	0,066	10,31

N. v. d. Wall¹⁾ untersuchte die Diffusion von verschiedenen Alaunen in einer 2%igen Lösung bei 15°, in der diffundierten Lösung ergab sich ein Überschuß von d_p % K_2SO_4 bzw. $(NH_4)_2SO_4$.

θ	KAl		KCr		KFe	NH ₄ Al		NH ₄ Cr	NH ₄ Fe
	15°	16,5°	14°	15,2°	14°	14°	14,8°	15°	von — bis
d_p	26,41	27,01	27,37	26,58	28,35	26,62	26,94	27,16	26,63—27,72

Auch Ch. L. Parsons und W. W. Evans²⁾ fanden, daß Alaune (und zwar KAl, KCr, (NH₄)Al, NH₄Cr, NH₄Fe) durch Pergamentröhren oder Zylinder von Agar-Agar bei 25° so diffundierten, als ob sie in die einzelnen Sulfate zerlegt wären. Die Flüssigkeit wurde dabei sowohl innerhalb, als außerhalb des Gefäßes beständig gerührt.

Isomorphe Mischbarkeit.

Die isomorphe Mischbarkeit wurde an verschiedenen Gliedern der Gruppe studiert, bei den K- und NH₄-Alaunen, bei Fe, Cr, bei Fe und Al war sie seit langem bekannt und namentlich wurden Überwachungen von KAl- und KCr-Alaun zwecks leichter Erkennung der Fortwachsungsschichten ausgenützt, so namentlich von K. v. Hauer,³⁾ W. Haidinger,⁴⁾ L. Frankenheim,⁵⁾

¹⁾ N. v. d. Wall, Inaug.-Diss. Leyden 1869, 76.

²⁾ Ch. L. Parsons u. W. W. Evans, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1378 (1910).

³⁾ K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **39**, 619 (1860); **40**, 539 (1860).

⁴⁾ W. Haidinger, Öster. Bl. f. Liter. **175**, 685 (1847); N. JB. Min. etc. 1848, 217.

⁵⁾ L. Frankenheim, Pogg. Ann. **113**, 49 (1861).

Lecocq de Boisbaudran¹⁾ u. a. In neuerer Zeit von F. Klocke,²⁾ besonders aber in dem großen Werke von A. Rauber (Atlas der Kristallregeneration, Dorpat 1897), H. Przibram,³⁾ A. Schubnikow,⁴⁾ W. Bruhns und W. Mecklenburg.⁵⁾

J. M. Thomson⁶⁾ hatte nachgewiesen, daß Kalialaun aus übersättigten Lösungen durch Cr- und Fe-Alaun zum Auskristallisieren gebracht wird, nicht aber durch andere reguläre Salze. C. F. Rammelsberg⁷⁾ fand, daß aus Lösungen, die gleiche Mengen von KAl- und KCr-Alaun enthalten, Kristalle mit wechselndem, aber stets vorherrschendem Tonerdealaun auskristallisieren.

Die Verschiedenheit bzw. Ähnlichkeit der Ätzfiguren wurde von F. Klocke⁸⁾ und H. Baumhauer⁹⁾ besprochen, H. Bauhans¹⁰⁾ zeigte an K- und Cs-Alaun, daß sich die Hemiedrie bei verschiedenen Gliedern der Alaunfamilie stärker oder schwächer ausprägt.

Die stetige Änderung der physikalischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle wurde namentlich in bezug auf die Dichte und den Brechungs-exponenten studiert.

Für Mischungen von KAl- und NH₄Al-Alaun bestimmte R. Krickmeyer¹¹⁾ die Dichte; in der ersten Zeile der folgenden Zusammenstellung sind die

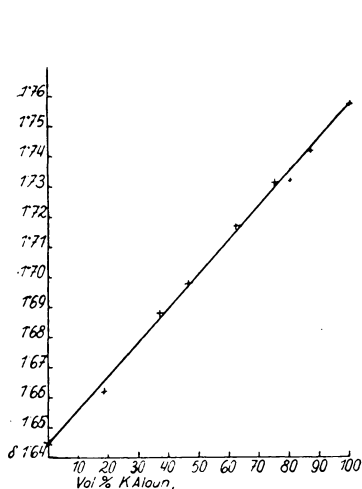


Fig. 91.

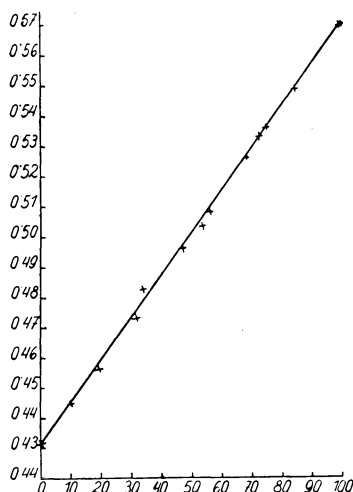


Fig. 92.

Volumprozent an KAl-Alaun eingesetzt, gleich der Ordinate des in Figur 91 dargestellten Diagramms; die Funktion ist eine lineare.

- ¹⁾ Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min. **2**, 37 (1879).
- ²⁾ F. Klocke, Z. Kryst. **2**, 126, 293 (1878).
- ³⁾ H. Przibram, ebenda **39**, 578 (1904).
- ⁴⁾ A. Schubnikow, ebenda **53**, 433 (1914); **54**, 261 (1914).
- ⁵⁾ W. Bruhns u. W. Mecklenburg, Jber. d. niedersächs. geol. Ver. Hannover **6**, 92; ZB. Min. etc. 1917, 125.
- ⁶⁾ J. M. Thomson, Journ. chem. Soc. **35**, 196 (1879).
- ⁷⁾ C. F. Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. **62**, 77 (1854).
- ⁸⁾ F. Klocke, l. c.
- ⁹⁾ H. Baumhauer, Pogg. Ann. **153**, 76 (1874).
- ¹⁰⁾ H. Bauhans, Verh. d. naturhist. Ver. Heidelberg, N. F. 1913, 319.
- ¹¹⁾ R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 62 (1896).

Vol.-Proz. K-Alaun .	18,91	36,90	46,59	46,85	62,15	75,40	80,58	87,74
δ gemessen	1,662	1,688	1,697	1,698	1,717	1,731	1,732	1,742
δ berechnet	1,660	1,686	1,697	1,698	1,715	1,729?	1,735	1,743

Wegen der großen Differenzen der Endglieder wurden die Dichten der Mischungen von K- und TlAl-Alaun genauer und öfter untersucht, so von J. W. Retgers.¹⁾ Diagramm, wobei die Ordinate die spezifischen Volumina darstellt, siehe Figur 92.

Gew.-Proz. K-Alaun	δ gemessen	δ berechnet	Spezif. Volumen	
			gemessen	berechnet
0	2,318	—	0,4314	—
9,62	2,246	2,248	0,4452	0,4448
19,32	2,190	2,182	0,4566	0,4583
31,15	2,110	2,106	0,4739	0,4748
33,70	2,070	2,090	0,4831	0,4785
47,13	2,015	2,012	0,4963	0,4970
53,86	1,985	1,975	0,5038	0,5063
56,16	1,966	1,962	0,5086	0,5097
68,43	1,898	1,898	0,5269	0,5269
72,42	1,877	1,878	0,5328	0,5325
75,18	1,864	1,864	0,5365	0,5365
84,54	1,821	1,820	0,5491	0,5494
100	1,752	—	0,5708	—

O. Petterson²⁾ gibt eine Zusammenstellung von spezifischen Gewichten isomorpher Mischungen von $K_2Al_2(SO_4)_4$ und $K_2Al_2(SeO_4)_4 + 24H_2O$, leider ohne übersichtliche Angabe des Verhältnisses der Komponenten, sondern nur die Menge des gefällten $BaSO_4$, ferner Mol.-Gewicht und Mol.-Volumen der Mischkristalle.

Subst.-Menge in g	$BaSO_4$ in g	δ	ϑ	Mol.- Gew.	Mol.-Vol.	Mol.-Vol. berech.	Mol Se : S
3,7990	3,4741	1,770	15,5	960,12	542,4	543,1	3 : 1
3,9558	2,7456	1,825	14,2	997,54	546,6	548,3	
3,6596	1,4368	1,900	16,1	1053,78	555,4	556,2	
3,9300	1,3075	1,910	17,6	1067,70	557,8	557,6	
3,3868	0,9360	1,921	13,8	1077,14	560,6	560,5	

Die Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen nach Ch. Soret an Mischkristallen mit 36% K- und 64% Amm.-Alaun, mit 97% Tl und 3% K siehe S. 412. A. Fock³⁾ fand an Mischungen von K- und Tl-Alaun für Na-Licht:

¹⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **3**, 533 (1889). Die 4. Zeile (mit 30,98 KAl) wurde wegen Unstimmigkeiten in den Zahlen ausgelassen.

²⁾ O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1678 (1876).

³⁾ A. Fock, Z. Kryst. **4**, 595 (1880).

Mol.-Proz. Tl auf 100 Mol Mischung	N_{Na} gefunden	N_{Na} berechnet nach Dufet
0	1,4557	—
9,3	1,4662	1,4588
14,3	1,4627	1,4604
32,7	1,4700	1,4665
57,8	1,4764	1,4748
78,4	1,4847	1,4793
85,8	1,4926	1,4841
88,0	1,4927	1,4848
100	1,4888	—

Nach H. Dufet¹⁾ sollten die Differenzen zwischen den Brechungs-
exponenten eines der Glieder gegen eines der Endglieder umgekehrt pro-
portional sein den Äquivalentzahlen der beiden. Da die Zahlen mit diesem
Gesetze nicht stimmen, wohl aber die von Ch. Soret, so vermutet H. Dufet,
daß bei A. Fock ein Fehler in der Bestimmung des N der umgebenden
Flüssigkeit bei der angewandten Methode von F. Kohlrausch vorliegt (N für
Tl-Alaun 1,49748).

Für Mischungen von Ammontonerdealaun und Ammoneisenalaun gibt
F. Müller²⁾ einige Zahlen.

Verhältnis der Mol. von Al- u. Fe-Alaun	N für Na-Licht
1 : 0	1,461
2 : 1	1,465
1 : 1	1,470
1 : 2	1,478
0 : 1	1,485

Die Dampfspannungen isomorpher Mischungen von KAl- und KFe- bzw.
von KAl- und KCr-Alaun wurden von R. Hollmann³⁾ bei 20° bestimmt
(siehe Diagramm, Figur 93).

Mol.-Proz. Cr .	0	2,3	17,2	28,9	41,1	53,3	63,2	66,3	71,8	78,8	87,4	95,3	100
H ₂ O p. mm . .	2	1,7	1,5	1,5	2,0	3,3	5,4	?	6,6	5,8	6,8	10,2	13,2
Mol.-Proz. Fe .	0	4,0	7,8	15,2	24,6	39,3	54,9	62,4	71,8	78,1	89,0	98,2	100
H ₂ O p. mm . .	2	1,7	1,5	1,4	1,6	2,1	3,9	6,5	8,1	7,9	8,1	9,9	10,9

Das Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung und in den
ausgeschiedenen Kristallen wurde von den vorgenannten Autoren in Diagramm-

¹⁾ H. Dufet, C. R. **99**, 990 (1884).

²⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

³⁾ R. Hollmann, ebenda **37**, 201 (1907).

form gegeben (siehe Fig. 94 und 95), die Ordinate bedeutet dabei für die voll ausgezogene Kurve Volumprozent der Lösung von Cr-Alaun in Fig. 94, von Fe-Alaun in Fig. 95; für die gestrichelte Kurve die Molekularprozent der genannten Salze in der Lösung, die Abszisse die Molprozent des betreffenden Cr- bzw. Fe-Alaunes in den Kristallen.

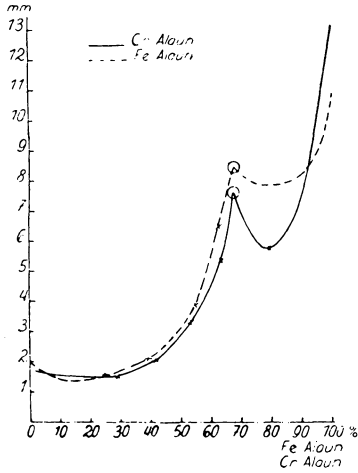


Fig. 93.

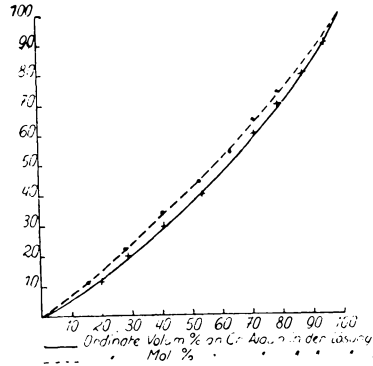


Fig. 94.

A. Fock¹⁾ gibt eine Tabelle der Dichte der Lösung, Molprozent des TI-Alaunes in den Kristallen und in der Lösung. Es bedeutet in derselben: δ die Dichte der Lösung, y_1 Molprozent des TI-Salzes auf 100 Mol der

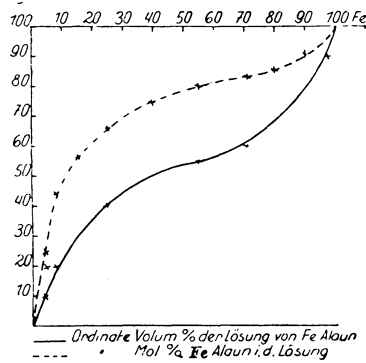


Fig. 95

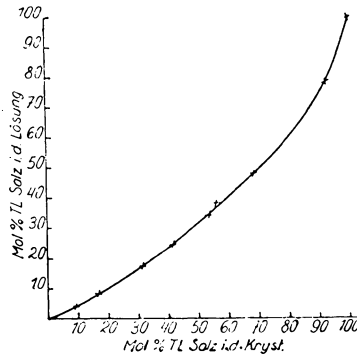


Fig. 96.

beiden Komponenten in der Lösung, c_1 und c_2 mg-Mol in Liter Lösung, x_1 Molprozent des TI in den Kristallen (da y_2 und x_2 die Zahlen für den K-Salzgehalt gleich $100 - y_1$ bzw. $100 - x_1$, so sind diese Größen bei Wiedergabe der Tabelle ausgelassen). (Diagramm siehe Fig. 96.)

¹⁾ A. Fock, Z. Kryst. **28**, 351, 397 (1897).

y_1	c_1	x_1	$\frac{c_1}{x_1}$	$\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$	c_2	δ	$\frac{c_2}{x_2}$	$\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$	$c_1 + c_2$
0,0	0,0	0,0	—	—	270,5	1,0591	2,705	27,05	270,5
0,39	1,13	0,68	1,648	1,348	288,2	1,0601	2,902	28,92	289,33
1,52	4,07	3,16	1,285	2,288	262,8	1,0598	2,713	26,70	266,87
4,05	10,67	9,16	1,164	3,523	252,7	1,0603	2,782	26,52	263,37
8,27	22,67	17,06	1,329	5,488	251,4	1,0605	3,031	27,61	274,07
17,46	43,56	31,76	1,375	7,730	205,9	1,0609	3,017	24,93	249,46
24,88	58,10	41,77	1,391	8,989	175,4	1,0609	3,082	22,98	233,48
34,27	76,75	53,28	1,441	10,51	147,2	1,0611	3,151	21,44	233,95
38,64	84,10	55,67	1,511	11,27	133,6	1,0611	3,310	20,06	217,7
48,07	101,6	67,93	1,495	12,33	109,7	1,0623	3,422	19,38	211,3
78,66	156,2	92,06	1,697	16,28	42,36	1,0654	5,335	15,03	198,56
100	178,3	100	1,783	17,83	0	1,0674	—	—	178,3

A. Fock nimmt eine besondere Bindung des Wassers nicht an, wohl aber eine Bindung des K an Al im Salz.

Aus den Gefrierpunkterniedrigungen, die der Raoult'schen Regel nicht folgen, schließt G. Bruni,¹⁾ daß Mischkristalle vorliegen und zwar beobachtete er die Mischungen von Hydrazintonerdealaun mit Ammonchromalaun, Ammontonerdealaun, Kalitonerde- und Kalichromalaun.

Es sollen nun die einzelnen Alaune, soweit dieselben als Mineralien in der Natur bekannt sind, oder, wie Chromalaun, eine größere Rolle in technischer oder wissenschaftlicher Beziehung spielen, besprochen werden.

Kaliumalaun (auch Alaun schlechthin genannt).

Als Mineral wurde ihm von J. D. Dana²⁾ der Name Kalinit gegeben, den aber E. S. Larsen auf ein faseriges, optisches, einachsiges, stark doppelbrechendes Mineral von S. Bernhardino Co., Cal. anwendet (s. S. 402). E. F. Glocker³⁾ gebraucht den Namen Alumen kalinum, Alumen nativum nach J. G. Wallerius.⁴⁾ Der Name Alumen ist schon alt, er bezog sich in früheren Zeiten auch auf andere lösliche Sulfate, wie Kupfer- und Eisenvitriol, jedenfalls, auch bis in ziemlich junge Zeit, auf die Gruppe $R''SO_4 + R_2'''(SO_4)_3 + 22H_2O$, ebenso die Bezeichnung *στυπτεριου* von Plinius und *τριχίτης* von Dioskorides.⁵⁾

Als Mineralname auf Kalialaun wurde er zuerst angewendet von M. H. Klaproth⁶⁾ und Sc. Breislak.⁷⁾

Über die Kristallform siehe S. 405, über die Ausbildung und das Wachstum weiter unten.

Analysen scheinen von natürlich vorkommendem Kalialaun nicht gemacht worden zu sein. Die Angaben beziehen sich auch meist nur auf erdige Vorkommen (Mehlalaun) oder Alaunerde und Alaunschiefer, aus denen dann Kalialaun mit Wasser ausgezogen wurde. Es beziehen sich daher fast alle Angaben

¹⁾ G. Bruni, Gazz. chim. It. [I] **33**, 89 (1903). Ref. Z. Kryst. **40**, 96 (1905).

²⁾ J. D. Dana, A System of Mineralogy 1868, 652.

³⁾ E. F. Glocker, Synopsis 1847, S. 296.

⁴⁾ J. G. Wallerius, Systema Miner. 1778, II, 31.

⁵⁾ Über die Namengebung und den unten folgenden historischen Teil, S. 435, siehe H. Kopp, Geschichte der Chemie III, S. 64 u. 303; IV, S. 55 u. flg. Braunschweig 1847.

⁶⁾ M. H. Klaproth, Beiträge z. Min. I, 311 (1795).

⁷⁾ Sc. Breislak, Essais Min. s. l. Solfatara.

seiner Eigenschaften auf künstlich erhaltene Kristalle. Im folgenden sind einige Analysen von Alaunerde, sowie von technisch gewonnenem Alaunangeführt.

Analysen.	I.	II.	III
FeO	55,000	64,0	FeSO ₄ 6,8
MnO	6,000	Spur	Al ₂ (SO ₄) ₃ . . . 20,0
Al ₂ O ₃ . . .	108,000	160,0	H ₂ SO ₄ 1,2
S	39,4	28,5	H ₂ O 31,6
C	59,5	196,5	FeS ₂ 1,9
SiO ₂	453,000	400,0	brennbare . . . 16,8
K ₂ SO ₄ . . .	17,49	15,0	Ton usw. . . . 21,2
CaSO ₄ . . .	17,10	15,0	Verlust 0,5
FeSO ₄ . . .	57,29	18,0	
Al ₂ (SO ₄) ₃ . .	12,00	—	100,0
KCl	3,51	5,0	
H ₂ SO ₄ . . .	4,742	—	
H ₂ O	165,000	107,5	
	996,032	1009,5	

I. Alaunerde von Friesdorf bei Bonn in 1000 Teilen; anal. F. Bergmann, Taschb. Min. 14, 573 (1819).

II. Alaunerde von Freyenwalde in 1012 Teilen; anal. M. H. Klaproth, Beitr. z. Min. IV, 269 (1807).

III. Rückstände von der Kohlaufbereitung in Corcelles, Hte. Saône, davon löslich: 18,80 SO₃, 6,0 Al₂O₃, 3,2 FeO, 31,6 H₂O.

IV.	IVa.	Va.
Al ₂ O ₃ 10,0	Al ₂ (SO ₄) ₃ . . . 33,2	MgSO ₄ 8,85
Fe ₂ O ₃ 21,6	K ₂ SO ₄ 3,8	CaSO ₄ 53,40
SO ₃ 56,0	(NH ₄) ₂ SO ₄ . . . 0,8	FeSO ₄ 23,30
K ₂ O 1,96	Fe ₂ (SO ₄) ₃ . . . 50,7	Al ₂ (SO ₄) ₃ 15,60
NH ₃ 0,50	Fe ₂ O ₃ 1,6	MgO 2,30
H ₂ O 9,26	H ₂ O 9,26	Al ₂ O ₃ 213,20
		FeS ₂ 158,24
		SiO ₂ 1408,00
		Org. Subst. . . . 851,36
		H ₂ O 1265,50
		3999,75

IV. Rückstand der Waschwässer bei kaltem Auslaugen von Corcelles; anal. J. Ebelmen, Ann. min. [3] 14, 271 (1838). IVa. Auf Salze gruppiert.

Vb.	Vc.	Vd.
FeO 11,00	MgSO ₄ 18,64	MgO 0,055
Al ₂ O ₃ 4,03	CaSO ₄ 51,76	FeO 0,540
Al ₂ (SO ₄) ₃ 125,14	Al ₂ (SO ₄) ₃ . . . 153,67	Al ₂ O ₃ 0,950
CaSO ₄ 58,98	Fe ₂ (SO ₄) ₃ . . . 20,39	SO ₃ 2,904
MgSO ₄ 8,81	Al ₂ O ₃ 168,00*)	H ₂ O 95,551
In Königswasser lösl. 184,55	Fe ₂ O ₃ 274,00*)	100,000
	SO ₃ 78,02*)	
MgO 2,80	Al ₂ O ₃ 191,50	
Al ₂ C ₃ 182,00	Fe ₂ O ₃ 81,50	
Fe ₂ O ₃ 21,00	SO ₃ 2536,00	
SiO ₂ 1628,75	Org. Subst. . . . 296,52	
Org. Subst. . . . 1000,94	H ₂ O 130,00	
H ₂ O 772,00	Rückst. mit KHSO ₄ geschm.	
Rückst. mit KHSO ₄ geschm.	*) Eine basische Verbindung.	

V. Alaunerz von Schwemsal. a. Rohes Erz ($\frac{2}{3}$ Mittel-, $\frac{1}{3}$ Untererz; anal. Hornemann). b. Ohne Brennen. c. Durch Selbstentzündung gereift. d. Rohlauge; anal. Köcher, E. Metzger, Bg.- u. hütt. Z. **12**, 693 (1853).

	VI.		VII.		VIII.
Kalialaun . . .	20,0	K	3,39	K ₂ O	4,98
S	15,0	NH ₃	2,23	CaO	1,50
SiO ₂	58,8	Al	5,88	Al ₂ O ₃	6,98
Al ₂ O ₃	2,6	SO ₄	41,60	Fe ₂ O ₃	23,48
CaSO ₄	2,1			SO ₃	8,61
CaCO ₃	1,2			SiO ₂	40,86
Fe ₂ O ₃	0,3			H ₂ O + CO ₂	12,70
					99,11

VI. Alaunschiefer von Tonopah Nev. (35 Meilen von Tonopah); anal. Lindsay u. Duncan, Chem. Metall u. Eng. **24**, 529.

VII. Auszug aus einem Sandstein der sächsischen Kreide; anal. O. Beyer, Z. Dtsch. geol. Ges. **63**, 424 (1911); N. JB. Min. etc. 1913, II, 246.

VIII. Alaunerz von Mazarron; anal. Parreño, s. Calderon, L. Min. etc. España II, 198 (1911).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
K ₂ O	9,86	10,02	10,40	9,81	9,9	?	?	9,93
Al ₂ O ₃	11,09	12,53	10,50	10,86	10,9	?	11,1	10,85
SO ₃	32,85	26,04	30,52	34,23	33,6	33,92	33,5	33,73
H ₂ O	46,20	51,41	48,58	45,00	45,6	45,5	45,3—45,7	45,49

Technische Produkte, aus Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl., II, 1, 657.

1. Anal. Thenard u. J. Thomsen, Ann. of Phil. 1822, 163.
2. Anal. Roard.
3. Anal. L. N. Vauquelin, Gehlens Journ. d. Phys. **4**, 320 (1805).
4. Anal. J. Berzelius, I. Thomsen korrigiert Al₂O₃ 33,82, K₂O 9,90.
5. Anal. R. Marc, Z. anorg. Chem. **60**, 193 (1908).
6. Anal. Henri Löwel, C. R. **36**, 599 (1853).
7. Anal. R. Lescoeur u. D. Mathurin, Bull. soc. chim. Paris **50**, 33 u. f. (1888).
8. Berechnet aus der Formel.

Die **Zusammensetzung des Alauns** war lange Zeit umstrittenes Gebiet; in alter Zeit wurde er vielfach mit Eisen- und Kupfervitriol verwechselt, bis Th. Paracelsus zuerst auf die Abwesenheit des (Schwer-) Metalls in Alaun hinwies. Doch wurde der Name Alaun noch immer promiscue mit reinem Aluminiumsulfat und den faserigen Doppelsalzen (Halotrichit usw.) gebraucht; das darin enthaltene Alkali hielt man für eine Beimengung, die im Alaun enthaltene Erde für eine dem Kalk nahestehende; Cl. J. Godeffroy stellte zuerst mit Sicherheit die Behauptung auf, daß man die Basis des Alauns in den tonigen Erden suchen müsse, nachdem die Gewinnung aus Ton und Schwefelsäure schon M. Etmüller und G. E. Stahl bekannt war (1723). Erst Marggraf (1754) zeigte, daß die Erde im Alaun von Kalk ganz verschieden sei, aber auch, daß zur Bildung von Alaun ein Alkali nötig sei; die Natur als Doppelsalz wurde von A. Lavoisier vermutet; J. A. Chaptal und L. N. Vauquelin bewiesen das Wesentliche des Kali- bzw. Ammongehaltes, ebenso auch deren gegenseitige Vertretbarkeit.

Alaun durch Umkristallisieren zu reinigen, lehrte schon Geber.

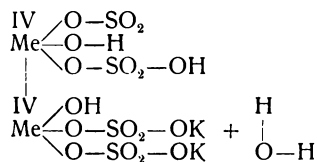
Mit L. N. Vauquelines Analyse scheint auch der Wassergehalt bestimmt gewesen zu sein, denn E. F. Glocker gibt in seinem Handbuch der Minera-

logie (Nürnberg 1831, 2. Abt., 987) die Formel $K^{\cdot\cdot}S_2^{\cdot\cdot} + 2Al^{\cdot\cdot}S_3^{\cdot\cdot} + 48aq$, was bei der damaligen Auffassung der Äquivalente den späteren $24H_2O$ entspricht, welche Formel er in seinem Grundriß (1839, 688) bereits adoptiert. Dort unterscheidet er auch Kali-, Ammon- und Natronalaun.

Auf Grund von Wasserbestimmungen, die anscheinend an nicht ganz trockenem Material (vielleicht mit Mutterlaugeneinschlüssen) angestellt worden waren, gibt E. J. Maumené¹⁾ an, daß der Wassergehalt wechsle, bei K-Alaun 28,75, bei NH_4 -Alaun 26,39, bei K-Fe-Alaun 31,89, NH_4 Fe-Alaun 29,61, K-Cr-Alaun 31,44 und NH_4 Cr-Alaun 29,15 H_2O betrage; er erhielt diese Zahlen durch Stehenlassen über Schwefelsäure bei 15° durch mehrere Monate.

De Boissieu²⁾ wies jedoch nach, daß der H_2O -Gehalt $24H_2O$ nicht wesentlich übersteige (23,6—24,1); im übrigen siehe das Kapitel Über Dampfdruck des Alauns, S. 452.

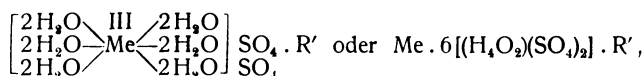
Die Deutung der Formel bzw. die Aufstellung einer Konstitutionsformel ist natürlich verschieden; so faßt E. Erlenmeyer³⁾ das Salz als Halbhydrat auf, wobei er Al IV-wertig annimmt.



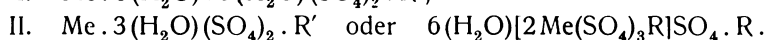
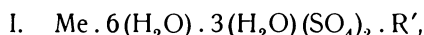
C. Hertwig⁴⁾ schreibt Alaun:



F. Müller⁵⁾ nimmt für die Vorgänge der Entwässerung die Formel an



für die Entwässerungsprodukte:



Die Schwefelsäure ist aus dem Salz mit $3H_2O$ nicht auf einmal ausfällbar.

A. Werner⁶⁾ nimmt die Strukturformel $[Al(O_2H_4)_6](SO_4)_2K_2$ an.

Während P. A. Favre und C. A. Valson⁷⁾ aus der Gleichheit der Wärmeentwicklung für die Fällung mit NH_3 bei Al-Sulfat und bei Alaun auf die Nichtexistenz des Doppelsalzes in der Lösung schließen, Th. Graham⁸⁾ bei der Diffusion in der diffundierten Lösung einen Überschuß von 28,7—28,27% K_2SO_4 fand, Nic. v. d. Wall (s. S. 428) ähnliche Resultate erhielten, Ch. L. Parsons⁹⁾ sogar fand, daß K_2SO_4 und Al-Sulfat durch Diffusion durch

¹⁾ E. J. Maumené, C. R. **103**, 1140 (1886).

²⁾ De Boissieu, Bull. soc. chim. **47**, 494 (1887).

³⁾ E. Erlenmeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 289 (1869).

⁴⁾ C. Hertwig, Pogg. Ann. **55**, 105 (1842).

⁵⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 165 (1924).

⁶⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 3. Aufl., 205, 1013.

⁷⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **74**, 1012 (1872).

⁸⁾ Th. Graham, Phil. Trans. 1850, I, 19.

⁹⁾ Ch. L. Parsons, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1378 (1910).

Pergament- oder Agar-Agar getrennt werden können, ergibt sich aus den Versuchen von E. Jones u. H. C. Mackay (s. S. 427), daß nur bei sehr großen Verdünnungen die Leitfähigkeit der Alaunlösung gleich ist der der halben Summe der beiden Sulfate; Ch. de Marignac¹⁾ fand aber die Molekularwärme für K-Alaun = 7212, für die Summe der Sulfate 7206, also innerhalb der Fehlergrenzen gleich. R. Dubrisay²⁾ glaubt jedoch aus der Reaktion gelöster Verbindungen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Na_2SO_4 auf die Existenzmöglichkeit der Alaune in Lösung schließen zu können.

Über die Struktur der Alaune und über die Verteilung der Atome im Gitter, siehe den allgemeinen Teil (S. 405—407). Nicht zugänglich war die diesbezügliche Arbeit von Terada.³⁾

Die **analytischen Methoden** zur Bestimmung der Tonerde und der Schwefelsäure wurden bei dem allgemeinen Teil über Tonerdesulfat und über Hydrolyse, S. 327 u. flg., besprochen; über die Titration von Al und SO_4 mit NaOH (1,035 norm.) und 0,276 n-Ba(OH)₂ siehe J. M. Kolthoff⁴⁾ (s. S. 344); es seien daher nur einige Worte über die Bestimmung des K gesagt. Um dasselbe als K_2PtCl_6 zu wägen, muß zuerst die Schwefelsäure durch Cl ersetzt werden, was am besten in stark verdünnter Lösung durch tropfenweises Zufügen von BaCl_2 geschieht (s. S. 342), das Al wird dann mit BaCO_3 gefällt. F. Štolba⁵⁾ bestimmt das K nach Zusatz von nicht mehr als 35—37% igem Alkohol als Kieselfluorkali und titriert dann die Säure nach Lösen des Niederschlages. (Bei Chromalaun wird derselbe zuerst in die grüne Modifikation übergeführt.) Der Vorgang erfolgt so, daß man Alaun in einer 4—5% igen Kieselflußsäure löst (auf etwa 1 g Alaun 10 ccm Säure), die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol von 70—74% versetzt und kühlt, dann filtriert und mit obigem verdünnten Alkohol wäscht. Das Ammon bestimmt man auf gewöhnliche Weise durch Destillieren mit NaOH, Auffangen in HCl von bekannter Normalität und Zurücktitrieren der Säure⁶⁾ oder colorimetrisch mit Nesslerischem Reagens.

Andererseits wird die Schwerlöslichkeit des Alauns in Alkohol zur Bestimmung von K von M. de la Paulle⁷⁾ vorgeschlagen, dabei ist die Lösung in Eis zu kühlen; das Verhältnis von Wasser:Alkohol soll etwa 35:15 betragen. Zur qualitativen Erkennung von Tonerde wird der Cs-Alaun schon seit langem verwendet, umgekehrt auch zur Bestimmung des Cs.⁸⁾

Die Löslichkeit der Salze in 100 Teilen H_2O : K-Alaun 13,5, Rb-Alaun 2,07, Cs-Alaun 0,619, verhalten sich also wie 22:4:1.

F. Štolba⁹⁾ fällt aus Salpeter-Mutterlaugen das Rb-Salz mit dem K-Salz aus salzsaurer Lösung als Platinchlorid und zersetzt dann mit Kieselflußsäure, wobei das Rb weniger angegriffen wird. Die kieselflußsauren Salze werden dann mit H_2SO_4 zersetzt und diese Sulfate durch Fraktionierung getrennt.

¹⁾ Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 430 (1876).

²⁾ R. Dubrisay, Ann. chim. phys., 9. Ser., **17**, 222 (1922).

³⁾ Terada Proc. Math. phys. Soc. Tokyo **7**, 290 (1914).

⁴⁾ J. M. Kolthoff, Z. anorg. u. allg. Chem. **112**, 182 (1924).

⁵⁾ F. Štolba, Journ. prakt. Chem. **96**, 43 (1865).

⁶⁾ F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 1905, II, 416.

⁷⁾ M. de la Paulle, C. R. **176**, 105 (1923).

⁸⁾ J. Redtenbacher, Journ. prakt. Chem. **94**, 443 (1865); Anz. Akad. Wiss. Wien **2**, 39 (1865).

⁹⁾ F. Štolba, Journ. prakt. Chem. **99**, 49 (1867).

Physikalisch-chemische Eigenschaften.

Wachstum.

Die Ausbildung der Kristalle in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Beschaffenheit der Lösung, d. i. also von den Lösungsgenossen, war bei Alaun wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen. Schon lange war es bekannt, daß Alaun aus alkalischen Lösungen in Würfeln kristallisiert, so erhielt Sieffert¹⁾ 1792 solche Würfel durch Kochen der Alaunlösung mit Kalk. Der römische Alaun, der bei Tolfa durch Glühen und nachheriges Auslaugen des Alaunsteins gewonnen wird, kristallisiert in Würfeln, so daß er früher für eine andere Alaungattung gehalten wurde.

J. H. Hassenfratz²⁾ sprach die Vermutung aus, daß bei der Ausbildung des Würfels das Verhältnis von Basis zur Säure eine Rolle spielt; H. Persoz³⁾ schloß auf eine Al-reichere Zusammensetzung, da durch Zusatz von Pottasche erhaltene Würfel eine Lösung gaben, die nach Ansäuerung mit H_2SO_4 Oktaeder lieferte. H. Löwel⁴⁾ stellte aber fest, daß der Schwefelsäure- und Wassergehalt derselbe ist, wie bei den oktaedrischen Kristallen, wie dies auch aus der Analyse von L. N. Vauquelin (s. S. 435, Anal. 3) hervorgeht. H. Persoz⁵⁾ erhielt Würfel auch durch Zusatz von $CaCO_3$. Ähnliche Beobachtungen machten auch E. Jannettaz⁶⁾ bei einem Überschuß von $Al(OH)_3$, A. Polis⁷⁾ erhielt die besten Würfel, wenn er Soda so lange zusetzte, bis ein bleibender Niederschlag entstand und dann die Hälfte der Anfangslösung zusetzte. Fr. Grünling⁸⁾ bei Zusatz von Na_2CO_3 ; K. v. Hauer⁹⁾ aus NH_3 -haltiger, H. Kopp¹⁰⁾ aus KOH-haltiger Lösung. N. P. Campbell¹¹⁾ beobachtete die Entwicklung von Würfeln bei Anwesenheit von Portlandzement. Lecocq de Boisbaudran¹²⁾ stellt sich vor, daß eine Lösung, aus würfeligen Kristallen hergestellt, eine größere Konzentration besitzt als eine solche aus Oktaedern, aus dem Vergleiche der Grenzkurve zwischen festem und gelöstem Zustande ergibt sich dann ein Bereich, in dem die Dickenzunahme des Würfels eine geringere ist, als die des Oktaeders.

Reine Rhombendodekaeder will A. Stiasny¹³⁾ aus sehr schwacher(?), mit Pottasche versetzter Lösung nach langem Stehen erhalten haben. Andererseits entwickeln sich die hemiedrischen Flächen (210) meist nur aus saurer Lösung, so von R. Weber¹⁴⁾ und H. Bauhans,¹⁵⁾ letzterer durch Fortwachsen einer Alaunkugel in HCl beobachtet.

¹⁾ Sieffert, vgl. H. Kopp, *Gesch. d. Chem.* IV, 64.

²⁾ J. H. Hassenfratz, *Gehlens Journ. d. Chem.* **4**, 324 (1805).

³⁾ H. Persoz, *Ann. chim. phys.* [3] **25**, 273 (1849).

⁴⁾ H. Löwel, *C. R.* **36**, 599 (1853).

⁵⁾ H. Persoz, *Chim. Mol.* 386.

⁶⁾ E. Jannettaz, *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 3 (1870).

⁷⁾ A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **13**, 360 (1880).

⁸⁾ Fr. Grünling, *Groth Chem. Kryst.* II, 565.

⁹⁾ K. v. Hauer, *Sitzber. Wiener Ak.* **40**, 596 (1860); *Journ. prakt. Chem.* **94**, 241 (1865).

¹⁰⁾ H. Kopp, *Jahresberichte d. Chem.* 1860, 133.

¹¹⁾ N. P. Campbell, *Journ. chem. soc. London* **107**, 475 (1915).

¹²⁾ Lecocq de Boisbaudran, *C. R.* **88**, 629 (1879).

¹³⁾ A. Stiasny, *Dinglers polyt. Journ.* **202**, 191 (1871).

¹⁴⁾ R. Weber, *Pogg. Ann.* **109**, 379 (1860).

¹⁵⁾ H. Bauhans, *Dissert. Greifswald, Verh. naturhist. Ver. Heidelberg*, N. F., 1913, 336.

Umfassender wurde die Abhängigkeit der Kristalltracht von F. Beudant¹⁾ untersucht. Eine reine Alaunlösung gab (111)(110), mit PbSO_4 , Na_2SO_4 , oder Na-Phosphat, Al-Sulfat oder Borax Cubooktaeder, mit HNO_3 , H_2SO_4 , bei Zusatz von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 , wenn der Niederschlag länger in der Lösung blieb, dann mit unlöslichen Carbonaten anfangs (111), später Cubooktaeder, erst nach der dritten Kristallisation und bei größerem Carbonatzusatz und nach dem Filtrieren reine Würfel. Aus HCl die Kombination (111) (100) π (201); letzteres gleich, wenn das ursprüngliche Material (111)(100) zeigte; erst nach der zweiten oder dritten Kristallisation bei (111)(110).

E. Jannettaz²⁾ erhielt aus Lösungen mit einem Überschuß von $\text{Al}(\text{OH})_3$ Würfel, Kombination desselben mit Oktaeder und Ikositetraeder (112) aus einer Lösung mit 10% KCl, mit diesem und dem Dodekaeder aus einer solchen mit NH_4Cl , das Pentagondodekaeder (201) in Kombination mit Würfel und Oktaeder aus einer 20%igen KCl-Lösung, aus HCl und AlCl_3 ; mit (111) allein aus HJ-Lösung, mit (110) aus konzentrierter H_2SO_4 . Z. Weyberg³⁾ kommt zu folgenden Resultaten: 6 g HCl auf 100 g H_2O bewirkt das Auftreten von (112) und (201), mit steigendem HCl-Gehalt wird (201) breiter, bei 25 g HCl verschwindet das anfangs vorhandene (110) gänzlich. Ein Regenerationspolyeder zeigt von 9,42 g HCl an (111) (100) (112) (221); (201) erscheint erst von 14 g HCl ab. HNO_3 bewirkt bei einer Mindestkonzentration von 35 g HNO_3 ein Verschwinden der (110)-Flächen.

P. Zemjatschensky⁴⁾ untersuchte den Einfluß eines Boraxzusatzes. Setzt man zu 300 g einer konzentrierten Alaunlösung 5 g Borax, so bilden sich anfangs nur Oktaeder aus, nach 14 Tagen in Kombination mit dem Würfel, nach weiteren 14 Tagen nur der letztere, nach weiteren 11 Tagen bildet sich ein Niederschlag der Zusammensetzung 3,50 K_2O , 42,36 Al_2O_3 , 22,12 SO_3 , 32,03 H_2O . Der Moment des Zerfalls wird durch einen scharfen Knick in der Verdampfungskurve gekennzeichnet. Bei einem Verhältnis von Borax:Alaun von 1:3,5 muß die Lösung stark eingeengt werden, bis sich Kristalle ausscheiden, die Reihenfolge der Formen ist eine ähnliche. Mischungen von Tonerde und Chromalaun bilden bei Zusatz von Borax keine isomorphen Mischkristalle; wenn der Moment des Ausscheidens der Würfel beginnt, wird die Lösung grün; mit dem kubischen Alaun scheidet sich Borsäure aus, der Rest erstarrt glasig. Bei Erwärmung der Lösung, die Würfel ausgeschieden hatte, muß sie vielfach eingeengt werden, dann scheiden sich Skelette aus. Ein Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bewirkt bei einem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3 = 1:3,7$ in der Mutterlauge das Auskristallisieren von Cubooktaedern, bei 1:3 Würfel. Kupfer löst sich in gesättigter Alaunlösung auf; die Reihenfolge der Trachtformen ist dieselbe; bei der Bildung von Würfeln enthält die Mutterlauge 6,01 CuO : 10,67 Al_2O_3 , von der SO_3 bleibt für Alaun 1,97, in der Lösung ist ein basisches Salz mit einem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SO}_3$ vorhanden. Ähnlich wirken andere Metalle und von Säuren zersetzliche Silikate, wie Natrolith, Serpentin usw. Kupfervitriol selbst hat keinen Einfluß; KJ wirkt wie Borax, die Reaktion ist durch

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{S}_2\text{O}_9 + 2\text{HJ}$$

ausgedrückt.

¹⁾ F. Beudant, Ann. min. [3] 39, 251 (1818).

²⁾ E. Jannettaz, Bull. soc. chim. [II] 13, 3 (1870).

³⁾ Z. Weyberg, Kosmos 35, 487 (1910). Ref. Z. Kryst. 54, 71 (1914).

⁴⁾ P. Zemjatschensky, Mém. acad. St. Petersburg [8] 24, 8, 1—36 (1909); Z. Kryst. 51, 280 (1912).

Derselbe Autor¹⁾ untersuchte auch den Einfluß von HCl auf die Bildung der Alaunkristalle. Bei geringem Zusatz ergab sich keine Änderung in der Tracht, aus einer 10% igen HCl-Lösung, die mit Alaun gesättigt wurde, scheiden sich Kristalle ohne (201) ab, aus der Lösung, die von diesen abgegossen wurde, solche, die nur selten oder wenige Flächen dieser Form aufwiesen. 20 g Alaun in 20 ccm H₂O + 10 ccm HCl von der Dichte 1,19 gelöst, gaben nur sporadische und nicht vollzählige Pentagondodekaeder.

Wurden aber in gleichen Teilen von H₂O und HCl (je 20 ccm) bei 35—40° 20 g Alaun gelöst, so schieden sich nach 9—17 Tagen Kristalle mit vollflächigem π (201) aus, bei mehr HCl sinkt die Anzahl der (201)-Flächen wieder, während (100) an Ausdehnung gewinnt; bei 2HCl:1H₂O (Volumverh.) bilden sich Kristalle mit (111)(100). Eine Lösung von Alaun in rauchender HCl, die noch Kristalle mit (201)-Flächen bildet, hat die Zusammensetzung: 3,02 K₂O, 4,29 Al₂O₃, 10,91 SO₃, 11,80 HCl, 69,98 H₂O. Wurde die aus konzentrierter HCl erhaltene Verbindung 3K₂Al₂S₄O₁₂ · K₂SO₄ · 8KCl + Al₂Cl₆ in einer gesättigten Alaunlösung (Lösungsmittel 2HCl + 1H₂O) wieder gelöst, so bildeten sich Alaunkristalle, von denen nur 15—30% ein paar Flächen von (201) besaßen, später bildete sich wieder das obige Salz.

Das Auftreten bzw. Verschwinden der Flächen von (110) und (100) wird bei verschiedenem Grade der Übersättigung in normaler und in einer mit 9,3% HCl versetzten Lösung von A. Schubnikow²⁾ verfolgt. Zusatz von HCl läßt jene Flächen (110) an einem auf (111) aufliegendem Kristalle, die auf dem Boden senkrecht stehen oder mit ihm einen spitzen Winkel bilden (also an der unteren Hälfte) verschwinden. Im allgemeinen werden die Kristalle um so flächenreicher, je geringer die Übersättigung ist; ein Resultat, zu dem in letzter Zeit auch O. Mügge³⁾ bei anderen Mineralien kam. Bei rascherem Wachstum nimmt die Homogenität ab, die äußere Symmetrie zu, bei langsamerem die äußere ab; die Kristalle nehmen mit Abnahme der Übersättigung an Oberfläche im Verhältnis zum Volumen zu. Genaue Daten siehe Original.

H. Marbach⁴⁾ hat aber π (201) auch an regenerierten Bruchflächen beobachtet. Die Untersuchung derartiger Ausheilungen an solchen, wie an künstlich angeschliffenen, teils kristallographisch möglichen, teils willkürlichen Formen fand dann immer mehr Beachtung und führte schließlich zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit für verschiedene kristallographische Vektoren, richtiger deren gegenseitigen Verhältnissen.

So hat K. v. Hauer⁵⁾ beobachtet, daß eine Bruchfläche sich rascher ausheilt, als eine kristallographisch mögliche, angeschnittene Fläche, die aber auch nur als sogenannte Scheinfläche fortwächst. Es bildet sich zunächst die Kombination (100)(111)(110), zuerst verschwindet dann (110) später (100). Auch in alkalischer Lösung wachsen geschnittene Würfel zu Oktaedern aus. Nach der ersten Arbeit K. v. Hauers sollte dann der Würfel sich nicht nur an den angeschliffenen Stellen, sondern auch an den durch die Symmetrie bedingten Stellen des Kristalles ausbilden. K. v. Hauer bediente sich zur

¹⁾ P. Zemjatschensky, Mém. acad. St. Petersburg **30**, 3, 1—19 (1909). Ref. Z. Kryst. **52**, 604 (1913).

²⁾ A. Schubnikow, Z. Kryst. **53**, 433; **54**, 261 (1914).

³⁾ O. Mügge, ebenda **62**, 415 (1925).

⁴⁾ Nach Mitteil. von J. B. Biot, C. R. **43**, 705 (1856).

⁵⁾ K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **39**, 619 (1860); **40**, 539 (1860).

besseren Erkennung des Fortwachsens isomorpher Mischungen mit gefärbten Alaunen (Cr, Fe). Das Fortwachsen angeschnittener kristallographisch möglicher Flächen, wie (112) (221), hatte übrigens schon R. Wackernagel¹⁾ beobachtet. W. Haidinger²⁾ führt das Entstehen der Würfelfläche an angeschnittenen Kristallen darauf zurück, daß das Wachstum senkrecht darauf ja $\frac{1}{3}$ mal so stark sein muß, als auf (111), wenn der Kristall sich komplettieren soll. Er beobachtete aber auch, daß ein nach (001) geschnittener Kristall so fortwuchs, daß der Mittelpunkt desselben mit dem Mittelpunkte der angeschnittenen Fläche übereinstimmte.

L. Frankenheim³⁾ führt das Entstehen dieser Flächen nicht auf das Anfeilen derselben zurück; er erhielt sie auch beim Fortwachsen unverletzter Kristalle von KCr-Alaun in KFe-Alaunlösung, wobei sich ersterer z. T. löste.

Eine klassische Arbeit über Regeneration der Kristalle, die hauptsächlich Versuche an Alaun betrifft, ist das große Werk von A. Rauber (Dorpat 1897),⁴⁾ in dem photographisch die verschiedenen Versuche zur Anschauung gebracht sind. Es sei darum auf das Werk bezüglich der genaueren Angaben verwiesen. In demselben waren auch schon Versuche an geschliffenen Kugeln ausgeführt, wie sie später von D. K. Artemjew, E. v. Fedorow, K. Spangenberg u. a. wiederholt wurden und er erhielt so wie diese dann auch Flächen, die an normal wachsenden Kristallen gleichzeitig nicht oder selten auftraten. In Bewegung waren die Erscheinungen ganz analog.

Die Bildung von (112) und (221) an verletzten (abgerundeten) Kristallteilen beobachteten auch L. Wulff⁵⁾ und P. Gaubert.⁶⁾ Letzterer erhielt aus bewegter, stark konzentrierter Lösung Zwillinge nach (111), die er sich durch Vereinigung zweier lose gebildeter Kristalle entstanden denkt. Ch. Maurin⁷⁾ fand, daß nicht nur angeschnittene, sondern auch zurückgebliebene Kristallteile rascher wachsen, als in derselben Lösung entstandene Flächen.

J. Bosscha⁸⁾ beobachtete Umänderung der kristallographischen Begrenzung von Mutterlaugeneinschlüssen in Alaunkristallen bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen. Nach H. Przi Bram⁹⁾ heilen Alaunkristalle in KCr-Alaunlösung auch bei Ausschluß von Verdampfung und bei konstanter Temperatur aus und nehmen dabei sogar an Gewicht ab. (Dies erklärt sich wohl aus dem von L. Frankenheim beschriebenen Vorgang, s. o.)

Nach F. Klocke¹⁰⁾ entwickeln angeätzte Kristalle am oberen Ende (100), (111), (*hhl*) bisweilen auch (201), am unteren nicht. Im Verhältnis zur Lösungsmenge große Kristalle nahmen am oberen Teil ab und wuchsen am unteren zu. Das Fortwachsen in Lösungen isomorpher Substanzen siehe ebenda, S. 569.

D. K. Artemjew¹¹⁾ untersuchte das Wachsen von Alaunkugeln teils in

¹⁾ R. Wackernagel, Kastners Arch. f. Naturkde. **5**, 294 (1825).

²⁾ W. Haidinger, Öst. Bl. f. Liter. 1847, 175; N. JB. Min. etc. 1848, 207.

³⁾ L. Frankenheim, Pogg. Ann. **113**, 488 1861.

⁴⁾ A. Rauber, Ref. Z. Kryst. **29**, 409 (1898).

⁵⁾ L. Wulff, Z. Kryst. **4**, 126 (1880).

⁶⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **18**, 141 (1895); **19**, 433 (1896).

⁷⁾ Ch. Maurin, Journ. Phys. **9**, 206 (1900).

⁸⁾ J. Bosscha, Ann. ecol. polyt. Delft **1**, 169 (1885). Ref. Z. Kryst. **13**, 55 (1888).

⁹⁾ H. Przi Bram, Z. Kryst. **39**, 578 (1904).

¹⁰⁾ F. Klocke, ebenda **2**, 293 (1878).

¹¹⁾ D. K. Artemjew, Z. Kryst. **48**, 423 (1911); Ann. d. l'Inst. min. St. Petersburg **I**, 83—84 u. 165. Ref. Z. Kryst. **54**, 111 u. 170 (1915).

eigener, teils in Lösung von KCr-Alaun; es bilden sich Flächen von (321), (221), (112), (201), (110), (100), (111); beim Lösen der Kugel verschwinden die Hauptflächen und es bilden sich Flächen der Zone [(111)(102)]. Siehe auch H. Bauhans.

E. v. Fedorow¹⁾ ließ ineinanderpassende Kugeln und Hohlkugeln so weiterwachsen, daß die Lösung den Hohlraum ausfüllte; die konvexe Fläche gab scharfe, die konkave matte Reflexe; waren Kugel und Hohlkugel aus ihrer kristallographischen Orientierung verdreht, so waren die Reflexe mehrfach.

Quantitative Untersuchungen über das Wachsen verschiedener Flächen machte A. Loir;²⁾ nach ihm zeigt ein kubischer Alaun in neutraler Lösung 5 mal so starkes Wachstum der Würfelflächen als (111), analog wächst (111) in alkalischer Lösung rascher in der Dicke. Das Wachstum ist abhängig von der Größe des eingehängten Objektes, von Zeit und von äußeren Umständen.

Z. Weyberg³⁾ fand bei einem KAl-Alaunkristall, den er in NH_4Fe -Alaunlösung weiterwachsen ließ, das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten $V_{100} : V_{110} = 1 : 2$, $V_{100} : V_{111} = 1 : 4,47 = 1 : 3,36$. Ist Σ der Flächeninhalt des Elementarparallelogramms der Netzebene, so ist $\Sigma_{100} : \Sigma_{110} = 1 : \sqrt{2}$, $\Sigma_{111} : \Sigma_{100} = 1 : 1,14$.

K. Spangenberg⁴⁾ ging, wie D. K. Artemjew, von geschliffenen Kugeln aus, die er bei starker Bewegung der Flüssigkeit wachsen ließ. Bei 29° ist das Verhältnis der Dickenzunahme V für:

	(111)	(110)	(100)	(221)	(112)	(201)
	1	4,8	5,3	9,5	11,1	26,7
bei 19°	1	6,3	4,1	9,0	15,6	26,5

Die Wachstumsgeschwindigkeit variiert bei verschiedenen Versuchen sehr stark. Die Reihenfolge, in der die Flächen nacheinander verschwinden, ist nicht einfach die Umkehrung obiger Reihe, so verschwindet bei 29° (110) vor (100), weil die für erstere nötige Schicht eine viel kleinere ist; (221) verschwindet vor (112). In Konkavkugeln⁵⁾ treten beim langsamen Wachsen Subindividuen mit der gleichen Kombination auf, die Reihenfolge des Verschwindens ist dann: (201), (221), (110), (112), (100), (111).

J. P. Valetton⁶⁾ bestimmte die Geschwindigkeit des Dickenwachstums der Flächen zu:

(111)	(110)	(100)	(221)	(112)	(201)
1	3,5	7	9	13	> 13

In (110) treten Netzebenen auf, die das ganze Molekül enthalten, weshalb diese Fläche langsamer wächst, in (100) solche, in denen K und Al einerseits, (SO_4) andererseits auftritt. (111) wächst noch langsamer, weil die Verzerrung des Tetraeders zwischen Al''' und K' bemerkbar wird. Senkrecht zu (111) ist die Atomfolge $\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{SO}_3-\text{K}-\text{SO}_3-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ usw.

¹⁾ E. v. Fedorow, Z. Kryst. **48**, 420 (1911); **54**, 112 (1914).

²⁾ A. Loir, C. R. **92**, 1166 (1881).

³⁾ Z. Weyberg, Z. Kryst. **34**, 531 (1901).

⁴⁾ K. Spangenberg, Z. Kryst. **61**, 189–225 (1924).

⁵⁾ Derselbe, ZB. Min. etc. 1925, 338.

⁶⁾ J. P. Valetton, Vortrag i. d. Vers. d. Dtsch. Min.-Ges., Leipzig 1921. Ref. Z. Kryst. **56**, 434 (1921).

Z. Weyberg¹⁾ kommt bei seinen Versuchen zu folgenden Ergebnissen: Ein Kristall wächst meist mit jener Fläche am Boden an, die am langsamsten wächst. Das Auftreten der Abstumpfungen (110) und (100) ist von folgenden Bedingungen abhängig: 1. Entfernung der Kristalle voneinander, 2. deren Zahl, 3. deren Größe, 4. Orientierung gegen die Konzentrationsströmungen, 5. Grad der Übersättigung, 6. Dicke der Lösungsschicht. Wachstumsbehindernde Umstände, wie Nähe der Wand usw. gestatten breitere Abstumpfungen, ebenso, wenn der Kristall ganz von den Konzentrationsströmungen umspült wird; die Wirkung der Größe der Kristalle zeigt ein gewisses Optimum; Einschlüsse ordnen sich vorzugsweise in der Richtung des stärkeren Dickenwachstums. Die Geschwindigkeit des Wachstums nimmt zu mit der Erniedrigung der Übersättigung.

L. Wulff²⁾ führt die Beobachtung von Lecocq de Boisbaudran über verschiedene Beschaffenheit eines Teiles der Oktaederflächen (vgl. S. 405) auf die Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Reaktion des Alkali zurück. Die tetraedrische Ausbildung führte Kurnakow³⁾ auf verschieden starkes Wachstum an den unteren und oberen Partien des Kristalles zurück (siehe F. Klocke, S. 441); sie kann künstlich variiert werden. Durch geeignetes Umliegen kann ein Verhältnis der größeren zur kleineren Oktaederfläche bei KAl-Alaun wie 1,175, bei NH₄Fe-Alaun wie 1,187, bei KCr-Alaun wie 1:2,10 erzielt werden.

A. Rota⁴⁾ stellt die Regel auf, daß jene Form sich bilde, auf der der kleinste Randwinkel der gesättigten Lösung gebildet werde. Aus welchen Kristallen die Lösung gebildet wurde, ist dabei gleichgültig. Für oktaedrischen Alaun ist dieser Winkel auf (111) 10° 16', auf (100) 15° 36'; für kubischen Alaun auf (111) 15° 36', auf (100) 10° 22'.

Nach A. Pockels⁵⁾ breitet sich aber eine gesättigte Lösung von Alaun vollkommen glatt auf dem Kristalle aus.

Eingehende Versuche über Kristallisationsgeschwindigkeit mit Hilfe von Leitfähigkeitsbestimmungen hat R. Marc⁶⁾ gemacht; doch muß diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden, da die Bedeutung der erhaltenen Konstanten nur aus dem ganzen Text entnommen werden kann. In späteren Arbeiten⁷⁾ resümiert er die Ergebnisse, deren wichtigstes ist, daß der Kristallisationsvorgang ein relativ langsamer ist, von gewissen Fremdstoffen, wie Farbe usw., aufgehalten werden kann, woraus auf Adsorption und eine enge Beziehung derselben mit dem Habitus der Kristalle geschlossen wird.

N. P. Campbell⁸⁾ maß die Kristallisationsgeschwindigkeit von K-Alaun. Nach ihm nehmen kleine Kristalle genau so rasch an Dicke zu als große; das Wachstum ist proportional der Fläche, die mit der Flüssigkeit in Berührung steht. Ist m die Masse des Kristalles, t die Zeit, so ist nach dem Verfasser $m^{1/3} = kt$, nach Richards und Archibald⁹⁾ ist $dm/dt = km^{2/3}$.

¹⁾ Z. Weyberg, Z. Kryst. **36**, 40—61 (1902).

²⁾ L. Wulff, ebenda **5**, 81 (1881).

³⁾ Kurnakow, Verh. d. kaiserl. russ. min. Ges. Sitz.-Prot. Nr. 310.

⁴⁾ A. Rota, R. Acc. d. Linc. [V] **7**, II, 128 (1898). Ref. Z. Kryst. **32**, 507 (1900).

⁵⁾ A. Pockels, Naturwiss. Rundsch. **14**, 383 (1899).

⁶⁾ R. Marc, Z. f. phys. Chem. **67**, 485—500 (1909).

⁷⁾ Derselbe, ebenda **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910).

⁸⁾ N. P. Campbell, Journ. chem. Soc. **107**, 475 (1915).

⁹⁾ W. Richards u. E. H. Archibald, Am. Chem. Journ. **26**, 61 (1901).

Die Resultate sprechen jedoch gegen die obigen Behauptungen. Wenn nämlich zwei Kristalle mit dem Gewicht m_1 und M_1 nach der Zeit t m_2 und M_2 wiegen, so sollte $m_2^{1/3} - m_1^{1/3} / M_2^{1/3} - M_1^{1/3} = 1$ sein; dieser Quotient war aber immer > 1 . Für das Wachstum selbst ist keine Konstante gegeben, sondern der Verfasser berechnet die Größe des einen aus der des anderen Kristalls.

H. A. Miers und F. Isaac¹⁾ unterscheiden zwei Stadien: 1. Bildung der großen, langsam wachsenden Kristalle und 2. die zahlreicher kleiner; letzteres nennen sie metastabiles, es ist von einer Verminderung des Brechungsexponenten begleitet. Die Kurve von Konzentration und Brechungsexponenten besitzt stets ein Maximum, beim Schütteln tritt stets erst bei Erreichung des Maximums eine Ausscheidung ein. Die Verbindungslinie der Maxima für verschiedene Temperaturen stellt die Grenzkurve des metastabilen Zustandes dar.

Lecocq de Boisbaudran²⁾ schloß aus der Beobachtung, daß eine Fortwachsungskruste von NH_4Al - über KCr -Alaun sich von diesem ablöste, ohne daß der Kern angegriffen war, daß sowohl zum Wachsen, wie zum Lösen eine gewisse Trägheit des Kristalles vorhanden sei, mithin zwei Grenzen für die Wirkung der Flüssigkeit auf den Kristall existieren, zwischen denen weder Wachstum noch Auflösung stattfindet; diese Grenzen seien verschieden für verschiedene Flächen. Dem entgegengen F. Klocke³⁾ und G. Wulff,⁴⁾ die die Erscheinung auf Fehlen der Konzentrationsströmungen zurückführen.

Das Wachstum in treppen- und skelettartigen Formen beobachtete W. Knop aus alkalischer und aus saurer Lösung⁵⁾ dann F. Klocke⁶⁾ bei Bildung aus normaler Lösung.

Vicinale Flächen, namentlich Triakisoktaeder, wurden von vielen Beobachtern erwähnt. A. Scacchi⁷⁾ betrachtet sie als Polyedrie, d. h. die Eigenschaft, daß eine bestimmte Fläche an einem Kristall verschiedene Lage haben kann.

Z. Weyberg⁸⁾ fand, daß Vicinalflächen dann entstehen, wenn die Konzentrationsströmungen von verschiedenen Punkten der Kristalloberfläche ausgehen; dieselben bewirken auch das Auftreten von Rissen und Streifen auf den Flächen und zwar letztere bei starker Übersättigung parallel den Strömungen, senkrecht dazu bei schwacher. Genauer verfolgte die Erscheinung H. A. Miers.⁹⁾ Während des Wachstums bilden sich bei schwacher Erwärmung am Tage bzw. Abkühlung in der Nacht ganz flache Triakisoktaeder oder Ikositetraeder, die sprunghaft abwechseln; die Neigung wechselt zwischen $2'$ und $30'$ gegen die (111)-Fläche; am unteren Ende oder an tiefer liegenden Kristallen ist sie gewöhnlich kleiner; um den Kristall herum treten Konzentrationsströmungen auf, die Lösung hat in der unmittelbaren Nachbarschaft des Kristalls einen um 0,0007 höheren Brechungsexponenten (1,34336 statt 1,34263), was einem Gehalt an

¹⁾ H. A. Miers u. F. Isaac, Proc. chem. soc. **22**, 9.

²⁾ Lecocq de Boisbaudran, C. R. **80**, 888 (1875).

³⁾ F. Klocke, N. JB. Min. etc. **81**, 886 (1879); Z. Kryst. **2**, 293 (1878).

⁴⁾ G. Wulff, ebenda **34**, 466 (1901).

⁵⁾ W. Knop, Molekulare Konst. u. Wachstum d. Krist. 1867; Journ. prakt. Chem. **40**, 90; **41**, 81 (1847).

⁶⁾ F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1871, 375.

⁷⁾ A. Scacchi, Rend. Accad. sci. Torino Mem. Ser. 2, **21**; Z. Dtsch. geol. Ges. 1862, 56.

⁸⁾ Z. Weyberg, Z. Kryst. **36**, 40–61 (1902).

⁹⁾ H. A. Miers, Phil. Transact. Lond. A. **202**, 459; Z. Kryst. **39**, 234 fig. (1904); 1. Mitt. Rep. Brit. Assoc. 1894, 654; Z. Kryst. **27**, 105 (1897).

9,3 in 100 g Lösung entspricht statt 8,5 bei Konzentration bei der gleichen Temperatur (14°, Dichte der Lösung 1,0458); diese Vicinalflächen bilden sich auch in bewegter Lösung; im großen und ganzen sind die Abweichungen bei rascherer Temperaturabnahme größer, aber nicht mit großer Regelmäßigkeit. H. A. Miers erklärt das Auftreten der Vicinalflächen so, daß der Schauer von Molekeln, der auf eine Kristalloberfläche niedergeht, nicht sehr dicht ist, da aus der Beobachtung hervorgeht, daß die Molekeln im Alaun etwa $17\frac{2}{8}$ mal dichter liegen, als in der benachbarten Lösung. Die Dichte in der (100)-Fläche ist etwa 5,385 mal größer als etwa in der Ebene (025).

Den Beweis für die Existenz einer Kristallisationskraft versuchen G. F. Becker und A. L. Day¹⁾ zu bringen, indem sie die Dicke einer zwischen dem Boden des Kristallisationsgefäßes und der Unterseite eines belasteten Kristalles entstandenen neuen Schicht maßen. Ein solcher Kristall von 8,324 mm Dicke wuchs in 98 Stunden um 0,131 mm. Ein belasteter Kristall soll eine größere Löslichkeit besitzen als ein unbelasteter bzw. minder belasteter, so daß, wenn beide nebeneinander in der gleichen Lösung sich befinden, nur der unbelastete wächst, wie W. Bruhns und W. Mecklenburg²⁾ fanden. Eine Bildung von Alaunkristallen zwischen einer Tonplatte und einem Becherglas erklären sie durch die Wirkung von Diffusion. An anderer Stelle³⁾ wiesen sie aus den Beobachtungen von G. F. Becker und A. L. Day nach, daß ein Maximum des Wachstums vorhanden sei. St. Taber⁴⁾ wiederholte die Versuche von G. F. Becker und A. L. Day und fand dieselben richtig. Ein Kristall von Alaun unter Pressung wird bei Anwesenheit eines ungepreßten gelöst; die Hebung, die direkt nachgewiesen wurde und auf der Ausscheidung innerhalb des Diffusionsraumes zwischen Kristall und Boden beruht, hört sofort auf, sobald spontane Kristallbildung außerhalb beginnt. Die übrigen Versuche, die eine namhafte Kraft bis zur Zerspaltung von Gefäßen nachwiesen, wurden mit Kupfervitriol gemacht. Analoge Beobachtungen rühren auch von E. Tatumhong⁵⁾ her.

Die Entstehung und Ausbildung dieser Wachstumsgrübchen an der Anwachfläche behandelt H. Himmel.⁶⁾ Über rhythmische Kristallisation von K-Alaun, ähnlich K. Hrymakowski.⁷⁾

Die Kristallisation von Alaun aus übersättigten Tropfen beobachtete J. Chevalier.⁸⁾ Er nimmt mehrere Stadien an: den metastabilen und den labilen Zustand. Seine Versuche wurden mit Lösungen von $19\frac{3}{4}\%$ und 18% bei gewärmtem Objektträger gemacht. Der metastabile Zustand beginnt bei ersterer Konzentration bei 40°, bei letzterer bei 37°; der labile bei 25 bis 28° bzw. 21 bis 24°. Bei sehr kleinen Tropfen erhielt er durch Ausschleiden eine amorphe Masse. Beim Abkühlen oder Verdampfen scheiden sich aus dem metastabilen Zustand Oktaeder nur dann aus, wenn solche in den Tropfen eingeführt wurden; aus dem labilen bilden sich zuerst doppel-

¹⁾ G. F. Becker u. A. L. Day, ZB. Min. etc. 1916, 337, 364; Proc. Wash. Acad. Sci. 7, 283 (1905).

²⁾ W. Bruhns u. W. Mecklenburg, Jber. niedersächs. geol. Ver. Hannover 6, 92 (1913).

³⁾ Dieselben, ZB. Min. etc. 1917, 125.

⁴⁾ St. Taber, Am. Journ. Sci. 41, 532 (1916).

⁵⁾ E. Tatumhong, ebenda 43, 289 (1918).

⁶⁾ H. Himmel, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 54, 88 (1926).

⁷⁾ K. Hrymakowski, Z. Kryst. 64, 156 (1926).

⁸⁾ J. Chevalier, Min. Mag. 14, 134 (1905); 15, 226 (1909).

brechende Sphärolithen, die einer wasserärmeren Verbindung angehören dürften. Entweder bilden diese allein das Ausscheidungsprodukt, oder es bildet sich aus dem Rest ein rechtwinkliges isotropes Netzwerk, das sich auch beim Einbringen eines Oktaeders in einen labilen Tropfen bildet; ebenso beim Berühren des Sphärolithen mit einem oktaedrischen Kristall. Hat sich in einem Tropfen auf einer Seite ein Sphärolith, auf der anderen ein Oktaeder gebildet, so wächst der letztere auf Kosten des ersteren; sobald das Oktaeder die Sphärolithen berührt, bildet sich das rektanguläre Netzwerk. An feuchter Luft werden die Sphärolithen isotrop.

W. Ostwald¹⁾ untersuchte die Impfwirkung von Alaun auf eine übersättigte Lösung. In einer Reibschale, die nach dem Verreiben von Alaun mit Wasser gewaschen und dann mit einem Tuch abgetrocknet worden war, findet noch Auskristallisierung statt. Durch Verreiben mit Milchsucker fand W. Ostwald, daß die Grenze der Wirkung um einige Potenzen tiefer liegen dürfte als bei NaClO_3 (nämlich bei $3,2 \cdot 10^{-10}$ g); verwittertes Salz wirkt ebenso wie frisches, ebenso auch ein isomorphes Salz (NH_4Al auf KAl -Alaun, KCr auf NH_4Al -Alaun). Hingegen wirkt ein auf eine Pt-Schlinge gebrachter Tropfen nicht, da sich ein wasserärmeres labiles Produkt gebildet hatte. In Milchsucker verriebener Alaun fängt bei 70° an, seine Wirkung abzuschwächen und verliert sie bei 75° ganz; auf einem Spatel hingegen erst zwischen 93° und 100° .

Lösung.

In engem Zusammenhang mit den Wachstumserscheinungen stehen die der Lösung, die sich durch Entstehen von Ätzfiguren (Ätzgrübchen, Ätzhügel, Kristalldamast, Prärosionsflächen, Lösungskörper) kundgeben. Derartige Beobachtungen wurden bereits von D. Brewster²⁾ gemacht, indem er die Lichtfigur, die von einer angeätzten Fläche reflektiert wurde, studierte. Er zeigte auch, daß diese Lichtfiguren abhängig sind vom Lösungsmittel und von der Dauer der Einwirkung.

Mit Wasser erhielt er einen dreistrahligen Stern, bei längerer Einwirkung kleine Reflexbilder in und neben den Strahlen; mit HCl einen sechsstrahligen Stern; mit Alkohol viel kürzere Strahlen als bei Wasser. In konzentrierte Lösung getaucht, durchlief das Bild alle Stadien bis zum einfachen Reflex zurück.

Vor D. Brewster hatte schon F. Daniel³⁾ Ätzfiguren an unregelmäßig begrenzten Alaunstücken gefunden, die der Kombination (100) (111) und verschiedenen Formen dazwischenliegender Zonen entsprachen; Lösungskörper ist (111).

K. Haushofer⁴⁾ erwähnt den Zusammenhang zwischen Lichtfiguren und Ätzgrübchen. Sehr eingehend befaßte sich mit diesen Erscheinungen F. Klocke,⁵⁾ der sie auch auf verschiedene Alaune ausdehnte (KAl , NH_4Al , KCr , KFe , NH_4Fe). Mit Wasser erhielt er auf (111) flache Triakisoktaeder, auf (100) vierseitige Pyramiden (Ikositetraeder), die aber rascher wieder verschwanden als auf (111), auf

¹⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **22**, 289 (1897).

²⁾ D. Brewster, Edinburgh Transact. **14**, (1837); Phil. Mag. **5**, 20 (1853).

³⁾ F. Daniel, Journ. Sci. R. Soc. London 1816, 24; Schweigg. Journ. Phys. **19**, 40 (1817).

⁴⁾ K. Haushofer, Habil.-Schr., München 1865, 42.

⁵⁾ F. Klocke, Z. Kryst. **2**, 126, 293, 552 (1879).

(110) nur Furchen. Die Figuren erscheinen ziemlich plötzlich, bei ruhiger Lage erreichen sie bald ein Maximum der Ausdehnung. Die Lage der entstandenen Flächen schwankt an einzelnen Kristallen, ist aber unabhängig von der Art des Lösens (Befeuchtung mit feuchtem Tuch oder einer nahezu konzentrierten Lösung eines Alauns). Mit Säuren erhält man auf (111) sechseitige, vertiefte Pyramiden, einer Kombination von Triakisoktaedern und Ikositetraedern entsprechend, und zwar nur bei mittlerer Verdünnung. Konzentrierte H_2SO_4 macht die Fläche matt, verdünnte (1:1) wirkt wie Wasser, ebenso Essigsäure; mit verdünnter NaOH erhält man dreiseitige Pyramiden, die von einer großen Basis abgestumpft werden. In der eigenen konzentrierten Lösung wird zunächst die Basis der dreiseitigen Grübchen abgestumpft, in der Lösung eines isomorphen Alauns werden die Grübchen ohne Auffüllung überdeckt. Auf (100) des Kaliumalauns entstehen in Fe-Alaun Oktaederspitzen ohne (100); Erscheinungen einer Trägheit der Kristalloberfläche, wie sie Lecocq de Boisbaudran (siehe Seite 444) angibt, beobachtete F. Klocke nicht; Lösen und Wachsen tritt sofort ein. Ätzerscheinungen treten auch ein, wenn man ein Salz in die konzentrierte Lösung eines leichter löslichen, isomorphen bringt; nur bei KAl- und KCr-Alaun konnte er dies nicht beobachten; doch lösen sich kleine KCr-Alaunkristalle, wenn sie bei gleicher Temperatur mit KAl-Alaunlösung geschüttelt werden. Ist der Kristall in Ruhe, so erfolgt ein gewisser Austausch von Substanz, indem dünne Partien des Alauns der Lösung sich dabei bilden. Schütteln bewirkt keine Ausscheidung. Mit warm gesättigter Lösung des isomorphen Salzes tritt neben Fortwachsung auch Lösung ein, besonders stark z. B. bei NH_4Al - und NH_4Fe -Alaun, wo sofort nach Einbringen des Kristalles massenhafte Ausscheidung von Mischkristallen stattfindet. Enthält ein solcher die Komponenten ungefähr im Verhältnis ihrer Löslichkeit, so entstehen in der Lösung einer der Komponenten keine oder nur schlechte Ätzfiguren (ausgenommen bei KAl- und NH_4Fe -Alaun), wohl aber, wenn eine derselben im Kristall überwiegt. Kristalle, die in übersättigter Lösung des isomorphen Salzes fortwachsen, zeigen keine federartige Streifung, sondern unregelmäßig verteilte Dreiecke. Auf Würfelflächen bilden sich durch gesättigte Lösung der isomorphen Salze keine guten Ätzfiguren, sondern nur flache Gruben; beim Fortwachsen Oktaederspitzen. Die scheinbare Ungleichheit in der physikalischen Beschaffenheit gleichwertiger Flächen, die Lecocq de Boisbaudran (vgl. S. 405) erhalten hatte, erklären sich durch die verschiedene Lage.

Auf Grund der oben beschriebenen Ätzerscheinungen, die auf der Würfelfläche vierzählige Figuren hervorbringen, leugnet F. Klocke die Zugehörigkeit zur dyakisdodekaedrischen Klasse. Zu ähnlichen Resultaten wie F. Klocke waren auch H. Baumhauer¹⁾ und F. Exner²⁾ gekommen. F. Klocke wendet sich auch gegen die Behauptung K. v. Hauers,³⁾ daß eine isomorphe Substanz in der Lösung der anderen, ohne vorher angeätzt zu werden, fortwächst und ein Kristall der leichter löslichen in der Lösung der schwerer löslichen Komponente wachsen kann, wenn die Lösung ein drittes, noch leichter lösliches Glied der Reihe enthalte.

L. Wulff⁴⁾ zeigte, daß die asymmetrischen Lichtfiguren, die D. Brewster

¹⁾ H. Baumhauer, Pogg. Ann. 153, 76 (1874).

²⁾ F. Exner, ebenda S. 57.

³⁾ K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. 40, 539 (1860); 53 (II. Gruppe), 221 (1866).

⁴⁾ L. Wulff, Z. Kryst. 5, 81 (1881).

auf (111) erhielt, mit der dyakisdodekaedrischen Klasse in Einklang stehen. Sechseckige Figuren erhielt er nicht nur mit HCl, sondern auch mit Wasser, z. B. einen Wasserstrahl, ähnlich wie F. Exner.

In jüngster Zeit wurde die Methode der Beobachtung der Lichtreflexe wieder von H. Bauhans¹⁾ aufgegriffen. Er verfolgte die Entstehung der von D. Brewster beschriebenen Reflexzüge. Ihre Hauptentwicklung geht nach (111) und (110) als Primärknoten, in zweiter Linie nach (100). Mit fortschreitender Lösung entstehen an den Oktaederkanten krumme Lösungsflächen, deren Endform ein 48flächner ist. Angeschliffene Flächen (201) zeigten rundliche Grübchen bei den als +, geleckte Oberfläche bei den als – bezeichneten Flächen. In stark saurer Lösung tritt die Zone (111)(100) gleichwertig mit der nach (110) auf. Kubischer Alaun gab als Endform einen Pyramidenwürfel. Kugeln von Alaun gaben beim Lösen einen Lösungskörper, dessen Reflexzüge ident mit den Gesamtreflexen auf den verschiedenen Flächen sind; an Stelle der Hauptknoten bilden sich Ecken; die Kanten zwischen denselben entsprechen den Hauptzonen; namentlich tritt die Zone (111)(111) usw. als Kante hervor. Im Anfang der Lösung ist ein Maximum der Lösungsgeschwindigkeit in den Hauptknoten, im weiteren Verlaufe ein Minimum in denselben vorhanden; die Richtungen größter Partikelattraktionen erscheinen als Ecken, die Ebenen der Maximalpartikelattraktion als Kanten. Daß auf den Hauptflächen zuerst Grübchen entstehen, erklärt H. Bauhans mit V. Goldschmidt so, daß die stärksten Orientierungskräfte auch die lösenden Partikel am stärksten anziehen.

Auf (110) erhielt H. Bauhans kahnförmige Vertiefungen oder längliche, vierseitige, unten abgestutzte Pyramiden.

Das Gesamtreflexbild von Cäsiumalaun zeigt deutliche pentagonal-dodekaedrische Symmetrie, (110) tritt an Bedeutung zurück, die Reflexzüge liegen in den Zonen $p:e$ (111)(201). Die Beobachtungen Lecocq de Boisbaudrans erklärt er ebenfalls durch die Lage gegen den Lösungsstrom.

Nach F. Müller²⁾ sind Ätzfiguren in Gestalt und Häufigkeit von der Art des Züchtens der Kristalle abhängig, weil bei gleichen Versuchsbedingungen bei der Ätzung verschiedene Resultate erhalten wurden.

Z. Weyberg³⁾ stellt fest, daß bei einer stärkeren Konzentration von HCl als 9,42% die Ätzfiguren geändert werden; die Ätzhügel sind dann von 6 Flächen begrenzt. Zu ähnlichen Resultaten wie H. Bauhans war auch H. A. Miers⁴⁾ gekommen. Die Ätzfiguren sind von Triakisoktaedern begrenzt, unter den Prärosionsflächen treten auch Ikositetraeder auf.

Verwitterungsfiguren wurden zuerst von A. Pape⁵⁾ studiert, doch bezogen sich die Untersuchungen, sowie die von E. Blasius⁶⁾ auf Chromalaun (siehe dort). Chr. Gaudefroy⁷⁾ erhielt solche von sechseckigem Umriß analog den Ätzfiguren von L. Wulff (siehe oben).

¹⁾ H. Bauhans, Diss., Greifswald, Verh. d. naturhist. Ver. Heidelberg 1913, 319; N. Jb. Min. etc. 1914, I, 18.

²⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 165 (1924).

³⁾ Z. Weyberg, Kosmos **35**, 487 (1910).

⁴⁾ H. A. Miers, Z. Kryst. **39**, 234 (1904).

⁵⁾ A. Pape, Pogg. Ann. **124**, 331 (1865); **125**, 517 (1865).

⁶⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 224 (1885).

⁷⁾ Chr. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 335 (1919).

Dichtebestimmungen und Molekularvolumina (siehe S. 407—409).

Außer diesen gibt R. Krickmeyer¹⁾ noch eine Zusammenstellung nach älteren Autoren:

Muschenbrock 1,714, P. A. Dufrénoy und Fr. Mohs 1,753, H. Schiff 1,722, H. Kopp 1,724, F. Štolba 1,7505, H. Buignet 1,757. Für natürlichen K-Alaun vom Vesuv gibt F. Zambonini²⁾ 1,742 an. Die Angaben von J. Dewar beziehen sich anscheinend auf Ammonalaun, siehe dort. Die älteren Angaben von W. Spring³⁾ waren:

0°	10°	20°	30°	40°
1,7546	1,7542	1,7538	1,7532	1,7526
50°	60°	70°	80°	90°
1,7521	1,7501	1,7474	1,7252	1,7067

siehe darüber S. 409.

Nach J. L. Andreae⁴⁾ ist die Dichte bei:

13,1°	25,2°	41,95°	55,9°
1,7531	1,7525	1,7511	1,7503

Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften sind ebenfalls schon zum größten Teil auf S. 410—417 einschließlich der optischen Anomalien angeführt; hier sei nur eine Zusammenstellung der Brechungsexponenten, soweit sie nicht schon in obengenannten Tabellen enthalten sind, für K-Alaun wiedergegeben:

N für Na-Licht.

Grailich ⁵⁾	Kohlrausch ⁶⁾	Stefan ⁷⁾	Fock ⁸⁾	Dufet ⁹⁾
1,4549	1,4561	1,45601	1,4557	1,45622
Mühlheims ¹⁰⁾	Borel ¹¹⁾	Miers ¹²⁾		
1,45602	1,45626	1,4598 u. 1,4605		
Larsen ¹³⁾	Schmidt			
a) 1,453 b) 1,455	1,4558			

¹⁾ R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 62flg. (1896); siehe S. 407.

²⁾ F. Zambonini, R. Acc. d. Linc. Napoli 1908, 156—159; Z. Kryst. **49**, 107 (1911).

³⁾ W. Spring, Bull. Acad. Bruxelles [3] 1882, 331—358; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882).

⁴⁾ J. L. Andreae, Z. f. phys. Chem. **76**, 491 (1911).

⁵⁾ J. Grailich, Kryst. opt. Untersuchungen, Preisschrift Wien-Olmütz 1858, 138.

⁶⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. **4**, 28 (1878).

⁷⁾ J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. [III] **63**, 242 (1871).

⁸⁾ A. Fock, Z. Kryst. **4**, 583 (1880).

⁹⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **14**, 145 (1891).

¹⁰⁾ A. Mühlheims, Z. Kryst. **14**, 223 (1888).

¹¹⁾ G. A. Borel, C. R. **120**, 1404 (1895); Arch. sci. phys. nat. Genève [3] **34**, 134, 230. Auf photographischem Wege gewonnen.

¹²⁾ H. A. Miers, Z. Kryst. **39**, 252 (1904). Die erste Ziffer mittels Prismenmethode, die zweite mit Totalreflexion gewonnen.

¹³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 95 (1921). a) Für Alaun von Silver Peak Distr. Nev. b) Von Volcano Lake, Imper. Valley, Calif.. Beide durch Immersionsmethode gewonnen.

Dispersion.

	Grailich ¹⁾	Stefan ²⁾	Mühlheims ³⁾	$\frac{\lambda = \mu}{:1000}$	Borel ⁴⁾	Θ in °	Dufet ⁵⁾
<i>A</i>	—	1,45057	—	361	1,47436	20	1,456217
<i>a</i>	—	—	1,45175	346	1,47691	21,5	1,456203
<i>B</i>	1,4511	1,45262	1,45276	340	1,47814	23,4	1,456173
<i>C</i>	1,4524	1,45359	1,45371	325	1,48145		
<i>E</i>	1,4583	1,45892	1,45893	274	1,49675	Einfluß des Polierens:	
<i>b₁</i>	—	—	—	257	1,50514	engl. Rot . .	1,45620
<i>b₂</i>	—	—	1,45955	231	1,52209	Tripl	1,45622
<i>F</i>	1,4606	1,46140	1,46140	226	1,52615	auf Glas . .	1,456273 bis
<i>G</i>	1,4650	1,46563	—	219	1,53280		1,456289
<i>H</i>	—	1,46907	—	214	1,53825	unter Druck	1,456324 bis
<i>v</i>	1,4717	—	—	—	—		1,456342
<i>dN/dΘ</i>	—	-0,0000134	—	—	—		

Die **Dielektrizitätskonstante** (DC) ist nach H. Starke⁶⁾ 6,67, nach P. Curie⁷⁾ 6,40; daraus berechnet $N_{\infty}^2 = 2,2$. P. Curie bestimmte DC durch Kompensation mittels eines in der Achsenrichtung gezerrten Quarzkristalles. Die Leitfähigkeit ist stark abhängig von der Temperatur, bei getrockneter Substanz geringer, sie steht zwischen Glas und Baryt (Baryt < Alaun < Glas).

Nach W. Schmidt⁸⁾ ist DC = 6,40—6,25, nach H. Joachim⁹⁾ 3,87 für Kristalle, 2,976 für Pulver. Das letztere besaß die Dichte 1,42, unter Annahme der Proportion $\frac{d_1}{d_2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ wurde DC der Kristalle berechnet.

Die Bestimmungen von W. Schmidt erfolgten durch Vergleich zweier Kurven, deren eine bei Einschaltung eines Kristallblättchens, deren andere mit Aichflüssigkeit im Kondensator für die Veränderung der Kapazität des letzteren erhalten wurden. Der Schnittpunkt ergab DC.

H. Joffé¹⁰⁾ fand bei einem K-Alaunkristall, der etwas NH_3 enthielt, eine starke Abnahme mit der Zeit; erst nach 20 Stunden liegt der Endwert zwischen denen für die reinen Substanzen; nur bei höheren Temperaturen konnte eine Verarmung an NH_3 nachgewiesen werden. Die übrigen Messungen über die Leitfähigkeit der Kristalle sind an Ammonalaun gemacht worden.

Die **magnetische Suszeptibilität**, bezogen auf eine Volumeinheit: $K = \frac{J}{H}$, wobei *J* die Intensität des Magnetismus, *H* die magnetische Feldstärke bedeutet, ist nach W. Voigt und S. Kinoshita¹¹⁾ $-1,01 \cdot 10^{-7}$, auf Volumeinheit bezogen, mittels Drehwaage bestimmt. *K'* auf Masseneinheit bezogen = $-5,79 \cdot 10^{-7}$, K-Alaun ist also diamagnetisch.

¹⁾ J. Grailich, l. c.

²⁾ J. Stefan, l. c.

³⁾ A. Mühlheims, l. c.

⁴⁾ G. A. Borel, l. c.

⁵⁾ H. Dufet, l. c.

⁶⁾ H. Starke, Ann. d. Phys. **60**, 641 (1896).

⁷⁾ P. Curie, Ann. chim. phys. [6] **17**, 385 (1889).

⁸⁾ W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 931 (1902).

⁹⁾ H. Joachim, ebenda **60**, 570 (1919).

¹⁰⁾ H. Joffé, Ann. d. Phys. [4] **72**, 496 (1923).

¹¹⁾ W. Voigt u. S. Kinoshita, ebenda **24**, 506 (1907); Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Gött. **123**, 144 (1907); Z. Kryst. **47**, 82 (1910).

Tribolumineszenz wurde an K-Alaun von A. Imhof,¹⁾ mit blauem Lichte, beobachtet.

Die **Härte** wird nach älteren Autoren als 2—3 angeführt; F. Pfaff²⁾ gibt für die Würfel­fläche nach seiner Skala 5,7, für die Oktaeder­fläche 7 an, was ungefähr der Würfel­fläche des Steinsalzes entspricht.

F. Exner³⁾ erhielt nach seiner Methode auf (111) Kurven mit 6 Maximis, deren Richtungen die Dreieckswinkel halbierten und 6 Minimis (den Seiten parallel); sie verhalten sich wie 3,6:3,2. G. Cesàro⁴⁾ nimmt für die Härte­kurven die Inversen der Gewichte, die nach F. Exners Methode die Härte angeben und erhält so ein Sechseck, dessen Seiten parallel den Spalttracen(?) liegen.

Nach A. Reis und L. Zimmermann⁵⁾ wird K-Alaun von sulfanilsaurem Natron, Manganammonsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und Ammonmolybdat geritzt, ritzt seinerseits aber noch Chromalaun, Nickelsulfat und $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, obwohl es in der Reihenfolge vor diesem liegt; nach der Methode von Martens⁶⁾ ist die Ritzhärte 5 (bezogen auf Talk = 1).

Die **Elastizitätskoeffizienten** wurden von W. Voigt⁷⁾ an Stäbchen, die parallel den Würfebenen und Kanten (s_{11}) und solchen, deren Länge und Dicke parallel (111), die Breite senkrecht auf (111) war, bestimmt.

Die Hauptmoduln sind:

$$s_{11} = 53,2 \cdot 10^{-10}, \quad s_{22} = -15,6 \cdot 10^{-10}, \quad s_{44} = 115,2 \cdot 10^{-10}.$$

Die **Drehungs- oder Biegun­gsmoduln**:

$$(S_{33})'_w = S_{11}' = S_{11}, \quad (S_{33})'_q = S_q'' = \frac{1}{4}[2(S_{11} + S_{22}) + S_{44}].$$

J. Beckenkamp⁸⁾ fand für Stäbchen senkrecht auf (100) $\epsilon_1 = 1793$, berechnet (Dehnungsmodul) 1806; auf (102) $\epsilon_2 = 1894$, berechnet 1892; auf (110) $\epsilon_3 = 1998$, berechnet 1987; auf (111) $\epsilon_4 = 2035$, berechnet 2057 (berech. nach E. F. Neumann). Die Elastizität ist kleiner als die aller anderen Salze, woraus

J. Beckenkamp auch auf die Ursache der Doppelbrechung schließt. $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} = 0,90$ ist der Einheit näher, als bei allen anderen Salzen. Die Hemiedrie ist an den Elastizitätsbestimmungen nicht zu erkennen.

Die **thermische Ausdehnung** wurde fast gleichzeitig von E. Wiedemann⁹⁾ und W. Spring¹⁰⁾ untersucht. Ersterer fand, daß Alaun sich bis 50° regelmäßig ausdehne, worauf eine von Trübung begleitete Kontraktion eintrete; bei 90° schmilzt K-Alaun unter starker Ausdehnung. Die Kontraktion nach dem Erhitzen beträgt 1,42%, sie soll eine Folge von Dissoziation sein.

W. Spring bestimmte die Dichten von 10 zu 10° (siehe S. 410), der Ausdehnungskoeffizient ist 0,0000267, 1/Mol.-Vol. 0,001848. Über

¹⁾ A. Imhof, Phys. Z. **18**, 84 (1917).

²⁾ F. Pfaff, Sitzber. Münchener Ak. **14**, 263 (1884).

³⁾ F. Exner, Preisschr., Wien 1873, Untersuch. ü. d. Härte an Krist., S. 40.

⁴⁾ G. Cesàro, Ann. soc. géol. Belge, Mém. **15**, 204 (1888).

⁵⁾ A. Reis u. L. Zimmermann, Z. f. phys. Chem. **102**, 298 (1922); Z. Kryst. **57**, 488 (1922).

⁶⁾ Martens, Handb. d. Materialkunde, Maschinenbau 1898, 235.

⁷⁾ W. Voigt, Göttinger Nachrichten 1919, 85—99.

⁸⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **10**, 50 (1885).

⁹⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. **17**, 567 (1882).

¹⁰⁾ W. Spring, Bull. Acad. Bruxelles [3] 1882, 331—358; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882).

60° findet eine plötzliche Ausdehnung bei innerer Zersetzung statt. Playfair und Joule¹⁾ bestimmten den kubischen Ausdehnungskoeffizienten von 0—100° = 0,00368.

Im Gegensatz zu W. Spring stellt E. N. Iwanowa²⁾ fest, daß bei Alkali-alaun bis 87,3° keine Umwandlung eintrete, die mit Volumänderung verbunden ist.

Die **spezifische Wärme** ist nach H. Kopp³⁾ zwischen 19 und 49° $C = 0,324$, zwischen 15—52° 0,349; nach E. Baud⁴⁾ $c = 331$; nach J. Dewar⁵⁾ zwischen -188° und +18° $c = 0,256$ zwischen -188° und -78° 0,223. Nach W. Nernst und F. Schwerts⁶⁾ bei T (absol. Temp.) = 25,7° 0,0293, bei 90,5° 0,1748, bei Temperatur um $T = 40$ °: 0,0636.

Molekularwärme (C) nach derselben Arbeit:

	25,7°	28,3°	30°	31,2°	32,8°	34,7°	36,0°
<i>C</i>	27,83	32,58	34,50	38,00	41,99	44,33	50,16
mittl. Atomw.	0,290	0,339	0,359	0,395	0,437	0,462	0,523
	41,7°	46,0°	50,6°	54,0°	71,9°	84,4°	90,5°
<i>C</i>	60,33	72,33	77,91	88,08	120,16	141,66	165,66
mittl. Atomw.	0,628	0,753	0,812	0,918	1,252	1,476	1,726

Der **Schmelzpunkt** ist nach G. J. Mulder und O. Erdmann⁷⁾ bei 92,5°, nach A. Tilden⁸⁾ bei 84,5°, die Bestimmungen von J. Locke siehe S. 418.

Nach C. Hertwig bleibt er in seinem Kristallwasser geschmolzene Alaun längere Zeit flüssig und erstarrt dann zu einer kristallinen Masse; vorher längere Zeit bei 100° erhalten, wird er dickflüssig und verwandelt sich in eine Substanz mit 7H₂O (siehe dort, S. 401). Nach A. Naumann⁹⁾ wird er beim Schmelzen trübe; A. Naumann hält die Schmelze nicht für eine Lösung;¹⁰⁾ J. Loewel¹¹⁾ macht eine analoge Beobachtung wie Hertwig; einige Zeit nach dem Erstarren zerspringt das Rohr.

Die Beobachtungen von E. Wiedemann siehe vor. Seite. Beim Erstarren, das teils in Form von Würfeln, teils in spießigen Kristallen stattfindet, tritt starke Kontraktion ein, das ursprüngliche Volumen wird dabei nicht erreicht.

Auch G. Duvernoy¹²⁾ beobachtet eine Unterkühlung bis zu 30°.

Der **Dampfdruck**, den das Kristallwasser des Alauns ausübt, wurde von zahlreichen Forschern bestimmt; eine Zusammenstellung für verschiedene

¹⁾ Playfair u. Joule nach P. Groth, Chem. Krystallogr. **2**, 567 (1878).

²⁾ E. N. Iwanowa, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1905 (1917); Chem. ZB. 1923, **1**, 1561.

³⁾ H. Kopp, Phil. Transact. London **155**, 159 (1865); Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. III, 1—289 (1865).

⁴⁾ E. Baud s. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. VII. Aufl.; in der zitierten Arbeit [Ann. chim. phys. [8] **27**, 89 (1912)] steht von Alaun nichts.

⁵⁾ J. Dewar, Proc. R. Soc. London **76**, 332 (1905).

⁶⁾ W. Nernst u. F. Schwerts, Sitzber. Berliner Ak. 1914, 355.

⁷⁾ G. J. Mulder u. O. Erdmann, Arch. Pharm. **232**, 18 (1894).

⁸⁾ A. Tilden, Journ. chem. Soc. **45**, 266 (1884).

⁹⁾ A. Naumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 456 (1877).

¹⁰⁾ Derselbe, Jahresber. 1872, 241.

¹¹⁾ J. Loewel, Ann. chim. phys. [3] **43**, 418 (1855).

¹²⁾ G. Duvernoy, N. JB. Min. etc. 1852, 796.

Alaune siehe S. 418—421 nach F. Ephraim und P. Wagner, für isomorphe Mischungen von KAl- mit KCr- bzw. KFe-Alaun siehe S. 431. Nach G. J. Mulder¹⁾ beträgt der Wasserverlust bei:

40°	47°	56°	82°	101°	119°	172°	201°
2,5	9,6	27,2	29,6	34,2	37,4	42,9	44,5%

nach Ch. Gerhardt²⁾ bei 120° 20 Mol H₂O, bei 200° sämtliches Wasser. Nach Th. Graham³⁾ verliert er bei 61° 18 H₂O, über H₂SO₄ in 180 Tagen dasselbe Quantum (34,15%), dies wurde von J. Precht und K. Kraut⁴⁾ bestätigt. Beim Erhitzen im Luftstrom auf 100° entweicht in 120 Stunden das Wasser vollständig,⁵⁾ im Vakuum des Hofmannschen Apparates bei 185° (Siedepunkt von Anilin) ebenfalls.⁶⁾ F. Krafft⁷⁾ beschleunigte durch Verbesserung des Vakuums das Entweichen — nach 30' 33,9%, in 4 Wochen 39,22% — erreichte aber eine vollkommene Entwässerung erst bei 250°.

Nach J. Juttke⁸⁾ verliert K-Alaun im Vakuum der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur 19 Mol. H₂O, durch genügend langes Erhitzen auf 100° 18 H₂O, erhitzt man aber bei 91° bis zur Gewichtskonstante, so verliert er 19 H₂O und die Fähigkeit, bei 100° zu schmelzen; er kann dann bei dieser Temperatur in 55 Stunden vollständig entwässert werden. Ebenso verhält sich das im Vakuum entwässerte Produkt. Schmilzt man zuerst bei 100° und pulverisiert dann, so verliert der Alaun nach 47 stündigem Erhitzen auf 100° das ganze Kristallwasser.

Der Austritt des Wassers beginnt bei 34°, nach 85 Stunden entweichen 5 H₂O; bei 65° 11 H₂O, das 19. Mol entweicht bei 91,19°.

Nach S. Lupton⁹⁾ entweichen bei 190° 23 Mol H₂O.

Geschmolzener und rasch erstarrter Alaun (sogenannter amorpher Alaun) besitzt nach C. Hertwig:¹⁰⁾

bei 20°	100°	120°	140°	160°	180°	200°
45,46	32,741	14,647	14,647	14,647	3,452	1,836% H ₂ O

Nach Gmelin¹¹⁾ nimmt gebrannter Alaun beim Liegen an der Luft innerhalb 47 Tagen 18 H₂O wieder auf (Beob. v. Blücher), ebenso Alaun, das 18 Mol H₂O über Schwefelsäure verloren hatte, nach 3 Monaten.

A. Rosenstiehl¹²⁾ stellt die Regel auf, daß die Alaungruppe das Wasser nur als Multiplum von 3 H₂O verliere; 6(H₂O)₃ gehen bei niedriger Temperatur fort, als die restlichen 2(H₂O)₃. Über die Beobachtungen E. J. Mau-
menés siehe S. 436; gegen dieselben wandte sich zunächst P. de Boissieu;¹³⁾

¹⁾ G. J. Mulder, Scheijkundige Verh. Rotterdam 1864, 92. Diese von Gmelin und anderen Autoren vielfach zitierte Arbeit konnte leider nicht im Original durchgesehen werden, trotz aller Bemühungen seitens des Chemischen Instituts und der Universitätsbibliothek in Groningen.

²⁾ Ch. Gerhardt, Journ. Pharm. [3] 12, 65 (1847); Jahresber. 1847/48, 398.

³⁾ Th. Graham, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. 26, 30 (1838).

⁴⁾ J. Precht u. K. Kraut, ebenda 177, 144 (1875).

⁵⁾ Dieselben, ebenda Suppl.-Bd. IV, 126 (1865).

⁶⁾ A. Schröder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4, 471 (1871).

⁷⁾ F. Krafft, ebenda 40, 4774 (1907).

⁸⁾ J. Juttke, Inaug.-Diss., Berlin 1887; Z. Kryst. 17, 216 (1890).

⁹⁾ S. Lupton, Ch. N. 30, 272 (1874).

¹⁰⁾ C. Hertwig, Pogg. Ann. 55, 105 (1842).

¹¹⁾ Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. VI. Aufl., II₂, 660/67.

¹²⁾ A. Rosenstiehl, Bull. soc. chim. [4] 9, 291.

¹³⁾ P. de Boissieu, ebenda [2] 47, 494 (1887).

alle seine Versuche führten nie auf mehr als $24\text{H}_2\text{O}$. Der Dampfdruck im Hofmannschen Apparat, über H_2SO_4 bestimmt, beträgt bei:

33°	43°	57°	67°	77°	100°
8,7	15,3	40,2	84,8	167,1	551,9 mm

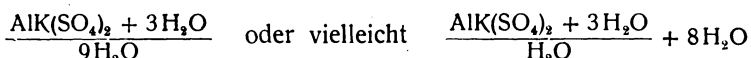
Ein Alaun, der nur mehr $15,8$ Mol H_2O besaß, gab bei 77° einen Druck von $165,3$ mm, ein solcher mit $6\frac{1}{2}$ H_2O $103,1$ mm.

H. Lescoeur u. D. Mathurin¹⁾ kamen zu folgenden Zahlen:

θ	Mol H_2O	p mm	θ	Mol H_2O	p	Mol H_2O	dp
20°	26,1	15,4	—°	—	—	24	30
20	24,12	15,1	55	24	72,5	23,8	10,7
20	24	4,6	60	24	98	20—12,4	11
20	21,6	4,5	65	24	128	9,8—7,15	10,7
20	19,45	3,6	70	24	164	6,5	5,2
20	18,65	2,5	75	24	210	6—0	1
20	11,70	1,1					
30	24	6,45	100	6 H_2O	84	—	—
30	22,3	5,2	115	6 H_2O	127	—	—
30	16,7	4,1					
30	14,5	3,65					
30	13,7	3,1					
30	6,7	1,5					
30	5,85	< 1					
70	24	162					
70	12,8	164					
70	10,2	168					
70	8,7	161					
70	6,05	< 27					
100	5,85	125—127					
100	4,5	125					

Die Autoren schließen daher, daß bei KAl -Alaun zwei Hydrate bestehen: mit 24 und mit $(6\text{H}_2\text{O})$

W. Müller-Erbach²⁾ bestimmte die relativen Spannungen von Kalialaun bei Temperaturen zwischen $29,7$ und $68,5^\circ$, die gegebenen Zahlen sind jedoch von den Versuchsbedingungen abhängig und ihre Bedeutung nicht ganz klar. Jedenfalls scheint die relative Spannung bei derselben Temperatur verschieden zu sein. Der Verfasser kommt zum Schluß, daß die Trennung des Wassers nach der Formel:



anzunehmen sei. Die Versuchsergebnisse mögen im Originale nachgesehen werden. $9\text{H}_2\text{O}$ wurden danach mit einer Dampfspannung von $0,14$ bei etwa 45° abgegeben, $3\text{H}_2\text{O}$ mit einer solchen von $0,02$ relativer Spannung.

Nach S. Mazischewski³⁾ bilden die Dampfdruckkurven zwischen 60 bis 90° zwei bei $79,5^\circ$ sich schneidende Kurven; bei dieser Temperatur findet wahrscheinlich eine chemische Änderung statt. Die Funktion $T \ln p_0/h$ ändert sich oberhalb des Schnittpunktes geradlinig.

¹⁾ H. Lescoeur u. D. Mathurin, Bull. soc. chim. **50**, 33 (1888).

²⁾ W. Müller-Erbach, Z. f. phys. Chem. **2**, 539 (1888); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2222 u. 3538 (1888).

³⁾ S. Mazischewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1917 (1917); Chem. ZB. 1923, I, 1561.

Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe wurde von G. Tammann¹⁾ mittels Aspirators bestimmt; ist f die Dampfspannung bei der mittleren Temperatur θ des mit Wasserdampf gesättigten Luftvolumens, f' die am Schluß des Versuches bei der Temperatur θ' des Aspirators, so ist f'/f für K-Al-Alaun 0,12; für Ammon-Tonerdealaun 0,10, für Chromalaun 0,61, die Temperatur θ war bei allen vier untersuchten Alaunen um 17°.

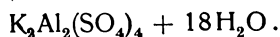
	θ	f	f'	f'/f		θ	f	f'	f'/f
Pulver	16,8	39,67	4,4	—	größere Stücke	17	39,44	3,47	0,88
	18,5	39,67	4,96	0,125		16	40,44	4,36	0,108

Bei der Leichtigkeit der Wasserabgabe ist es nicht zu verwundern, daß Alaun beim Zerreiben bereits Wasser abgibt; nach J. B. Bleeker²⁾ beträgt dieser Verlust im Maximum 0,49 %.

F. Müller³⁾ untersuchte hingegen die Wasserabgabe unter Druck:

p (Tonne pro qcm) . . .	0	1,5	3	4,3	4,55	7,75	8,73	10,1	12	14
abgegeben. H ₂ O (Molekel)	0	1,3	2,2	2,8	3	4,55	4,7	5,1	5,85	6,75

Einem Druck von 12 t/qcm entspricht die Formel:



Löslichkeit.

Über die Löslichkeit des Alauns bestehen zahlreiche Bestimmungen:

Nach Poggiale⁴⁾ lösen sich in 100 Teilen Wasser vom wasserfreien (a) und wasserhaltigen Salze (b):

θ	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
a	2,10	4,99	7,74	10,94	14,88	20,09	26,70	35,11	45,66	58,68	74,53
b	3,90	9,52	15,13	22,01	30,92	44,11	66,65	90,67	134,47	209,31	357,48

Dies entspricht bei graphischer Darstellung einer ziemlich geraden Linie.

Nach G. J. Mulder⁵⁾ lösen sich vom wasserfreien Salze in 100 Teilen Wasser:

θ	0	5	10	15	20	30	40	50	60°
	3	3,5	4	5	5,9	7,9	11,7	17	25
θ	70	80	90	92,5	100	110	111,9°		
	40	71	109	119,5	154	200	210,6		

Nach R. Marc⁶⁾ war die Löslichkeit eines Präparates von Kahlbaum bei 14,3° 8,95 g, bei 14,7° 9,05 g in 100 ccm Wasser, ebenda angeführt nach J. Dammer⁷⁾ bei 12,5° 17,5 g, nach A. Michel und F. Krafft⁸⁾ bei 15° 10,3 g.

Die Bestimmungen J. Lockes siehe S. 421—423.

Löslichkeit nach V. N. Berkeley:⁹⁾

1) G. Tammann, Wied. Ann. **33**, 332 (1888).
 2) J. B. Bleeker, Ch. N. **101**, 30 (1910).
 3) F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 165 (1924).
 4) Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 467 (1843).
 5) G. J. Mulder, Scheijkdg. Verh. Rotterdam 1864, 90.
 6) R. Marc, Z. anorg. Chem. **60**, 193 (1908).
 7) J. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III, 103.
 8) A. Michel u. F. Krafft, Rammelsbergs phys. Chem. 465, (1881).
 9) V. N. Berkeley, London Trans. A. 203, 214, zitiert nach Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., Tab. 120e.

θ	0	15	30	45	60	92,5	100	110	111,9°
anh. Salz auf 100 g Lösung } .	2,87	4,80	7,74	12,48	19,85	54,45	60,63	66,67	67,81

Nach J. Redtenbacher¹⁾ lösen sich bei 17° in 100 Teilen H₂O 13,5 Teile kristallisierter Alaun.

Nach L. Marino²⁾ lösen sich in 1000 Teilen H₂O: *A* g in 1000, *B* g in 1000 Mol H₂O Mol Alaun:

θ	0	5	10	15	20	25	30	36°
<i>A</i>	57,0	76,3	84,9	103,6	120,3	131,3	184,9	204,3
<i>B</i>	1,—	1,4	1,6	1,9	2,2(?)	2,4	3,5	3,8
θ	40	45	50	55	60	60,5	70	75°
<i>A</i>	250,0	290,2	367,8	457,7	585,4	708,4	943,8	1280,9
<i>B</i>	4,7	5,5	6,9	8,7	11,1	13,4	17,9	24,3
θ	76	77	78	79	80	82	84	84,6°
<i>A</i>	1412,1	1517,9	1630,1	1775,2	1950,0	2273,5	2661,5	2816,0
<i>B</i>	26	28,8	30,4	33,7	37,0	43,0	50,5	59,3
θ	85,1	85,3	85,6	86	87	88°		
<i>A</i>	3166,6	3337,2	3374,2	3997,8	4825,4	6639,0		
<i>B</i>	60,0	63,2	63,9	75,8	91,6	126,—		

Derselbe Autor untersuchte auch die Löslichkeit des Alauns in Wasser bei Gegenwart des Überschusses einer der Komponenten des Doppelsalzes.

A. Bodenkörper Alaun und Al₂(SO₄)₃ + 18 (?) H₂O.

θ	Auf 1000 g H ₂ O enth. g		Auf 1000 Mol. H ₂ O enth. Mol.	
	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 18 aq	K ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 18 aq	K ₂ SO ₄
0°	234,73	23,45	6,1	2,3
20	824,25	30,85	15,1	3,1
35	911,02	35,29	24,1	3,6
50	1243,21	59,55	33,5	6,1
65	1598,00	119,43	43,1	12,3
77	1872,11	183,80	50,5	18,9

B. Bodenkörper ist Alaun und K₂SO₄.

0	5,060	75,83	0,1	7,8
0,5	8,658	75,18	0,2	7,7
5	16,07	85,78	0,4	8,8
10	18,52	96,50	0,5	9,9
15	20,56	109,30	0,55	11,2
30	39,60	147,80	1,0	15,2
40	73,88	163,10	1,9	16,8
50	126,00	195,40	3,4	20,1
60	249,70	238,80	6,7	24,6
70	529,1	323,74	14,2	32,6
80	1044,1	517,27	28,1	53,4

Sättigt man eine bei 10° gesättigte Alaunlösung bei 9° mit MgSO₄, so enthält sie auf 100 g H₂O 2,7 wasserfreien Alaun, 31,24 MgSO₄, mit K₂SO₄ gesättigt: 0,86 Alaun, 9,16 K₂SO₄.

¹⁾ J. Redtenbacher, Journ. prakt. Chem. **94**, 442 (1865).

²⁾ L. Marino, Gazz. chim. It. **35**, II, 350 u. fig. (1905).

L. Marino schließt daraus, daß das Doppelsalz in Lösung nicht zersetzt wird.

Punkte der Isotherme bei 40°:

Auf 1000 g H ₂ O enthalten g		Auf 1000 Mol H ₂ O enthalten Mol	
Al ₂ (SO ₄) ₃ + 18 H ₂ O	K ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 18 H ₂ O	K ₂ SO ₄
1470,56	—	39,7	—
1035,00	18,21	27,9	1,8
1007,00	45,52	27,2	4,7
911,7	44,9	26,7	4,6
174,00	45,5	4,7	4,7
86,84	167,6	2,3	17,2
56,63	168,00	1,5	17,4
—	144	—	20,6

Analoge Untersuchungen wie L. Marino machte auch H. Th. Stanley Britton,¹⁾ indem er gesättigte Lösungen von K₂SO₄ und Al₂(SO₄)₃ + 18 H₂O in verschiedenen Verhältnissen bei 25° mischte und 3—4 Tage rührte. Die Zusammensetzung wurde durch Titration mit NaOH und Fällung von BaSO₄ nach Erreichung des Gleichgewichtes ermittelt. Es wurde eine Kurve konstruiert, wobei als Abszisse der Prozentgehalt an Al-Sulfat, als Ordinate diejenige Gramm H₂O aufgetragen werden, in denen 100 g des Gelösten eine gesättigte Lösung geben. Das Original mit der Kurve war dem Verfasser nicht zugänglich. Es treten zwei Schnittpunkte bei 90 und bei 6% K₂SO₄ auf. Von 100—90% K₂SO₄ kristallisiert dieses Salz, von 90—6% K₂SO₄ Alaun, bei ganz kleinem Gehalt an K₂SO₄ das Al-Sulfat. Diese zwei Punkte, wo zwei feste Phasen im Gleichgewichte mit der Lösung sind, entsprechen den Maximis der Löslichkeit.

Ist *n* die Anzahl H₂O in Gramm, die von 100 g des Gemenges eine gesättigte Lösung geben, so ist:

% K ₂ SO ₄	<i>n</i>	Feste Phase
100	830,4	K ₂ SO ₄
93,4	773	—
89,6	679	K ₂ SO ₄ + Alaun
45,5	1424	Max. d. Lösl.
6	211	Alaun + Al-Sulfat
3,4	245	—
0	261	—

[Nach E. Venable²⁾ soll die Löslichkeit für K-Alaun bei Gegenwart von Natronalaun geringer sein.]

Mlle. de la Paulle³⁾ untersuchte dasselbe feste System auch bei Gegenwart von Alkohol bei 20°. Die Löslichkeit ist gegeben in der Flüssigkeitsmenge von 100 ccm, die Salzmengen sind als wasserfrei gedacht.

H ₂ O	Alkohol	K ₂ SO ₄	Kalialaun	Al ₂ (SO ₄) ₃
100	—	8,530	2,511	31,288
80	20	1,210	0,355	19,085
60	40	0,370	0,058	3,791
40	60	0,076	0,011	0,343
20	80	0,005	0,008	0,038
0	100	0,002	0,005	0,0118

¹⁾ H. Th. Stanley Britton, Journ. chem. Soc. **121**, 982 (1922).

²⁾ E. Venable, Ch. N. **40**, 198 (1879).

³⁾ Mlle. de la Paulle, C. R. **176**, 105 (1923).

Bei Gegenwart von überschüssigem Salz:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	K_2SO_4	H_2O	Alkohol	Alaun gefällt	Alaun total
0,2	0,0435	25 ccm	25 ccm	0,2174	0,237
0,2	0,0217	25 "	25 "	0,0782	0,1185
1,0	0,0435	35 "	15 "	0,2122	0,237

Die Löslichkeit nimmt unter Druck zu (siehe auch S. 445); nach E. v. Stackelberg¹⁾ ist für einen Überdruck von n -Atmosphären die Löslichkeit bei 23—23,5° in 1 g H_2O in Milligramm:

$n = 0$	200	400	$\Delta_{n100-200}$	$\Delta_{n200-400}$	Δ_{n100} berechnet
113,6—115,7	120,4—130,5	140,0—144	5	6,7	13,2
Mittel 115	125	142	—	—	—

Die berechneten Löslichkeiten nach der Formel:

$$\Delta_{n100} = 82,44 \frac{\Delta V_1}{\lambda_1} \times \frac{\delta n}{\delta \Theta} \Theta,$$

wobei n der Salzgehalt in 1 g Lösung, ΔV_1 die Volumvermehrung für 1 g Salz ist. $J\lambda_1$ die Wärmeentwicklung. $J = 41,6 \cdot 10^6$. Θ die Temperatur. Das Eutektikum zwischen K-Alaun und Wasser liegt nach Landolt-Börnstein (V. Auflage) bei $2\frac{1}{2}\%$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ und $97\frac{1}{2}\%$ H_2O bei $\Theta = -0,47^\circ$.

Nach H. Loewel²⁾ bleibt die Lösung von 100 g Alaun in 100, 200, 300 oder 400 Teilen Wasser in der Hitze beim Abkühlen unter 0° klar; namentlich beim letztgenannten Verhältnis, bei -8 bis -10° gefriert sie und bleibt beim Auflösen eine klare Flüssigkeit, ohne zu kristallisieren; eine Lösung von 200 Teilen Alaun auf 100 Teilen Wasser bleibt, in geschlossenem Gefäß abgekühlt, auch noch flüssig, kristallisiert aber beim Kontakt mit Luft. In geschlossenen Flaschen erhitzt, zersetzt sich Alaun in KHSO_4 , H_2SO_4 und basisches Sulfat.

Persoz (Monit. scient. näh. Ang. fehlt) findet, daß ein kristallwasserhaltiges Salz das Volumen einer Lösung um so viel vermehrt, als das Kristallwasser ausmacht.

Vgl. die Tabelle von P. A. Favre und C. A. Valson, S. 425—426.

Nach Th. Dunlop³⁾ wird die Löslichkeit in Wasser durch Glycerinzusatz vermindert, ebenso die in Glycerin durch Wasser.

In Provenceröl ist Alaun etwas löslich; ein Kristall von 0,2641 g verlor bei 12° in 24 Stunden 0,0058 g.⁴⁾

Die Dichte einer Alaunlösung von Gewichtsprozenten des Salzes in 100 ccm der Sole ist nach C. Bischof:⁵⁾

	1	2	3	4	5	6%
δ . .	1,00520	1,01042	1,01564	1,02088	1,02615	1,03143
	7	8	9	10	11%	
δ . .	1,03674	1,04208	1,04745	1,05285	1,05829	

¹⁾ E. v. Stackelberg, Z. f. phys. Chem. **20**, 356 (1896).

²⁾ H. Loewel, Ann. chim. phys. [3] **43**, 415 (1855).

³⁾ Th. Dunlop, Pharm. Journ. [4] **31**, 6. Ref. Chem. ZB. 1910, II, 1124.

⁴⁾ H. Przibram, Z. Kryst. **39**, 579, Fußnote (1904).

⁵⁾ C. Bischof, Karstens Arch. f. Min. etc. **23**, 641 (1850) und Tab.

Für den Gehalt an wasserfreiem Salz berechnet sich die Dichte der Lösung nach der Formel (wenn P den Gehalt bedeutet):

$$\delta = 1 + 0,0094 P + 0,000043 P^2 + 0,000001 P^3,$$

für den an kristallisiertem:

$$\delta = 1 + 0,00512 P + 0,0000128 P^2 + 0,00000016 P^3;$$

nach Mac Gregory¹⁾ erhöht sich die Dichte zwischen 2—3% bis 20° bei Zunahme um 1% um 0,0095187. Nach F. Fouqué²⁾ besitzt eine Lösung von n g auf 1 Liter Wasser für:

	$\Theta = 0^\circ$	9°	12°
$n = 11$	1,0093	—	1,0090
$n = 34,2$	1,0304	1,0298	—

Nach Anthon³⁾ beträgt die Dichte einer bei 8° gesättigten Lösung 1,045, nach Michel und Krafft 1,0488, nach F. Štolba 1,0456.

Nach F. Kohlrausch⁴⁾ hat eine 5% ige Lösung bei 15° eine Dichte von 1,0477; nach G. Th. Gerlach⁵⁾ für einen Gehalt von $p\%$ und der Temperatur von 17°:

	4	8	12	13%
δ	1,0205	1,0415	1,0635	1,0690

nach E. Forster⁶⁾ ist sie bei 24° bei 3,15% 1,0279, bei 6,29% 1,0547.

Nach Mac Gregory⁷⁾ bei 24,3° und 0,722% 1,00512, bei 1,726% 1,01465. Nach H. A. Miers⁸⁾ besitzt eine konzentrierte Lösung (9,3% in 100 g) die Dichte 1,0458. Die Tabellen für Dichte usw. von G. Th. Gerlach siehe S. 423, die von Favre und Valson S. 426, die von K. Bindel bei spezifischer Wärme S. 464.

Der Brechungsexponent einer konzentrierten Lösung bei 22° ist nach J. Grailich⁹⁾ für die Spektrallinien:

B	C	$D = Na$	E	b	F	G	v
1,3406	1,3412	1,3431	1,3457	1,3468	1,3512	1,3517	1,3553

Nach E. Forster¹⁰⁾ ist für:

$$\delta = 1,0279 (3,15\%), \quad N = 1,3377 \text{ für Na-Licht,}$$

$$\delta = 1,0547 (6,29\%), \quad N = 1,3430 \text{ für Na-Licht.}$$

Das spezifische Brechungsvermögen $(N_1 - 1) \times \delta = 0,254$.

1) Mac Gregory, Trans. Roy. Soc. Canada 7, 23—31 (1889).
 2) F. Fouqué, Ann. de l'observ. Paris 1868, 172; Landolt-Börnsteins Tab. 5. Aufl., I. Tab., 401.
 3) Anthon, ebenda (Landolt-Börnstein).
 4) F. Kohlrausch, Wied. Ann. d. Phys. [2] 6, 1 (1879).
 5) G. Th. Gerlach, Chem. Ind. 9, 241; Chem. ZB. 1886, 78.
 6) E. Forster, Mitt. Naturf. Ges. Bern 1878, 3; H. Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 4, 621 (1881).
 7) Mac Gregory, a. a. O.
 8) H. A. Miers, Z. Kryst. 39, 254 fig. (1904).
 9) J. Grailich, Krist. opt. Unters. Wien 1858, 138.
 10) E. Forster, a. a. O.

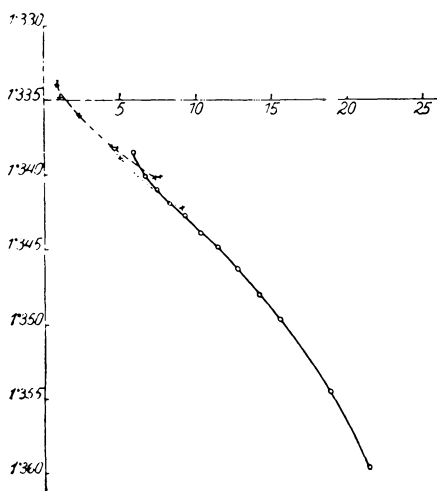


Fig. 97. Brechungsexponenten der Lösung von Alaun nach H. A. Miers, Z. Kryst. 39, 254—256 (1904). Abszisse: g Salz in 100 ccm Lösung. Ordinate (von oben nach unten gezählt) N/Or -Punkt = 1,335. Die Zahlen mit \times bez. sind separate Beobachtungen mit Minim.-Abl. Die punktierte Kurve sind Zahlen mit Totalreflexion gewonnen.

Nach H. A. Miers¹⁾ für konzentrierte Lösungen bei

$$N = \begin{matrix} 18^\circ & 14^\circ \\ 1,34251 & 1,34263 \end{matrix}$$

mittels Totalreflektometer bestimmt; mittels Prismenmethode (Minimum der Ablenkung) bei

$$N = \begin{matrix} 16^\circ & 15^\circ \\ 1,34220 & 1,34280 \end{matrix}$$

Für verdünntere Lösungen, sowie für überkonzentrierte Lösungen gibt H. A. Miers folgende Zahlen für eine Temperatur von 19° . In der Tabelle ist nur eine Auswahl von Werten gegeben; im Original stehen 32 Reihen- und mehrere Einzelbeobachtungen.

Verdünnte Lösungen bei 19° . Die Konzentration bezieht sich auf 100 ccm Lösung.

g Salz .	9,023	8,0802	7,4332	6,0710	5,0753	4,1643	3,0641	2,3036	1,1559
N_{Na} .	1,3423	1,3411	1,3413	1,3397	1,3389	1,3379	1,3369	1,3362	1,3348

Für übersättigte Lösungen mittels Hohlprisma bestimmt, bei 19° , siehe Fig. 97.

g Salz .	6,003	6,696	7,466	8,321	9,268	10,298
N_{Na} .	1,3385	1,34035	1,34111	1,34192	1,34274	1,34388
g Salz .	11,455	12,729	14,134	15,667	19,226	21,253
N_{Na} .	1,34497	1,34627	1,34806	1,34957	1,35439	1,35961

In der Nähe des Kristalles wurden beobachtet (mittels Totalreflexion):

- $N = 1,34232$ gesättigte Lösung ohne Ausscheidung.
- $N = 1,34240$ einige Kristalle wurden eingebracht.
- $N = 1,34306$ das reflektierende Prisma in der Nähe des Kristalles.
- $N = 1,34350$ dasselbe fast in Berührung mit dem Kristall.
- $N = 1,34333$ der Kristall wurde selbst als reflektierendes Prisma verwendet (Mittel aus mehreren Bestimmungen).

Die elektrische Leitfähigkeit für Lösungen von Kalialaun beträgt nach F. Kohlrausch und L. Holborn²⁾ bei einer 5%igen Lösung und 18° , Dichte 1,0477:

$$\kappa = 251 \cdot 10^4, \quad \frac{1}{\kappa_{18}} \frac{d\kappa}{d\Theta} = 0,0202,$$

¹⁾ H. A. Miers, a. a. O.

²⁾ F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte.

nach F. Kohlrausch¹⁾ für Dichte 1,0474 (4,97^o/₁₀):

$$\begin{aligned} \Theta &= 16,85, & \kappa &= 229 \cdot 10^{-8}, \\ \Theta &= 27,49, & \kappa &= 280 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

κ ist die Kapazität bei $\frac{1}{10}$ Ohm und 1 mm Säule.

F. S. Svenson²⁾ bestimmte die Leitfähigkeit κ in Siemens-Einheiten, die gegebenen Zahlen sind mit 10^8 multipliziert. Siehe folgende Tabelle von F. S. Svenson.

	1,25	1,73	2,60	3,21	3,80	4,39	4,95	5,51	6,06 %
Θ . .	15	15	15	16	17	17	17	17	17
κ . .	60	91	124	159	172	205	224	248	267

Nach W. Kistiakowsky:³⁾ Es ist a = der Konzentration in g-Äquiv. pro 1000 g Lösung; $m E$ die Äquivalentleitfähigkeit bei 18 bzw. 25^o, k der Temperaturkoeffizient, dividiert durch die Leitfähigkeit bei 18^o mal 10^7 .

a	$m E_{18}$	$m E_{25}$	k
0,00000882	—	557	—
0,00001749	—	559	—
0,0000125	475	—	—
0,00003865	454	—	—
0,0000422	450	543	3,0
0,0000806	430,4	517	2,9
0,0001478	—	479	—
0,0004385	348	409,3	2,5
0,002496	260	300,4	2,3
0,00475	232,3	—	—
0,00906	208,2	—	—
0,01305	195	—	—

Die Bestimmungen von H. C. Jones und Mackay siehe S. 427, die von H. H. Hosford und H. C. Jones:⁴⁾ In der ersten Kolonne ist die Verdünnung V gegeben: 1 g-Mol in Litern, die molekulare Leitfähigkeit in Siemens-Einheiten (wohl mal 10^8) = κ .

V	Molekulare Leitfähigkeit A in Siemens-Einheiten bei				Temperaturkoeffizient für das Intervall					
	0	12,5	25	35	0—12,5		12,5—25		25—35	
					i. Einh.	i. Proz.	i. Einh.	i. Proz.	i. Einh.	i. Proz.
8	78,9	108,9	140,3	165,3	2,40	3,04	2,51	2,30	2,50	1,78
32	101,2	140,8	182,2	215,7	3,17	3,13	3,31	2,35	3,35	1,84
128	127,6	177,7	232,9	283,7	4,01	3,14	4,42	2,49	5,08	2,18
512	158,8	223,7	294,9	358,3	5,19	3,27	5,69	2,54	6,34	2,15
1024	177,8	250,5	332,7	402,8	5,81	3,27	6,57	2,62	7,01	2,11
2048	197,5	281,8	378,4	470,0	6,74	3,41	7,73	2,74	9,16	2,42
4096	218,8	314,7	425,5	528,8	7,67	3,51	8,86	2,82	10,33	2,43

Für die Lösung eines sich später als Rb-haltigen erkannten Alauns der Firma Merck bestimmte R. Marc⁵⁾ für die Endlösung:

7 g pro 100 ccm nach 24 Stunden	0,00812 rez. Ohm
" " " " 48 "	0,00816 "
20 g " " " 24 "	0,01086 "
" " " " 48 "	0,01079 "

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. d. Phys. **6**, 20 (1879).

²⁾ F. S. Svenson, Beibl. z. Wied. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

³⁾ W. Kistiakowsky, Z. f. phys. Chem. **6**, 103 (1890).

⁴⁾ H. H. Hosford u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. **46**, 249 (1911).

⁵⁾ R. Marc, Z. anorg. Chem. **60**, 193 (1908).

Nach A. Wojtaschewski¹⁾ zeigt die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat keinen Knickpunkt der Kurve, wenn die Leitfähigkeit als Ordinate, das Verhältnis von g-Mol der zweiten zu denen der ersten Komponente als Abszisse aufgetragen wird. Ausführlich im Original (russisch).

Die Diffusion wurde von Th. Graham²⁾ untersucht; er fand in der diffundierten Lösung einen Überschuß von 28,74 und 28,27% K_2SO_4 ; bei Zusatz von KOH bis zur Bildung eines Aluminates war die Diffusion stärker (1,62—1,54 g Al_2O_3 statt 0,95 g beim früheren Experiment).

Die Angaben von N. v. d. Wall, Ch. Parsons und W. W. Evans siehe S. 428.

Ersterer fand noch, daß eine Lösung von 5,43 g Kalialaun in 100 Teilen H_2O einen Überschuß von 36,71% K_2SO_4 ergab; ein Zusatz von H_2SO_4 zu einer 2% igen Lösung gab keine wesentliche Änderung (28,52% K_2SO_4).

J. Ch. Marignac³⁾ gab folgende Berechnung nach der Formel:

$$\frac{k}{k'} = \frac{lA - lA' - 2p}{lA' - lA' - 2p'}$$

wobei A die Menge des Al-Sulfates im Diffusionsgefäß, A' die des Kaliumsulfates, p und p' die diffundierten Mengen, l eine Konstante bedeuten; es ergibt sich für das Verhältnis der Diffusion von $\frac{\text{Aluminiumsulfat}}{\text{Kaliumsulfat}}$ bei einem Prozentgehalt von 2,5 Alaun 0,337, bei 1,25% 0,285.

Der osmotische Druck beträgt für molekulare Lösungen verschiedener Verdünnung nach R. H. Adie⁴⁾ in Atmosphären und die gelöste Menge in mg-Mol von $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$:

Konz. mg-Mol i. 11	37,64	37,57	31,25	31	25	22,57	18,75	15,5	12,5	7,525	3,76
mg-Mol/160 . . .	6,023	6	5	4,82	4	3,616	3	2,41	2	1,205	0,602
Osmot. Druck . . .	2,70	—	—	2,32	—	1,84	—	1,18	—	0,61	0,37
ξ_3	—	3,36	2,695	—	2,04	—	1,56	—	1,08	—	—
Diss.-Grad γ	3,20	4	3,85	3,44	3,65	3,64	3,72	3,50	3,86	3,63	4,39

Θ für die Konzentration von mg-Mol/40:

Θ	14	16	für die Summe der Komponenten
ξ_3	1,96	2,39	2,56
Diss. . . .	3,50	4,27	—

Der Dampfdruck einer gesättigten Lösung beträgt nach Tables de constants 1917—1921 290:

Θ . . .	61,33	63,11	65,38	67,97	69,77	71,77
p . . .	153,04	163,84	182,45	202,9	219,7	238,08
Θ . . .	75,89	82,88	83,87	85,6	87,45	89,38
p . . .	278,77	347,43	357,38	371,76	391,35	411,21

Nach G. J. Mulder⁵⁾ siedet eine konzentrierte Lösung (216,6 g Alaun in

¹⁾ A. Wojtaschewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1429 (1914); Chem. ZB. **17** [II], 2081 (1913).

²⁾ Th. Graham, Phil. Trans. London **1**, 19 flg. (1850).

³⁾ J. Ch. Marignac, Arch. sci. phys. nat. (Bibl. univ.) Genève **50**, 9—122 (1874); Oeuvr. compl. II, 587—617. In der Formel könnte ein Fehler sein.

⁴⁾ R. H. Adie, Journ. chem. Soc. **59**, 350 (1891).

⁵⁾ G. J. Mulder, Scheijkdge Verh. Rotterdam 1864.

100 Teilen H₂O) bei 111,9°; nach Griffith eine solche, die 52,51 Teile Alaun auf 100 Teilen Lösung enthält, bei 104,5°.

Nach G. Th. Gerlach¹⁾ sieden Lösungen in 100 Teilen Wasser, von *p* Teilen wasserfreien, *p'* wasserhaltigen Salzes bei:

<i>p</i>	17	30,2	41,8	51,6	60,4	68,7	76,7
<i>p'</i>	35,5	74	117,8	167	224	296	392
Siedep.	100,5	101	101,5	102	102,5	103	103,5
<i>p</i>	83,9	90,7	97,6	103,9	110,5	116,9	120,55
<i>p'</i>	515	690	971	1449	2632	9096	—
Siedep.	104	104,5	105	105,5	106	106,5	106,7

Bei 104,9° wird die Lösung schwach milchig-trüb, 106,7° ist der Siedepunkt des geschmolzenen Alauns.

Für äquivalente Mengen²⁾ $m = \text{Mol von } \frac{\text{KAl(SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}}{2 \cdot 100}$.

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
Siedep.	100,35	100,65	100,95	101,25	101,50	101,75	102	102,25
<i>m</i>	9	10	20	30	40	50	100	∞
Siedep.	102,45	102,65	103,8	104,54	104,96	105,2	105,9	106,7

Die Gefrierpunkterniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay siehe S. 427. Nach W. A. Roth (aus Landolt-Börnsteins Tabellen, V. Aufl., II. Bd., S. 1448):

Anhydr. Salz in 100 Teilen H ₂ O	0,5321	1,1828	2,9627
Gefrierpunkt	-0,0950	-0,1870	-0,4195
Mole in 1000 g	0,02160	0,04579	0,1147
Molekulare Erniedrigung	4,61	4,08	3,66

Die Lösungswärme beträgt nach Th. Thomson³⁾ in 1200 Mol H₂O -10,1 Kal. für KAl(SO₄)₂ + 5H₂O: +12,4 bei 20°.

Die Angaben von Favre u. Valson siehe S. 426, Kol. IX (*w*). Dieselben Autoren⁴⁾ geben die Lösungswärmen für ein Äquivalent = 1/2 des Molekulargewichtes von KAl(SO₄)₂ + 12H₂O = 474,5 bei starker Verdünnung (etwa 1/1000) an zu: von 8—11°: -9803 cal, 19—20°: -9883 cal, 19,5°: -9627 cal bei konzentrierter Lösung (11,115 g und 1000 ccm Wasser). Bei 85° getrocknetem Alaun, der noch 10H₂O enthält: +12616 cal, die Gesamtwärmeentwicklung daher 22047 cal. Wird K₂SO₄ und Al₂(SO₄)₃ + 18H₂O zugleich gelöst, so ist die Lösungswärme 1000 cal, bei (NH₄)₂SO₄ 3000 cal. Für die Bindung der restlichen 6H₂O entfällt also eine Wärmemenge von 10500 cal.

Al-Sulfat, in einer Lösung, die 1 Äquiv. K₂SO₄ enthält, gelöst, entwickelt 3982 cal.

Die Molekularwärme von Alaun beträgt nach J. Ch. Marignac⁵⁾ für eine Lösung von Al₂(SO₄)₃ in 300 H₂O 5436 cal, K₂SO₄ in 100 H₂O 1770 cal, zusammen also 7206 cal. Die beiden Substanzen gemischt 7212 cal, also innerhalb der Fehlergrenze gleich. Die spezifische Wärme ist 0,9344. Im doppelten Quantum Wasser (600 bzw. 200 H₂O) beträgt die Lösungswärme 10833 und 3560 cal, gemischt 14420, spezifische Wärme 0,9667.

¹⁾ G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **26**, 413, 426, 435 (1887).

²⁾ Ebenda S. 433.

³⁾ Th. Thomson, Thermochem. Untersuchungen Bd. II.

⁴⁾ Favre u. Valson, C. R. **74**, 1019, 1165—1172 (1872).

⁵⁾ J. Ch. Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 430 (1876); Oeuvr. compl. II, 636.

K. Bindel¹⁾ gibt eine Zusammenstellung von Dichten (δ), Kontraktionen (k), molekulare und spezifische Wärme (mc und c), Mol.-Volum (MV) und Lösungswärmen (Lc), p bedeutet die in 100 Teilen der Lösung enthaltenen Gewichtsprocente des Salzes, θ die Temperatur der gesättigten Lösung der gegebenen Menge Salz.

p	1 Mol in n H ₂ O	θ	δ	k	MV	c	mc	Lc	1 Mol in n H ₂ O
6,33	212	16°	1,0650	1,0131	3825	0,954	3842	-3600	200
11,35	112	35	1,1204	1,0227	2030	0,917	2051	-3667	100
13,48	92	40	1,1448	1,0261	1672	0,902	1693	-3721	80
16,60	72	50	1,1826	1,0316	1314	0,879	1336	-3758	60
21,61	52	60	1,2437	1,0370	960	0,843	981	-3994	40
30,94	32	80	1,3476	1,0754	619	0,775	631	-4486	20
39,45	22	88	1,4357	1,0000	456	0,713	467	-7754	10

Dichte des Salzes ist bestimmt als 1,72, $q_1 = 3,30$. Fig. 98 gibt die Kurve der Molekularwärmen.

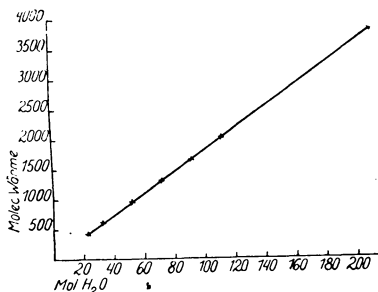


Fig. 98. Molekularwärme nach K. Bindel, Wied. Ann. 40, 389 (1890). Die Kurve für NH₄ in K-Alaun verläuft bei diesen Koordinatengrößen fast identisch.

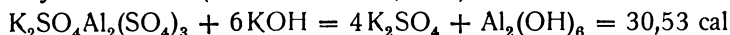
Beim Vermischen von 14 Teilen Alaun mit 100 Teilen H₂O sinkt nach F. Rüdorff²⁾ die Temperatur von 10,8 auf 9,4°.

Nach R. Broom³⁾ findet eine Kontraktion von 3,33% statt, wenn man eine Lösung von 4,99 g wasserfreien Alauns in 100 ccm Wasser aufs neue mit 100 ccm Wasser verdünnt.

Die Neutralisationswärmen der Schwefelsäure mit BaCl₂ beträgt nach P. A. Favre und C. A. Valson⁴⁾ 15026 cal, wenn dies unmittelbar nach dem Lösen geschieht, etwa 14 Tage später 14944, die beiden konstituierenden

Salze geben unter diesen Umständen 14893 bzw. 14902 cal und zwar entfallen auf die erste Hälfte 7601, auf die zweite 7815 cal.

Nach J. Thomsen (Thermochemie I, 366) soll bei der Umsetzung:



frei werden, nach A. V. E. Young⁵⁾ soll aber der Prozeß anders verlaufen.

Ist n die Anzahl Äquivalente KOH, die auf $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ einwirken, W die entsprechende Wärmetönung, W/n die Wärmetönung auf 1KOH, so gilt folgende Tabelle:

n	0,5	1	1,5	2,5	4,5	4,8
W	2850	5720	8090	13580	24420	25790
W/n	5690	5720	5390	5430	5430	5370
n	5,12	5,5	6	6,5	7,0	10
W	28390	30140	30660	30830	29590	29270
W/n	5550	5480	5110	4740	4230	2930

¹⁾ K. Bindel, Wied. Ann. d. Phys. 40, 380 (1890).

²⁾ F. Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2, 68 (1869).

³⁾ R. Broom, Beibl. z. Wied. Ann. 10, 604 (1886).

⁴⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, l. c.

⁵⁾ A. V. E. Young, Am. Chem. Journ. 8, 23 (1885); Jber. d. Chem. I, 212 (1886).

Zwischen $n = 1$ und $n = 1,5$ tritt zuerst ein Niederschlag auf, der bei $n = 8,13$ verschwindet. Bemerkenswert ist das Zunehmen der Wärmetönung über $n = 6$ hinaus, wobei Tonerde in Lösung geht. Für die Umkehr der Reaktion $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{KOH} + n\text{H}_2\text{SO}_4$ ergeben sich die Wärmetönungen:

n	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,20	3,00
W	14680	21830	30050	47330	63550	69280	85070
W/n	29360	29100	30050	31600	31770	31490	28360

Die Neutralisationswärmen und damit die Bildungswärmen für Alaun nach J. Thomsen¹⁾ siehe S. 348.

Synthese. Da Alaun vorzugsweise Produkt der chemischen Industrie ist, wogegen die Gewinnung des natürlichen eine verschwindend kleine ist, so sei die künstliche Darstellung nur bei der technischen Erzeugung besprochen.

Das **chemische Verhalten** in trockner Hitze gründet sich besonders auf das Entweichen von Wasser und Schwefelsäure. Vor dem Lötrohr bildet sich nach V. Goldschmidt²⁾ beim Erhitzen auf Kohle auf vorgelegtem Glas außen ein Beschlag öliger Tropfen von H_2SO_4 , innen ein weißer von K_2SO_4 .

Der Rückstand gibt natürlich mit Soda die Heparreaktion.

Erhitzt man Kalialaun mit Salmiak wiederholt, so wird nach H. Rose³⁾ ein großer Teil der Tonerde verflüchtigt, im Rückstand ist noch SO_3 -freie vorhanden; es bildet sich außerdem eine schwer flüchtige Doppelverbindung NH_4KCl_2 . Wenn er im Wasserstoffstrom im Porzellanrohr auf Rotglut gebracht wird, so entweicht Wasserdampf und SO_2 , der Rückstand enthält kein Schwefelmetall, aber noch etwas SO_3 ; mit HCl behandelt, bleiben 42,4% Al_2O_3 ungelöst.⁴⁾

Nach C. Brunner⁵⁾ läßt sich in einem bestimmten Stadium KHSO_4 ausziehen.

Schon seit alter Zeit war bekannt, daß Alaun, mit einem Drittel seines Gewichtes an Kohle gemengt und geglüht, sich von selbst an der Luft entzündet (Pyrophor); die Beobachtung hat zuerst Homberg (vgl. H. Kopp, Gesch. d. Chemie IV, 64) gemacht, der jedoch menschliche Exkremeute dazu verwendete. L. Lemery zeigte, daß auch andere organische Substanzen dazu gebraucht werden können.

Die hauptsächlichsten chemischen Eigenschaften des Alauns beruhen auf der Leichtigkeit, mit der in Lösung Hydrolyse eintritt und sind bereits am Eingang des Kapitels über Aluminiumsulfate behandelt worden (S. 327—339), so daß nur einige Spezialreaktionen hier zu besprechen sind.

Die Hydrolyse ist in der Regel geringer als bei reinem Al-Sulfat; die Dissoziationskonstante wurde von L. Kahlenberg, D. J. Davis u. R. E. Fowler⁶⁾ mittels Gefrierpunktserniedrigung zu $c = 0,01464$ gefunden; durch Invertierung

1) J. Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 503 (1871).
 2) V. Goldschmidt, Z. Kryst. **21**, 331 (1893).
 3) H. Rose, Pogg. Ann. **74**, 570 (1848).
 4) O. Schuhmann, Ann. d. Chem. **187**, 307 (1877).
 5) C. Brunner, Pogg. Ann. **98**, 490 (1856).
 6) L. Kahlenberg, D. J. Davis u. R. E. Fowler, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 19 (1889), (siehe auch S. 328).

von Rohrzucker, wobei $\frac{1}{4}$ Mol. Rohrzucker und $\frac{1}{32}$ Mol. Kalialaun verwendet wurde, erfolgt nach 1 Stunde eine Änderung der Polarisationssebene um $0,75^\circ$, nach 8 Stunden um $5,69^\circ$, nach $83\frac{1}{2}$ Stunden um $14,39^\circ$. c aus der Formel $\frac{1}{t} \cdot \log_{10} \frac{A}{A-x}$ berechnet, ist $0,02645$ im Mittel. A ist dabei der Zuckergehalt am Anfang, x der Betrag der invertierten Menge.

Die katalytische Wirkung bei der Hydratation von CaSO_4 ist nach P. Rohland¹⁾ bei Kalialaun größer als bei $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und K_2SO_4 ; bei der Hydratation von Portlandzement hingegen hat die eine Komponente (K_2SO_4 ?) eine verzögernde Wirkung.

J. M. Kolthoff²⁾ bestimmte den Verlauf der Titration von reinem Alaun mit NaOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter Verfolgung der Leitfähigkeit und ebenso die Titration dieser beiden Lösungen mit Alaun. Die Leitfähigkeit bei der Titration mit NaOH (1,035 norm.) ändert sich anfangs durch die Bildung basischer Salze sehr unregelmäßig; der Knickpunkt bei der Bildung von Aluminat läßt sich genau bestimmen bei 1,925 ccm NaOH , bei der Titration mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ergeben sich zwei Knickpunkte; der erste, sehr unbestimmte, entspricht der Bildung von $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ (4,11 ccm 0,1 norm. Lösung), der zweite scharfe (792 ccm 0,1 norm. Lösung) bei der Bildung des Aluminates. Dabei wirkt Alaun als vierbasische, Aluminiumhydroxyd als einbasische Säure. Bezüglich der Tabellen und Kurven muß auf das Original verwiesen werden.

Nach C. R. C. Tichborne³⁾ wird Alaunlösung nur beim Kochen unter 11—12 Atm. Druck oder bei 100° in Verdünnungen mit 50 000 oder 60 000 Teilen Wasser zersetzt, es lassen sich dann bei sehr starker Beleuchtung ausgeschiedene Flocken erkennen.

Sättigt man nach P. Zemjatschensky⁴⁾ rauchende HCl bei 20° Zimmertemperatur mit Alaun, so scheidet sich ein Salz $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus, die bei 20° gesättigte Lösung, vom Absatze getrennt, läßt einen Verdampfungsrückstand von 13,62% zurück, der bei 100 — 103° 9,26% seines Gewichtes abgibt und in eine sirupdicke Flüssigkeit übergeht; bei weiterem Trocknen büßt dieselbe noch 2,65% ein und scheidet federförmige Kristallaggregate aus (vgl. auch S. 440). Löst man in 30 ccm HCl + 10 ccm H_2O bei 30 — 40° 44 g Alaun, so bleibt nach Ausscheidung eines großen Teiles des Alauns eine feinstrahlige, doppelbrechende, aus rhomboidalen Tafeln bestehende Substanz zurück, deren Analyse 15,74 K_2O , 13,31 Al_2O_3 , 22,63 SO_3 , 20,04 Cl (Rest = H_2O ?) 28,28 ergibt.

Verdunstet man eine übersättigte Alaunlösung nach J. Jeannel⁵⁾ in sehr dünner Schicht, so kristallisiert sie nicht, es bildet sich eine amorphe Modifikation; in großer Menge bei Luftzutritt verdunstet, bildet sich aus der Lösung ein modifiziertes Salz, das unter Wärmeentwicklung und Volumzunahme sich in Alaun rückverwandelt.

Unter Abschluß von Staub bei 75 — 80° verdampft, bleibt nach Lecocq de Boisbaudran ein amorpher Rückstand, der beim Berühren mit Alaun

¹⁾ P. Rohland, Z. anorg. Chem. **31**, 439 (1902).

²⁾ J. M. Kolthoff, ebenda **112**, 182 (1920).

³⁾ C. R. C. Tichborne, Bull. soc. chim. Paris [2] **17**, 26 (1870); Jber. f. Chem. 1871, 114.

⁴⁾ P. Zemjatschensky, Mém. Acad. St. Petersburg [8] **30**, 1—19; Z. Kryst. **52**, 604 (1913).

⁵⁾ J. Jeannel, C. R. **61**, 412 (1865).

sich nicht umwandelt, sondern erst beim Befeuchten undurchsichtig wird.¹⁾ Ähnliche Untersuchungen stammen von H. Loewel.²⁾ Bei einer Konzentration von 250 Teilen Alaun auf 100 H₂O scheidet sich eine blumenkohlartige Masse aus, die beim Öffnen des Gefäßes sich erhitzt, aufbläht und in gewöhnlichen Alaun übergeht; auf + 5 bis - 3° abgekühlt, scheiden solche Lösungen bisweilen Rhomboeder oder dicke Tafeln ab, die angeblich K- und Al-Sulfat in demselben Verhältnis enthalten wie Alaun; sie setzen sich, wie das frühere Produkt an der Luft um. Kristallisierter Alaun, im geschlossenen Gefäß am Wasserbad erhitzt, schmilzt und erstarrt zu einer trockenen, fasrigen Masse. Die konzentrierte Alaunlösung auf 140—150° erhitzt, scheidet ein basisches Sulfat als weißes Pulver aus, das in HCl schwer löslich ist. Im Filtrat hiervon ist KHSO₄ und H₂SO₄ enthalten. Das abgeschiedene, weiße, weiche Pulver verliert bei 350—400° etwa 8 H₂O und gibt dann an Wasser noch etwas Alaun ab (also wohl eine dem Alunit entsprechende Verbindung?).

Alaun läßt sich nach J. Lemberg³⁾ mikrochemisch mit Bleinitrat in einer Lösung von 1 H₂O + 1 Alkohol nachweisen. 10 ccm Lösung von Blauholz und 3 ccm NH₃ in 10 ccm Alkohol färben Alaun und Haarsalz blau.

Genesis, Vorkommen und Gewinnung.

Die Genese des natürlichen Alauns ist ganz ähnlich der des Alunogens, mit dem er häufig vergesellschaftet ist. Sie besteht im allgemeinen in einer Zersetzung von Aluminiumsilicaten durch H₂SO₄ in statu nascendi; nämlich entweder durch Oxydation vulkanischer Exhalationen von SO₂ und H₂S, oder von Pyritimpregnationen; dabei wird das Gestein angegriffen und sofern es kalihaltig ist, entsteht hierbei Kalialaun; daneben wohl auch Natronalaun, Ammonalaun (wobei stickstoffhaltige Substanzen mitwirken), Pickeringit, Halotrichit und Alunogen; bei höheren Temperaturen Alunit (siehe dort). Die älteren Vorkommen, die schon den Griechen bekannt waren, sind vielfach solche vulkanische Produkte vom griechischen Archipel und den liparischen Inseln.

Kristalle von Kalialaun gibt F. Zambonini⁴⁾ vom Vesuv an; auch vom Cap Misenum und von der Solfatara bei Neapel werden solche angeführt. Nach A. Cossa⁵⁾ ist der Alaun von der Grotta Faraglione auf der Insel Vulcano Ti-, Rb-, Cs-haltig, ebenso das zersetzte Gestein.

Von größerer Bedeutung aber sind die Vorkommen, die sich an pyritreiche Schiefer, die oft auch bituminös oder kohlig sind (sog. Alaunschiefer) anschließen, so nach Du Bosc⁶⁾ und J. J. Ebelmen⁷⁾ jene vom Dep. Aveyron in Frankreich in Begleitung der Liaskohle; gleichaltrig scheinen die von E. Tietze bei Surdar in Persien gefundenen,⁸⁾ sowie vielleicht auch die chinesischen Alaune zu sein.

Älter sind die in Böhmen bei Pilsen (präkambrisch)⁹⁾ und in Schweden.¹⁰⁾

¹⁾ Lecocq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. [4] **9**, 176 (1866).

²⁾ H. Loewel, ebenda [3] **43**, 416 (1855).

³⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. chem. Ges. **52**, 488—496 (1900).

⁴⁾ F. Zambonini, Rend. R. Accad. d. sci fis etc. Napoli 1908, 41.

⁵⁾ A. Cossa, Transunti R. Accad. Lincei Ser. 3a **2**, 34 (1878).

⁶⁾ Du Bosc, Ann. min. **3**, 17 (1818).

⁷⁾ J. J. Ebelmen, ebenda [3] **14**, 271 (1838).

⁸⁾ E. Tietze, J. k. k. geol. R.A. Wien **29**, 579 (1879).

⁹⁾ F. Slavík, Abh. böhm. Ges. Wiss. Prag 1904, 26; N. JB. Min. etc. 1906, I, 51.

¹⁰⁾ Hj. Sjögren, Ark. Kemi, Min. etc. Stockholm 1905, 2. Heft.

In kristallinen Schiefen finden sich ebenfalls Alaunvorkommen, so z. B. die von E. Weinschenk¹⁾ in den Tauern beschriebenen, sowie die in der Schweiz.²⁾

Das Vorkommen von Saalfeld im Ruhrgebiet ist im Liegenden des Steinkohlengebirges.

Jung scheinen die Vorkommen bei Bonn, bei Freyenwalde und ein Teil der spanischen zu sein, sowie die in der Kreide in Sachsen. Bedeutende Alaunlager gibt auch J. D. Dana³⁾ von Cap Sable bei Maryland an.

Die großen Alaunvorkommen von Chile, Bolivia und Argentinien sind anscheinend auch auf pyritreiche Gesteine und deren Oxydation zurückzuführen; von Ochsenius wird allerdings ein Zusammenhang mit den Salzlagerungen angenommen (siehe S. 529).

So verbreitet aber auch das Auftreten solcher „Alaun“-Ausblühungen ist, so ist in den wenigsten Fällen nachgewiesen, daß es sich um Kalialaun handelt; nur H. Loretz⁴⁾ gibt an, daß er Kalialaunkristalle auf bituminösem Holz bei Arzberg im Fichtelgebirge beobachtet habe, während z. B. F. Slavík (l. c.) das Fehlen eigentlicher Alaune bei den Pilsener Vorkommen betont. In England wurden 1922 2487 englische Tonnen Alaunschiefer gewonnen; in Böhmen wurde 1907 die Gewinnung eingestellt.

Über alauführende Quellen siehe Al-Sulfat, S. 360—361.⁵⁾

Die älteren Verfahren zur Herstellung von Alaun schließen sich hauptsächlich an die sogenannten Alaunschiefer an, die geröstet oder der Verwitterung überlassen, dann ausgelaugt wurden; die Lauge wird gradiert oder eingedampft, wobei sich Ferrisulfat abscheidet; dann wird ein Kaliumsalz (KCl, K_2SO_4 oder ein Rückstand von der Seifenfabrikation) zugesetzt. Durch Schütteln scheidet sich Alaun als Mehl aus, das dann umkristallisiert wird.

Über die Darstellung des sogenannten römischen Alauns, die hauptsächlich in der Tolfa in Italien ausgeübt wurde, dann aber auch in der Gegend von Beréghszász in Ungarn siehe bei Alunit.

In der Gegend von Berlin (Freyenwalde) wurden die harten Schiefer nach dem Glühen, die weichen direkt auf Halden gestürzt und etwa ein Jahr lang liegen gelassen; die durch Regen ausgelaugte Salzlauge wird in langen Bleipfannen bis Sirupdicke der erkalteten Lösung eingedampft, die Lauge nach dem Klären mit K_2CO_3 versetzt.

Heute geht man bei der Darstellung von Alaun meist von den Rückständen bei der Al-Sulfat-Darstellung aus Bauxit oder, bei Reinpräparaten, von Al-Sulfat selbst aus, dem man K_2SO_4 in entsprechendem Verhältnis zusetzt. Das entstehende Alaunmehl wird wie oben umkristallisiert; nach Th. B. Wright⁶⁾ wird aber nicht K_2SO_4 direkt verwendet, sondern es wird alkalische wäßrige KCl-Lösung mit Na_2SO_4 behandelt und nach dem Ansäuern Al-Sulfat zugesetzt.

In bestimmten Fällen geht man jedoch, entsprechend dem Rohmaterial, von diesem selbst aus. So wird nach H. Grüneberg⁷⁾ Bauxit in HCl gelöst

¹⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. 26, 425 (1895).

²⁾ Siehe Bosjemannit, G. A. Kenngott, Die Minerale der Schweiz, S. 413.

³⁾ J. D. Dana, System of Mineralogy 5. Aufl., S. 652.

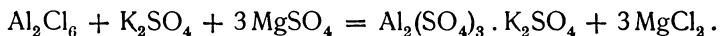
⁴⁾ H. Loretz, N. JB. Min. etc. 1863, 671.

⁵⁾ Alauführende heiße Quellen sollen auch in Neuseeland in der Taupozone auftreten (nach einem Vortrag von A. Reischek).

⁶⁾ Th. B. Wright, Amer. Pat. 1396675.

⁷⁾ H. Grüneberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 840 (1872).

und dann mit Schönit und Kieserit versetzt, wobei sich die Tonerde als Alaun ausscheidet, $MgCl_2$ in Lösung bleibt:



Nach dem Amer. Pat. 1415346 wird Alaun aus kalihaltigem Schiefer durch Zersetzung mit H_2SO_4 gewonnen. In Italien wurde nach Patenten von Alvisi Alaun aus Leucit durch Aufschließen bei 70° mit Kammersäure gewonnen; dabei geht allerdings 15% Alaun verloren. Der so erhaltene Alaun dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von K_2SO_4 , indem er, entweder mit Kohle im Perrottofen auf Dunkelrotglut erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen, zum Kochen erhitzt und mit Wasserdampf behandelt, oder auch ohne Reduktionsmittel bis 450° erhitzt wird; oder es wird die Lösung in der Kälte mit $CaCO_3$ behandelt, wobei $Al(OH)_3$ und Gips abgeschieden wird.¹⁾ Die Rückstände, die 80% SiO_2 enthalten, werden nach P. Falcida²⁾ zu keramischen Zwecken oder nach Calcinieren für die Glasfabrikation, sonst auch als Schlackenmaterial benützt.

Als Nebenprodukt wird Alaun nach H. Peterson³⁾ bei der Li-Erzeugung aus Lepidolith gewonnen, wobei er gleichzeitig zur Darstellung des Rb- und Cs-Alauns dient. Der geschmolzene Lepidolith wird abgeschreckt, fein gepulvert und geschlämmt, dann mit dem gleichen Gewicht H_2SO_4 unter Anwendung von Dampfwärme aufgeschlossen und 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Wasser gekocht und zweimal durch bleierne Filterpressen filtriert, wobei die Flüssigkeit nicht auskühlen darf. Dann wird rasch auf 40° Bé eingedampft und abgekühlt, wobei K-armer Rb- und Cs-Alaun ausgeschieden wird. Die Mutterlauge wird mit abgekühlter Pottaschelösung versetzt (etwa $\frac{1}{4}$ des Gewichtes der Lauge); der sich jetzt ausscheidende Alaun ist ziemlich eisenfrei. Die Mutterlauge wird nach Fällung des Restes Al_2O_3 mit Pottasche auf Li weiter verarbeitet, indem man nach Eindampfen auf 35° Bé K_2SO_4 und Na_2SO_4 zum größten Teil ausfällt und Li dann mit Na_2CO_3 fällt.

Ein ähnliches Verfahren von G. E. Bailey und A. E. Sedgwick⁴⁾ gewinnt K-Alaun aus Li- und K-haltigen Erzen durch Erhitzen mit K_2SO_4 auf Temperaturen nicht über 652° .

Eisenarme Alaune werden nach I. D. Riedl⁵⁾ dadurch erhalten, daß man nicht bis zum vollkommenen Aufschluß geht, während A. Maureau⁶⁾ Fe'-haltige Al-Lösung mit Chloriden zweimal umkristallisiert (das Produkt enthält nur mehr 0,01% Fe).

Über die Produktionsziffern von Alaun siehe Al-Sulfat, S. 380. Amerika erzeugte im Jahre 1914 nach W. C. Phalen⁷⁾ 18238 Tonnen; Deutschland 1900 4355 Tonnen, 1901 4145 Tonnen.⁸⁾

Die **Verwendung** des Alauns wurde zum großen Teile schon bei Al-Sulfat besprochen, sofern sie ungefähr die gleiche ist. Dies gilt namentlich bei der Färberei und Gerberei, wo Alaun vielfach noch wegen der leichteren

¹⁾ C. Manuelli, Gazz. chim. It. **38** [II], 143—152 (1908); Chem. ZB. 1908, I, 1945.

²⁾ P. Falcida, Ann. chim. appl. **8**, 82; Chem. ZB. 1918, II, 79.

³⁾ H. Peterson, Dinglers Polytech. Journ. **224**, 177 (1877).

⁴⁾ G. E. Bailey u. A. E. Sedgwick, Amer. Pat. 1430877; Chem. ZB. 1923, II, 87.

⁵⁾ I. D. Riedl, D.R.P. 359975, 1920.

⁶⁾ A. Maureau, Franz. Pat. 548201, 1922.

⁷⁾ W. C. Phalen, U.S. Geol. Surv. Min. Res. 1914, I, 208.

⁸⁾ Fortschr. Geol. 1892—1902, 284.

Möglichkeit, es eisenfrei darzustellen, vorgezogen wird. Ebenso wurde die Gelatine härtende Wirkung des Alauns bereits bei Al-Sulfat besprochen.¹⁾

Nach R. H. Bogue²⁾ wird nur die Viscosität, nicht die Festigkeit von Leim und Gelatine erhöht. Als Koagulationsmittel für Kautschuk ist Alaun nicht zu empfehlen.³⁾ Als Düngemittel, zugleich zur Verbesserung schwer durchlässiger Böden siehe C. S. Scofield, S. 379, N. 4; sofern es aber als Ausgangsmaterial zur Darstellung von K-Salzen dient, siehe oben.

Die hauptsächlichste Verwendung, in der Alaun durch Al-Sulfat noch nicht verdrängt wird, bleibt die medizinische als Adstringens. Dieselbe beruht nach C. Barinetti⁴⁾ auf einer Fällung der Kolloide, die bei einem bestimmten Verhältnis maximal, bei einem Überschuß jedes der beiden Reagenzien reversibel ist, außer nach stundenlangem Einwirken des Al-Salzes. Doch verursachen Mengen von Al-Salzen, die zur Koagulation nicht genügen, tiefgreifende physiologische Veränderungen; und zwar wirkt dabei nur das hydrolytisch abgespaltene $Al(OH)_3$. Alaun wirkt langsamer als Al-Sulfat und zwar wird dessen Wirkung durch das K-Sulfat abgeschwächt. Die therapeutische Dosis von 2—4 ‰ stellt gerade diejenige vor, die zur Kolloidfällung des Blutes nötig ist. (Auffallenderweise steht im Ref. d. Chem. ZB., S. 1934, daß bei Blutversuchen in vitro eine energische koagulationshemmende Wirkung erkannt wurde; erst bei hoher Konzentration entsteht eine Koagulation, die der der Serumversuche entspricht.) Die Resistenzerhöhung roter Blutkörperchen, die Verminderung der Dehnbarkeit von Geweben ist auf eine Fixation des Al-Salzes auf die Zellproteine zurückzuführen. Die adstringierende Wirkung ist das Resultat der physikalisch-chemischen Modifikation der Kolloide der histologischen Elemente und der Intrazellularen. Die Grenze für die koagulierende bzw. adstringierende Wirkung ist nach I. Grönberg⁵⁾ für Erythrocyten des Hammels 0,00035, für die Nasenschleimhaut 0,0106, für Geschmackswirkung 0,0027 pro Liter(?).

Nach P. Mayer⁶⁾ wird Alaun von tierischem und pflanzlichem Gewebe festgehalten und aufgespeichert; bei histologischen Präparaten dient der Al-Zusatz dazu, eine diffuse Verbreitung des Farbstoffes zu verhindern.

Toxische Wirkungen von Alaun wurden beobachtet von Ch. Duschkow-Kessiakoff,⁷⁾ indem durch Einspritzung mit Alaun und Kochsalzlösung eine Nekrose des Zahnfleisches eintrat. Die Therapie erfolgte mit H_2O_2 und Naphtalan.

A. N. Cook und S. Elliott⁸⁾ fanden, daß, gemessen an der Konzentration, die zum Sterben eines Tieres innerhalb 5—7 Tagen nötig ist, Alaun bei Fröschen 20 mal, bei Fischen 8 mal stärker wirkt als Na-Benzoeat.

Als Mittel gegen Fußschweiß, und zwar 150 g Alaun, 100 g NaCl auf 2 Liter Wasser wird es von Cl. Génot⁹⁾ empfohlen.

¹⁾ A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **35**, 676 (1905). — A. Gutbier, E. Sauer u. F. Schelling, Koll.-Z. **30**, 376.

²⁾ R. H. Bogue, Chem. Met. Eng. **23**, 5 (1920); Chem. ZB. 1920, IV, 606.

³⁾ H. P. Stevens, Caoutchouc u. Guttapercha **19**, 11414.

⁴⁾ C. Barinetti, Arch. Farm. Sper. **16**, 210 (1913); Chem. ZB. **17** [II], 1934 (1913).

⁵⁾ I. Grönberg, Skand. Arch. Physiol. **38**, 256 (1919); Chem. ZB. 1920, II, 632.

⁶⁾ P. Mayer, Z. wiss. Mikrosk. **32**, 249 (1916).

⁷⁾ Ch. Duschkow-Kessiakoff, Wiener Klin. Wochenschr. **29**, 212.

⁸⁾ A. N. Cook u. S. Elliott, Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 503 (1916).

⁹⁾ Cl. Génot, Journ. Pharm. Belge **4**, 521.

Zum Konservieren gegen Verschimmeln von Papiergarn wird Alaun von E. O. Rasser¹⁾ angewendet.

Auch zum Verfälschen von Nahrungsmitteln wird Alaun verwendet. Nach G. Borghesio²⁾ wird das Alaun aus der in HCl gelösten Asche als basisches Acetat gefällt, mit 10% iger Sodalösung zur Lösung gebracht (wohl NaOH gemeint), dann dieselbe angesäuert und mit NH₃ gefällt oder nach der Entfernung der Proteine durch Tannin mit Cochenilletinktur oder mit alkoholischer Alizarinlösung bestimmt. E. H. Hadon³⁾ weist Alaun in Brot durch Versaschen mit HNO₃ und Lösen oder durch Färben mit Campêche-Absud in 12 Stunden nach. Die Erkennung von Alaunzusatz in Wein aus der Fällung der Farblacke vgl. Al-Sulfat, S. 379.

Eine technische Verwendung, die wohl ebenfalls auf der Bildung amorpher Al-Verbindungen beruht, ist die zur Bindung von Erzbriketts. Alaun wird dabei dem Erz vor der Vermengung mit Zement und Gips zugesetzt.⁴⁾

Die Verwendung zur Darstellung essigsaurer Tonerde siehe S. 379—380. Als Katalysator wird es bei der Darstellung von Krotonaldehyd aus Acetaldehyd verwendet.⁵⁾

Tschermigit (Ammonalaun).

Der Name stammt wahrscheinlich von F. v. Kobell, in dessen Tafeln zur Bestimmung der Mineralien (5. Aufl., 1853) er sich findet, ohne Angabe woher; ebensowenig in dessen im gleichen Jahre erschienenen Buche über Mineralnamen.

Die Kristallform ist die gleiche wie bei Kalialaun. Nach R. W. G. Wyckhoff⁶⁾ gehört er wie dieser zum Atomgitter T_h^6 , die N-Atome liegen wie beim K-Alaun die des K, die H-Atome lassen sich nicht anders in die Symmetrie des ganzen Gitters gruppieren als zu je zweien zu beiden Seiten eines N-Atomens in der dreizähligen Achse, was sich aber chemisch schwer vorstellen läßt.

Analysen.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
δ	—	1,56	—	—	—	—
NH ₃	4,9	3,619	4,12	6,58	3,721	3,83
Na ₂ O	—	—	—	—	—	} 0,06
K ₂ O	—	—	—	—	—	
MgO	1,0	—	—	0,28	0,115	—
Al ₂ O ₃	10,6	10,75	12,34	12,14	11,602	11,40
SO ₃	43,24	33,682	38,58	36,00	36,065	34,99
SiO ₂	0,7	—	—	—	—	—
H ₂ O	39,66	51,00	44,96	45,00	48,390	49,72
	100,00	99,051	100,00	100,00	99,893	100,00

I. D. Ficusus, Schr. d. Ges. f. Min. z. Dresden II, 233; in einer älteren Analyse (ebenda I, 267) war der Ammongehalt übersehen worden; die Zahlen derselben: MgO 1,4, Al₂O₃ 10,1, SO₃ 43,24, SiO₂ 0,2, H₂O 44,56.

¹⁾ E. O. Rasser, Pap.-Ztg. **43**, 578.
²⁾ G. Borghesio, Giorn. Farm. chim. **59**, 49 (1910).
³⁾ E. H. Hadon, Quart. Journ. Chem. Soc. **7**, 103 (1866).
⁴⁾ D.R.P. 361378, für Blänsdorf & Co.
⁵⁾ Elektr. Werk Lonza, Chem. ZB. 1923, II, 525.
⁶⁾ R. W. G. Wyckhoff, Z. Kryst. **57**, 595 (1923).

- II. G. S. Gruner, Gilberts Ann. d. Phys. **69**, 219 (1821).
 III. W. E. Lampadius, ebenda **70**, 185 (1822).
 IV. F. Pfaff, Handb. d. anorg. Chem. II, 47; zit. nach C. Rammelsberg, Mineralchemie 1860, 285.
 V. A. Strohmeyer, Pogg. Ann. **31**, 143 (1834). I.—V. beziehen sich auf das Vorkommen von Tschermig in Böhmen, das Wasser ist bei den meisten aus der Differenz bestimmt.
 VI. J. V. Deichmüller u. H. Geißler, Sitzber. naturw. Ges. „Isis“ in Dresden 1885, 33; Z. Kryst. **13**, 85 (1888). Ammonalaun von der Grube „Vertrau auf Gott“ bei Dux.

	VII.	VIII.	IX.	ber.	X.
δ	—	1,645	—	—	—
N	—	1,457	1,46	—	1,774
NH ₃	3,670	—	4,46	{ 3,75 } { bzw. 5,7 }	—
(NH ₄) ₂ O	—	5,23	—		10,82
Na ₂ O	} 0,170 {	} 0,21 {	—	—	1,57*)
K ₂ O			—	—	0,17
MgO	—	0,13	—	—	0,30
Al ₂ O ₃	11,390	11,57	11,59	11,36	6,70
Fe ₂ O ₃	0,007	—	—	—	1,10
SO ₃	35,140	35,11	35,61	35,29	36,74
SiO ₂	0,083	0,06	—	—	—
H ₂ O	49,540	47,82	48,11	49,60	40,98
	100,000	100,13	99,97	100,00	100,00

*) MnO einschl.

VII. A. Sachs, ZB. Min. etc. 1907, 465; Guido-Schacht bei Brück, NH₃ aus der Differenz.

VIII. E. T. Erickson, Journ. Wash. Acad. sci. **12**, 49 (1922). Aus bituminösem Schiefer von Wamsutter, Wyoming. $\frac{3}{4}$ des Wassers entweichen bei 105°, nahezu alles bei 200°, Gewichtsverlust beim Glühen 86,06%.

IX. A. Liffa u. K. v. Emszt, Földt. Közlöny 1923, 51/52, 45 bzw. 105.

X. S. d. Luca, Rückstand des Thermalwassers von der Solfatara von Pozzuoli; C. R. **74**, 124 (1871); in der Zahl für Na ist auch MnO enthalten; ferner ist noch 0,65 CaO und 0,97 FeO angeführt.

Ammonalaun ist eigentlich als das älteste bekannte Glied der Alaunfamilie anzusehen, denn bei den Angaben über Darstellung des Alaunes finden wir, daß faulender Urin als Zusatz zur Alaunerde gegeben wurde.¹⁾ Im übrigen hat man ihn bis vor gar nicht so langer Zeit von Kalialaun nicht getrennt, was z. T. auf die vollkommene, isomorphe Mischbarkeit mit demselben zurückzuführen ist. So gibt A. Breithaupt²⁾ Kristalle von Ammonalaun in den Tonen des Alaunschieferbruches Wetzelstein bei Saalfeld in Thüringen an; welcher Ort in den meisten Handbüchern als Vorkommen von Alaun schlechthin bezeichnet wird. Da merkwürdigerweise Analysen des technisch ausbeuteten Alauns wenig oder fast nicht publiziert sind, so findet man auch keine von isomorphen Mischungen von K- und NH₄-Alaun. Das Vorkommen von Tschermig war von D. Ficinus ursprünglich für Mg-Alaun angesehen worden; doch wies bald darauf F. Wellner³⁾ nach, daß derselbe Ammonalaun sei, was D. Ficinus selbst auch bestätigte.

¹⁾ H. Kopp, Gesch. d. Chemie IV, 62.

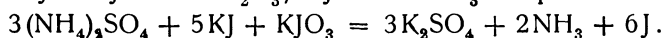
²⁾ A. Breithaupt, Kastners Arch. d. Naturkunde **7**, 110 (1826).

³⁾ F. Wellner, Gilberts Ann. d. Phys. **69**, 49 (1821).

Daß die Formel analog jener des K-Alaunes sei, stand auch vor der Entdeckung des Isomorphismus anscheinend nicht in Zweifel.

Über die **analytischen Methoden** zur Bestimmung der Tonerde und der Schwefelsäure siehe S. 339—346. Die Bestimmung des Ammons erfolgt nach F. P. Treadwell¹⁾ durch Erhitzung mit NaOH oder KOH, eventuell $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Auffangen des entweichenden Ammoniaks in einer Vorlage von HCl; man wägt dann entweder als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (bzw. met. Pt) oder titriert die Säure mit Methylorange als Indikator zurück.

S. E. Moody²⁾ bestimmt das Ammonsulfat mit Jod, wobei von der Gesamtzahl des Jod 6J einem Al_2O_3 , 1J einem NH_3 entspricht:



Die Jodkaliumlösung der Vorlage muß zu diesem Zwecke mit H_2SO_4 angesäuert sein, siehe S. 346 bei Al-Sulfat. Es ist $\frac{126,97}{17} \cdot 7,469$. Ammoniak = dem durch Ammonsulfat freigemachten Jod. Leider enthielt keine der als Beispiel gewählten Alaunsorten Ammon.

Physikalische Eigenschaften.

Die **Wachstums-** und **Lösungserscheinungen** sind ganz analog denen des Kalialauns. Lecocq de Boisbaudran³⁾ beobachtete, daß Kubooktaeder von Ammonalaun in einer schwach ammoniakalischen Lösung nur auf den Oktaederflächen fortwachsen.

H. Löwel⁴⁾ wies nach, daß kubischer Ammonalaun dieselbe Zusammensetzung besitze wie oktaedrischer; und zwar 11,67—11,45 Al_2O_3 , 35,34 bis 35,18 SO_3 .

Die **Dichte** des Ammonalauns von Schellenken bei Dux ist nach F. Cornu⁵⁾ 1,636 bei 18°, die von Wamsutter (siehe oben) 1,645, E. S. Larsen⁶⁾ gibt an 1,64. Die Dichte künstlicher Kristalle siehe S. 407, 409, 411; nach der Zusammenstellung von R. Krickmeyer⁷⁾ wurde bestimmt: von Schiff 1,621, H. Kopp 1,626, J. P. Joule und L. Playfair 1,625, O. Petterson 1,642, H. Bignet 1,653, Ch. Soret 1,631. Solches von Mischkristallen mit K-Alaun siehe S. 412.

Die Angabe von J. Dewar⁸⁾ (Dichte bei 17° = 1,6144, bei -188° = 1,6414) dürfte sich auf Ammonalaun beziehen. Die Zahl von D. Ficinus (siehe S. 471) ist sicher zu niedrig.

Die **optischen Eigenschaften** siehe S. 410—418. Für natürlichen Tschermigit gibt A. Liffa und K. v. Emszt 1,46, E. T. Erickson 1,457 (siehe S. 472), E. S. Larsen (l. c.) 1,459.

Die Dispersion wurde außer von Ch. Soret (l. c.) von J. Grailich⁹⁾ und G. A. Borel¹⁰⁾ bestimmt.

¹⁾ F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 1905, II, 48 u. 416.

²⁾ S. E. Moody, Am. Journ. Sc. [4] **22**, 483 (1905); Z. anorg. Chem. **52**, 286.

³⁾ Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min. **2**, 39 (1878).

⁴⁾ H. Löwel, C. R. **36**, 599 (1853).

⁵⁾ F. Cornu, ZB. Min. etc. 1907, 467.

⁶⁾ E. S. Larsen, Bull. U.S. geol. Surv. **679**, 172 (1921).

⁷⁾ R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 78 (1896).

⁸⁾ J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

⁹⁾ J. Grailich, Krist. opt. Untersuch. Wien 1858, 137.

¹⁰⁾ G. A. Borel, C. R. **120**, 1404 (1895); Arch. sci. phys. nat. Genève **34**, 134, 230 (1895); Z. Kryst. **28**, 104 (1897).

	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
Graulich	1,4585	1,4597	1,4624	1,4656	1,4683	1,4723
Borel ..	<i>D</i>	Cd ₉	Cd ₁₀	Cd ₁₁	Cd ₁₂	Cd ₁₇
λ	589	361	346	340	325	274 $\mu\mu$
<i>N</i>	1,45935	1,47799	1,48043	1,48180	1,48500	1,50096
Borel ..	Cd ₁₈	Cd ₂₃	Cd ₂₄	Cd ₂₅	Cd ₂₆	
λ	257	231	226	219	214 $\mu\mu$	
<i>N</i>	1,50943	1,52684	1,53106	1,53782	1,54349	

Die **Doppelbrechung** ist am stärksten bei gleichen Teilen K- und Ammonalaun, solche Kristalle weisen Sprünge auf und zerfallen beim Herausnehmen aus der Lösung.¹⁾ Der natürliche Ammonalaun von Tschermig und Dux ist nach F. Cornu (l. c.) einfachbrechend, auch nach dem Umkristallisieren. F. Klocke²⁾ fand die Mehrzahl der Kristalle, auch durch die Oktaederfläche gesehen, so orientiert, daß die Schwingungsrichtung des kleineren Brechungs-exponenten parallel der Kante lag, seltener umgekehrt; sie verhalten sich also so, als ob sie nach der Kante gezerrt wären; durch Druck senkrecht zu dieser Kante wird die Erscheinung verstärkt, Stellen mit umgekehrter Orientierung kompensiert; Kristalle, die am Boden gewachsen waren, zeigten an der unteren Oktaederfläche eine isotrope Stelle. Kristalle, die durch Ziehen aus einer NH₃-haltigen Lösung würfelige Ausbildung hatten, löschen parallel den Würfelfanten aus, auch wenn der Kern Oktaederform hatte.

F. Pockels³⁾ fand an einem Parallelepipid, das so wie das von K-Alaun orientiert war (siehe S. 416) (Längskante parallel der Dodekaedernormale), $c_1 = 2,00 \cdot 10^{-8}$, $c_2 = 2,227 \cdot 10^{-8}$, $a = -4,462\nu_2 \cdot 10^{-8}$, $b = 0,747\nu_2 \cdot 10^{-8}$ und eine Auslöschungsschiefe von 19° gegen die Druckrichtung. Um den präexistierenden Gangunterschied, der einer Doppelbrechung von $436 \cdot 10^{-5}$ entsprechen würde, zu kompensieren, wäre ein Druck von 5625 g nötig, welchen der Kristall nicht aushalten würde. Maximaler Achsenwinkel bei einem Druck senkrecht (110): $114^\circ 04'$.

Reflexionsvermögen der Reststrahlen siehe S. 417—418.

Triboluminiszenz in blauer Farbe beobachtete A. Imhof.⁴⁾

Die **Leitfähigkeit** für Kristalle von Ammonalaun untersuchte A. Joffé.⁵⁾ Übereinstimmende Werte konnten aber erst nach dreimaliger Umkristallisation der ausgesuchten Kristalle erhalten werden und zwar erst nach $2-2\frac{1}{2}'$. Bei käuflichem Alaun lag sie zwischen 4200—6000 für Platten nach (100), 108000—360000 für solche parallel (111). Als Mittel ergibt sich eine Leitfähigkeit von $21\frac{1}{2} \cdot 10^{-16}$, als Minimum $20 \cdot 10^{-16}$ rez. Ohm. Bei Temperaturerhöhung nimmt sie rasch zu nach der Formel $\log \sigma = -\frac{A}{T} + B$, wobei $A = 0,105 \cdot 10^4$, $B = 2,15$ ist.

θ	17	26	45	63°
Leitfähigkeit σ .	21,4	50	455	2925

Für Oktaeder und Würfelnormale sind die Werte innerhalb der Fehlergrenze gleich (21,3 bzw. 21,9) (an 4 mal umkristallisierten Proben).

¹⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1883, II, 103.

²⁾ F. Klocke, ebenda 1880, I, 56 u. flg.

³⁾ F. Pockels, ebenda Beil.-Bd. 8, 237 (1893).

⁴⁾ A. Imhof, Phys. Z. 18, 84 (1917).

⁵⁾ A. Joffé, Ann. d. Phys. [4] 72, 494 (1923).

Die **Härte** ist nach F. Cornu (l. c.) 1,5, nach E. S. Larsen (l. c.) 2, nach F. Pfaff¹⁾ in seiner Skala auf (111) 5, auf (100) 4,4.

A. Reis und Zimmermann (siehe S. 451) trennen K- und Ammonalaun nicht.

Die Ausdehnung durch die Wärme bestimmte außer W. Spring (siehe S. 409) E. Wiedemann; danach dehnt sich Ammonalaun von 20,6–73° regelmäßig aus, trübt sich dann und schmilzt bei 92°, erstarrt bei 62° und nimmt bei 22° wieder das ursprüngliche Volumen an.

Die **Ausdehnung** nach J. Dewar l. c. (0,000813) von –188 bis +18° bezieht sich wohl auf Ammonalaun (siehe spez. Gewicht).

Der **Schmelzpunkt** (Lösung im Kristallwasser) liegt nach A. Tilden²⁾ bei 92°, nach J. Locke (siehe S. 418) bei 95°.

Der **Wasserverlust** des feingepulverten Alauns ist nach J. W. Mallet³⁾ bei einer Temperatur zwischen 20 und 27° über Schwefelsäure (*n* die Anzahl Stunden von einem Versuche zum anderen gerechnet, *x* die Anzahl Moleküle Wasser):

<i>n</i> . . .	85	78½	78½	90	96	122	155	120	182	231	282	459	744
<i>x</i> . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
			<i>n</i> . . .	1121	1065	1024	969	964	964				
			<i>x</i> . . .	14	15	16	17	18	19				

J. W. Mallet nimmt die verdoppelte Formel von Alaun gegen die gewöhnliche an, also $K_4Al_4(SO_4)_8 + 48H_2O$.

H. Lescoeur und Mathurin⁴⁾ geben folgende Gehalte an Molekeln Wasser und damit verbundenen Dampfdruck an:

θ	Mol. H ₂ O	p in mm	θ	Mol. H ₂ O	p in mm	Bei 24 Mol. H ₂ O	
						θ	p
20°	gesätt. Lösg.	15,7	60°	12,9	48	60	46
20	24	6,7	60	9,8	46	69,3	82
20	23,95	4,6	60	6,5	17	78,8	147
20	23,7	< 2	100	6,12	113	88,4	320
30	24	8	100	4,48	76		
30	23,7	4,5	100	2,83	72		
30	20,01	3	100	6	75		
30	18,9	2,5					
30	17,8	2,2					
30	15,0	2,9					
30	9,6	3,3					
30	6,0	< 1					

Die Autoren nehmen danach die Existenz eines Salzes mit 6H₂O an.

W. Müller-Erbach⁵⁾ schließt ebenfalls aus den Dampfspannungen, daß 9H₂O lockerer gebunden sind als die übrigen. Nach Lupton⁶⁾ wird bei 180–190° 23H₂O abgegeben. Die Dampfspannungen nach F. Ephraim und P. Wagner siehe S. 419.

¹⁾ F. Pfaff, Sitzber. Münchener Ak. 14, 263 (1884).

²⁾ A. Tilden, Journ. chem. Soc. 45, 266 (1884).

³⁾ J. W. Mallet, Journ. Am. Chem. Soc. 1881 Sept.-Heft, Jahresber. Chem. 1882, 278.

⁴⁾ H. Lescoeur u. Mathurin, Bull. soc. chim. 50, 33 (1888).

⁵⁾ W. Müller-Erbach, Z. f. phys. Chem. 2, 539 (1888).

⁶⁾ Lupton, Ch. N. 30, 272 (1874).

Nach S. Mazischewsky¹⁾ besteht die Dampfdruckkurve zwischen 60 und 90° aus zwei sich bei 82,7° schneidenden Ästen, bei dieser Temperatur findet wahrscheinlich eine Änderung der Zusammensetzung statt.

Nach G. Tammann²⁾ ist das Verhältnis f_1/f der Dampfspannungen bei mittlerer Temperatur zu der am Schlusse 0,11 (siehe S. 455).

Löslichkeit. Die Löslichkeit ist nach Poggiale³⁾ in 100 Teilen H₂O *A* für wasserfreies, *B* für wasserhaltiges Salz berechnet.

θ . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110,6
												Sdpk.
<i>A</i> . .	2,62	4,50	6,57	9,05	12,35	15,9	21,1	26,95	35,2	50,3	70,83	207,7
<i>B</i> . .	5,22	9,16	13,66	19,29	27,3	36,5	51,3	71,97	103,1	187,8	421,9	—

Nach G. Mulder⁴⁾ lösen sich bei 25° 91,9 wasserfreies, 191,9 wasserhaltiges Salz. Nach J. J. Pohl⁵⁾ sind von Ammonalaun bei 17½° 8,738 Teile in 100 Teilen Wasser löslich, wenn es vorher bei 40° getrocknet war.

Die Löslichkeitsbestimmungen J. Lockes bei 25° siehe S. 421. Nach J. Locke soll bei Poggiale die Löslichkeit von Ammon- und Kalialaun vertauscht sein.

Nach H. Rüdorff⁶⁾ enthält die an Al-Sulfat und Ammonsulfat gesättigte Lösung in 100 g bei 18,5° 3,69 g Al₂(SO₄)₃ und 1,42 g (NH₄)₂SO₄. 20 ccm einer solchen Lösung, mit 6 g kristallisiertem Al-Sulfat versetzt, enthalten (auf 100 Teile Lösung berechnet) nur mehr 0,45 g (NH₄)₂SO₄ und 16,09 g Al₂(SO₄)₃, versetzt man umgekehrt 20 g der obenerwähnten gesättigten Lösung mit 4 g (NH₄)₂SO₄, so bleiben 0,29 g Al₂(SO₄)₃ und 20 g (NH₄)₂SO₄ in 100 ccm Lösung.

Eine Lösung von Ammonalaun in Wasser gibt nach F. Guthrie⁷⁾ ein Kryohydrat bei 0,2°, die niedrigste Temperatur, die sich mit Ammonalaun + Eis erzeugen läßt, -0,4°, im Kryohydrat sind 4,7% (NH₄)₂SO₄ (wasserfrei, im vorhergehenden Kristallisierungsprodukt 4,2), dies entspricht 261,4 Mol H₂O auf 1NH₄Al.(SO₄)₂.

Die Dichte einer Lösung nach G. Th. Gerlach siehe S. 423, nach K. Bindel S. 464 und nach P. A. Favre und C. A. Valson S. 426.

Die elektrische Leitfähigkeit ist nach F. S. Svenson:⁸⁾

	Bei 16°		Bei 15°			
Proz.	1,75	2,40	2,96	3,51	4,52	5,59
Siem.-Einh. mal 10 ⁻⁸ .	90	120	150	175	200	223

Die Angaben von H. C. Jones und E. Mackay siehe S. 427. Nach H. H. Hosford und H. C. Jones⁹⁾ siehe folgende Tabelle: *V* die Verdünnung,

¹⁾ S. Mazischewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1917 (1917); Chem. ZB. 1923, I, 1561.

²⁾ G. Tammann, Ann. d. Phys. **33**, 333 (1888).

³⁾ Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 467 (1843).

⁴⁾ G. Mulder, Scheijkdg. Verh. Rotterdam 1864, 91.

⁵⁾ J. J. Pohl, Sitzber. Wiener Ak. **6**, 597 (1853).

⁶⁾ H. Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1159 (1885).

⁷⁾ F. Guthrie, Phil. Mag. [4] **49**, 268 (1875).

⁸⁾ F. S. Svenson, Wied. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

⁹⁾ H. H. Hosford u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. **46**, 245 (1911).

μ die molekulare Leitfähigkeit, beim Temperaturkoeffizienten ist dieselbe unter a in Einheiten, unter b in Prozenten gegeben.

V	0	12,5	25	35	Temperaturkoeffizient					
					0 - 12,5		12,5—25		25—35	
					a	b	a	b	a	b
8	80,0	110,9	143,1	168,8	2,47	3,09	2,58	2,33	2,57	1,80
32	102,5	143,1	185,5	220,4	3,25	3,17	3,39	2,37	3,49	1,88
128	130,1	182,7	238,8	284,8	4,21	3,24	4,49	2,46	4,60	1,93
512	162,2	230,9	304,8	365,9	5,50	3,39	5,89	2,55	6,14	2,02
1024	181,0	257,5	342,4	415,1	6,12	3,38	6,79	2,64	7,27	2,12
2048	201,8	288,2	386,4	485,8	6,91	3,42	7,86	2,73	9,94	2,57
4096	224,1	322,8	437,6	540,3	7,90	3,53	8,38	2,60	10,27	2,35

Die Lösungswärme für 1 Mol. in 1000 Mol. H_2O beträgt nach P. A. Favre und C. A. Valson ¹⁾ zwischen $8-11^\circ -9580$ cal, bei $19-21^\circ -9631$ cal, bei $20^\circ -9692$ cal.

In konzentrierter Lösung (bei vorhandenem Bodenkörper, 11,255 g gelöst in 100 ccm), vorher bei 85° getrocknet, wonach 10,83 Mol. H_2O verblieben waren, ist die Wärmeentwicklung 12093 cal, daher die gesamte Lösungswärme 21724 cal. Aluminiumsulfat in $(NH_4)_2(SO_4)$ gelöst, entwickelt 4064 cal pro Äquivalent, beide zugleich 3000 cal, also die Entwicklung 12500 cal zur Bindung von $6H_2O$.

Bei der Fällung mit $BaCl_2$ wurden folgende Wärmeentwicklungen beobachtet:

Erfolgt dieselbe sofort nach dem Lösen des Alauns	14888 cal
14 Tage nachher	14650 "
Wenn die beiden konstituierenden Salze für sich allein gefällt werden	14812 "
In derselben Lösung gefällt	14787 "

also innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Wärmemenge.

Die Wärmemengen beim Verdünnen von Lösungen bzw. die Dichten und Volumveränderungen siehe S. 426. Die spezifischen und Molekulärwärmern für Lösungen sind nach K. Bindel:²⁾

p	1 Mol. in n H ₂ O	θ	δ	k	MV	c	mc	1 Mol. in n H ₂ O	Le	
5,85	212	17	1,0570	1,0116	3835	0,942	3819	200	- 7994	$v' = 17,883 + 48,155$
10,52	112	38	1,0981	1,0113	2052	0,901	2030	100	- 8126	δ des Salzes = 1,624
12,52	92	45	1,1184	1,1013	1693	0,883	1672	80	- 8202	
15,46	72	55	1,1494	1,0189	1334	0,858	1316	60	- 8277	δ des wasserfreien, n.
20,21	52	65	1,2010	1,0228	977	0,841	963	40	- 8472	D. Clark berechn.,
29,15	32	82	1,3012	1,0226	625	0,752	611	20	- 9083	= 4,92
37,44	22	93	1,3898	1,0077	456	0,691	437	10	-10627	

p sind die Gewichtsprocente wasserfreien Salzes in der Lösung, θ die Temperatur, bei der die angeführte Lösung gesättigt ist, δ die Dichte der

¹⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **74**, 1018, 1165 (1872).

²⁾ K. Bindel, Wied. Ann. d. Phys. **40**, 380 (1890).

Lösung, k die Kontraktion, MV das Molekularvolumen der Lösung, c deren spezifische Wärme, mc deren Molarwärme, Lc die Lösungswärme für die Konzentration der vorletzten Kolonne.

Der osmotische Druck ist nach R. H. Adie¹⁾ für $\frac{1}{40}$ Mol. Lösung bei 16° 2,37 Atm., bei 14° 1,98 Atm., für die Summe der Komponenten 2,53 bzw. 2,515. Der Dissoziationskoeffizient ist daher 2,25 bzw. $3,54\%$. Die Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay siehe S. 427.

Die Dampfspannungserniedrigung bei 100° durch gelöstes Salz ist nach G. Tammann:²⁾

Gewichtsprocente wasserfreies Salz	10,97	21,27	34,41	48,47	67,89
$p_0 - p$	10,9	21,3	36,9	59,7	96,4

Der Dampfdruck für eine gesättigte Lösung ist nach Table de Constants (1917—1922, S. 290):

θ	61,64	63,81	66,9	69,58	70,92	73,97	76,04	78,48
p	152,67	168,11	191,97	215,54	226,37	256,1	276,67	302,77
θ	83,03	83,58	86,15	87,05	88,61	91,7		
p	354,87	360,65	386,65	397,56	415,29	452,35		

Siedepunkte für Ammonalaunlösungen sind nicht gegeben.

Die **chemischen Reaktionen** unterscheiden sich von jenen des K-Alaunes hauptsächlich nur durch die Flüchtigkeit des Ammonsalzes, so daß es nach dem Glühen, bei dem es sich stark aufbläht, bei starker Hitze eine schwammige Masse von reinem Al_2O_3 zurückläßt. Das Ammonsalz verflüchtigt sich dabei nach P. A. Favre und C. A. Valson³⁾ wesentlich schwerer als reines Ammonsulfat, so daß letzteres auf einer Unterlage von entwässertem Ammonalaun für sich allein verdampft. Nach S. U. Pickering⁴⁾ bleibt beim Glühen größerer Mengen von Ammonalaun ein Rückstand, der etwa 33% Al_2O_3 enthält und beim Weitererhitzen noch SO_3 abgibt; er besitzt aber keine konstante Zusammensetzung und ist in H_2O löslich.

Nach P. Marguerite⁵⁾ bleibt nach dem Erhitzen zur Rotglut ein basisches Sulfat ($Al_2O_3 \cdot 2SO_3$) zurück, das, mit Wasser aufgenommen, mit $12H_2O$ in rhomboedrischen Kristallen sich ausscheidet (siehe S. 382 u. 390).

Die Einwirkung von NH_3 auf das feste Salz wurde von V. Kohlschütter⁶⁾ untersucht; es blieb dabei nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der SO_3 -Reaktion ein Al-Hydroxyd teilweise in klaren Pseudomorphosen nach den ursprünglichen Kristallbruchstücken zurück, besonders bei konzentrierter NH_3 -Lösung. In den folgenden Tabellen ist die Volumänderung der Körner nach der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen dargestellt, in Kolonne 2—3 der ersten Tabelle ist das Verhältnis des Wassergehaltes zur Tonerde (q) nach der Trocknung bei 40 bzw. 110° angeführt. n bedeutet die Normalität der NH_3 -Lösung.

¹⁾ R. H. Adie, Journ. chem. Soc. London **59**, 365 (1891).

²⁾ G. Tammann, Mém. Acad. St. Petersburg **35**, Mém. Nr. 9, (1887); Z. phys. Chem. **2**, 42 (1888).

³⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **75**, 803 (1872).

⁴⁾ S. U. Pickering, Ch. N. **45**, 133 (1882).

⁵⁾ P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

⁶⁾ V. Kohlschütter, Z. anorg. u. allg. Chem. **105**, 1—25 (1919).

n	q		Körnervolumen für 1 g Al ₂ O ₃ in ccm			Ursprüngl. Volumen
	40°	110°	40°	110°	geglüht	
10	7,16	1,98	2,97	1,80	1,52	10,87
6	3,99	1,97	2,07	1,89	1,63	
3	3,69	2,35	2,64	2,57	2,17	
1,5	3,39	2,14	2,81	2,75	2,39	

Reaktionszeit 48 Std. Zusatz 5% Ammonsulfatlösung

Ohne Ammonsulfatzusatz

2	3,28	2,27	3,17	3,15	2,67
---	------	------	------	------	------

Das Ammonsalz aus der ursprünglichen 5%igen Lösung (a) im Schlierenapparat entfernt (b):

n	Körnervolumen von 1 g Al ₂ O ₃ in ccm					
	a			b		
	40°	110°	geglüht	40°	110°	geglüht
10	2,97	1,80	1,52	2,74	2,74	2,38
3	2,64	2,57	2,17	3,06	2,92	2,59

Einfluß der Temperatur bei der Reaktion: n = 6.

θ	q, getrocknet bei		Körnervolumen pro 1 g Al ₂ O ₃		
	40°	110°	40°	110°	geglüht
18	3,99	1,97	2,07	1,89	1,63
70	2,29	1,13	2,37	2,20	1,96

Im letzteren Falle blieben deutliche, klare Pseudomorphosen.

Einfluß der Reaktionszeit: t in Stunden.

n	t	q, getrocknet bei		Körnervolumen von 1 g Al ₂ O ₃			Anmerkung
		40°	110°	40°	110°	geglüht	
6	5	8,88	2,07	3,00	1,85	1,54	Glasklare Pseudom.
6	48	3,99	2,03	2,08	1,98	1,65	Opalisierende Pseudom.
6	96	4,65	2,31	2,40	2,05	1,76	Trübe, unscharfe Kristallform

Einfluß von verschiedenen, zugesetzten Ammonsalzen; das Reaktionsprodukt wird im Schlierenapparat entfernt. n = 6. Zusatz 0,02 Mol. von:

Zusatz	q, getrocknet bei		Körnervolumen von 1 g Al ₂ O ₃			Anmerkung
	40°	110°	40°	110°	geglüht	
—	3,50	2,40	3,06	2,82	2,42	Kreidige Körner
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,45	2,10	2,53	1,96	1,65	
NH ₄ Cl	3,76	2,85	2,32	2,28	1,98	
NH ₄ NO ₃	3,28	2,24	2,43	2,40	2,02	
(NH ₄) ₂ CO ₃	9,08	7,44	6,32	6,08	3,76	Hohlpseudomorph.

Sedimentation nach der Zerteilung in $n/50$ HCl, k = spez. Leitfähigkeit bei 15° nach der Flockung in $k \cdot 10^4$, n Normalität der NH_3 -Lösung bei der Darstellung.

n	in 20 ccm g Al_2O_3		Flock. m. $n/50$ KOH		$k \cdot 10^4$		Anmerkung
	anfangs	n. 3 Tag.	anfangs	n. 3 Tag.	anfangs	n. 3 Tag.	
10	0,0506	0,0500	19,7	18,6	56,63	31,27	
3	0,0380	0,0338	19,4	19,8	60,3	42,4	
10	0,0326	0,0284	19,5	19,5	69,9	50,88	Ammons. entfernt NH_4Cl -Zusatz
6	0,0574	0,0499	19,3	18,6	54,58	24,60	

Mit abnehmender Konzentration der bei der Darstellung angewandten Ammoniaklösung nimmt die Sedimentierungsgeschwindigkeit zu. Über die Beschaffenheit der Sole, die aus den einzelnen Präparaten durch Verteilung in $n/50$ HCl erhalten wurden, muß auf das Original verwiesen werden.

Über die Wasserstoffkonzentrationen bei der Hydrolyse siehe S. 327. L. Kayser¹⁾ gibt für Ammonalaun keine Zahlen, nach dem Schema müßte sie bei beginnender Abscheidung des Hydroxydes etwa 3,2 betragen.

Genesis und Vorkommen.

Die Entstehung des Tschermigits in der Natur ist mehr, als bei Kalialaun, auf Braunkohlenbrände beschränkt, als auf vulkanische Einwirkung von SO_2 auf das benachbarte Gestein; immerhin scheint es aber nach H. Coquand²⁾ auch in den Soffionen von Toscana vorzukommen. Nach S. de Luca³⁾ ist ein Ammontonerdeeisensulfat in dem Thermalwasser der Solfatara von Pozzuoli enthalten, siehe Analyse X. Mit Braunkohlenflözen sind verbunden die Vorkommen von Tschermig, Dux, Brüx, Saalfeld, Freyenwalde, sowie das bekannte Vorkommen vom Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön, wo die tonigen Zwischenmittel reich an Pyrit sind; und das von einem Haldensturz von Arniston in Schottland.

Am Bauersberge soll nach A. Hilger⁴⁾ der Tschermigit 68% der Effloreszenzen bilden, jenen von Arniston erwähnt I. J. Shand;⁵⁾ den Tschermigit will der Besitzer des dortigen Grubenwerkes (Emily Coal-pit) beobachtet haben; I. J. Shand fand nur mehr die beiden Sulfate getrennt vor. Es scheint also bei Erhitzung an der Luft eine Trennung stattzufinden.

Die Tatsache, daß manche Vorkommen, wie das von Tschermig und das von Dux, K-frei sind, scheint darauf hinzuweisen, daß hier eine Art pneumatolytische Bildung vorliegt, indem NH_4Cl , AlCl_3 und SO_3 -Dämpfe aufeinander wirkten. Bei unmittelbarer Wirkung auf das Gestein wäre doch ein nicht unbedeutlicher K-Gehalt zu erwarten.

Die künstliche Darstellung ist, wie schon eingangs erwähnt, im wesentlichen die synthetische, aus NH_3 -führenden (z. B. faulendem Urin) und sauren Aluminiumsulfatlösungen; sie ist wohl auch zu den ältesten Alaundarstellungen zu zählen. Wo Tschermigit in der Natur vorkommt, wird er natürlich durch

¹⁾ L. Kayser, Z. anorg. u. allg. Chem. **138**, 56 (1924).

²⁾ H. Coquand, Bull. soc. geol. [2] **6**, 153 (1849). Von Tschermigit selbst ist dort nicht die Rede.

³⁾ S. de Luca, C. R. **74**, 123 (1872).

⁴⁾ A. Hilger, Ann. d. Chem. u. Pharm. **185**, 213 (1877).

⁵⁾ I. J. Shand, Min. Mag. **15**, 404.

Auslaugen gewonnen. Er kann aber auch durch Zersetzung von Bauxit oder von Silicaten mit Ammonsulfat erhalten werden, siehe das Verfahren von W. Fulda und O. Heibling, sowie des D.R.P. 198707 (siehe S. 369 und 371). Nach E. L. Pease¹⁾ läßt man NH_3 -haltige Gase über trockene, Al-sulfathaltige Massen streichen. Nach R. Gans²⁾ wird beim Aufschluß mit H_2SO_4 Ammonsulfat im Überschuß zugesetzt, dazu noch eine Base, die nach der Kristallisation des Alauns das basische Fe-Sulfat in Lösung hält. E. Frankland³⁾ leitet Ammonwässer der Gasfabriken in die Rohalaunlösung; das ausgefällte Tonerdehydrat wird dann in H_2SO_4 gelöst. Ähnlich ist auch das Verfahren von A. Pedemonte.⁴⁾

Die **Verwendung** des Ammonalauns ist fast ganz analog der des Kalialauns und wird ersterer je nach dem Verfahren, das der Zeit oder dem Lande nach vorwiegt, mehr oder weniger als Kalialaun verbraucht.

Als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Aluminiumsulfat⁵⁾ oder von Al-Hydroxyd bzw. Aluminiummetall⁶⁾ ist es gegenüber dem Kalialaun wegen der Flüchtigkeit des Ammonsalzes bevorzugt; das Verfahren von E. Rinmann ergibt dabei ein pulverförmiges Hydrat aus Al-Sulfat mit NH_3 .

Zum Ledergerben verwendet F. Jean⁷⁾ Ammonalaun. Die mit Kalk und Schwefelnatrium enthaarten Felle (Büffel, Rind oder Pferd) werden mit einer Brühe von Hundekot (als phosphathaltigem Material) behandelt und dann in ein Bad von Ammonalaun mit Seesalz eingelegt, dann ausgewalkt und gefettet. Zur schnellen Analyse werden 10 ccm der filtrierten Flüssigkeit mit 20 ccm H_2O verdünnt, mit Lackmus als Indikator mit $\frac{1}{2}$ normaler NH_3 -Lösung bis zur vollkommenen Blaufärbung titriert, die Kubikzentimeter mal $8\frac{1}{3}$ geben die Gramm des kristallisierten Ammonalauns an.

Als Düngemittel ist es nach C. S. Scofield (vgl. Al-Sulfat, S. 379) zu verwenden, die Grenzen, außerhalb welcher es schädigend wirkt, wurden von Y. Yamano⁸⁾ ermittelt. In Wasserkulturen wirkt eine 0,2%ige Lösung nach 3 Wochen schädigend auf Gerste, 0,8% brachte sie nach wenigen Tagen zum Absterben. Bei Bodenkulturen wirkt 0,2—2 g Ammonalaun auf 1 kg Boden als Reiz auf die Entwicklung der Pflanzen. (Zur Kontrolle wurde die entsprechende Menge von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ statt Alaun verwendet.)

Statt Ammon können Aminverbindungen in die Formel eintreten, siehe S. 403. So erhielt W. Meyeringh⁹⁾ durch direkte Synthese in guten Kristallen den entsprechenden Alaun von Hydroxylamin. Dieses wurde durch Fehling'sche Lösung bestimmt. Das entsprechende Cr-Salz wurde auf gleiche Weise dargestellt.

Eine isomorphe Mischung des Ammontonerdealauns mit dem Ammonthallialaun erhielt Fortini.¹⁰⁾ Der reine Ammonthallialaun ist nicht beständig. Die Selenalaune erhielt E. Wohlwill.¹¹⁾

¹⁾ E. L. Pease, Engl. Pat. 162314 1920; Chem. ZB. 1921, IV, 696.

²⁾ R. Gans, Franz. Pat. 519526; Chem. ZB. 1921, IV, 694.

³⁾ E. Frankland, Rep. 25, Meet. Brit. Assoc. Sept. 1855, 62.

⁴⁾ A. Pedemonte, Franz. Pat. 577671.

⁵⁾ P. Marguerite Delacharlonny, Ann. chim. phys. [6] 1, 427 (1884).

⁶⁾ E. Rinmann, D.R.P. 201893.

⁷⁾ F. Jean, Ann. chim. pure u. appl. 4, 259.

⁸⁾ Y. Yamano, Bull. Coll. Agriculture Tokyo 6, 429 (1904); Chem. ZB. 1905, I.

⁹⁾ W. Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1946 (1877).

¹⁰⁾ Fortini, Gazz. chim. It. 35 [II], 459 (1905).

¹¹⁾ E. Wohlwill, Ann. d. Chem. u. Pharm. 114, 19 (1860).

Kalium- und Ammonchromalaun.

Diese beiden Alaune sind als natürliche Minerale bisher nicht beobachtet worden; da sie, namentlich der erstere, aber größere technische Verwendung haben und auch manche Untersuchungen, die für die ganze Gruppe von Bedeutung sind, an ihnen ausgeführt worden sind, so sollen die wichtigsten Eigenschaften hier erwähnt werden.

Die Zweifel über die Zugehörigkeit zur dyakisdodekaedrischen Klasse sind besonders bei Cr-Alaun auf gewisse Abweichungen in der Flächenbildung und auf asymmetrische Streifung begründet worden, so von Lecocq de Boisbaudran,¹⁾ A. Brezina und G. Uzielli.²⁾ Doch geht aus den Beobachtungen von G. Uzielli hervor, daß die Lösungstreifen nur auf der Unterseite der liegenden Kristalle auftreten und von der Lage des Kristalles im Gefäß, von dessen Material(?), von der Diffusionskraft und den Luft-einschlüssen abhängen, nicht von der Verdünnung der Lösungsflüssigkeit. Kristalle mit (100) sind bei Cr-Alaun schwer zu erhalten, und zwar nur als Fortwachsung auf (100) von KAl-Alaun,³⁾ oder aus einer Na₂CO₃-haltigen Lösung, deren Mutterlauge zu einer Gallerte erstarrt war.⁴⁾ Hingegen sollen nach Lecocq de Boisbaudran (l. c.) sich Würfelflächen ausbilden, wenn Cr-Alaun in einer NH₄Al-Alaunlösung gelöst wird. Eine ausführliche Arbeit über Wachstum, Kombinationsstreifung und Ätzung rührt von K. Grimakowski⁵⁾ her, die auch Angaben über Absorptionsspektren enthalten soll, welche aber im Referat fehlen.

Nach K. Grimakowski besitzen nicht alle gleichnamigen Begrenzungselemente gleiche Auflösungs geschwindigkeit; un- oder übersättigte Lösungen wirken verschieden auf dieselben. Die Kanten stumpfer Winkel sind stabiler als die spitzer bei niedriger Temperatur, umgekehrt bei höherer. Die These Pavlows von der vektoriellen Eigenschaft, die die Richtung der Deformation bestimmt, gilt bis zum Zwillingserfall, der auf die Anwesenheit einer Temperaturgrenze für das mögliche Gleichgewicht des Systems: Kristall + Mutterlauge, bei der die Oberflächenenergie ein Maximum ist, deutet. Das Oktaeder ist die stabilste Form; der Übergang zu weniger stabilen geht über (110) zu (100) und (*hhl*) (Trapezoeder). Die grünviolette Form geht bei 78° in die grüne über.

Über Wachstumsgeschwindigkeit nach J. J. Valeton siehe S. 442.

Die Ätzfiguren sind ähnlich wie bei Kalitonerdealaun. Verstäubungsfiguren wurden hauptsächlich an KCr-Alaun untersucht. So bekam C. Pape⁶⁾ bei Erwärmung auf 28° auf (111) kleine Kreise, ebenso auf (100) und (110). E. Blasius⁷⁾ erhielt in Alkohol von 97,7—99 Vol.-Proz. außer kreisförmigen Figuren auch solche, die in der Form den Ätzfiguren entsprechen; auf (110) aber nicht bloß Striche, sondern auch rhombische Figuren mit einem Winkel

¹⁾ Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min **2**, 37 (1879). — Die Notiz von A. Brezina, ebenda, S. 183.

²⁾ G. Uzielli, Trans. R. Acc. d. Lincei Roma **3**, 115 (1877).

³⁾ A. Polis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 360 (1880).

⁴⁾ H. v. Foullon, Verh. k. k. geol. R.A. 1881, 533.

⁵⁾ K. Grimakowski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 802 (1912). Ref. Z. Kryst. **55**, 199 (1915). Original nur russisch.

⁶⁾ C. Pape, Pogg. Ann. d. Phys. **124**, 331 (1865).

⁷⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 224 (1885).

von 75°. Es ist aber nicht unmöglich, daß es sich hier um eine Lösung in dem, wenn auch sehr geringen Wassergehalt des Alkohols gehandelt hat. Chr. Gaudefroy¹⁾ erhielt an der Luft gerundete, in Alkohol polygonale Verstäubungsfiguren. Isomorphe Mischungen mit dem KFe-Alaun gaben nach 18 Stunden gerundete Sechsecke, die Masse blättert sich dann auf. Über Ätzfiguren siehe H. Bauhans, S. 448.

Daß ein Austausch isomorpher Materials in einer konzentrierten Lösung desselben stattfindet, beobachtete K. v. Hauer,²⁾ da eine Lösung von Al-Alaun trotz Fortwachsens der eingelegten KCr-Alaunkristalle sich blau färbte. Ebenso fand C. C. Robinson,³⁾ daß KCr-Alaun in einer konzentrierten KAl-Alaunlösung unter Abscheidung des letzteren aufgelöst werde, bei Luftabschluß ohne Fortwachsung. In NH₄Al-Alaunlösung wächst KCr-Alaun ohne Stoffwechsel fort, ebenso in NH₄Fe-Alaunlösung. Nach P. Gaubert⁴⁾ wachsen durch Lösung gerundete Ecken als (112) und (122) weiter.

Die Dichte des kristallisierten Kalichromalaunes nach L. Playfaire und J. P. Joule siehe S. 407, nach P. A. Favre und C. A. Valson S. 426, nach W. Spring S. 409, nach Ch. Soret S. 411, siehe an diesen Stellen auch die Dichten der Ammonchromsalze. Nach O. Petterson⁵⁾ ist sie für das Kalisalz zwischen 1,839 und 1,849, nach J. Dewar⁶⁾ bei -188° 1,834; die des Ammonsalzes nach H. Schrötter⁷⁾ 1,738, nach O. Petterson 1,728.

Die Lichtbrechung nach Ch. Soret und E. Widmer siehe S. 411, 413 u. 414, nach F. Kohlrausch⁸⁾ 1,481.

Die optischen Anomalien siehe S. 415—417. Reflexion der Reststrahlen S. 417. Farbe bei -82° hell weinrot, mit flüssiger Luft gekühlt noch heller.⁹⁾

Die magnetische Suszeptibilität ist nach E. Wilson¹⁰⁾ zwischen 0,0000137 und 0,0000130, bezogen auf die Masseneinheit, $K/\delta = \chi$ bei 18° + 22, bei 22° + 13.

Die Härte liegt nach A. Reis und L. Zimmermann¹¹⁾ zwischen Ammonbichromat, Zitronensäure, Mn-Ammonsulfat, Ammonmolybdat und Kalialaun einerseits, Ni-Sulfat und ZnK-Sulfat andererseits. Ritzhärte in Gramm pro 10 μ Ritzbreite = 4.

Der Elastizitätskoeffizient ϵ beträgt nach J. Beckenkamp:¹²⁾

für Stäbchen senkrecht auf (111) 1909, berechnet 1832 pro kg in mm = ϵ_1 ,
 " " " " (110) 1726, " 1771 " " " " = ϵ_2 ,
 " " " " (100) 1618, " 1608 " " " " = ϵ_3 ,

nach der Formel von F. Neumann:

$$\frac{1}{s} = \left(\frac{1}{2e} - \frac{B}{(A-B)(A+2B)} - \frac{1}{2e} - \frac{1}{A-B} \right) (\alpha_3^4 + \beta_3^4 + \gamma_3^4).$$

¹⁾ Chr. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 335 (1919).

²⁾ K. v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **80**, 221 (1860).

³⁾ C. C. Robinson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **9**, 732 (1878).

⁴⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **18**, 141 (1896).

⁵⁾ O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1561 (1876); **15**, 1739 (1882).

⁶⁾ J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

⁷⁾ H. Schrötter, Pogg. Ann. d. Phys. **53**, 513 (1841).

⁸⁾ F. Kohlrausch, Z. Kryst. **2**, 100 (1878).

⁹⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

¹⁰⁾ E. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A. **98**, 274 (1921).

¹¹⁾ A. Reis u. L. Zimmermann, Z. Kryst. **57**, 488 (1922).

¹²⁾ J. Beckenkamp, ebenda **12**, 421 (1887).

Für den Oktaederwert nach der Formel:

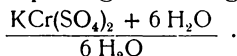
$$\varepsilon = \frac{1}{4} \frac{P}{S} \frac{l^3}{h^3 b} \left(1 + 3 \left(\frac{h}{l} \right)^2 \right),$$

wobei S die Senkung, b die Breite des Stäbchens, h der Querschnitt, P das Gewicht, l die Länge ist; wird der Ausdruck in der Klammer vernachlässigt, so ergibt sich für ε_1 1818, für ε_2 1680, für ε_3 1534.

Die thermische Ausdehnung beträgt nach W. Spring¹⁾ im Intervall von 0—50° 0,0000246, δ/M 0,001831, über die unregelmäßige Kontraktion siehe S. 410. NH_4Cr -Alaun soll sich wie das entsprechende Tonerdesalz verhalten.

Die spezifische Wärme bei Temperaturen zwischen 20 und -188° ist 0,243, zwischen -78 und -188° 0,222.²⁾ Der Schmelzpunkt liegt nach A. Tilden³⁾ bei 89° unter Umwandlung in das grüne Salz. Dampfdruck nach F. Ephraim und P. Wagner siehe S. 419. W. Müller-Erzbach⁴⁾ fand, daß das violette Salz $\frac{1}{3}$ des Wassergehaltes mit der Spannung 0,47 bei 45,8°, 0,49 bei 27,8° abgibt. Ein Rückstand mit 6 H_2O erlitt bei 30° in 7 Tagen keinen Gewichtsverlust.

Die Formel der Wasserabspaltung ist analog der des Na-Alauns:



Danach verliert Cr-Alaun im Vakuum 12—13 Mol H_2O (von 24) und ist dann nicht mehr schmelzbar, bei 100° und sehr langer Erhitzung ist er vollkommen entwässerbar; analoge Angaben machen auch C. Pape (l. c.) und A. Piccini;⁵⁾ nach letzterem Autor gibt Cr-Alaun bei 100° in 17 Stunden 39,9% = 21 H_2O ab, bei längerer Dauer noch mehr. Ähnliches gibt auch A. Recoura⁶⁾ und Chr. Gaudefroy⁷⁾ an.

Nach E. Beutel⁸⁾ verliert Cr-Alaun in ultraviolettem Lichte das Doppelte, im Sonnenlichte das 2 $\frac{1}{2}$ fache an Wasser gegenüber der Abgabe bei Lichtabschluß.

Die Dampfspannungsgeschwindigkeit f'/f ist nach G. Tammann⁹⁾ im Mittel 0,61.

Die Dampfspannung nach H. Lescoeur u. D. Mathurin¹⁰⁾ beträgt für:

θ	Mol H_2O	p in mm	θ	p für 24 Mol H_2O	θ	Stunden	p
20	24,6	15	10	3,7	Über H_2SO_4 bei 75° ent- standen	6	12
20	24,2	9,8	15	6		24	25
20	23,6	9,1	20	9,1		48	112
20	19,2	10	25	12,3		245	72
20	18	9,1	30	16,7			
20	12,02	10	35	23,8			
20	11,44—10	3,2	63	127			
20	7,85	< 1,5	85	245			
			100	520			

¹⁾ W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882).

²⁾ J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

³⁾ A. Tilden, Journ. chem. Soc. **45**, 267 (1884).

⁴⁾ W. Müller-Erzbach, Z. f. phys. Chem. **2**, 545 (1888).

⁵⁾ A. Piccini, Z. anorg. Chem. **11**, 109 (1896), Fußnote.

⁶⁾ A. Recoura, Ann. chim. phys. [7] **4**, 515 (1895).

⁷⁾ Chr. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 335 (1919).

⁸⁾ E. Beutel, Östr. Chem.-Ztg. N. F. **19**, 123.

⁹⁾ G. Tammann, Ann. d. Phys. **33**, 333 (1888).

¹⁰⁾ H. Lescoeur u. D. Mathurin, Bull. soc. chim. **30**, 33 (1878).

Nach G. Uzielli¹⁾ ist das KCr-Salz zu 7 Teilen in 100 Teilen Wasser löslich, nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. V. Aufl., Bd. II₂, 349 und Landolt-Börnsteinsche Tabellen 3. Aufl., Tab. 88c zu 16,6 Teilen, soweit es das violette Salz betrifft. C. F. Rammelsberg²⁾ fand, daß aus Lösungen, die die gleiche molekulare Menge Tonerde und Chromalaun enthielten, Kristalle mit wechselndem, aber stets vorherrschendem Tonerdegehalt kristallisierten.

Das grüne Salz, das nach A. Recoura (l. c., S. 494) ein basisches Salz ist, bildet bei 91—92% eine gallertartige Haut, die sich beim Erkalten wieder löst. Der Siedepunkt dieser Lösung ist 102,5°. Aus einer 90%igen Lösung setzen sich nach einigen Stunden kleine, violette Kristalle, aus einer 70%igen nach einigen Tagen, aus einer 50%igen erst nach einigen Wochen ab.³⁾

Die Dichte dieser Lösung ist 1,547. Die Tabelle der Dichten für Lösungen verschiedener Konzentration nach demselben Autor siehe S. 424.

Die Brechungsexponenten einer Lösung wurden von J. Grailich⁴⁾ bestimmt.

Kon- zentration	Fraunhofer'sche Linien							Dichte
	a	B	C	γ	b	F	β	
0,2428 : 1	1,3490	1,3495	1,3502	1,3558	—	1,3557	1,3589	1,1046
0,1174 : 1	1,3323	1,3394	1,3412	—	1,3446	1,3469	1,3492	1,0466

Die Lösung von 310 g Chromalaun in 1 Liter Wasser absorbiert nach Le Roy⁵⁾ in einer 4,7 cm dicken Schicht das Licht der Na-, Li-, Sr-, Ba-, Ca-Linien, und läßt nur das von K, Rb, Cs durch, so daß eine solche Lösung zur Erkennung der letzteren Elemente in Silicaten verwendet werden kann.

Eine schwach erwärmte Lösung von Cr-Alaun + Al-Alaun zeigt ein ähnliches Farbenspiel wie Alexandrit (Violett bei künstlichem Grün bei Tageslicht.⁶⁾

Eine 7%ige Lösung zeigt in einer 1 cm starken Schicht ein nicht genau begrenztes Band zwischen C und E (etwa von $\frac{2}{3}$ der Distanz zwischen C und D bis $\frac{3}{4}$ der Distanz zwischen D und E, von C bzw. D gerechnet). Das Maximum der Absorption liegt im äußersten Rot und zwischen F und G, der Absorptionskoeffizient = $\frac{\text{Prozentgehalt}}{\text{Extinktionskoeffizienten}}$ im Mittel 0,05457 für die Gegend zwischen D 50 E ($\frac{1}{2}$ der Distanz der beiden Linien) und D 87 E. Der Extinktionskoeffizient = $\log_{10} \frac{\text{ursprünglicher Lichtstärke}}{\text{Lichtst. n. d. Durchgang}}$.⁷⁾

Die spezifische Leitfähigkeit κ einer Lösung ist nach F. D. Svenson⁸⁾ in Siemens-Einheiten mit 10^8 multipliziert:

¹⁾ G. Uzielli, Trans. R. Acc. d. Lincei Roma **3**, 115 (1877).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. **62**, 77 (1854).

³⁾ G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **28**, 466, 497 (1889).

⁴⁾ J. Grailich, Kryst. opt. Untersuchungen Wien 1858, 140.

⁵⁾ Le Roy, nach Mac Cay, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 2958; Chem. ZB. 1924, I, 937.

⁶⁾ C. Hlawatsch, Min. petr. Mit. **22**, 500 (1903).

⁷⁾ K. Vierordt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 35 (1872).

⁸⁾ F. D. Svenson, Wied. Bleibl. z. d. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

A. Violette Modifikation.

%	1,39	2,70	3,96	5,16	5,74	6,31	6,87	8,46	11,61
Θ	15	15,5	17	16	16	16	16	15,9	16
κ	66	112	170	205	215	236	255	282	365

B. Grüne Modifikation.

%	1,39	2,70	3,96	5,16	5,74	6,31	6,87	7,41	8,46
Θ	15,5	16	17	17	17	16	16	16,8	16,8
κ	85	139	198	231	244	258	277	295	321
%			10,56	12,61	15,77	18,92	25,12	31,54	
Θ			15,5	15,5	15,9	15,1	16,5	16	
κ			357	426	498	532	629	510	

V. Monti¹⁾ gibt ebenfalls eine Zunahme der Leitfähigkeit nach der Umwandlung an und zwar für eine frisch bereitete Lösung bei 16,5° einen Widerstand von 24,7 Ohm, nach der Umwandlung 22,2 Ohm bei derselben Temperatur. Konzentration?

Die Leitfähigkeitsbestimmungen von H. C. Jones und E. Mackay, siehe S. 427.

H. H. Hosford und H. C. Jones²⁾ bestimmten dieselbe für beide Modifikationen nebst dem Temperaturkoeffizienten; A. für das Kalisalz, B. das Ammonsalz. Über *V* und *κ* siehe S. 461.

A.

<i>V</i>	0°		12,5°		25°		35°	
	violett	κ grün	violett	κ grün	violett	κ grün	violett	κ grün
8	75,8	101,0	105,0	130,1	135,3	158,4	159,4	179,6
16	87,3	119,3	121,2	154,0	157,3	188,1	185,3	213,2
32	99,0	137,8	138,1	179,3	179,6	219,5	211,3	249,3
128	127,0	177,7	179,5	234,4	236,7	290,6	374,5	426,6
512	161,1	210,8	232,0	283,5	311,5	359,1	443,8	479,0
1024	186,6	229,7	271,6	310,9	369,6	399,6	520,6	539,1
2048	213,3	247,0	314,2	339,5	428,8	441,3	613,9	616,2
4096	245,8	273,1	364,8	379,4	500,1	500,3		

Temperaturkoeffizient:

<i>V</i>	von 0—12,5°				von 12,5—25°				von 25—35°			
	Einheiten		in %		Einheiten		in %		Einheiten		in %	
	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün
8	2,34	2,33	3,09	2,31	2,42	2,26	2,31	1,74	2,41	2,12	1,78	1,34
16	2,71	2,78	3,10	2,33	2,89	2,73	2,38	1,77	2,80	2,51	1,78	1,33
32	3,13	3,32	3,16	2,41	3,32	3,22	2,40	1,80	3,17	2,98	1,77	1,36
128	4,20	4,54	3,31	2,55	4,58	4,50	2,55	1,92	4,32	4,29	1,82	1,48
512	5,67	5,81	3,52	2,76	6,36	6,05	2,74	2,13	6,30	6,75	2,02	1,88
1024	6,80	6,50	3,64	2,83	7,84	7,10	2,89	2,28	7,42	7,94	2,01	1,99
2048	8,07	7,40	3,78	3,00	9,17	8,14	2,92	2,40	9,18	9,78	2,14	2,22
4096	9,52	8,50	3,87	3,11	10,82	9,67	2,97	2,55	11,38	11,59	2,28	2,32

¹⁾ V. Monti, Atti R. Acc. Torino **30**, 704; Z. anorg. Chem. **12**, 751 (1896).

²⁾ H. H. Hosford u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. **46**, 251 (1911).

B.

V	0°		12,5°		25°		35°	
	violett	grün	violett	grün	violett	grün	violett	grün
8	77,5	103,6	106,4	133,2	137,3	162,9	162,7	185,3
16	88,9	119,7	123,2	155,4	159,5	190,6	188,3	219,3
32	100,8	136,4	140,3	178,2	182,2	220,8	216,0	255,1
128	129,5	172,3	183,0	228,4	240,2	288,1	285,9	336,4
512	165,5	202,6	238,0	274,4	321,0	355,7	385,9	423,2
1024	187,0	215,6	272,0	294,2	372,6	386,2	455,7	471,2
2048	211,9	222,0	310,7	313,5	428,5	414,0	530,0	518,4
4096	240,7	234,4	355,6	328,4	492,2	458,1	617,0	593,8

Temperaturkoeffizient:

V	von 0—12,5°				von 12,5—25°				von 25—35°			
	Einheiten		in %		Einheiten		in %		Einheiten		in %	
	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün
8	2,31	2,37	2,98	2,29	2,47	2,38	2,32	1,70	2,54	2,24	1,85	1,38
16	2,74	2,70	3,08	2,26	2,90	2,82	2,35	1,82	2,88	2,86	1,81	1,51
32	3,16	3,34	3,14	2,45	3,35	3,41	2,39	1,91	3,38	3,43	1,86	1,55
128	4,28	4,49	3,31	2,61	4,57	4,78	2,50	2,09	4,57	4,83	1,90	1,68
512	5,80	5,74	3,51	2,83	6,64	6,50	2,79	2,37	6,49	6,75	2,02	1,90
1024	6,80	6,29	3,64	2,92	8,00	7,36	2,94	2,50	8,37	8,50	2,25	2,20
2048	7,90	7,32	3,73	3,37	9,40	8,07	3,03	2,57	10,15	10,44	2,37	2,52
4096	9,19	7,52	3,82	3,21	10,93	10,38	3,07	3,16	12,48	13,57	2,54	2,96

Die magnetische Suszeptibilität einer Lösung von KCr-Alaun, bezogen auf die des Wassers, ist nach O. Liebknecht und A. P. Wills¹⁾ 2,8400; für Ammon-Cr-Alaun 2,8070, die molare Suszeptibilität $i_m = 0,000629$ für Kali-, 0,000605 für Ammonchromalaun.

Die Lösungswärme ist nach P. A. Favre und C. A. Valson²⁾ folgende:

In verdünnter Lösung bindet 1 Äquiv. [$= \frac{1}{2} \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$] bei 8—11° 9651 cal, bei 19—21° 9499 cal; in konzentrierter Lösung (bei anwesendem Bodenkörper) bei 20° 9706 cal. Bei 85° getrocknet, wobei es noch 11,67 äquiv. H_2O enthält, werden 3825 cal frei.

Durch Kochen grün geworden, läßt Chromalaun nicht mehr die ganze SO_3 auf einmal mit BaCl_2 fällen. Aus kaltem, violetterm Cr-Alaun wird beim Fällern mit BaCl_2 14767 cal sofort nach dem Lösen, 13623 cal, wenn die Fällung nach 14 Tagen erfolgte, frei, und zwar:

- 7514 cal nach der ersten Hälfte,
- 3680 " " dem ersten Viertel,
- 3702 " " dem zweiten Viertel,
- 7388 " " der zweiten Hälfte,
- 3665 " " dem dritten Viertel,
- 3699 " " dem vierten Viertel,

also ziemlich gleichmäßig im Mittel 3686,5 cal.

¹⁾ O. Liebknecht u. A. P. Wills, Ann. d. Phys. [4] 1, 186 (1900).

²⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 74, 1019 (1872).

Hingegen werden bei grüner Alaunlösung im ganzen 8251 cal, und zwar:

8142 cal	nach	der ersten Hälfte,
204 "	"	der zweiten Hälfte frei,
4104 "	"	dem ersten Viertel,
4102 "	"	dem zweiten Viertel,
146 "	"	dem dritten Viertel.

Nach G. Uzielli¹⁾ bewirken 50 g Cr-Alaun in 300 ccm H₂O eine Temperaturerniedrigung von 1—1½°.

Bei Ammonchromalaun absorbiert nach P. A. Favre und C. A. Valson (siehe oben) 1 Äquiv. bei 8—11° 9628 cal, bei 19—21° 9889 cal in stark verdünnter Lösung. Bei 85° getrocknet, behält es 10,75 äquiv. H₂O, beim Lösen werden 4851 cal frei. Beim Fällen mit BaCl₂ im Überschuß werden in der Kälte bei violetterm Salz, wenn die Fällung sofort nach der Lösung erfolgt, 14636 cal, 13900 wenn 14 Tage später, bei grünem 7641 cal.

Der osmotische Druck beträgt nach R. H. Adie²⁾ bei der Konzentration von *n*-mol in 1000 Liter:

<i>n</i>	(im Original)	<i>p</i> in Atmosphären		Dissoziations-Koeffizient	
		violett	grün	violett	grün
31,25	5/160	2,70	—	3,85	—
25	4/160	2,46	2,08	4,40	3,72
18,75	3/160	1,62	1,33	3,86	3,17
12,5	2/160	1,10	—	3,96	—
6,25	1/160	0,47	—	3,36	—

Nach R. H. Adie soll Cr-Alaun in Lösung also nur sehr wenig dissoziiert sein, hingegen soll nach G. Th. Gerlach³⁾ im Dialysator die diffundierte und die nicht diffundierte Lösung verschiedene Zusammensetzung besitzen, wie bei Tonerdealaun. Gefrierpunkterniedrigung siehe S. 427.

Die Umwandlung von der violetten in die grüne Modifikation findet langsam unter Wärmeabsorption im Intervalle zwischen 50—70° statt, die grüne Lösung ist nicht mehr kristallisierbar und die Schwefelsäure aus derselben nicht mehr vollständig fällbar.

Eine ähnliche Umwandlung soll nach G. Th. Gerlach (l. c.) durch Alkoholzusatz bewirkt werden, indem es mit diesem eine unlösliche, grüne Masse gibt.

Aus der grünen Lösung wird nach F. Krüger⁴⁾ eine opalartige Masse ausgeschieden mit der Zusammensetzung 6K₂O.5Cr₂O₃.18SO₃, in Lösung bleibt 2K₂O, 3Cr₂O₃, 14SO₃. Über die Natur der grünen Modifikation als basisches Salz siehe A. Recoura, S. 489. Über Wasserabgabe siehe S. 484.

Nach O. Schumann⁵⁾ entwickelt Cr-Alaun im Wasserstoffstrom im Porzellanrohr gegläht, SO₂, später S und H₂O und es bleibt eine grüne Masse

¹⁾ G. Uzielli, *Tranc. R. Acc. Lincei Roma* **3**, 115 (1877).

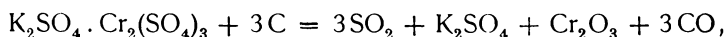
²⁾ R. H. Adie, *Journ. Chem. Soc. Lond.* **59**, 344 (1891).

³⁾ G. Th. Gerlach, *Z. f. anal. Chem.* **28**, 97 (1889).

⁴⁾ F. Krüger, *Pogg. Ann.* **61**, 218 (1884); *Ann. Pharm.* **126**, 88 (1863).

⁵⁾ O. Schumann, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **187**, 307 (1877).

die nach H_2S riecht und beim Lösen auch H_2S entwickelt. Mit Kohle läßt er sich nach F. Jean¹⁾ zersetzen:



was zur Wiedergewinnung des Chromoxyds ausgenützt werden kann. Es wird dazu der bei der Darstellung der Anlinfarben zurückbleibende Chromalaun verwendet.

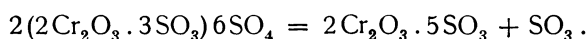
Die Reaktion auf Jodchinin gibt Chromalaun, der mehrmals umkristallisiert wurde, nach M. Carey Lea²⁾ nicht mehr; durch Carbonate oder Oxyde wird Chromalaun nach B. Haas³⁾ zersetzt, was ebenfalls in der Technik angewendet wird. Nasse Verfahren werden dabei vorgezogen.

Mit Cyaniden oder Rhodaniden reagiert Chromalaun unter Bildung von Cyandoppelsalzen; so erhält man nach A. Kaiser⁴⁾ durch Vermischen einer heißen Lösung von 6 Teilen KCN mit 5 Teilen Chromalaun und längerem Erhitzen unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Hinzufügen von Alkohol nach dem Erkalten und Abfiltrieren vom Niederschlage aus dem Filtrate hellgelbe Kristalle von der Form des roten Blutlaugensalzes und der Zusammensetzung $H_3Cr(CN)_6$. Analog erhielt J. Rössler⁵⁾ dunkelrote quadratische Kristalle von KCr-Rhodanid ($3KCNS + Cr(CNS)_3 + 8H_2O$) bzw. das entsprechende Ammonsalz.

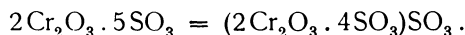
Nach Liechti und Schwitzer⁶⁾ bleibt beim Versetzen von Chromalaun mit der äquivalenten Menge Rhodanbarium ein Teil des Ba-Sulfates suspendiert, aus dem Filtrat kann es mit H_2SO_4 gefällt werden, nicht mit einer anderen Säure.

A. u. L. Lumière u. Seyewetz⁷⁾ geben an, daß man, um einen bleibenden Niederschlag zu erhalten, zu einer Lösung von 100 g Chromalaun eine Menge Na_2O bei Temperaturen bis zu 50^0 zusetzen muß, die 8,435 g H_2SO_4 , in kochender Lösung eine solche, die 12,8 g H_2SO_4 entspricht. Die Autoren nehmen eine Spaltung in zwei Phasen unter Einwirkung von Alkali an:

I. Reaktion von A. Recoura:



II. Mit Überschuß von Alkali:



An den Ammonchromalaun schließen sich einige Derivate des Ammonsalzes, so das Hydroxylaminsalz nach W. Meyeringh⁸⁾ und das Methylaminsalz nach F. Müller⁹⁾, siehe auch S. 420.

¹⁾ F. Jean, C. R. **68**, 198 (1869).

²⁾ M. Carey Lea, Z. anorg. Chem. **4**, 445 (1893).

³⁾ B. Haas, Chem.-Ztg. **38**, 993.

⁴⁾ A. Kaiser, Journ. prakt. Chem. **98**, 346 (1866).

⁵⁾ J. Rössler, Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 185 (1867).

⁶⁾ Liechti u. Schwitzer, Chem. Rep. **10**, 21 (1886); Mitt. Techn. Gew.-Mus., Sekt. Färberei [2], 30 u. 58 (1885).

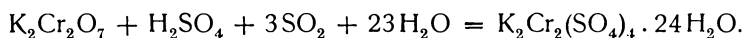
⁷⁾ A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1074 (1902).

⁸⁾ W. Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1946 (1877).

⁹⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 164 (1924).

Darstellung und Verwendung.

Im Gegensatz zu den Tonerdealauen werden die Chromalaune meist nicht auf synthetischem Wege gewonnen, sondern durch Reduktion der Chromate bzw. des Dichromates mit SO_2 , Alkohol,¹⁾ Oxalsäure oder anderen organischen Substanzen, besonders Anilinderivaten; daher es auch bei der Anilinfabrikation gewonnen wird (Oxydation zu Alizarin). Das so entstehende Salz ist meist mit organischen Substanzen und Gips verunreinigt. Der Vorgang unter Annahme von SO_2 als Reduktionsmittel ist:



Das Chromat wird aus Chromeisenstein durch Schmelzen mit Kalkstein, K_2SO_4 und K_2CO_3 im Flammofen gewonnen; aus der Schmelze wird es mit Schwefelsäure ausgelaugt.²⁾

Auf elektrolytischem Wege erhielten J. L. Howe und E. A. O'Neal³⁾ Ammonchromalaun aus schwefelsäurehaltiger Chromatlösung an der Kathode; ein Vorgang, der von A. Piccini⁴⁾ auch auf andere schwerer darstellbare Alaune angewendet wurde (Mn-, Ir- und Ti-Alaune). Hingegen konnten J. L. Howe und E. A. O'Neal Kalichromalaun auf diese Weise nicht erhalten.

Durch die elektrosynthetische Erzeugung von Ferrochrom in größeren Mengen wurden aber synthetische Methoden anwendbar; so wird nach Kinzelberger & Cie.⁵⁾ 66% chromhaltiges Ferrochrom in verdünnter H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst, filtriert, K_2SO_4 zugesetzt und längere Zeit stehen gelassen. Aus der Mutterlauge wird Chrom mit CaCO_3 gefällt, mit H_2SO_4 wieder gelöst und K_2SO_4 zugesetzt. Das Natriumsalz wird von J. Michael⁶⁾ durch Verwendung von Ferrochrom als Anode und Na_2SO_4 - und H_2SO_4 -haltiger Lösung durch Elektrolyse dargestellt.

Die Verwendung des Chromalauns (abgesehen von der oben erwähnten zur Rückgewinnung des Chromoxyds) liegt hauptsächlich in der Wirkung desselben auf Gelatine oder ähnliche organische Kolloide, namentlich auf Leder, daher es besonders in der Gerberei von Bedeutung ist.

Nach A. u. L. Lumière und Seyewetz⁷⁾ erfolgt die Härtung der Gelatine um so rascher, je mehr Gelatine und je weniger Chromsulfat in der Lösung enthalten sind:

Bei 5% Gelatine besitzt dieselbe keine Widerstandsfähigkeit.

Bei 10% schmilzt die Mischung bei 100° außer derjenigen, der 1 bis 5 ccm Chromalaun zugesetzt worden war.

Bei 20% Gelatine wird die Mischung gegen kochendes Wasser widerstandsfähig; die Unlöslichkeit wird durch HCl aufgehoben, wenn zu 20 ccm einer 20% igen Gelatinelösung und 5 ccm neutralisierter Chromalaunlösung 0,15 ccm 20% ige HCl zugesetzt wird. Neutralisiert man Chromalaun bis zur Bildung eines leichten Niederschlages, so macht diese Lösung Gelatine unlöslich, und

¹⁾ N. W. Fischer, Kastner Arch. f. Naturk. **14**, 164 (1828); **16**, 212 (1830). — H. Schrötter, Pogg. Ann. **53**, 513 (1841). — M. Traube, Ann. Pharm. **66**, 169 (1848). — O. Boettger, Journ. prakt. Chem. **36**, 138 (1845).

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl., II₂, 342.

³⁾ J. L. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 759.

⁴⁾ A. Piccini, Z. anorg. Chem. **17**, 361 (1898).

⁵⁾ Kinzelberger & Cie., Chem. ZB. 1923, II, 318; IV, 535.

⁶⁾ J. Michael, Östr. Pat. 97908.

⁷⁾ A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1074 (1902).

zwar proportional der Menge des zugesetzten Chromalaunes bis zu einer gewissen Grenze und bleibt dann konstant.

Die Wirkung beim Gerben beruht nach C. F. Thompson und W. R. Atkin¹⁾ auf der Neutralisation der + Ladung der sauren Blößen durch die negative Ladung des Chromkomplexes. Nach Donald Burton²⁾ schreitet die Hydrolyse schnell vorwärts, wenn die freie Säure durch Alkalien oder durch die Haut gebunden wird; bei basischen Lösungen langsamer als bei neutralen. Die Basizität wird durch Zusatz von Neutralsalzen, namentlich Sulfaten erhöht.

P. Chambard und L. Meunier³⁾ finden, daß bei gegebener Basizität (z. B. durch Zusatz von Soda) die von der Haut gebundene Menge von Cr_2O_3 nach der Sättigung von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, wenn diese während der Gerbung mehrmals verstärkt wird (Ersatz des gebundenen Chroms).

Nach einem Patente⁴⁾ der chemischen Fabrik „Griesheim Elektron“ wird die ganze Chromsalzmenge in stärkerer Konzentration, aber geringerer Flottenmenge (25—50° Bé) und etwa ein Drittel des Gewichtes der Blöße angewendet, wobei das Durchgerben bei leichten Fellen in 10—20 Minuten, bei schweren in 1—3 Stunden vollzogen ist.

Eisenalaune.

Kaliumeisenalaun, $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$:

In der Natur ist ein Eisenalaun im Sinne obiger Formel nicht bekannt. Diejenigen Vorkommen, die in der Literatur angegeben werden, sind entweder Halotrichit: $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 + 22$ (oder 24?) H_2O oder Voltait $\text{Fe}_5\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{10} + 15\text{H}_2\text{O}$ (wobei Fe'' zum Teil durch Mg und K_2 , Al durch Fe''' ersetzt ist), siehe über diese beiden Minerale den Artikel Eisensulfate von R. Scharizer.

Der Name Eisenalaun ist überhaupt in der älteren Literatur für Halotrichit sehr gebräuchlich. Zum Voltait gehört der sogenannte Eisenalaun von der Solfatara bei Neapel, der von Chr. Wöllner⁵⁾ auch im Kristallisiersumpf von Pützchen bei Bonn beobachtet und aus einer Lösung von FeSO_4 und käuflichem Alaun, sowie aus der Mutterlauge einer Lösung von FeSO_4 in Alaunmutterlauge oder beim Kristallisieren von 11,5 Teilen Bittersalz, 22 Eisenvitriol, 18 FeCl_2 und Alaun erhalten wurde. Ob das Vorkommen von der Insel Tscheleken, das Iwanow⁶⁾ beschrieb, sowie das von Boleadde auf Ceylon Halotrichit war, ist mangels einer Analyse nicht zu ersehen.

Kaliumeisenalaun ist nach F. Müller⁷⁾ der unbeständigste Alaun; die Untersuchungen an Kristallen beziehen sich daher meist auf den beständigeren Ammoniumeisenalaun.

Die Dichte siehe S. 407 (H. Topsoe u. C. Christiansen), 411 (Ch. Soret), 426 (C. A. Favre und P. A. Valson); nach O. Petterson⁸⁾ ist sie 1,819 bis 1,831. Brechungsexponent siehe S. 411 und 413—414.

¹⁾ C. F. Thompson u. W. R. Atkin, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **17**, 571.

²⁾ Donald Burton, ebenda, S. 555.

³⁾ P. Chambard u. L. Meunier, Chem. u. Ind. **8**, 325 (1922).

⁴⁾ D.R.P. 414867 (1921); Chem. ZB. 1925, II, 792.

⁵⁾ Chr. Wöllner, Kastners Arch. f. Naturk. **6**, 364 (1825).

⁶⁾ A. Iwanow, Bull. Acad. sci. St. Petersburg 1909, 165; N. JB. Min. etc. 1910, I, 356.

⁷⁾ F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

⁸⁾ O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1561 (1876).

Die violette Farbe rührt nach A. Christensen¹⁾ von einer isomorphen Beimischung von Mn-Alaun her; nach F. Müller²⁾ wird der Eisenalaun bei -80° farblos. Der Elastizitätskoeffizient ist nach J. Beckenkamp³⁾ $E_3 = 1862$, ($\perp 110$), doch ist an der genannten Stelle nicht gesagt, ob sich derselbe auf K- oder NH_4Fe -Alaun bezieht. Der Schmelzpunkt nach J. Locke = 28° , siehe S. 418.

Die Lösungswärme nach P. A. Favre und C. A. Valson⁴⁾ ist zwischen $8-11^{\circ}$ bei großer Verdünnung 16016 cal, beim Kochen werden $76,1/80$ nicht gefällt; von SO_3 verhält sich der gefällte zum ungefallten Teil wie 60,3:130,9. Bei der Fällung mit BaCl_2 werden 18161 cal entwickelt, wenn dies sofort nach der Lösung geschieht; 14 Tage später 18092 cal.

Nach G. Th. Gerlach⁵⁾ beginnt eine Lösung von 35% bei 15° zu kristallisieren, bei 83° zersetzt sie sich unter Abscheidung eines basischen Doppelsulfates, was auch H. Rose⁶⁾ beobachtet hatte.

Nach A. u. L. Lumière u. Seyewetz⁷⁾ gibt Fe-Alaun eine Fällung mit einer Sodamenge, die auf 100 g des Alauns 1,78—2,567 g H_2SO_4 entspricht, dieser Niederschlag löst sich wieder unter Dunkelfärbung der Lösung.

Mit Jodchinin gibt Eisenalaun nach M. Carey-Lea⁸⁾ die Herapathitreaktion. Aus der teilweise dissoziierten Lösung bildet sich die ursprüngliche Verbindung schwerer wieder, als bei den Tonerdealunen.

Dargestellt wird Kalieisenalaun nach J. L. Howe u. E. A. O'Neal⁹⁾ durch Elektrolyse einer Lösung, die FeSO_4 , K_2SO_4 und überschüssige H_2SO_4 enthält; die Ausbeute ist gering. Sonst durch Synthese.

Die übrigen Eigenschaften der Kristalle und der Lösungen siehe im allgemeinen Teil über Alaune.

Eisenammonalaun.

Über Nichtvorkommen in der Natur siehe das Kalisalz.

Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde von Z. Weyberg¹⁰⁾ auf (110) doppelt so groß, auf (100) 4,47—3,36 mal so groß wie auf (111) gefunden. Das Elementarparallelogramm für (100) ist 1,14, das für (110) 1,63.

A. Knop¹¹⁾ erhielt durch Einbringen eines Kristalles von NH_4Fe -Alaun in eine gesättigte Lösung des entsprechenden Tonerdealuns oder Cr-Alauns Hohl pseudomorphosen nach dem erstgenannten; hingegen findet L. Frankenheim,¹²⁾ daß Cr-Alaun sich etwas in der gesättigten Eisenalaunlösung löst, in derselben bildet sich dann (100) und (110) aus.¹³⁾ Auch C. C. Robinson¹⁴⁾ fand, daß eine Fe-Ammonalaunlösung über KAl - oder KCr -Alaunkristallen

¹⁾ A. Christensen, Övers. Vid. Selsk. Förh. **4**, 173 (1906).

²⁾ F. Müller, l. c.

³⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **12**, 422 (1887).

⁴⁾ P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **74**, 1019 (1872).

⁵⁾ G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **28**, 487, 496 (1889), s. d. auch δ der Lösung.

⁶⁾ H. Rose, Journ. prakt. Chem. **64**, 432 (1855).

⁷⁾ A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1074 (1902).

⁸⁾ M. Carey-Lea, Z. anorg. Chem. **4**, 445 (1893).

⁹⁾ J. L. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 759.

¹⁰⁾ Z. Weyberg, Z. Kryst. **34**, 531 (1901).

¹¹⁾ A. Knop, ebenda **4**, 260 (1880).

¹²⁾ L. Frankenheim, Pogg. Ann. **113**, 491 (1861).

¹³⁾ K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **40**, 539 (1860).

¹⁴⁾ C. C. Robinson, Proc. Roy. Soc. Edinburg **9**, 732 (1878).

Fortwachsungen liefert, in der Lösung von Ammontonerdealaun erfolgt ein Austausch unter Abscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, in einer Ammonchromalaunlösung löst sich der Fe-Alaun, wobei ein Skelett zurückbleibt, das mit Ammontonerdealaun ausgefüllt werden kann.

Die Dichte siehe S. 407, 411 und 426, nach O. Petterson (siehe S. 491, Note 8) ist sie 1,720—1,725, Mol.-Vol. 559,4.

Die Brechungsexponenten siehe S. 411—414.

Abnormale Doppelbrechung beobachtete F. Klocke¹⁾ ähnlich wie bei Ammontonerdealaun; große Kristalle bekamen dabei bald Sprünge; längs derselben zeigten sich aber keine besonderen Polarisationserscheinungen.

Tribolumineszenz gibt A. Imhof²⁾ an.

Magnetische Influenz wurde von B. Bavník³⁾ untersucht, Eisenalaun steht danach in der Reihe, die bei Magnetit beginnt, an vorletzter Stelle zwischen Pyrit und Nickelsulfat.

E. Wiedemann⁴⁾ beobachtete gleich beim Einfüllen in den Apparat eine Kontraktion(?). Der Schmelzpunkt soll bei 34° liegen, wobei eine braune Flüssigkeit entsteht; nach C. A. Favre und P. A. Valson liegt er aber etwas unterhalb 85° , nach F. Ephraim und P. Wagner⁵⁾ bei 50° , nach J. Locke (siehe S. 418) bei 40° .

Nach J. Juttke⁶⁾ verliert NH_4Fe -Alaun im Vakuum der Luftpumpe 20 bis 21 Mol. Wasser. Die unter dem Schmelzpunkte entwässerte Masse schmilzt nicht mehr und verliert bei 100° alles Wasser.

Über die Dampfspannung siehe F. Ephraim u. P. Wagner auf S. 419.

Über Löslichkeit nach J. Locke siehe S. 421, die Dichte der Lösungen nach G. Th. Gerlach siehe S. 425. Die Färbung einer Lösung (durch Hydrolyse braun) wird bei Zusatz von Essigsäure nach A. Müller⁷⁾ nicht proportional demselben, sondern in abnehmendem Verhältnisse verändert. Genauer studierte diese Verhältnisse W. N. Rae.⁸⁾ Danach zeigt eine Lösung von 0,04 g Fe-Alaun auf 1 ccm Wasser Absorptionsbänder im Violett und Blau, auf Zusatz von Zucker, KCl, Alkohol, besonders aber von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verbreitern sich dieselben gegen Grün, bei Zusatz von 0,1 norm.- H_2SO_4 bedeckt die Bande nur das halbe Violett, bei Zusatz von Ammonsulfat verbreitert sie sich auch dann. Die Zahlen in folgender Tabelle geben in Zeile III den Wert 100/Colorimeter Ablesung.

g in 1 ccm Lsg.	0,05	0,05	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,040
Zusatz . . .	{ —	0,11	—	0,11	0,1	1,0	0,1	0,1	50 %
Färbungszahl .	67	H_2SO_4 59	55	H_2SO_4 46	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 64	106	Sacchar. 62	KCl 62	Alkoh. 135

W. N. Rae führt die Färbung nicht wie W. Ostwald auf kolloides

¹⁾ F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1881, I, 74.

²⁾ A. Imhof, Phys. Z. **18**, 84 (1917).

³⁾ B. Bavník, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **19**, 419 (1904).

⁴⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. d. Phys. **17**, 571 (1882).

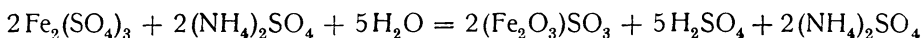
⁵⁾ F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1100 (1917).

⁶⁾ J. Juttke, Z. Kryst. **17**, 216 (1890).

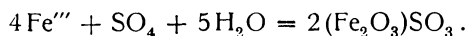
⁷⁾ A. Müller, Journ. prakt. Chem. **96**, 340 (1865).

⁸⁾ W. N. Rae, Journ. chem. Soc. London **109**, 1331 (1916).

Hydroxyd, sondern auf ein basisches Salz zurück, da sie anders als bei FeCl_3 -Lösung verläuft; etwa nach der Gleichung:



oder:



Die elektrolytische Leitfähigkeit einer Lösung ist nach K. Svenson:¹⁾

%	1,99	3,24	4,43	5,57	6,66	8,06	9,18
ϱ	15	15	15	15	15,2	16	16
Siem.-Einh. $\times 10^{-8}$	104	142	190	221	252	303	340

Die Zahlen nach H. C. Jones und E. Makay siehe S. 427.

Die Lösungswärme ist nach P. A. Favre und C. A. Valson (l. c., siehe S. 426)

bei $8-10^\circ$ 16517 cal in verdünnter Lösung,
 $19-21^\circ$ 18060 „ in verdünnter Lösung,
 20° 18570 „ in konzentrierter Lösung bei Gegenwart des Bodenkörpers.

Bei Fällung der SO_3 mit BaCl_2 werden 191 500 cal entwickelt, pro Äquivalent SO_3 5285. Bei Zusatz von HCl (3 Äquivalente auf 1 Äquivalent Fe-Alaun) werden 750 cal gebunden.

Die Fällung, mit BaCl_2 fraktioniert, gibt beim ersten Viertel 4570, beim zweiten 4600, beim dritten 4793 und beim vierten 4712 cal.

Läßt man eine Lösung von NH_4Fe -Alaun stehen, so bildet sich ein Niederschlag, der nach W. N. Rae (l. c.) die Zusammensetzung $\text{Fe}_4\text{SO}_9 + n\text{H}_2\text{O}$ hat; auf wasserfreie Substanz berechnet 81,8% Fe_2O_3 , 18,2% SO_3 ; die Zusammensetzung ist annähernd dieselbe, ob heiß oder kalt aus verdünnter Lösung gefällt wird (80,3% Fe_2O_3 aus kalter, konzentrierter nach 2 Wochen). Obiger Niederschlag, mit Wasser behandelt, enthielt nach 2 Wochen 88,7% Fe_2O_3 ; anfangs ist er blaßgelblichbraun, nach dem Kochen rotbraun. Mit konzentrierter H_2SO_4 gibt NH_4Fe -Alaun einen weißen Niederschlag, der, mit Eisessig gewaschen und dann getrocknet, sich als die wasserfreie Verbindung erweist ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 4$).

Außer auf dem synthetischen Wege läßt er sich nach J. L. Howe und E. A. O'Neal (siehe S. 491) durch Elektrolyse einer Lösung von FeSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit freier Schwefelsäure an der Anode darstellen. Die technische Verwendung der Eisenalaune erfolgt in der Färberei.

Die übrigen Alaune, die sämtlich nicht in der Natur vorkommen, siehe im allgemeinen Teil, S. 403—433.

Nur die Tonerdealaune der übrigen Alkalien (Rb, Cs, Tl) kommen als Beimengung nach A. Cossa²⁾ in den stalaktitischen Alaunausblühungen der Grotte Faraglione auf der Insel Vulcano und im großen Krater in der Zone „la Schicciola“ vor, die nach wiederholtem Umkristallisieren Rb, Cs, Tl spektroskopisch erkennen lassen. Cs kann von Rb als Cs_6SbCl_9 getrennt werden.

R. Marc³⁾ erhielt aus einem Präparat, das sich nachträglich als Rb-haltig

¹⁾ K. Svenson, Beibl. z. Wied. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

²⁾ A. Cossa, Mem. R. Accad. Linc. [3] **2**; Z. Kryst. **2**, 510 (1878).

³⁾ R. Marc, Z. anorg. Chem. **60**, 193 (1908)

erwies, Kristallisationen mit abnehmendem Verhältnis $K_2O:SO_3$; die erste Kristallisation ergab bei der Analyse, wobei Rb nicht gefunden worden war:

		Theor. Präparat	Original-Präparat
K_2O . . .	12,8	9,90	9,9
Al_2O_3 . . .	10,5	10,80	10,9
SO_3 . . .	32,7	33,74	33,6
H_2O . . .	44,0	45,56	45,6

Das Präparat war in Wasser wesentlich weniger löslich als ein solches von F. Kahlbaum (bei 14,5°: 5,76—8,60; F. Kahlbaum 8,95—9,05 pro 100 ccm).

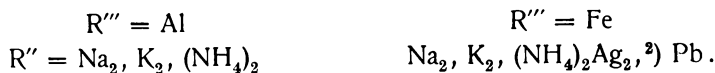
Basische Salze.

Ein wasserfreies, basisches Salz der Zusammensetzung K_2O 23,0%, Al_2O_3 46,3%, SO_3 30,7% erhielt Fürst Salm-Horstmar¹⁾ durch Schmelzen von Al_2O_3 mit $KHSO_4$ und Lösen in Wasser, wobei sechseckige Tafeln obiger Zusammensetzung zurückblieben; diese sind in wenig verdünnter H_2SO_4 und in HCl in der Wärme löslich.

Alunitgruppe.

Von Doppelsalzen der Alkalien mit Tonerdesulfat existiert in der Natur eine Gruppe isomorpher Mineralien, von der jedoch nur drei Glieder bekannt sind (das eine davon nur künstlich), während von den entsprechenden Eisenverbindungen der Jarositgruppe mehrere beschrieben wurden, darunter auch eine, deren elektronegatives Element sonst nicht isomorphe Salze mit den Alkalien zu bilden pflegt.

Es sind bekannt von der Reihe $R''(R'''(OH)_2)_n(SO_4)_4$:



Über die Verbindungen mit Fe''' siehe den Artikel von R. Scharizer. C. Rössler³⁾ erhielt durch längeres Kochen einer In-Alaunlösung einen weißen Niederschlag eines Kalium-Indium-Alunits von der Zusammensetzung K_2O 7,19%, In_2O_3 60,97%, SO_3 24,44%, H_2O 7,30%. Außerdem gehört hierher eine wasserhaltige, nicht kristallisiert bekannte Substanz der ersten Gruppe.

Natronalunit.

Isomorph mit dem Kalisalz; das Achsenverhältnis siehe dort. Eine genauere Messung der Kristalle, die einen Unterschied im Achsenverhältnis gegen das Kalisalz ergeben hätte, scheint nicht vorgenommen worden zu sein.

¹⁾ Fürst Salm-Horstmar, Journ. prakt. Chem. **52**, 319 (1851).

²⁾ A. Schempp, Am. Journ. Sc. **6**, 73 (1923).

³⁾ C. Rössler, Journ. prakt. Chem. **7**, 10 (1873).

Zum Unterschied von der Alaungruppe ist aber der Na-Alunit anscheinend vollkommen mit dem Kalisalz mischbar und in der Natur sind ausschließlich solche Mischungen bekannt geworden; der Name wurde von W. T. Schaller¹⁾ dem hypothetischen Endglied, das künstlich von A. Mitscherlich schon dargestellt worden war, gegeben (siehe unten).

Analysen.

	1.	2.	3.	4a.	4b.	5.	6.	7.	8.
δ .	—	—	2,826–2,843	2,63	—	2,71	—	—	—
Na ₂ O .	4,32	4,02	4,41	5,27	6,83	4,90	4,07	7,79	4,83
K ₂ O .	4,03	3,27	4,26	3,05	1,04	2,46	5,42	—	4,21
MgO .	Spur	—	—	—	—	0,15	—	—	—
CaO .	0,35	0,08	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ .	38,91	42,35	39,03	39,02	38,46	36,23	36,46	38,41	37,93
Fe ₂ O ₃ .	—	—	—	—	—	1,24	0,24	—	—
SO ₃ .	35,91	35,24	38,93	30,52	25,03	36,52	37,64	40,22	39,65
P ₂ O ₅ .	—	in Al ₂ O ₃ enthält.	—	—	—	0,56	—	—	—
SiO ₂ .	2,82	2,54	—	7,46	10,27	2,61	0,95	—	—
H ₂ O +	13,03	11,99	13,35	14,87	17,60	15,19	15,45	13,58	13,38
H ₂ O —	—	0,13	—	—	—	0,33	0,06	—	—
Unlös.	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—
	99,37	99,62	100,48	100,19	99,23	100,19	100,29	100,00	100,00

+ bedeutet über 110° abgegeben; — unter 110°.

1. Alunitpseudomorphosen nach älteren Alunitkristallen von Rosita-Hills bei Silver-Cliff, Custer Co. (Colorado); Ch. Whitman-Cross, Am. Journ. Sc. **41**, 473 (1891); Z. Kryst **22**, 421 (1894); Proc. Col. sci. Soc. 1890, 277. Anal. L. G. Eakins. Mol.-Verh.: K₂O + Na₂O 1,01, Al₂O₃ 3,42, SO₃ 4,00, H₂O 6,49.

2. Alunit aus Monzonitporphyrit, pseudomorphos nach Orthoklas, von Rico Mts. (Colorado); grobkörnig, grau, vom Westabhang d. Calico Peak; Ch. Whitman-Cross und A. C. Spencer, 21st Ann. Rep. U.S. Geol. Surv. II, 92–94 (1900). Anal. G. Steiger. Mol.-Verh.: SiO₂ 42, SO₃ 440, Al₂O₃ 415, Na₂O 65, K₂O 35, H₂O 666.

3. Mit Enargit, Fahlerz und Pyrit; National Bell Mine, Red. Mts. (Ouray Co.); E. B. Hurlburt, Z. Kryst. **26**, 520 (1896); Am. Journ. Sc. **48**, 130 (1894). Dichte mit Thouletscher Lösung bestimmt. Anal. W. J. Hillebrand. Mol.-Verh.: Na₂O 0,075, K₂O 0,042, Al₂O₃ 0,382, SO₃ 0,486, H₂O 0,741.

4a. u. b. Alunit von Funeral Rge. bei Death Valley (Californien); a von der Oberfläche des Grubenbodens, b aus einer Tiefe von 60 Fuß; E. T. Wherry, Proc. Unit. St. Nat.-Mus. **51**, 83 (1916). Anal. R. K. Bailey. a enthält 54,98 Na-Alunit, 21,82 K-Alunit, 23,39 Ton Rückstand; b 56,60 Na-Alunit, 5,90 K-Alunit, 36,73 % Rückstand. Härte 2½.

5. Natronalunit von Kalgoorlie (Australien); H. Bowley, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **7**, 51. Anal. A. J. Robertson.

6. Von Kanowna; anal. F. S. Simpson, ebenda.

7. Theoretische Zusammensetzung für reinen Natronalunit, für die Formel: Na[Al(OH)₂]₃(SO₄)₄.

8. Berechnete Zusammensetzung für das Verhältnis K : Na = 4 : 7.

Über Konstitutionsformeln, chemische Eigenschaften und Analysenmethoden siehe Kalialunit.

Mittlerer Brechungsexponent nach E. S. Larsen²⁾ 1,568, opt. +. Das Material von Funeral Rge. soll teilweise amorph gewesen sein. Es ist unsicher,

¹⁾ W. T. Schaller, Am. Journ. Sc. [4] **32**, 359 (1911).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 114 bzw. 187 (1921); Z. Kryst **59**, 584.

ob nicht ein Druckfehler vorliegt, denn auf S. 187 gibt E. S. Larsen an $N_{\infty} = 1,585$, $N_{\infty} - N_{\infty} = 0,01$. Dichte 2,6. Härte 4. Die Härte wird sonst niedriger angegeben: $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$.

Ein dem Natronalunit entsprechendes Produkt war schon von A. Mitscherlich¹⁾ dargestellt worden, indem derselbe Na_2SO_4 mit Wasser und einem großen Überschuß von schwefelsaurer Tonerde im geschlossenen Glasrohre auf 190° erhitzte. Vielleicht ist auch das von P. Marguerite²⁾ und von Athanasesco³⁾ erhaltene Produkt etwas Ähnliches gewesen.

Die technische Verwertung ist ungefähr dieselbe wie bei Kalialunit, da er sich von demselben nicht gut trennen läßt. Für die Gewinnung von Kalisalzen als Düngemittel ist er natürlich weniger wertvoll, ebenso für die Gewinnung von Al-Sulfat, da sich der leicht lösliche Na-Alaun schwer vom Tonerdesulfat trennen läßt. Hingegen wäre er geeignet zur Gewinnung von Schwefelsäure.

Ein Mineral, mutmaßlich von ähnlicher Zusammensetzung, Dichte 2,5, gibt S. Calderon⁴⁾ von der Grube S. Ildefonso, Benahadux y Gador, als das dem Calafatit (siehe dort) entsprechende Natronsalz an und nennt es Almeriit. Die Analyse ist aber leider irrtümlich von Calafatit noch einmal abgedruckt, die Originalnotiz von N. Preus⁵⁾ ist leider dem Verfasser unzugänglich. In der tabell. Übersicht von Groth-Mieleitner, S. 58, ist die Formel $\text{Na}_4\text{Al}_{14}\text{S}_8\text{O}_{47} + 17\text{H}_2\text{O}$ geschrieben, die aber auch aus den Zahlen von Calafatit berechnet ist. Im Referat Z. Kryst. 54, 80 steht von Almeriit nichts. Hingegen wurde in letzter Zeit ein Mineral Almerait genannt, das ein K- und Na-Chlorid ist.⁶⁾

Alunit (Kalioalunit).

Die älteren Namen sind Aluminit, Aluminolith (Delametherie), Alaunstein [Wallerius, Mineralsystem II, 33 (1783)], Alaunspat (A. Breithaupt).

Der Name Alunit wurde fast gleichzeitig von L. Cordier⁷⁾ und F. S. Beudant⁸⁾ vorgeschlagen.

Kristallform: Rhomboedrisch (skalenoedrisch), $a:c = 1:1,2523$; $\alpha = 89^{\circ} 10'$, $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 90^{\circ} 49' 38''$ nach A. Breithaupt.⁹⁾

Als Entdecker des Minerals von der Tolfa gilt J. de Castro, die Identität der Kristalle mit Alaunstein wurde aber erst von Biagio de Andreis erkannt.¹⁰⁾

Die älteren Analysen, die sich meist auf das feinkörnige oder dichte Rohmaterial bezogen, weisen namhafte Beträge von Kieselsäure auf und lange Zeit galt dieselbe als wesentlicher Bestandteil des Alunits. L. Cordier (l. c.) wies aber schon darauf hin, daß die kompakten Varietäten durch infiltrierte Kieselsäure erhärtet wurden.

¹⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. 83, 472 (1861).

²⁾ P. Marguerite, C. R. 90, 1354 (1880).

³⁾ Athanasesco, ebenda 103, 271 (1886).

⁴⁾ S. Calderon, Los Mineral. d. España 2, 206.

⁵⁾ N. Preus, Eng. Min. Journ. 91, 261 (1911).

⁶⁾ L. Thomas, Miner. d. Cataluna Trat. Inst. Catal. d. Hist. nat. Barcelona 1919/20.

⁷⁾ L. Cordier, Ann. chim. et phys. 9, 71 (1818); Ann. min. 5, 317 (1819).

⁸⁾ F. S. Beudant, Voyages miner. en Hongrie III, 446.

⁹⁾ A. Breithaupt, Jb. geol. R.A. Wien 3, 4. Heft, 25 (1852).

¹⁰⁾ Gf. Dunin-Borkowski, Taschenbb. Min. 10, 386 (1816).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ . . .	—	—	—	—	—	2,7517 (Krist.; 2,694 dicht)
K ₂ O . . .	3,08	4,0	1	5,79	13,8	10,377
FeO . . .	—	—	—	1,44	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	43,92	19	17,5	31,80	40	39,533
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	Spur	—	—
SO ₃ . . .	25	16,5	12,5	27,03	35,6	35,263
SiO ₂ . . .	24	56,5	62,25	28,40	—	—
H ₂ O+ . . .	4	3	5	3,72	—	14,827
H ₂ O— . . .	—	1	—	—	—	—
Verlust . . .	—	—	1,75	1,82	10,6	—
	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0	100,000

1. Alunit von der Tolfa; anal. L. N. Vauquelin, zitiert nach L. Cordier, Ann. min. **5**, 316 (1820).

2. Alunit ebendaher; anal. M. Klaproth, Gehlens Journ. d. Chem. **6**, 44 (1806). Aufschluß mit Na₂CO₃, aus der Lösung in HCl in getrennten Teilen SO₃ als BaSO₄, Al₂O₃ mit NH₃ gefällt.

3. Alunit von Muzsay; zitiert nach L. Cordier, siehe 1.

4. Alunit von Mt. Dôre, Vallée de Craie; anal. L. Cordier, Ann. min. [2] **4**, 210 (1819). Geschmolzen mit Ba(NO₃)₂, nach Ausfällen des Ba mit H₂SO₄ und Eindampfen Al mit NH₃ gefällt; der eingedampfte und geglühte Rückstand war K₂SO₄; H₂O in getrennter Portion durch Erhitzen bis zur Rotglut bestimmt.

5. Alunit von Montione; anal. Collet Descostils, ebenda **1**, 374 (1816). Aufschluß durch Schmelzen mit KOH, SO₃ u. Al wie gewöhnlich, K als K₂PtCl₆ abgeschieden, gelöst und als K₂SO₄ gewogen nach Trennung von Pt mit H₂S.

6. Alunit von der Tolfa; anal. L. Cordier, ebenda [2] **5**, 315 (1820). — L. Cordier gibt an: 42,959 Al-Hydroxyd, 38,507 Al-Sulfat, 18,534 K-Sulfat. SO₃ im Aufschluß mit KOH, Al und K in der Lösung mit verd. H₂SO₄; H₂O aus der Differenz bestimmt.

	7.	8.	9.	10.
δ . . .	—	—	—	2,481
K ₂ O . . .	7,3	3,974	9,40	5,69
MgO . . .	—	0,407	—	—
CaO . . .	—	0,558	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	26,0	19,063	30	23,53
Fe ₂ O ₃ . . .	4,0	1,130	—	1,93
SO ₃ . . .	27,0	16,505	31,00	25,55
SiO ₂ . . .	26,5	50,711	19,00	24,66 (unlös. Rückstd.)
H ₂ O+ . . .	8,2	7,231	10,60	10,00
S . . .	—	—	—	7,33
Verlust . . .	—	—	—	1,31
	99,0	99,579	100,00	100,00

7. Alunit von Béregyszász; anal. P. Berthier, Ann. min. [4] **2**, 461 (1842). SiO₂ ist hier ausdrücklich als Quarz angegeben. Sauerstoffverh.: K₂O : Al₂O₃ : SO₃ : H₂O = 0,124 : 1,210 : 1,600 : 0,71. Das geglühte Pulver in HCl gelöst, K als K₂SO₄, Al und SO₃ in einem Aufschluß mit alkoh. KOH-Lösung, H₂O aus der Differenz bestimmt. Glühverlust —SO₃.

8. Alunit von Gleichenberg in Steiermark; anal. F. Fridau, N. JB. Min. etc. 1851, 594; Ann. d. Chem. u. Pharm. **76**, 106 (1851). — F. Fridau gibt außerdem noch an: Kieselsaures Kali 0,307, MgSO₄ 0,058, MgCl₂ 0,033.

9. Alunit von Milos (Griechenland), kompakte Massen; anal. F. Sauvage, Ann. min. [4] 10, 84 (1846).

10. Alunit von Mt. Dôre; anal. J. Gautier-Lacroze, C. R. 57, 363 (1863).

	11.	12.	13.	14.	15.
δ . . .	—	—	2,601	—	—
Na ₂ O . . .	1,84	—	—	—	—
K ₂ O . . .	8,99	10,67	7,2	10,6	6,3
CaO . . .	0,70	0,49	—	1,9	2,4
BaO . . .	0,29	0,19	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	36,83	39,15	38,3	} 36,3	38,1
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	Spur		
SO ₃ . . .	38,63	36,93	37,6	34,7	23,9
SiO ₂ . . .	—	—	8,2	2,3	13,4
H ₂ O+ . . .	12,72	12,57	8,5	—	14,6
	100,00	100,00	99,8	—	98,7

11. Alaunstein von der Tolfa; anal. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. 83, 464 (1861). Aufschluß im geschlossenen Rohr mit HCl.

12. Alaunstein von Muzsay; anal. Derselbe, ebenda. Nach Abzug der SiO₂ (28,10 u. 19,24%) aus 2 Analysen berechnet. Das Wasser ist aus der Differenz von 100 berechnet. Aufschluß mit verd. H₂SO₄ zur Tonerde-, mit Na₂CO₃ zur SO₃-Bestimmung.

13. Alunit von Breuil bei Issoire. Äußere Umhüllung eines roten Tonlagers, das einen Teil der Tuffe bildet; anal. Truchot; A. v. Lasaulx, N. JB. Min. etc. 1875, 142.

14. Alunit von La Brugère, weißes Mehl; anal. Amiot; A. Delesse, Rev. Géol. 13, 39 (1877).

15. Alunit von Madriat; anal. Derselbe, ebenda. An derselben Stelle noch drei weitere Analysen mit mehr oder weniger SiO₂.

	16.	17.	18.	19.
δ . . .	2,645	—	—	—
Na ₂ O . . .	1,25	—	—	} 11,4
K ₂ O . . .	9,80	8,83	12,5	
MgO . . .	0,16	0,56	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	37,02	38,94	35,5	37,3
Fe ₂ O ₃ . . .	1,03	1,20	0,05	—
SO ₃ . . .	34,71	34,93	29,96	38,0
P ₂ O ₅ . . .	0,82	1,03	—	—
SiO ₂ . . .	0,15	0,25	13,41	—
H ₂ O+ . . .	14,76	14,12	8,49	13,3
H ₂ O— . . .	0,20	—	—	—
Unlös. . .	0,60	0,10	—	—
	100,50	99,96	99,86	100,0

16. Strohgelbe, erbsen- bis apfelgroße Knollen im Oligocänsand von Bennewitz im Muldental; anal. A. Frenzel, N. JB. Min. etc. 1877, 833a; Sitzber. naturforsch. Ges. Leipzig 1877, Nr. 2, s. a. Anal. 17.

17. Dieselben von Wurzén; anal. A. Schwarz; H. Credner, Z. Dtsch. geol. Ges. 30, 618 (1878). Das Material soll optisch isotrop sein.

18. Rohmaterial von der Tolfa, technische Anal. C. Schwarz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2887 (1884).

19. Alunit aus einem Bimsstein von Akrotiri auf Thera; anal. F. Fouqué, Eull. soc. min. 13, 245 (1890). Die Alkalien aus der Differenz berechnet.

	20.	21.	22.	23.	24.	25.
δ	—	—	2,78	—	2,8	—
Na ₂ O . . .	—	2,12	2,78	1,12	—	2,14
K ₂ O . . .	7,55	6,77	4,48	9,51	10,40	6,98
CaO . . .	—	0,38	0,55	—	0,76	—
Al ₂ O ₃ . . .	27,60	37,66	38,05	37,52	36,36	36,12
Fe ₂ O ₃ . . .	1,20	—	0,23	0,26	—	—
SO ₃ . . .	29,74	37,92	38,50	36,76	36,80	36,37
P ₂ O ₅ . . .	—	—	Spur	—	—	—
SiO ₂ . . .	22,71	1,79	2,64	1,92	—	4,78
TiO ₂ . . .	—	—	0,40	—	—	—
H ₂ O+ . . .	11,20	13,03	11,92	13,19	13,60	13,61
H ₂ O- . . .	—	0,06	—	0,06	—	—
Unlös. . . .	—	—	—	—	2,20	—
	100,00	99,73	99,55	100,34	100,12	100,00

20. Rohmaterial von der Tolfa; anal. P. Guyot, Ch. N. 53, 27 (1886); C. R. 95, 694 (1882).

21. Feinkörnige Ader von der Südseite des Calico Peac, Rico Mts. (Colorado); Umwandlungsprodukt eines monzonitischen Gesteins; anal. G. Steiger. — H. W. Cross und A. C. Spencer, 21st Ann Rep. U.S. Geol. Surv. 1900, II, 92—94.

22. In Andesituffen in jurassischen Tonschiefern, Tres Cerritos, Mariposa Co. (California); anal. W. Valentine. Dichte wurde mittels Schwebemethode bestimmt. — H. W. Turner, Am. Journ. Sc. [4] 5, 421—428 (1898).

23. Hellachsfarben. Alunit, an der Grenze von Quarzporphyr und permocarbo-nischem Sandstein; Bullah-Delah (N.S.-Wales); anal. E. F. Pittmann, Rep. Geol. Surv. N.S.-Wales 1901, 419—429.

24. Alunit von Realmont, zwischen Kaolin und Schiefer; unter dem Kaolin liegt Rhyolith; anal. F. Pisani. — P. Termier, Bull. soc. min. 31, 215 (1908).

25. Alunit aus tonigen, lateritischen Gesteinen, die aus zersetzten Phyllitschiefern hervorgegangen sind. Hochebene von Er, Colon. Eritrea, Debaroa am Mareb; anal. E. Manasse, Contrib. a Studio petrogr. d. Colonia Eritrea, Siena 1909, 46. Ref. Z. Kryst. 50, 511 (1912). H₂O aus der Differenz bestimmt.

	26a.	26b.	27a.	27b.
δ	—	—	2,82	—
Na ₂ O . . .	2,94	2,41	0,33	0,56
K ₂ O . . .	9,77	8,78	10,46	9,71
MgO . . .	—	0,07	—	—
CaO . . .	—	0,92	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	38,04	35,44	37,18	34,40
Fe ₂ O ₃ . . .	0,53	1,08	Spur	Spur
SO ₃ . . .	33,26	30,23	38,34	36,54
P ₂ O ₅ . . .	—	—	0,58	0,50
SiO ₂ . . .	1,99	7,15	0,22	5,28
H ₂ O+ . . .	13,74	15,20	12,90	13,08
H ₂ O- . . .	—	—	0,09	0,11
	100,27	101,28	100,10	100,18

26. Alunit aus einer Kaolinbank von Torniella, Prov. Grosseto; in Liparit. 26a. aus den Aderchen, 26b. durch Schlämmen aus der Unterlage gewonnen; anal. U. Panichi, Rend. R. Acc. d. Linc. Rom 1910, 19 [II], 656.

27a. u. 27b. Alunit aus einem breiten Gang in Dacit, 7 Meilen südwestlich von Marysvale, Piute Co., Custer Group, Utah; anal. W. T. Schaller. 27a. entspricht dem

besten Material, grobkörnig, kristallin, = 92,74% Alunit (K-Al), 3,98% Na-Alunit, 1,43% Al_2O_3 -Überschuß, 0,88% SO_3 . 27b. feinkörnig, porzellanartig, 85,28% K-Alunit, 5,57% Na-Alunit, 0,71% Al_2O_3 -, 1,36% SO_3 -Überschuß, 0,04% H_2O . — B. S. Butler u. H. S. Gale, Bull. U.S. geol. Surv. 511, 64 (1912); ebenda 610, 150 (1916). — G. F. Loughlin, ebenda 620, 246 (1916).

	28.	29a.	29b.	30.	31a.	31b.	31c.	31d.
δ	2,67	2,787	1,966	—	2,65	—	—	—
Na_2O	2,81	—	—	—	1,54	2,14	2,56	0,40
K_2O	6,39	6,18	6,09	11,91	8,02	9,32	7,56	3,10
MgO	—	—	0,69	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	0,24	—	—	—
Al_2O_3	36,31	37,40	35,88	36,66	33,24	35,01	n. best.	13,08
Fe_2O_3	0,34	Spur	Spur	—	0,61	0,79	—	0,36
SO_3	32,89	34,90	38,65	38,35	35,37	37,84	37,45	1,24
P_2O_5	2,20	—	—	—	0,09	—	—	—
SiO_2	3,95	—	—	—	7,40	0,45	—	78,44
H_2O+	15,20	13,24	11,60	13,08	13,23	14,55	—	2,80
H_2O-	—	—	—	—	0,32	—	—	0,03
Unlös.	—	7,42	6,42	—	—	—	—	—
	100,09	99,14	99,33	100,00	100,06	100,10	—	99,45

28. Alunit von Gonzalez Co. (Texas); anal. J. E. Whitfield u. E. T. Wherry, Proc. U.S. Nation. Mus. 51, 82—88 (1917). Auf mineralogische Zusammensetzung berechnet: 9,96% Ton, 51,01% Kalialunit, 32,80% Na-Alunit, 3,90% Hitchcockit ($K_2Al_6P_4O_{20} + 8H_2O$).

29a. u. 29b. Alunit von Kinkwaseki, Taiwan, Formosa, Chojin Mine, in goldführenden Quarzadern, mit Pyrit, Schwefel und Enargit im Dacit, an der Grenze gegen das Tertiär. Alunit und Schwefel hier als letzte Bildung; anal. Kobayashi in: Yuhashiro Okamoto, Beitr. z. Min. Japans 1912, 165—185. 29a. Violett, 29b. Weiß.

30. Optisch isotropes Mineral von der Solfatara bei Neapel. Von den Begleitmineralen mit Benzol getrennt, dann mit verdünnter HF und neutralisiert mit verdünntem NH_3 ; anal. E. Ramann u. A. Spengel, ZB. Min. etc. 1919, 35—38.

31a.—31d. Alunit aus Westaustralien: a. vom Edjudina District, b. von ML12x, Kanowna, c. von ebenda, d. imprägnierter Ton. — H. Bowley, Roy. Soc. Journ. West-Austr. 7, 48 (1920); anal. vom genannten Autor. Von der bei c. angeführten SO_3 sind 0,13 in H_2O löslich.

	32a.	32b.	32c.	33.	34.
Na_2O	0,47	0,46	0,46	0,2—0,6	—
K_2O	10,19	9,48	8,46	11,0	11,36
Al_2O_3	32,87	14,21	7,88	34,5	36,97
Fe_2O_3	4,01	15,83	34,69	—	—
SO_3	37,66	36,23	30,42	37,0	38,63
P_2O_5	0,25	0,14	0,06	—	—
SiO_2	1,30	1,09	7,27	2,5	—
TiO_2	0,31	0,25	0,47	—	—
C.	0,05	—	0,14	—	—
H_2O+	13,09	12,54	10,16	—	13,04
H_2O-	0,04	0,07	0,20	—	—
$NaCl$	Spur	0,13	—	—	—
	100,24	100,43	100,21	—	100,00

32a.—32c. Alunitknollen aus der Nullaghie-Serie (Schiefer und Sandsteine prä-carbonischen Alters) von weißer bis gelber Farbe. a. von Alunit Gully, b. aus einer

Ader, c. senfgelbe, gebänderte (Jarosit)-Knollen; anal. E. S. Simpson, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **9** [II], 45—63 (1923).

33. Alunitlager von S. Antonio, Centr. Texas; anal. J. G. Brann, Eng. Min. Journ. **111**, 225.

34. Berechnete Werte.

Anmerkung: Von den Analysen, die K. V. v. Vogt [Natürliche produktive Kräfte Rußlands IV, 25 (1917)] von Alunit von Zaglik, Gouv. Elisawetpol angibt, weist die I. von isoliertem Material 105 $\frac{1}{3}$ % auf, es dürfte also ein Fehler (vermutlich in der SO₃ gelegen) vorliegen; II. u. III. sind von SiO₂-reichem Alaunfels.

Da Alunit in Säuren, namentlich in verdünnten¹⁾ unlöslich ist, so sind zur Analyse, die im übrigen in der gewöhnlichen Weise durchgeführt wird, verschiedene Aufschlußmethoden angewendet worden: M. Klaproth (siehe Anal. 2) schloß mit Ba(NO₃)₂ auf, L. Cordier und Collet-Descostils zur Bestimmung des K ebenfalls, für die Tonerde und die Schwefelsäure mit dem doppelten Gewicht KOH. Collet-Descostils scheint übrigens zur Bestimmung des Alkalis die Substanz einfach bis zum Entweichen von SO₃ erhitzt und dann mit Wasser ausgezogen zu haben. Eine zweite Bestimmung wurde durch Aufschluß mit konzentrierter H₂SO₄ bis zum Kochen und Stehenlassen durch einige Tage gemacht. A. Mitscherlich¹⁾ erhitzte im geschlossenen Rohre mit 25% HCl auf 190—200°; zur Bestimmung des Kali wurde der geglühte Alunit in HCl gelöst. A. Mitscherlich schlägt auch eine Analyse durch Erhitzen im Walzapparat vor, SO₃ wird dann durch Verlust bestimmt.

Formel und Konstitution. Wassergehalt.

Collet-Descostils hatte bei seinen Analysen bereits erkannt, daß zur wesentlichen Zusammensetzung des Alunits die Kieselsäure nicht gehöre, wie es früher von A. Werner und anderen älteren Autoren angenommen wurde.

L. Cordier betrachtete bereits Alunit als eine Kombination von K-Sulfat mit Al-Hydrat und zwar 1 Atom K-Sulfat, 2 Atome Al-Sulfat, 5 Atome Al-Hydrat, woraus sich 10,377% K₂O, 39,533% Al₂O₃, 35,263% SO₃ und 14,827% H₂O berechnet.

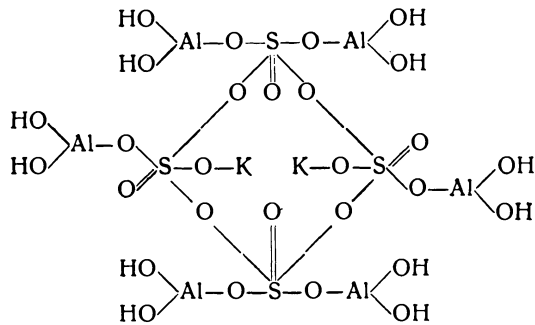
Das Wasser wurde von fast allen älteren Autoren als Konstitutionswasser erkannt, da es erst beim Glühen entweicht. A. Mitscherlich stellt daher die Zusammensetzung als K₂SO₄ + Al₂(SO₄)₃ + 2Al₂(OH)₆ dar. P. Berthier (l. c.) ist hingegen nicht hierzu geneigt, wegen der Unlöslichkeit des Alunits in HCl vor dem Glühen und der Löslichkeit des Al₂O₃ nach demselben; er gibt ihm die Zusammensetzung K₂SO₄ + 3Al₂O₃·SO₃ + 6H₂O; nach dem Glühen soll er ein Doppelsalz von Al- und K-Sulfat sein.

P. Groth (Tabell. Übers., 4. Aufl., S. 69) schreibt, wie E. B. Hurlburt die Formel (SO₄)₂[Al₂·2OH]₃K.

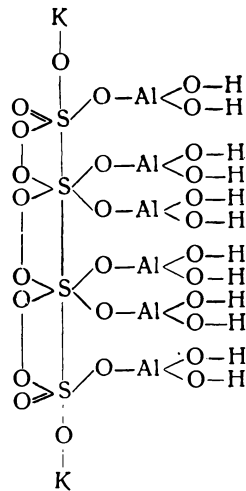
W. T. Hillebrand und S. L. Penfield²⁾ nehmen die doppelte Formel und denken sich dieselbe folgendermaßen als Konstitutionsformel, um die Existenz des Plumbojarosits zu erklären; in demselben würden die beiden K durch Pb ersetzt sein (Al natürlich durch Fe).

¹⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **81**, 110 (1860).

²⁾ W. T. Hillebrand u. S. L. Penfield, Z. Kryst. **36**, 545 (1902); Am. Journ. Sc. [4] **14**, 211 (1902).



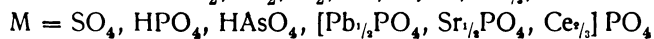
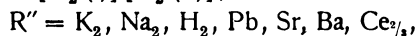
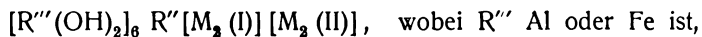
H. Bowley (siehe Anal. 31) nimmt hingegen folgende Strukturformel an:



Eine Art Strukturformel, wobei bereits an molecules integrantes gedacht war, gibt auch L. Cordier an, die molecules integrantes sollen aus 100 Atomen bestehen, und zwar 12O, 4S, 6O, 2Al, 6O, 2S, 2O, 1K, 15O, 30H, 15O, 5Al oder zu Oxyden gruppiert: 4SO₃, 2Al₂O₃, 2SO₃, 1K₂O, 15H₂O, 5Al₂O₃.

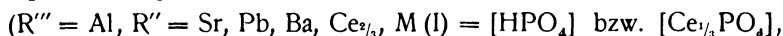
Ob eine Isomorphie im strengsten Sinne des Wortes mit Jarosit vorliegt, ist nicht sicher; auffallend ist, daß isomorphe Mischungen, mit Ausnahme der letzten Analysen von E. Simpson, nicht bekannt sind; und bei letzteren gibt der Autor an, daß es nicht bestimmt ist, ob nicht vielleicht mechanische Gemenge vorliegen; das Material bestand nur aus knolligen, gebänderten Aggregaten. P. v. Jereméjew (s. unten) gibt an, daß das Material von Hadji Kân braune Kerne besessen habe.

W. T. Schaller¹⁾ trennt die Formel folgendermaßen:



¹⁾ W. T. Schaller, Amer. Journ. Sc. (4) 32, 359 (1911); Z. Kryst. 50, 111 (1912).

und stellt den Alunit und Jarosit in eine Gruppe mit Carphosiderit ($R''' = \text{Fe}$, $R'' = \text{H}_2$, $M = \text{SO}_4$), dann mit Hamlinite, Plumbogummit, Gorceixit und Florencit



$M(\text{II}) = [\text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ce}_{2/3}, (\text{PO}_4)_2]$, dann mit Beudantit, Corkit, Svanbergit, Hinsdalit und Harttit, bei den beiden ersten ist $R''' = \text{Fe}$, $R'' = \text{Pb}$, $M(\text{I}) = \text{SO}_4$, $M(\text{II}) = \text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$, bei Svanbergit und Hinsdalit $R''' = \text{Al}$, $R'' = \text{Sr}$ bzw. Pb , $M(\text{I}) \text{SO}_4$ [$M(\text{II}) = \text{Sr}$ bzw. $\text{Pb}(\text{PO}_4)_3$].

Diese Zusammenstellung gibt auch G. T. Prior.¹⁾

Röntgenographische Untersuchungen an Alunit wurden dem Verf. nicht bekannt.

Physikalische Eigenschaften.

Außer den bei den einzelnen Analysen angeführten Dichtebestimmungen sind noch Angaben vorhanden von K. Haberle,²⁾ Dichte 2,404–2,39 für die splittrige, 2,468 für die körnige Varietät, A. Breithaupt³⁾ 2,749–2,795, F. Mohs (voriges Zitat) 2,665, F. S. Beudant (l. c.) 2,708, J. W. Muschketoff,⁴⁾ bestimmt von P. W. Jereméjew an Material von Hadji Kân (Knollen in tertiärem Gips) 2,5935. Das Molekularvolumen gibt G. T. Prior¹⁾ mit 150 an.

Alunit ist optisch +, einachsig, ohne optische Anomalien. Das Material von E. Ramann und A. Spengel, sowie das von H. Credner (siehe Anal. 33 bzw. 16 und 17) scheint aber isotrop gewesen zu sein und stellt vielleicht eine andere Modifikation dar, wenn es nicht zum Löwigit gehört. Der Brechungsexponent ist nach E. S. Larsen⁵⁾ $N_\omega = 1,580$, $N_e = 1,592$, E. T. Wherry an Na-reichem Alunit (siehe Anal. 28) für den mittleren Brechungsexponenten 1,580, $N_e - N_\omega = 0,005$, H. Bowley (Anal. 30) 1,58. A. Lacroix⁶⁾ für $N_e - N_\omega = 0,018$.

Die Angaben über die Härte sind außerordentlich verschieden, je nachdem man mit Kieselsäure imprägniertes Material, kristallisiertes oder weiches, etwas pulvriges Material hatte: so gibt A. Breithaupt für kristallisierten Alunit $4\frac{1}{2}$ –5 an, für den dichten von Bereghszász $7\frac{1}{2}$ –8 (!), L. Cordier und mit ihm Dana $3\frac{1}{2}$ –4, E. T. Wherry aber $1\frac{1}{2}$ an.

Spaltbar ist Alunit nach der Basis (111) bzw. (0001).

Alunit gilt als vor dem Lötrohr unschmelzbar. G. Spezia⁷⁾ konnte ihn mittels eines Gaslötrohres mit erwärmter Luft randlich glasig erhalten.

Chemische Eigenschaften.

In Wasser ist Alunit fast ganz unlöslich (nach P. Berthier, l. c., S. 459) nach H. Bowley ist sehr fein gepulverter Alunit bei 100° zwei Tage mit Wasser digeriert, zu 0,00027 g in 100 ccm H₂O löslich.

Vor dem Lötrohr dekrepitiert er, auf Kohle wird dabei das Pulver erst in einiger Distanz von der Probe wieder abgesetzt. Es entweicht beim

¹⁾ G. T. Prior, Min. Mag. 13, 218.

²⁾ K. Haberle, Schweißgers Journ. d. Phys. 21, 151 (1817).

³⁾ A. Breithaupt, Charakter. d. Min. 2, 199 (1841).

⁴⁾ J. W. Muschketoff, N. JB. Min. etc. 2, 162 (1883).

⁵⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 186 (1921).

⁶⁾ A. Lacroix, Bull. soc. Min. 10, 170 (1890).

⁷⁾ G. Spezia, Atti Accad. Torino 1887, 24; Z. Kryst. 14, 504 (1888).

Glühen SO_2 und O, was bereits Gay-Lussac¹⁾ beobachtete. Nach A. Mitscherlich kann die Schwefelsäure fast ganz ausgetrieben werden. Bei 100° fand derselbe Autor im Walzapparat einen Gewichtsverlust von 0,034 und 0,065 $\%$, was wohl als Feuchtigkeit angesprochen werden kann, bei 350° 0,031 H_2O , bei schwacher Rotglut 12,88 $\%$. Der Rückstand nach dem Glühen ist zum Teil löslich, was bekanntlich zur Gewinnung von Alaun benützt wird. Dabei wird auch etwas überschüssige Tonerde (0,52 $\%$) gelöst. In HCl ist der Rückstand in der Kälte zum Teil, beim Kochen ganz löslich. Dieses Verhalten wird zur Gewinnung von Al-Sulfat außer dem Alaun angewendet, wobei natürlich H_2SO_4 zum Lösen genommen wird. Genauer wurden diese Verhältnisse erforscht von P. Guyot.²⁾

Die Versuche wurden mit je 100 Tonnen gemacht, die in Mengen von 625 kg geröstet wurden.

Rösttemperatur	600°	700°	800°	900°	Analyse: ³⁾
Dauer in Stunden	5 $\frac{1}{4}$	3	3	1 $\frac{3}{4}$	
Glühverlust	16,87	16,82	19,06	16,96	K_2SO_4 . . 14,00
Lösliches K-Sulfat . . .	7,64	8,50	15,00	12,0	Alaun . . . 26,55
SO_3 im löslichen Teil .	8,00	7,92	11,10	11,62	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. 6,56
Al_2O_3 im löslich. Teil .	4,49	4,99	8,85	7,04	Al_2O_3 . . . 18,58
Al_2O_3 in Säuren löslich .	23,00	20,16	24,00	23,00	Fe_2O_3 . . . 0,80
Unlösliches K-Sulfat . .	7,56	7,02	1,80	4,28	SiO_2 . . . 21,62
Unlösliches Al-Sulfat . .	14,84	14,99	3,52	8,30	H_2O . . . 11,90
Unlösliches Al_2O_3 . . .	—	3,60	—	—	
Unlösliches Fe_2O_3 . . .	1,00	1,00	1,00	1,00	
SiO_2 -Rückstand	33,47	31,82	34,73	32,76	

Es ergibt sich mithin ein Optimum der Aufschließbarkeit bei etwa 800° .

E. B. Hurlburt⁴⁾ berichtet über Versuche an geglühtem Material von Marysvale und zwar bei a) von Sunshine Fraction Claim, bei b) von North-Fork Claim.

	Analyse		Geglüht		Auslaugungsprodukt	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Na_2O .	17,2	18,6	Glühverl. .	42,8 42,1		
K_2O .	19,0	18,1	Rückstand .	39,3 37,6	Rückstand .	61,8 62,2
MgO .	0,29	0,31	K_2SO_4 . .	16,8 18,5	K_2SO_4 . . .	32,6 32,0
Al_2O_3 .	61,1	61,1	— (K_2O) .	9,1 10,0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.	4,4 5,0
Fe_2O_3 .	1,6	1,1				
SiO_2 .	0,03	0,72				

Die noch eingehenderen Untersuchungen über Zersetzung beim Glühen und die Löslichkeit, die von H. Bowley (siehe Anal. 31 c, S. 501) angestellt wurden, sollen weiter unten im Zusammenhang erwähnt werden.

Nach Waggaman⁵⁾ findet beim Erhitzen auf 500° ein Entweichen des Wassers und eine Zersetzung in K_2SO_4 und Al_2O_3 statt. Nach E. Sorel⁶⁾ bildet sich dabei ein basisches Al-Sulfat ($6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$), bei stärkerem Er-

¹⁾ Gay-Lussac, Gehlens Journ. d. Chem. 6, 59 (1806).

²⁾ P. Guyot, Ch. N. 53, 27 (1886).

³⁾ Bauschanalyse siehe Anal. 20, S. 500.

⁴⁾ E. B. Hurlburt, Z. Kryst. 26, 250 (1896); Am. Journ. Sc. 48, 130 u. flg. (1894).

⁵⁾ Waggaman, Bull. U.S. Dep. Agricult. 415, 2.

⁶⁾ E. Sorel, Geol. Ind. Chim. Min. 716.

hitzen $7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$. Beim Lösen in der Wärme bildet sich in diesem Stadium kein Niederschlag. Bei 960° bildet sich neben dem löslichen Teil, der nur $3,85\%$ K_2O enthält, ein unlösliches Salz.

In HCl ist Alunit nur bei höherer Temperatur unter Druck löslich (A. Mitscherlich, siehe oben). Konzentrierte Salzsäure, mit $38,5\%$ HCl , greift Alunit wenig an, auch im geschlossenen Rohre bei 100° nur teilweise;¹⁾ geglühter Alunit wird mit 25% iger Salzsäure beim Kochen zersetzt, mit konzentrierter bei 100° im geschlossenen Rohre ganz aufgeschlossen. Mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,845 löst sich Alunit bis auf einen kleinen Rest, mit ganz konzentrierter bleibt unlösliches K- und Al-Sulfat zurück, wie dies auch von L. Cordier beobachtet worden war; das beste Verhältnis ist 8 Gew.-Teile H_2SO_4 : 1 Gew.-Teil H_2O . Die Lösung erfolgt beim Kochen in 2–3 Minuten. Bei einem Verhältnis von H_2SO_4 : $\text{H}_2\text{O} = 2:1$ wird Alunit fast nicht, bei 1:1 gar nicht mehr zersetzt, mit einer Säure, die ihn beim Kochen nicht mehr löst, gelingt dies im geschlossenen Rohre bei 210° . C. Schwarz²⁾ erhielt nach dem Erhitzen auf θ° beim Auslaugen mit Schwefelsäuren folgender Dichten an Alunit der Zusammensetzung von Analyse 28 Gehalte von K_2O und Al_2O_3 in der Lösung:

Säure I.

	$\delta = 1,842$		$\delta = 1,711$		$\delta = 1,530$		$\delta = 1,297$	
	K_2O	Al_2O_3	K_2O	Al_2O_3	K_2O	Al_2O_3	K_2O	Al_2O_3
200°	8,99	23,41	12,28	30,43	17,75	17,85	5,89	1,70
300°	10,85	26,31	11,17	27,74	7,07	11,57	7,85	15,41
400°	7,24	25,49	9,93	26,40	8,57	30,00	4,84	21,38
500°	12,34	31,44	10,61	28,83	12,46	35,45	12,39	35,15

Die günstigste Temperatur der Vorerhitzung ist also etwa 500° , die günstigste Säurekonzentration 50° Bé.

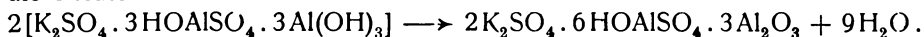
Von Alkalien ist Alunit leichter angreifbar; durch Schmelzen mit KOH wird er vollkommen aufgeschlossen.³⁾

Die obenerwähnten Untersuchungen von H. Bowley,⁴⁾ die hauptsächlich auf die Gewinnung des K-Sulfates aus dem Alunit ausgingen, beziehen sich auf Zersetzbarkeit und Löslichkeit in allen vorerwähnten Verhältnissen.

Der Verlust betrug bei einer Erhitzung auf:

100°	300°	418°	525°	801°	960°
			Schmpkt. Sb_2S_3	Schmpkt. NaCl	Schmpkt. Ag
0,012%	0,42%	9,67%	13,08%	41,44—41,76%	29,0—30,54%
		(= $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)			

Der bei 418° gebliebene Rückstand ist in Wasser nur wenig löslich, leicht in 5% NaOH . Im ersteren Falle entsteht ein voluminöser Niederschlag von Al-Hydrat mit Spuren von SO_3 . Die Reaktion wird ausgedrückt durch die Formel:



6HOAlSO_4 dissoziiert in $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$.

Al-Sulfat und K-Sulfat bilden dann Alaun.

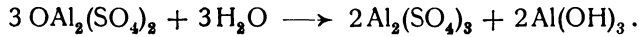
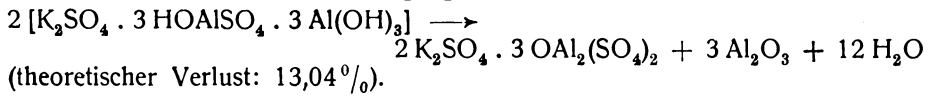
¹⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **81**, 109 (1861).

²⁾ C. Schwarz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2887 (1884).

³⁾ L. Cordier, Ann. min. **5**, 311 (1820).

⁴⁾ H. Bowley, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **7**, 52 flg. (1920). Die Untersuchung am Material von Kalgoorlie wurde von R. Robertson ausgeführt.

Bei 525° stellt sich der Vorgang so dar:



Löslichkeit in HCl:

A. Material von Kalgoorlie				B. Material von Kanowna		
Konz. der HCl	Zeit in Stunden	Proz. SO ₃ in Lösg.	Temp.	Zeit in Stunden	Proz. SO ₃ gelöst	Temp. in °
5 E	10–15	1,35	Erwärmt	10	0,33	70–75
10 E	10	3,52	"	10	0,11	75
10 E	20	6,52	"	20	0,49	75
10 E	30	20,38	Gekocht	30	4,56	100

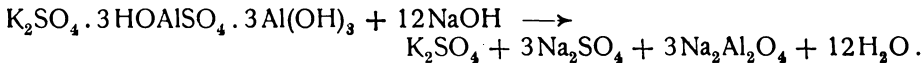
Löslichkeit in HF				Löslichkeit in H ₂ SO ₄			
Konz. d. Säure	Zeit	Temp. in °	Zer- setzung	Konz. d. Säure	Zeit	Temp. in °	Alunit gelöst
5 E	15	90	komplett	5 E	1	90	Spur
10 E	30	20	wenig	10 E	1	90	wenig
10 E	5	90	komplett	36 E	1	90	viel
				36 E	1/8	200	komplett

Beim Abkühlen kristallisiert das wasserfreie Sulfat aus.(!?)

Von Alunit ist löslich in:

Stunden . . .	2	4	2	Stunden . . .	2	4	2
Temperatur. .	20°	20°	91°	Temperatur. .	20°	20°	91°
1% NaOH . .	19,2	30,4	98,6	1,325% Na ₂ CO ₃	0,13	0,35	43,85
5% " . .	84,3	—	100	6,625% "	1,09	—	71,60
5% KOH in 30'	—	—	36,52				

Die Gleichung für diese Reaktion ist:



500 mg eines Materials mit 95,05% Alunit, das 3,62% Na₂O und 5,46% K₂O enthält, wurde mit 400 ccm einer Lösung von Ca(OH)₂ behandelt (bei Lufttemperatur).

Ca(OH) ₂ in %	Tage	Gelöst		v. Gesamtgeh.		Ca(OH) ₂ in %	Tage	Gelöst		K ₂ O in %
		Na ₂ O in %	K ₂ O in %	Na ₂ O in %	K ₂ O in %			Na ₂ O in %	K ₂ O in %	
0,1327	1	2,03	2,97	47,2	46,0	0,0714	1	2,05	2,24	34,7
0,1327	2	3,41	3,87	61,5	59,9	0,0714	2	2,57	2,67	41,3
0,1327	3	3,09	5,21	82,8	80,6	0,0714	3	2,63	2,85	44,1
0,1327	4	3,44	5,51	87,6	85,3	0,0714	4	2,64	3,38	52,3
0,1327	7	3,03	5,77	91,7	89,3	0,0714	7	2,47	3,36	52,0

Nach Erhitzen auf 800°:

0,1327	7	3,41	6,29	—	97,4				
--------	---	------	------	---	------	--	--	--	--

Eine Probe von 83 g Alunit mit 7,98% K_2O mit 38 g 90% igem CaO 32 Tage stehen gelassen, gab 30,9% vom Gesamtkaligehalt ab; eine andere von 453 g fein gepulvert und gesiebt, mit 226 g CaO und einer Gallone Wasser 2 Tage lang umgerührt, gab 70,1% seines Kaligehaltes ab. Die gleiche Probe wie in obiger Tabelle [Behandlung mit $Ca(OH)_2$] wurde mit aufgeschlämmten $CaCO_3$ stehen gelassen; es gingen in Lösung:

Substanz in g	$CaCO_3$ in g	H_2O in ccm	Tage	Gelöst		v. Gesamtgehalt
				Na_2O in %	K_2O in %	K_2O in %
0,5	0,716	400	1	0,42	0,34	5,3
0,5	0,716	400	2	0,42	0,44	6,8
0,5	0,716	400	3	0,40	0,30	4,6
0,5	0,716	400	4	0,48	0,44	6,8
0,5	0,716	400	7	0,54	0,46	7,1

Synthese.

Künstlich wurde Alunit zuerst von A. Mitscherlich¹⁾ dargestellt, indem er 3 g schwefelsaure Tonerde und 1 g Kalialaun mit 10 ccm Wasser im Glasrohr auf 230° erhitzte. Das Produkt war kristallographisch identisch mit dem natürlichen. Statt Kaliumalaun kann man auch aus Kalialaunlösung gefällte, nicht rein ausgewaschene Tonerde verwenden, die man in H_2SO_4 wieder löst, mit viel Wasser verdünnt und dann in einem Rohr von Kaliglas auf 230° erhitzt; das Kali wird dann zum Teil dem Glas entnommen. Bei 210° findet noch keine Zersetzung des Glases statt. A. Mitscherlich erhielt auf analoge Weise auch den Na- und NH_4 -Alunit, indem er aus Aluminit von Halle darstellte, reine schwefelsaure Tonerde im großen Überschuß mit Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$ im Glasrohr auf 190° erhitzte. Versuche mit $MgSO_4$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$, $CaSO_4$ ergaben kein Resultat. Wohl aber konnte er auf analoge Weise Jarosit darstellen. Auf gleiche Weise, wie A. Mitscherlich, stellte L. Bourgeois²⁾ den Alunit dar.

Aus der Darstellung A. Mitscherlichs folgt wahrscheinlich, daß die von Athanasesco (siehe S. 382) erhaltenen Rhomboeder von angeblichem Alumin Alunit gewesen sind.

Einen Indiumalunit erhielt C. Rössler³⁾ durch Kochen einer Lösung von In-Alaun als weißen pulverigen Niederschlag der Zusammensetzung: 7,19 K_2O , 60,97 In_2O_3 , 24,44 SO_3 , 7,30 H_2O .

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß einige der beim Erhitzen von Kalialaun über seinen Schmelzpunkt hinaus erhaltenen kristallinen Bildungen zum Alunit zu stellen sind.

Genesis und Vorkommen.

Was die Genesis des Alunits in der Natur anbelangt, so ist dieselbe wohl zumeist auf höhere Temperatur und größeren Druck, als bei der des Alauns oder des Alunogens zurückzuführen. Es sind aber mehrere Typen von Alunit-

¹⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 471 (1861).

²⁾ L. Bourgeois siehe A. Lacroix, Bull. soc. min. **10**, 170 (1890).

³⁾ C. Rössler, Journ. prakt. Chem. **7**, 18 (1883).

vorkommen zu unterscheiden, die in der Bildungsweise sicher nicht ganz gleichartig sind, aber doch in einem gewissen Zusammenhange stehen.

Die verbreitetste Art des Auftretens ist die in Verbindung mit meist jungen, sauren Eruptivgesteinen, die dabei zum größten Teil zersetzt sind. Oft werden Pseudomorphosen von Alunit nach Orthoklas angegeben, z. B. von H. Coquand,¹⁾ K. J. Andrae,²⁾ F. Rinne³⁾ und anderen. Der Alunit wurde darum lange Zeit einfach als vulkanisches Produkt angesehen, etwa als direktes Eruptionsprodukt (Solfatarenprodukt); er war von S. Breislak⁴⁾ in der Solfatara bei Neapel entdeckt worden; von L. Cordier aus verschiedenen vulkanischen Gesteinen vom Ätna, vom Pic von Teneriffa, am Vesuv [wo er auch von F. Zambonini⁵⁾ beobachtet wurde], auf der Insel Bourbon an älteren Trachiten, im Mt. Dôregebiet am Puy de Sancy beschrieben; von F. Fouqué auf der Insel Thera (Akrotiri); von F. Sauvage auf der Insel Milos; von F. E. Wright⁶⁾ in zersetztem Obsidian von Hrafturnuhryggur auf Island usw. Bekannt sind die großen Vorkommen von der Tolfa im Kirchenstaat und in der Gegend von Beregszász in Ungarn. Die ersteren sind wiederholt beschrieben worden; sie sind ja der klassische Erzeugungsort des römischen Alauns; die letzteren namentlich von F. S. Beudant,⁷⁾ J. Grimm⁸⁾ und später von F. v. Richthofen.⁹⁾

Die erste Frage ist nun die, ob Alunit dabei durch direkte Fumarolenwirkung auf das umgebende Gestein oder durch die bei der Verwitterung von Pyrit entstehende Schwefelsäure gebildet wird. Dabei können in beiden Fällen nicht allein die vulkanischen Gesteine selbst und deren Tuffe bzw. Explosionsbreccien angegriffen worden sein, sondern auch die damit in Kontakt stehenden sedimentären Gesteine (Tone, Mergel, Kalksteine, die mit Tonen wechsellagern usw.).

H. Lotz¹⁰⁾ zeigte auch, daß verschiedene Silicate von einem Gemenge von 80% feuchter Luft, 19% CO₂ und 1% SO₂ merklich angegriffen werden und namentlich Tonerde ausgelöst wird; CO₂ ohne SO₂ zeigte dabei keine Wirkung. Doch gibt dies zunächst nur zur Entstehung von Alunogen Anlaß.

In Ungarn in der Gegend von Beregszász bei Nagy-Muzsai tritt Alunit mit sogenannten Mühlsteinporphyren, ähnlich wie bei Mt. Dôre auf. Er bildet teils großzellige Massen, deren Hohlräume mit Alunit ausgekleidet sind und deren Grundmasse durch Quarzinfiltation sehr hart geworden ist; oder kleinporöse, weichere, großmuschelartig brechende (dichter Alaunfels nach F. S. Beudant).

Als Alunit führend und zur Alaunfabrikation geeignet wurden diese Gesteine, die früher hauptsächlich zur Mühlsteinfabrikation gedient hatten, von Dercsényi erkannt. In der großzelligen Varietät ist Quarz, in eine erdige blaue Masse gebettet, in den Hohlräumen angehäuft. In beiden Arten tritt auch Baryt auf. F. v. Richthofen geht bei der Erklärung der Entstehung von den Beobachtungen an einem Steinbruch bei Bene, östlich von Beregszász

¹⁾ H. Coquand, Bull. soc. geol. 6, 94 flg. (1848).

²⁾ K. J. Andrae, Jb. geol. R.A. Wien 6, 271 (1855).

³⁾ F. Rinne, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 327 (1900).

⁴⁾ S. Breislak, Voy. phys. etc. d. l. Camp. II, 74.

⁵⁾ F. Zambonini, Atti R. acc. sci. fis. Napoli [2] 15, 12. Abh., 50 (1912).

⁶⁾ F. E. Wright, Bull. Amer. geol. soc. 26, 255 (1915).

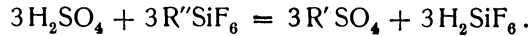
⁷⁾ F. S. Beudant, Voy. min. Hongrie II, 284.

⁸⁾ J. Grimm, N. JB. Min. etc. 1837, 555.

⁹⁾ F. v. Richthofen, Jb. geol. R.A. Wien 11, 256 (1860).

¹⁰⁾ H. Lotz, Ber. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkde. Naturw. Abt. 4, 70—108 (1910/11); N. JB. Min. etc. 1913, II, 181.

aus, wo der Rhyolith, von Klüften ausgehend, in den Mühlsteinporphyr bzw. Alaunfels umgewandelt ist. Quarz zeigt dabei abgerundete Kanten und zerfressenes Aussehen. Nach F. v. Richthofen ist nun der Alunitbildung eine Exhalation von HF-haltigen Wasserdämpfen vorausgegangen, wobei sich Kieselflußsäure bildete: $4\text{SiO}_2 + 18\text{HF} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$. Die Kieselflußsäure greift ihrerseits die Silicate unter weiterer SiO_2 -Abscheidung an. Durch Schwefelsäure, welche teils aus direkter Exhalation von SO_2 , teils aus der Verbrennung des sekundären Schwefels ($\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$) entstand, werden die kieselflußsauren Salze zersetzt:



F. v. Richthofen meint, daß aus gesättigten Silicaten durch Austausch von Säuren saure Salze entstehen müßten und führt die Entstehung des basischen Alunits auf die Entfernung des SiF_4 zurück. In Wirklichkeit dürfte die Hydrolyse des Al-Salzes zur Bildung des basischen Salzes beigetragen haben.

Im Steinbruch von Graf Vaj ist in einer Kluftausfüllung Quarz, roter Alunit und roter Glaskopf vergesellschaftet, was auf die Zersetzung der gebildeten Eisensalze hindeutet. F. v. Richthofen meint aber, daß die Alunitbildung dort in Verbindung mit heißen Quellen steht.

A. Mitscherlich (l. c.) erklärt die Alunitbildung, namentlich die in der Tolfa, durch Einwirken von Sulfaten von K und Al aufeinander bei hohem Druck und hoher Temperatur ($\theta > 180^\circ$, $p > 9$ Atm.). Die Sulfate bilden sich entweder durch Einwirkung heißer SO_2 auf das Gestein oder kalten H_2S auf Fe-Verbindungen, die dann oxydieren. Die Sulfate sickern in eine Tiefe, bei der der hydrostatische Druck größer als 9 Atm. ist (bei etwa 300 Fuß Tiefe). Überwiegt Tonerde, so bildet sich Alunit, waltet K_2SO_4 vor Löwigit. A. Mitscherlich ging dabei vom gangartigen Auftreten des Alunits in Cava Gregoriana in der Tolfa und den beobachteten Dampfexplosionen in den Borsäurevorkommen vom Lago di Solfore am Mte. Rotondo aus. Dort waren früher auch Alaunwerke, die aber nicht aus Alunit, sondern aus Alaunschiefern (Macigno) den Alaun gewannen.

Das Vorkommen von der Tolfa, das in der älteren Literatur namentlich von L. Cordier, Collet-Descostils und anderen geschildert wurde, ist in neuerer Zeit durch L. Delaunay¹⁾ beschrieben worden, wo auch auf ältere geologische Literatur von B. Lotti hingewiesen ist. Nach L. Delaunay sind die Kalke und Schiefer, die von Descostils und H. Coquand als jurassisch bezeichnet werden, Eocän; darauf liegt jüngerer Trachyt, der die eocänen Kalke metamorphosiert hat. Letztere, sowie z. T. auch der Trachyt, sind von Pyrit durchsetzt. Der Pyrit oxydierte durch Eindringen der Wasser, die den Trachyt kaolinisierten. Wo Schwefelsäure in hinreichender Menge vorhanden war, ist der Trachyt in Alunit umgewandelt; der rote Alunit, in Begleitung von Roteisenstein, entspricht der Oxydationszone, der weiße durch Auslaugung der Zementationszone. Alunit ist hier übrigens oft neu gebildet, indem er radialblättrig oder fasrig senkrecht auf die Gangwände steht. Auch F. v. Richthofen gibt das Vorkommen von Roteisenstein in dem Alunit von Muzsay und Beregszász an.

Hingegen betonen B. S. Buttler und H. S. Gale²⁾ sowie G. F. Loughlin,³⁾ daß bei den Vorkommen von Marysvale jüngerer, mit Alunit gleichaltriger

¹⁾ L. Delaunay, C. R. du XI^{ème} Congr. géol. Intern. à Mexico 1907, I, 679.

²⁾ B. S. Buttler u. H. S. Gale, Bull. geol. Surv. U.S. Washington 511 (1912).

³⁾ G. F. Loughlin, ebenda 620, 237 fig. (1915).

Pyrit auftritt;¹⁾ während der Dacit, der auf jurassischen Schichten aufliegt, zum großen Teil in Alunit umgewandelt ist; letzterer tritt aber auch gangförmig auf und G. F. Loughlin hält diese für die jüngsten von dreierlei Gangtypen, die nach Verfestigung des Gesteins auftraten: 1. Carbonatische Gangminerale, 2. Quarz-Adulargänge, 3. Alunit-Quarzgänge. Der Alunit kann nicht aus dem Feldspat des zweiten Typus hervorgegangen sein, da der Quarz eine ganz andere Struktur zeigt, als jener des letzteren und auch mit Alunit gleichaltrig ist.

Eine einfache Zersetzung des Dacits bzw. Andesits kann hier, obschon Pseudomorphosen von Alunit nach Feldspat vorkommen, nicht vorliegen, da das Gestein zu kaliarm ist, um die Massen von Kalialunit geliefert zu haben.

Einige Analysen von Bailey stellen die Zusammensetzung des Gesteinsmaterials dar.

	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	
I.	60,83	13,83	3,89	mittlere Zusammensetzung des Gesteins vom Gipfel des Sheeprock (35,6% Alunit).
II.	70,78	10,56	2,90	mittlere Zusammensetzung des Gesteins von Stake Nr. 2 (25,7%).
III.	30,12	26,53	6,87	hochwertiges Produkt.

G. F. Loughlin ist der Ansicht, daß der Kaligehalt auf die Zersetzung eines tiefer gelegenen, jetzt entfernten kalireichen Porphyrs zurückzuführen sei. B. S. Buttler und H. S. Gale nehmen dabei relativ tiefe Temperatur und niedrigen Druck an.

Es liegt hier gewissermaßen ein Übergang zur zweiten Erscheinungsform als thermale Bildung in Verbindung mit Erzgängen vor.

Zu jungvulkanischen Vorkommen sind noch die des Búdös in Siebenbürgen [nach J. Grimm²⁾] und die von Aegina³⁾ zu rechnen, zu tertiären das von Gleichenberg in Steiermark; ferner die von H. Whitman Cross beschriebenen von Demokrate-Hill und Mt. Robinson, Custer Co., Colorado,⁴⁾ wo sie ein Umwandlungsprodukt des Rhyolithes, nicht der anderen, benachbarten vulkanischen Gesteine (Trachyte usw.) vorstellen. H. Whitman Cross gibt auch die Analyse einiger zersetzter Gesteine:

	I.		II.		III.	
	%	Mol.-Verh.	%	%	Mol.-Verh.	
Na ₂ O . .	0,34	0,032	Spur	1,19	0,019	
K ₂ O . .	2,44	—	—	2,32	0,025	
MgO . .	Spur	—	—	—	—	
CaO . .	0,07	—	Spur	—	—	
Al ₂ O ₃ . .	13,72	0,134	19,45	12,95	0,127	
Fe ₂ O ₃ . .	—	—	Spur	0,55	—	
SiO ₂ . .	69,67	—	76,22	65,94	—	
TiO ₂ . .	—	—	0,11	—	—	
P ₂ O ₅ . .	—	—	0,13	—	—	
SO ₃ . .	9,27	0,114	0,29	12,47	0,156	
H ₂ O . .	4,73	0,263	3,82	4,47	0,248	
	100,24		100,02	99,80		

¹⁾ Auch beim Alunit von der Tolfa führt Graf Dunin-Borkowski [Taschb. Min. 10, 388 (1816)] frischen Pyrit an.

²⁾ J. Grimm, N. JB. Min. etc. 1837, 10.

³⁾ Virlet d'Aoust, Bull. soc. géol. Paris 2, 357 (1832).

⁴⁾ H. Whitman Cross, Am. Journ. Sc. 41, 463 (1891).

- I. Gestein vom Mt. Robinson mit 23,96% Alunit.
- II. Vom Westende dessen Kammes, bestehend aus bläulichem Quarz und Diaspor.
- III. Gestein vom Gipfel des Democate Hill. Sämtliche Analysen von L. G. Eakins.

Das Diasporgestein scheint durch Umwandlung des Alunits durch nachträgliche Erwärmung hervorgegangen zu sein, den Alunit selbst hält H. Whitman Cross für ein Produkt der Solfatarentätigkeit. Von amerikanischen Aluniten sind als vulkanische Produkte noch einige andere zu erwähnen: Cactus Rge. Nev.,¹⁾ Balt. Humboldt-House,²⁾ Camp Alunit, südöstlich von Las Vegas, sowie das von E. Turner beschriebene von Tres Cerritos, Mariposa Co. (siehe Anal. 22).³⁾

Bei letzterem Vorkommen handelt es sich um einen Kontakt von Augitandesit-Tuff mit jurassischen Tonschiefern, das Alunitgestein erinnert im Aussehen an einen Quarzit und ist ein Gemenge von Quarz und Alunit.

Analog ist auch das von W. Lindgren⁴⁾ beschriebene, erdige Vorkommen von Ryerson Mn.; Morenci, Ariz. am Kontakt von verändertem Porphyry und Schiefer.

Auch das Vorkommen von Almazarron, Prov. Carthagera in Spanien,⁵⁾ scheint nach Ezquerra del Bayo nahe der Kontaktgrenze zu liegen. Ebenso gehört das Vorkommen von der Tolfa eigentlich hierher.

An ältere, permocarbonische Quarzporphyre und deren Tuffe, ebenfalls an der Grenze gegen den Sandstein, ist das Alunitvorkommen von Bullah-Delah, Gloucester Co., N.S.-Wales gebunden.⁶⁾

Als Zersetzungsprodukt nicht effusiver Facies von Eruptivgesteinen, sondern von Monzonitporphyren tritt Alunit in den Rico Mts. Texas nach H. Whitman Cross und A. C. Spencer (siehe Anal. 21) auf.

Überall an diesen vulkanischen Vorkommen ist eine starke Silicifizierung des Gesteines zu beobachten.

Ob die Anreicherung an Sulfaten in zersetzten Basalten, z. B. vom Bauersberge der Rhön und von Wolfersheim, die das Liegende von Braunkohlenlagern bilden, mit Alunitbildung in Zusammenhang steht, ist wohl nicht entschieden;⁷⁾ unter Steinkohlenlagern ist derselbe schon ausgezogen.

Zum zweiten Typus, als Umwandlung von Sedimenten, gehört nach A. Lacroix⁸⁾ der Alunit, der in kleinen Mengen in den Tonen, die aus Glimmerschiefer des Arztales, bei St. Jacut (Morbihan) hervorgingen, auftritt.

Nach H. Coquand⁹⁾ ist Alunit bei Cavabianca, bei Campiglia, nächst Montione, wechsellagernd mit silicifizierten Schichten, weißen Tonen und Gips in Nestern im Hangenden von jurassischen Kalken zu finden. Bei weniger Alunit ist die Erhaltung der Textur des Gesteins zu beobachten. Charakteristisch ist auch hier die massenhafte Entwicklung amorpher Kieselsäure; ähnlich auch bei Montione. Bei Pereta soll Alunit in der Nachbarschaft der Sb- und S-Vorkommen durch Wirkung der Oxydationsprodukte auf die Mergel entstanden sein.

¹⁾ S. H. Ball, Bull. geol. Surv. U.S. **308**, 48 (1907).

²⁾ F. Adams, ebenda **225**, 500 (1904).

³⁾ H. W. Turner, Am. Journ. Sc. [4] **5**, 421 (1898).

⁴⁾ W. Lindgren, U.S. geol. Surv., Prof. Paper **43**, 119 (1905).

⁵⁾ Ezquerra del Bayo, N. JB. Min. etc. 1851, 32.

⁶⁾ E. F. Pittman, Rep. Geol. Surv. N.S.-Wales 1901, 419—429.

⁷⁾ K. Endell, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **31**, 23 (1911).

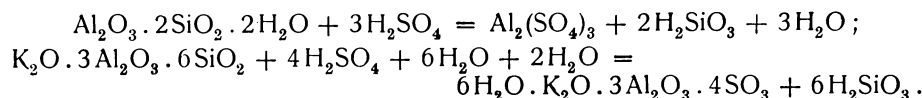
⁸⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **31**, 349 (1908).

⁹⁾ H. Coquand, Bull. soc. géol. Paris **6**, 117 (1848).

Ähnlicher Natur scheinen auch einige spanische Vorkommen zu sein, so das von Tarragona, bei Llaveria, während die Existenz des Alunits als Imprägnation in den Pyritschichten von Cadíz, Huelva und Sevilla noch unsicher ist.¹⁾

E. Manasse²⁾ fand Alunit häufig in tonig-lateritischen Gesteinen der Hochebene von Er, Kol. Eritrea, die aus zersetzten Phyllitschiefern hervorgegangen waren; U. Panichi³⁾ in einer Kaolinbank in der Umgebung von Torriella, Prov. Grosseto.

E. S. Simpson⁴⁾ beschreibt Alunitkonkretionen in der Nullaghie Series (Schiefern und Sandsteinen präcambrischen Alters) im Nordwesten des Staates West-Australien, Chichester Gänge. Er gibt für die Umwandlung von Kaolin und Feldspat in Alunit folgende Formel an:



Das Auftreten von Knollen eines alunitähnlichen Minerals, das aber nach E. Ramann und A. Spengel (siehe Anal. 30) isotrop sein soll (vielleicht Löwigit?), beschrieb H. Credner⁵⁾ aus einer Sandgrube von Bennewitz, unweit Würzen in Sachsen. Die Konkretionen finden sich innerhalb einer braunen Kruste eines stark eisenschüssigen Quarzkörneraggregates.

Der dritte Typus der Alunitvorkommen ist der auf Erzlagerstätten und schließt sich durch das Vorkommen von Marysvale an das erste an, insofern, als man für Erzbildung thermale Entstehung annehmen will. Andererseits hängt diese Entstehung auch mit der Zersetzung von Eruptivgesteinen durch postvulkanische Prozesse zusammen; aber hier tritt er mit sulfidischen Erzen, auch solchen, die leicht oxydierbar sind, auf.

So beschreibt F. L. Ransome⁶⁾ das Vorkommen von Goldfield, Nevada, in dem Alunit massenhaft auftritt, aber nicht gerade auf die Nähe der Erzgänge beschränkt ist, sondern ein Zersetzungsprodukt der Rhyolithe bildet; am Nordabhang des Preble Mt. füllt er einen selbständigen Gang aus. Er spielt als weiche, erdige Masse in der sulfidischen Zone die Rolle, die in der Oxydationszone dem Kaolin zufällt. In der Combination Mine bildet er die Ausfüllung zwischen Gold und sulfidischen Erzen; in der Jumbo-Extension Mine, Diamondfield, tritt er zusammen mit einem Goldtellurid kristallisiert auf. Daneben findet sich auch Diaspor. Die reicherer Erze treten in der Regel in Quarz, nicht in Alunit auf. Bemerkenswert unter den Erzen ist Famatinit, da Minerale der Enargitgruppe auch an anderen Orten den Alunit begleiten. (Z. B. auch in der Mátra bei Paráđ und bei Schemnitz in Ungarn bzw. Slowakei.) F. L. Ransome führt Alunit auch vom Silverton Quadrangle in der Silverledge Mine mit Aluminit, Allophan, Gibbsit und Kalkspat an.⁷⁾ Ähnlich diesem ist auch das Vorkommen von der Chojin Mine in Kinkwaseki

¹⁾ D. S. Calderón, Min. d. España II, 197.

²⁾ E. Manasse, Contrib. a. Stud. petr. d. Colonia Eritrea, Siena 1909, 46. Ref. Z. Kryst. **50**, 511 (1912).

³⁾ U. Panichi, Rend. R. Acc. Lincei Roma [II] **19**, 656 (1910).

⁴⁾ E. S. Simpson, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **9**, 45 (1913).

⁵⁾ H. Credner, Z. Dtsch. geol. Ges. **30**, 617 (1878).

⁶⁾ F. L. Ransome, U.S. geol. Surv., prof. pap. **66**, 130 (1909). Ref. Z. Kryst. **50**, 188 (1912).

⁷⁾ Derselbe, Bull. geol. Surv. U.S. **182**, 265 (1901).

auf der Insel Formosa, das Yuhashiro Okamoto¹⁾ beschreibt. Auch hier begleitet er Enargit, Gold, Schwefel in der sulfidischen Zone. Die Menge an Alunit nimmt mit der Teufe zu. Y. Okamoto führt die Entstehung auf Solfatarentätigkeit des dacitischen Eruptionsgebietes, das das kohlenführende Tertiär durchbrach, zurück. Hierher gehört auch das von E. B. Hurlburt²⁾ beschriebene von der National Bell Mine, Red. Mts., Ouray Co.

G. T. Prior und A. C. Spencer³⁾ führen Alunit als lockeres Aggregat von Oruro, Itos Mine, an. Verwandt mit dem amerikanischen Vorkommen dürfte auch das von Kalgoorlie in Australien sein.

Auf älteren Gängen gibt F. Slavík⁴⁾ Alunit als drusige Kruste auf rötlichem Quarz von Schlaggenwald an.

Ein eigenartiger Typus, mit dem vielleicht der vorgenannte von Schlaggenwald verwandt ist, ist der von E. T. Wherry⁵⁾ beschriebene von den Phosphatlagerstätten von Gonzalez Co. (Texas), doch ist leider keine Beschreibung der paragenetischen Verhältnisse gegeben.

Technische Verwendung.

Die älteste technische Verwendung des Alunits ist eigentlich nicht durch dieses Mineral bedingt, sondern durch die bei dessen Entstehung gebildete Kieselsäure: nämlich als Mühlstein. So wurden namentlich die ungarischen Vorkommen hierfür ausgebeutet und auch nach der Einführung der Alaunherstellung wurden für diese mehr die Abfälle verwertet.

Die Alaungewinnung aus dem Alunit von der Tolfa, zumindest deren bedeutende Entwicklung geht auf J. d. Castro (oder Castrel nach Descostils) zurück, doch soll nach H. Kopp⁶⁾ im 13. Jahrhundert eine Alaungewinnung durch Rösten von Alaunfels schon bei Smyrna bestanden haben; um die Mitte des 15. Jahrhunderts unter Bartholomäus Perdix auf Ischia.

Die Gewinnung des Alauns aus Alunit beruht, wie bereits S. 505 erwähnt wurde, auf der Zersetzung des Alunits in der Hitze, wobei Alaun in löslicher Form entsteht, während Tonerde unlöslich zurückbleibt.

Nach Collet-Descostils⁷⁾ ist der Vorgang dabei folgender:

Die Blöcke von Alaunfels werden in Haufen, die über konischen Öfen aufgeschichtet werden, 5—5½ Std. geröstet. Dann werden sie handgeschieden und auf einem Platze, der mit einer Zementunterlage von Puzzolan versehen und von vier mit Wasser gefüllten Gräben umgeben ist, begossen, bzw. dem Regen ausgesetzt. Das dauert 3—3½ Monate (3 im Winter, 3½ im Sommer). Es entwickelt sich etwas H₂S, der durch Reduktion des K₂SO₄ zu KHS durch die Feuergase und Umsetzung mit Al-Sulfat entsteht. Ein Überschuß der Lösung in den Kanälen wird in das Mutterlaugenreservoir zurückgeleitet.

Nach dieser Zeit wird die Masse, die sich beim Begießen aufbläht und dann zerfällt, in Kupferkessel gebracht, die zuerst mit der Mutterlage gefüllt werden; der fehlende Rest wird mit Süßwasser ergänzt, dann durch 6 Stunden bis etwa 50° erhitzt. Hierauf werden die in den Kristallisiergefäßen am

¹⁾ Yuhashiro Okamoto, Beitr. z. Min. Japans **165**, 185 (1912).

²⁾ E. B. Hurlburt, Am. Journ. Sc. **48**, 130 (1894); Z. Kryst. **26**, 520 (1896).

³⁾ G. T. Prior und A. C. Spencer, Z. Kryst. **29**, 358 (1898).

⁴⁾ F. Slavík, ebenda **39**, 295 (1904).

⁵⁾ E. T. Wherry, Proc. U.S. National Museum **51**, 82—88 (1917).

⁶⁾ H. Kopp, Gesch. d. Chem. **4**, 59 (1847).

⁷⁾ Collet-Descostils, Ann. min. **1**, 319 flg. (1816).

Boden abgesetzten Kristalle dazugeworfen und erst zum Schluß der macerierten Alunit. Die am Boden sich absetzende Masse wird an den Rand des Kessels hinausgeworfen, große Stücke kommen zurück zum Calcinieren, kleinere kommen naß auf die Halde, der Rest wird mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Schließlich wird die Lauge in die Kristallisiergefäße gelassen, das Wasser von dem Auswaschen der ausgeworfenen Massen bleibt in dem Kessel. In den Kristallisiergefäßen scheidet sich der brauchbare Alaun an aufgehängten Latten ab, der am Boden abgesetzte wandert wieder in den Kessel, die Mutterlauge in das Reservoir.

Die jährliche Produktion betrug damals 6000 met Alaun, 20000 cbm machte das verwendete Rohmaterial aus. Zur Zeit Descostils war nur mehr eine Mine, Gangalandi, in Betrieb. 1860 betrug die Produktion in Italien 3788 t Alunit, 1891 4000 t, 1880 4443 t Alaun, 750 t Al-Sulfat, 1891 4443 t Alaun, 1029 t Al-Sulfat. Nach L. Delaunay¹⁾ wurde 1907 nur mehr der Gang „Providenza“ abgebaut. Eine ähnliche Produktionsstätte befand sich auch in Montione (Piombino).

Die ungarischen Vorkommen wurden auch nach diesem Verfahren ausgebeutet.

Diese Gewinnungsart, bei der sich ein eisenfreier Alaun von etwas rötlicher Farbe infolge des basischen Charakters der Mutterlauge in würfelförmigen Kristallen abschied (römischer oder kubischer Alaun), hatte den Nachteil, daß die größere Menge des Aluminiums, für die man damals keine Verwendung hatte, unausgenützt blieb.

Als aber die Produktion von Aluminiumsulfat (siehe Alunogen) an Bedeutung gewann, wurde natürlich auch dieses primitive Verfahren, das als Alaungewinnung verhältnismäßig ökonomisch war, umgeändert.

So schlug z. B. Vinck²⁾ vor, 100 t geglähten Alunites mit 1500 t einer Mischung von 80 Teilen Wasser und 70 Teilen 50%iger Schwefelsäure eine Stunde lang zu kochen, dann zu klären und einzudampfen. Man erhält so 95 Teile Alaun, 119 Teile Al-Sulfat mit 12,5% Al_2O_3 und 35 Teile Rückstand, der noch 35% Al_2O_3 enthält, welche mit Alkalien ausgezogen werden können.

P. Guyot³⁾ behandelte 8000 kg Alunitpulver sukzessive mit 7,8, 8,8 und 9,8 Teilen H_2SO_4 von 52° Bé und verdünnte dann auf 30° Bé. Die Reaktion begann bei 80—90°. Nach Eindampfen auf 38° Bé wird K_2SO_4 zugesetzt und auf 41—42° Bé gebracht. Der schlammige Teil wird auf 24° Bé verdünnt, die geklärte Lösung mit der ersten vereinigt.

Für 12,5% K_2SO_4 soll nicht mehr als 9,8 t H_2SO_4 auf 8 t Rohmaterial kommen.

Bei den ungarischen Alaunwerken war nach F. Trögler⁴⁾ bis 1907 ein dem Guyotschen entsprechendes Verfahren in Anwendung.

Das Rohmaterial besaß eine Zusammensetzung von:

SiO_2	. . .	24,93—46,4	%
SO_3	. . .	20,60—30,8	
Al_2O_3	. . .	19,70—35,39	
K_2O	. . .	5,80—7,80	
H_2O	. . .	4,00—10,90	

¹⁾ L. Delaunay, C. R. du X. Congr. géol. Intern. à Mexico 1907, I, 682.

²⁾ Vinck, Brev. Franc. 106853 (1875).

³⁾ P. Guyot, Ch. N. 1886, 53.

⁴⁾ F. Trögler, Österr. Chem.-Ztg. 1904, 7. Heft; Chem. ZB. 1904, I, 841.

Es wurde auf eine Korngröße von 5 mm gebracht und dann im Flammofen auf 700—830° (helle Rotglut) erhitzt, hierauf fein gemahlen und mit Schwefelsäure von 35° Bé auf 100° mittels Dampf in verbleiten Holzbottichen erhitzt. Der Alaunstein wird dabei in die heiße Säure geschüttet, bis kein Aufwallen mehr stattfindet. Sodann wird Dampf und Waschlage von früheren Operationen eingelassen und drei Stunden gekocht, bis die ganze Masse 39° Bé zeigt (36° Bé bei 90° C nach dem Klären). Bei höherer Konzentration als 37° Bé setzt sich feinblättriges, bei noch höherer gelatinöses Al-Sulfat ab. Die Lauge wird jetzt mit Wasser überschüttet und 2 Tage stehen gelassen und kommt dann in die Kühlpfanne, wo sich nach 8 Tagen Alaun mehlartig absetzt. Dieses wird nebst dem Bodenabsatz der Kristallisiergefäße in Wasser, dem die Mutterlaugenreste zugefügt werden, unter Dampferwärmung gelöst und umkristallisiert.

Die Höchstkonzentration der Alaunlaugen ist 38—40° Bé bei 90° C, nach dem Abkühlen 8,5.

Die Lauge von den „Mehlkasten“ wird mit Kalkmilch neutralisiert und nach kurzem Klären in die Reservoirs gespritzt und dort bis 50° Bé eingedampft und dann in flachen Pfannen erstarren gelassen.

Das so erhaltene Tonerdesulfat enthält: 0,02—0,04% Unlösliches, 0,4 bis 0,8 H₂SO₄, 15% Al₂O₃, 0,04—0,08 Fe₂O₃, 0,4—0,6 K₂O.

Die Laugen vor dem Auskristallisieren des Alauns enthalten bei einer aufgeschlossenen Menge von 2000 kg:

	Vor d. Auskühlen		Nach d. Auskühlen		Von Alaunmehl abgezogen
	21° Bé	36° Bé	19° Bé	33,5° Bé	
kg freie H ₂ SO ₄ . . .	13,2	20	14,7	35,8	25—35
Alaun	164,5	330,5	35,4	24,4	4—5
Al ₂ (SO ₄) ₃	259,3	468,0	303,3	635,5	540—635
Liter Lauge	3536	3774	2643	2332	FeO : 0,144—0,160
enth. K-Alaun	582	1247	93,6	56,9	Fe ₂ O ₃ : 0,100—0,148
Al-Sulfat	917	1766	802	1484	—
Ausb. an Alaun	—	—	83,9	95,4	—
Alaun pro 100 t	—	—	11,6	3,9	—
Al-Sulfat	—	—	—	—	—

Der Schlamm enthält: 12,4% SiO₂, 33,4% Al₂O₃, 29,9% SO₃, 6,0% K₂O, 18,3% H₂O.

Im Rückstand von den Alaun- und Al-Sulfatlaugen, der zweimal im heißen Wasser gewaschen wird, ist noch enthalten:

	Sandig	Schlammig
K ₂ O	0,6	0,9
Al ₂ O ₃	3,8	6,1
SO ₃	1,0	5,8
H ₂ O	0,8	10,1

Von der theoretisch enthaltenen Menge bleibt ein Verlust von 6,9% Alaun, 17,4% Al-Sulfat. Dazu rechnet F. Trögler die 14% Glühverlust und erhält so eine Ausbeute von 72,9% Alaun und 71% Al-Sulfat. In Wirklichkeit kann aber bei 10,7% H₂O-Gehalt des Steines nur mit 3—4% Verlust gerechnet werden. Eine vollkommenerere Ausbeute würde das Dreifache des

Brennmaterials erfordern, käme also zu teuer. Durch weiteres Eindampfen der Sulfatlaugung kann ein basisches Al-Sulfat mit 18% Al_2O_3 erzielt werden.

In Bullah-Delah in Australien wird das Rohprodukt bis zum Entweichen von SO_2 -Dämpfen geglüht und dann mit viel Schwefelsäure in Bleifannen gekocht; nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit unter Bewegung abgekühlt; es scheidet sich jetzt Alaun ab; die von diesem getrennte klare Lösung wird mit neuen Mengen calcinierten Materials neutralisiert, bis zur teilweisen Zersetzung gekocht und dann eingedampft. Das unreine Produkt wird direkt erstarren gelassen, die besseren Qualitäten in Kupfertröge gegossen und dann gemahlen.¹⁾ Die Alaungewinnung betrug nach L. N. Sullivan²⁾ von 1908—1913 190000 Dollar, 1200 t Alunit wurden jährlich nach England verschifft.

A. Matheson³⁾ erhitzt Alunit im Muffelofen und leitet die Gase über schon gerösteten Alunit unter Zusatz von Wasser; zu dem ausgezogenen Al-Sulfat wird H_2SO_4 zugesetzt.

Zur Gewinnung von Alaun und Al-Sulfat scheint jedoch Alunit jetzt weniger verwendet zu werden; trotzdem zu vermuten wäre, daß bei der zunehmenden Verwendung von Bauxit und Tonen zur Aluminiumdarstellung und entsprechenden größeren Schwefelsäureverbrauch sich die Verwendung von Alunit besser rentieren sollte, als die Zersetzung von Silicaten mit Schwefelsäure. Statt dessen wird Alunit jetzt zum größeren Teile, so namentlich das große Vorkommen von Marysvale und das australische von Kanowna, zur Gewinnung von Kalisalzen verwendet. Es wird dabei der Alunit zerkleinert, mit Kohlengrus vermischt und in einem rotierenden Ofen calciniert und ausgelaugt. Die theoretisch ausgebrachte Menge ist 17,9% K_2SO_4 , so daß 92% vom Gesamtkaligehalt entzogen wird. Der Al_2O_3 -haltige Rückstand dient zur Herstellung feuerfester Ziegel, eventuell bei reinerem Material zur Gewinnung anderer Al-reicher Produkte (Alundum, Ca-Aluminat) oder zur Aluminiumdarstellung.⁴⁾ Vom Kalisalz, das 93—99% ig ist, konnte die dortige Anlage 25—35 t pro Tag herstellen; das Vorkommen von Marysvale könnte nach Loughlin $\frac{1}{4}$ des Kalibedarfs der U.S.A. decken.

Ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von K_2SO_4 wird von Chappell⁵⁾ angegeben. J. L. Silsbee⁶⁾ röstet Alunit in feingemahlenem Zustand tot und versetzt ihn heiß mit dem Lösungsmittel; K_2SO_4 wird gelöst, das suspendierte Al_2O_3 wird abfiltriert und dient zur Aluminiumgewinnung.

Die Versuche Bowleys (siehe S. 506—508) zielen auf eine Kaligewinnung durch Auszug des Alunits mit Alkalien, namentlich mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ab.

Da das Kalisulfat hauptsächlich zu Dünge Zwecken in Betracht kommt, schlägt Waggamann⁷⁾ vor, calcinierten Alunit direkt als Düngemittel zu verwenden; Skinner und Jackson⁸⁾ fanden, daß er ebensogut wirke, wie K_2SO_4 und eine Zunahme des Wachstums um 35—43% (also mehr als KCl) bedinge; roher Alunit hingegen wirkt schlechter.

¹⁾ Pittman, Geol. Surv. N.-S.-Wales 1901, 419, 429.

²⁾ L. N. Sullivan, Daily Cons. et Trade Rep. **199**, 991.

³⁾ A. Matheson, Chem. ZB. 1921, II, 958; IV, 1092.

⁴⁾ W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. **511**, 58, 61.

⁵⁾ Chappell, Chem. ZB. 1922, II, 562, 623.

⁶⁾ J. L. Silsbee, Amer. Pat. 1386031 (1917).

⁷⁾ Waggamann, U.S. Dep. Agric. Bur. of Soils Circ. 70, 31. Juli 1912.

⁸⁾ Skinner u. Jackson, ebenda Circ. 76, 1913.

Es existieren auch Vorschläge, aus Alunit Schwefelsäure zu gewinnen, was als Nebenprodukt bei der Röstung zur Kaliherstellung möglich wäre. Direkt verwendet dies A. Matheson,¹⁾ um Rohphosphate in Superphosphate umzuwandeln, indem er die Dämpfe vom Glühen des Alunits über Rohphosphat leitet, oder Alunit mit Rohphosphat mengt.

Zur Gewinnung von Tonerde für die Al-Industrie versetzt L. Petit-Devancelle²⁾ Alunit mit KOH, CaO, CaCO₃ zur Bindung von H₂SO₄ und wäscht mit H₂O aus; aus dem Rückstand wird Al₂O₃ mit Lauge ausgelöst.

Löwigit.

Kristallsystem unbekannt (amorph?).

Analysen.

	1.	2.	3.	3a.	4.	5.	6.	7.
δ	2,58	—	—	—	2,67	—	—	—
Na ₂ O	—	0,39	—	—	3,93	—	—	—
K ₂ O	10,10	9,30	7,17	9,63	5,07	10,6	10,82	10,66
Li ₂ O	—	—	—	—	0,16	—	—	—
MgO	—	0,55	3,21	—	0,19	—	—	—
CaO	—	0,28	0,07	—		—	—	—
BaO	—	0,44	—	—		—	—	—
CuO, MnO	—	—	—	—		—	—	—
NiO, FeO	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	33,37	34,95	26,29	36,01	36,87	33,9	35,16	34,84
Fe ₂ O ₃	—	0,68	—	—	0,44	—	—	—
C	3,37	0,26	—	—	0,53	—	—	—
CO ₂		—	—	—	0,06	—	—	—
SiO ₂		0,47	—	—	0,67	—	—	—
SO ₃	34,84	34,81	27,63	37,86	34,76	38,0	36,19	36,18
H ₂ O	18,32	17,88	12,04	16,50	16,67	17,5	17,82	18,32
Unlöslich	—	—	23,59	—	0,60	—	—	—
	100,00	100,01	100,00	100,00	99,95	100,00	99,99	100,00

1. Strohgelbe Konkretionen mit muscheligen Bruch aus der Steinkohle von Tabrze. F. Römer, Z. Dtsch. geol. Ges. **8**, 246 (1856); N. J. B. Min. etc. 1857, 716. Anal. Löwig.

2. Dasselbe Mineral; anal. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 475 (1861).

3. Amorphe Masse aus der Tolfa; anal. A. Mitscherlich, ebenda.

3a. Nach Abzug der Verunreinigungen.

4. Unregelmäßige, feinkörnige Konkretionen, schwach doppelbrechend, aus oligozänem gipshaltigen Mergel, neun Werst nördlich der Station Mineralnija Wody in der Umgebung von Pjatigorsk (Kaukasus); anal. W. W. Arschinow, „Lithogaea“, Moskau 1913; N. J. B. Min. etc. II, 302 (1914).

5. Künstliches Produkt (durch Zersetzung von Alaun mit Zink in Berührung von Platin) von H. Debray, Bull. soc. chim. [2] **7**, 10—31 (1867).

6. Dto. durch Neutralisation von Alaunlösung mit KOH und Auswaschen des Niederschlages nach H. Riffault, Ann. chim. phys. **16**, 355 (1821).

7. Theoretische Zusammensetzung nach A. Mitscherlich.

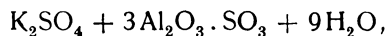
H₂O ist in den Analysen durch Verlust bestimmt.

¹⁾ A. Matheson, l. c.

²⁾ L. Petit-Devancelle, Franz. Pat. 524810 (1915); Chem. ZB. 1921, IV, 1132.

Formel und Wassergehalt.

A. Mitscherlich gibt dem Löwigit die Formel:



also etwa gleich dem Alunit:



die Härte ist 3—4; Dichte siehe Anal. 1 u. 4. Andere Angaben über physikalische Konstanten fehlen.

Die von C. Ochsenius¹⁾ beschriebenen weingelben „Löwigit“-Kristalle aus dem Carnallit von Douglas Hall (oktaederähnlich, doppeltbrechend) sollen nach A. Finkener Fe_2O_3 , SO_4 und K_2O enthalten, also wohl eher Jarosit sein; eine quantitative Analyse fehlt.

Löwigit verliert bei der Temperatur siedenden Schwefels in $\frac{1}{2}$ Stunde 2,18% H_2O , was etwa einem Mol. H_2O entspricht; der Rückstand mit Wasser ausgezogen, gibt 0,49% K_2SO_4 und Spuren von Tonerde ab; etwas über die genannte Temperatur erwärmt, verliert er 5,67% H_2O und etwas Schwefelsäure; beim Auswaschen gehen 3,53% K_2SO_4 und 0,2% Al_2O_3 in Lösung. Vom Rückstand lösen sich in kochender HCl 0,80% K_2O , 11,86% Al_2O_3 , 4,84% SO_3 . Noch etwas stärker erhitzt, verliert er 25,54%, auswaschbar sind (vom Rückstand berechnet!) 7,88% K_2O , 1,67% Al_2O_3 , 9,25% SO_3 . Mit Salzsäure gekocht, löst sich der Rückstand bis auf 4,25%. In der Auflösung sind 2,37% K_2O , 33,19% Al_2O_3 und 19,81% SO_3 enthalten. Löwigit ist in HCl etwas löslich. Beim Glühen zerfällt er nach obigem, also nicht in Alaun und Al_2O_3 , sondern K_2SO_4 und basisch schwefelsaure Tonerde; vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar.

Das von W. Arschinow untersuchte Mineral ist in heißer HCl , in H_2SO_4 und in KOH löslich; nach dem Glühen färbt es Curcumapapier orange.

Genesis und Synthese.

Was die Entstehung des Löwigits anbelangt, so gibt F. Römer nur an, daß der verwitternde Eisenkies dabei eine Rolle gespielt habe; A. Mitscherlich meint, daß vielleicht ein Erdbrand vorhanden gewesen sein könnte; der Löwigit von der Tolfa soll sich so gebildet haben, daß die Schwefelsäure die Kalisilicate des Gesteins stärker aufgelöst habe und so (bei einer Temperatur $>$ als 180° und einem Druck $>$ als 9 Atm.) ein Überschuß von K_2SO_4 vorhanden gewesen sein konnte. A. Mitscherlich erhielt nämlich ein schweres, unkrystallinisches Pulver, als er unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen, wie bei Alunit (im Glasrohr bei 200°), K_2SO_4 mit Alunit oder Alaun mit Wasser oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit einem Überschuß von K_2SO_4 erhitze. Wurden 5 g Kalialaun mit 20 ccm H_2O im Glasrohr bei 170 — 230° $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, so gewann er 1,4105 g Löwigit. (A. Mitscherlich führt leider das Resultat der Analyse desselben, die er vorgenommen hatte, nicht an.) 3,39% Löwigit blieb in Lösung.

Die von H. Debray und H. Riffault (siehe Anal. 5 und 6) erhaltenen Produkte zeigen wohl ähnliche Zusammensetzung; das von H. Riffault ist jedoch in HCl leicht löslich.

¹⁾ C. Ochsenius, N. JB. Min. etc. 1889, I, 273.

C. Rössler¹⁾ fand, daß bei einem Verhältnis von 12 Teilen H_2SO_4 und 1 Teil Al_2O_3 , das letztere gänzlich ausgefällt werde. Das von H. Debray durch Erhitzen einer Alaunlösung mit Zink und Platin erhaltene Produkt war kristallinisch, unlöslich in HCl oder konz. HNO_3 , löslich in einem Gemisch gleicher Teile H_2SO_4 und H_2O . Vielleicht entsprach dieses eher dem Alunit.

W. Crum²⁾ erhielt ferner ein ähnliches Produkt durch Erhitzen von Alaunlösung mit $Al(OH)_3$ oder basischen Acetat; H. Bley³⁾ durch Zusatz von Ammoncarbonat im Überschuß zu siedender Alaunlösung oder unzureichender Mengen KOH oder K_2CO_3 körnige, unlösliche Produkte wechselnder Zusammensetzung.

A. Mitscherlich will auf analoge Weise, wie den Kalium-Aluminium-Löwigit, auch die entsprechende Ammonverbindung und die KCr-Verbindung erhalten haben; letztere bei Zusatz von KOH.

A. Maus⁴⁾ erhält eine Verbindung von $(NH_4)_2SO_4$ mit $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$ durch Fällen einer Ammon-Alaunlösung mit NH_3 bis sich der Niederschlag gerade noch löst; fällt man in der Siedehitze mit einer ungenügenden NH_3 -Menge, so entsteht ein Niederschlag mit 37,57% Al_2O_3 und 38,72% SO_3 ; NH_3 und H_2O sind nicht quantitativ bestimmt. Bei allen diesen Produkten ist aber mangels Kenntnis von Kristallformen wenig Wert auf Identifikation zu legen.

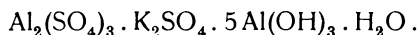
Zum Löwigit gehört vielleicht auch der **Calafatit**, den S. Calderon⁵⁾ nach N. Preus,⁶⁾ als kompaktes, weißes Mineral aus der Grube S. Ildefonso in Benahadux y Gador, Prov. Almeria, beschreibt. Dasselbe kommt dort in Gips in großen Massen vor, zuerst wurde es von Calafat gefunden. Die Analyse, durch Aufschluß mit $NaHCO_3$ und dann mit HCl gewonnen, ergab:

K_2O	9,64
Al_2O_3	37,98
SO_3	34,77
H_2O	17,61

Anal. G. Pereira.

Dichte 2,75, Härte $3\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$.

S. Calderon gibt ihm die Formel:



Das entsprechende Na-Mineral nannte er Almeriit, siehe darüber bei Na-Alunit, S. 497.

W. T. Schaller hält Calafatit für identisch mit Alunit, doch spricht der höhere Wassergehalt, sowie das kompakte Auftreten mehr für Löwigit.

Zu letzterem, vielleicht als entwässertes Material, gehören wahrscheinlich die isotropen Knollen von Wurzeln, die H. Credner und A. Frenzel beschrieben haben, sowie jenes von der Solfatara nach E. Ramann und A. Spengel (siehe Anal. 16 u. 17 bzw. 30 bei Alunit).

Eine ebenfalls mit Alunit oder Löwigit verwandte Substanz beschreibt K. K. Flug⁷⁾ als nierenförmige Konkretionen im weißen Sande von Bachmut,

¹⁾ C. Rössler, Z. f. anal. Chem. **17**, 150 (1878).

²⁾ W. Crum, Ann. Chem. u. Pharm. **89**, 163 (1854).

³⁾ H. Bley, Journ. prakt. Chem. **39**, 17 (1846).

⁴⁾ A. Maus, Pogg. Ann. **11**, 81 (1827).

⁵⁾ S. Calderon, L. Min. d. España 1910, II, 205.

⁶⁾ N. Preus, Eng. d. chem. Ind. **91**, 261 (1911); Z. Kryst. **54**, 80 (1915).

⁷⁾ K. K. Flug, Verh. d. kais. russ. min. Ges. **23**, 116 (1887); Z. Kryst. **13**, 306 (1888).

Gouv. Jekaterinoslaw, und nennt sie nach Graf N. P. Ignatiew, der ihm das Material gesandt hatte, **Ignatiewit**.

Die Analyse ergab:

Na ₂ O	2,89
K ₂ O	6,37
MgO	0,23
CaO	1,40
FeO	0,32
Al ₂ O ₃	36,39
C	1,50
SiO ₂	3,33
SO ₃	30,57
P ₂ O ₅	3,83
H ₂ O	12,72
Feuchtigkeit	0,45

daraus berechnet er folgende Zusammensetzung:

3,33 SiO₂, 1,50 org. Subst. 3,40 CaSO₄, 6,60 Al₂P₂O₈,
 11,79 K₂SO₄, 6,62 Na₂SO₄, 0,69 MgSO₄, 0,67 FeSO₄, 26,54 Al₂(SO₄)₃,
 39,09 Al₂(OH)₆, hygroskop. Wasser 0,45.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in KOH leicht, in H₂SO₄ nach dem Glühen oder in der Wärme. Am leichtesten in einem Gemisch gleicher Teile von HCl und HNO₃. Der Verfasser hatte es als eine Varietät des Aluminits bezeichnet.

Ein wesentlich basischeres Produkt, das auch mehr Wasser enthält, ist der

Kauaiit

eine weiche, cremefarbige Substanz, die Benj. Sharp und W. Libbey auf Lava der Insel Kauai in den Sandwich-Inseln fanden, die E. Goldsmith¹⁾ näher untersucht hat.

Analyse.

	%,	nach Abzug der kohligen Substanz	Sauerstoff- verhältnis	
Al ₂ O ₃	33,40	Na ₂ O	1,72	0,44
Al ₂ (SO ₄) ₃	7,18	K ₂ O	7,37	1,25
K ₂ SO ₄	17,00	Al ₂ O ₃	39,79	18,68
Na ₂ SO ₄	4,91	SO ₃	17,55	10,52
H ₂ O	39,57	H ₂ O	33,56	29,82
Kohlige Substanz	5,94			

Dichte 2,566, Härte 0,5.

In Canadabalsam gebettet, wird die Substanz durchsichtig, doppeltbrechend, mit stark übernormalen Interferenzfarben (wahrscheinlich für Gelb einfachbrechend).

In Säuren erst nach dem Glühen, in kochenden Alkalien vollkommen löslich.

¹⁾ E. Goldsmith, Proc. Acad. Nat. sci. Philadelphia 1894, 105; Z. Kryst. 26, 528 (1896).

Im geschlossenen Rohre wird das Mineral grau, stark erhitzt, gibt es eine ölige Substanz (H_2SO_4 ?) und sauer reagierendes Wasser ab; im Bunsenbrenner dekrepitiert es und gibt die Na-Flamme. Vor dem Lötrohr schäumt es auf und schmilzt schließlich zu weißem Email; auf Kohle geglüht, leuchtet es stark auf und wird mit Kobaltsolution blau.

Verfasser stellt eine Formel auf, wobei $SO_3 : Al_2O_3 : R_2O = 1 : 2 : 3$ ist, H_2O wird in R_2O eingerechnet.

Es handelt sich offenbar um eine Fumarolenbildung.

Ein ebenfalls noch nicht genau bekanntes Mineral ist der

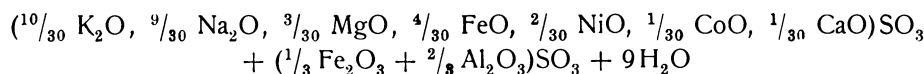
Plagiocitrit (F. Sandberger),

beschrieben von S. Singer,¹⁾ als monokline oder triklin, citronengelbe Täfelchen.

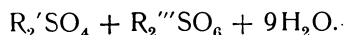
Analyse.

Na_2O	4,04
K_2O	4,23
MgO	1,19
CaO	0,43
FeO	1,64
NiO	0,97
CoO	0,58
Al_2O_3	14,37
Fe_2O_3	7,95
SO_3	35,44
H_2O	29,42

S. Singer berechnet daraus die Zusammensetzung zu:



oder kürzer



L. Darapsky²⁾ schreibt die Formel einfach



Dichte 1,881 bei $13^\circ C$.

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert sauer. Beim Liegenlassen an der Luft verwittert das Salz und wird orange gelb. Vor dem Lötrohr bläht es sich stark auf und es bleibt ein rotbrauner, schwammiger Rückstand. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich SO_3 -freies Eisenoxyd ab. S. Singer stellt das Mineral, das mit anderen Sulfaten auf der alten Halde des Bauernberges bei Bischofsheim v. d. Rhön auftritt, in die Nähe des Gelbeisenerzes. Nähere Angaben fehlen.

Doppelsulfate mit zweiwertigen Metallen.

Außer der großen Gruppe der eigentlichen, regulären Alaune gibt es noch eine zweite, deren Kristallform nicht genau bekannt ist (mit Ausnahme eines

¹⁾ S. Singer, Inaug.-Diss. Würzburg 1879. Ref. Z. Kryst. **5**, 607 (1881).

²⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 130.

Na-Salzes, dessen Zugehörigkeit zu obiger Gruppe aber naturgemäß nicht sicher nachweisbar ist), deren Glieder hauptsächlich Doppelsalze des Aluminiums mit Elementen der Mg-Gruppe sind. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß entweder das obenerwähnte, künstlich dargestellte Na-Salz (siehe bei Mendozit) oder ein zu diesem heteromorphes, der eigentliche Mendozit, dieser isomorphen Gruppe angehört, da einige Analysen von „Mg-Alaunen“, so der Sesquimagnesiaalaun, einen namhaften Na-Gehalt aufweisen.

E. S. Larsen¹⁾ gibt auch ein doppeltbrechendes, faseriges K-Salz von Mt. Wingen an, wenigstens erwähnt er dasselbe unter Kalinit, das aber mit dem von ihm Kalinit genannten, optisch einachsigen Mineral nicht identisch ist (siehe darüber unter Mendozit bzw. Kalinit).

Diese Gruppe ist am besten unter dem alten Namen „Federalaune“ zusammenzufassen; als isomorphe Beimischungen nehmen an ihr auch die entsprechenden Salze von Cu, Ni, Co in kleinen Mengen teil, auch ein problematisches, neues Element „Masrium“. Die Glieder derselben sind, im Gegensatz zu den regulären Alaunen, hauptsächlich in der Natur bekannt, die wichtigsten sind:

Pickeringit . . .	MgSO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 22H ₂ O,
Halotrichit . . .	FeSO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 22H ₂ O (? 24H ₂ O),
Apjohnit . . .	MnSO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 22H ₂ O,
Dietrichit . . .	ZnSO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 22H ₂ O.

Von diesen wird Halotrichit in dem Artikel über Fe-Sulfate behandelt.

Pickeringit.

Synonyma: Federalaun, Magnesiaalaun, Talkalaun, magnesisches Hversalt (Forchhammer), Keramohalit (E. F. Glocker).

Der Name Pickeringit wurde der Substanz erst von A. A. Hayes²⁾ zu Ehren von John Pickering, dem Präsidenten der Amerikanischen Akademie gegeben. Der Name Pikoalunogen ist auf eine Analyse von wahrscheinlich unreinem Materiale zurückzuführen.

Kristallform nicht bekannt, nach den optischen Verhältnissen (nach A. Arzruni³⁾) wahrscheinlich monoklin.

Analysen.

	1.	2.	3.	4a.	4b.
MgO . . .	4,0	2,3	8,19	5,25	5,21
FeO . . .	4,0	2,9	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	10,0	16,7	9,16	10,21	10,42
Fe ₂ O ₃ . . .	—	4,2	—	—	—
SO ₃ . . .	35,7	39,3	36,39	37,11	36,70
H ₂ O + . . .	46,3	33,3	45,69	46,89	47,21
Unlöslich . . .	—	—	—	0,22	0,78
	100,0	98,7	101,39	99,68	100,32

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, S. 95 (1921).

²⁾ A. A. Hayes, Am. Journ. Sc. **46**, 360 (1844).

³⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **6**, 93 (1882).

1. Pickeringit aus der sogen. Schwefelquelle bei Aix-les bains. P. Berthier berechnet daraus: 33,3 Al-Sulfat, 11,7 Mg-Sulfat, 8,5 Ferrosulfat, 46,5 Kristallwasser. Die Substanz ist offenbar mit $MgSO_4$ gemengt. Ann. Min. 11, 477 (1837).

2. Pickeringit vom Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön; anal. A. Hilger, Ann. d. Chem. u. Pharm. 185, 213 (1877).

3. Pikroalunogen (i. Orig. Picroallumogen) von der Vigneria, Insel Elba, stalaktitisch, radialfaserig; anal. G. Roster, Boll. Com. Geol. 7, 302, 1876. $MgO:Al_2O_3:SO_3:H_2O = 1:1,3:6,6:12,4$ oder 22,08 $MgSO_4$, 31,56 $Al_2(SO_4)_3$. Nicht weit vom Kontakt des Tonschiefers mit dem Erzlager. Formel nach G. Roster: $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 28H_2O$.

4a. u. b. Dasselbe Vorkommen; anal. Giov. Dachiardi, Proc. verb. Soc. Tosc. sci. nat. 19, 23–25 (1910).

	5.	6.	7.	8.
δ	—	1,7290–2,0105 (letzt. in Terp.-Öl best.)	1,78–1,80	1,83
Na_2O	0,23	0,68	—	—
MgO	4,79	4,89	4,682	4,64
CaO	—	—	0,126	0,31
FeO	0,13	—	} 0,430	—
MnO	0,45	—		—
NiO	0,14	—	—	—
CoO	0,06	—	—	0,014
CuO	0,02	—	—	0,013
Al_2O_3	10,64	11,90	12,130	11,85
SO_3	36,43	38,69	36,322	37,28
$H_2O +$	45,93	41,94	45,450	46,12
Unlöslich	0,48	1,90	—	Cl 0,02
	99,30	100,00	99,140	100,247

5. Pickeringit vom Flüßchen Meander, N.-Schottland, Hants Co., in den Schiefen; anal. H. How, Journ. chem. Soc. (2) 1, 200 (1863); Journ. prakt. Chem. 91, 63 (1864). Der H_2O -Gehalt ist das Mittel aus 4, SO_3 aus 3 Bestimmungen.

6. E. Goldsmith, Proc. Acad. Philadelphia 1876, 333. Na und K sind als Chloride vorhanden. Fasrige Massen von Monument, bei Colorado cty.

7. Nadelige Kristalle oder lange Fasern von Iquique; anal. A. A. Hayes, Amer. Journ. Sc. 46, 360 (1844). A. A. Hayes gibt noch an 0,604 HCl, Verlust 0,26. Al war mit Ammonbicarbonat gefällt worden, bis zur Gewichtskonstanz geglüht, in HNO_3 gelöst und dann mit K_2CO_3 nochmals gefällt und mit KOH gekocht, dann in HCl gelöst. Aus dem Filtrate wurde nach Fällung von Cl und SO_3 , bzw. von Ag und Ba das Mg als $MgSO_4$ durch Eindampfen und Glühen gewogen. P_2O_5 war vorhanden, wurde aber nicht bestimmt.

8. Pickeringit aus den Sulfatlagern von Cerros Pintados, Chile; anal. H. Schulte, Verh. d. dtsh. wiss. Ver. Santiago d. Chile 1889, 49–60.

	9a.	9b.	10.	11a.	11b.
Na_2O	1,289	1,384	1,046	0,893	0,926
MgO	6,750	5,834	5,901	4,606	4,739
Al_2O_3	10,896	11,698	10,817	13,406	9,921
Fe_2O_3	—	—	0,608	—	2,806
SO_3	37,021	36,648	35,828	36,449	35,616
H_2O	44,952	43,816	45,799	45,480	45,330
	100,908	99,380	99,999	100,834	99,338

- 9a. Kugelige Aggregate von Gualfin, Catamarca, Argentinien.
- 9b. Kristallinische Knollen, ebenda.
- 10. Effloreszenzen von Quebrada d. l. Horqueta, Cuesta de Carapunco, Fuente de Andalgalá, Prov. Tucuman.
- 11a. Mikrokristallinische Massen von Famatina.
- 11b. Aggregat warziger Knollen, ebendaher.

	12.	13.	14.
Na ₂ O	0,568	6,759	1,469
K ₂ O	—	4,194	—
MgO	2,576	9,241	2,746
Al ₂ O ₃	11,185	4,773	13,942
Fe ₂ O ₃	3,390	—	—
SO ₃	36,577	42,482	38,207
H ₂ O	45,671	32,549	43,429
	99,967	100,00	99,803

- 12. Tal bei Portezuelo de Ajutiensa, nördlich Fuente de Andalgalá.
 - 13. Gemenge von Salzen von Puerta de Belén.
 - 14. Angeblicher Alunogen von Famatina.
- Sämtliche Analysen 9—14 sind entnommen aus L. Brackebusch, *Espec. Miner. de Argentina* 1879, 74. Analysen von Schickendantz.

	15.	16.	17.	18.	19a.	19b.
δ	—	—	—	—	2,2	—
Na ₂ O	—	0,53	Spur	—	—	—
K ₂ O	0,74	0,32	1,06	—	—	—
MgO	2,38	9,03	4,76	5,04	4,55	4,62
CaO	—	—	0,30	—	—	—
FeO	Spur	—	0,21	—	—	—
MnO	—	—	0,59	—	Spur	—
NiO	—	—	—	—	—	—
CoO	—	—	} Spur	—	—	—
CuO	—	—		—	—	—
Al ₂ O ₃	10,65	7,14	10,91	11,22	12,14	12,22
Fe ₂ O ₃	1,27	—	—	1,66	—	—
SO ₃	30,28	35,68	38,14	37,31	37,76	38,09
H ₂ O	37,23	45,79	43,12	44,88	45,45	45,44
Unlöslich	17,89	1,51	1,74	—	—	—
	100,44	100,00	100,83	100,11	99,90	100,37

- 15. Mt. Victoria N.S.-Wales aus den Höhlungen eines Konglomerates, nahe dem äußersten Punkte des Berges. G. W. Card, *Rec. geol. Surv. N.S.-Wales* 4, 133 (1895); anal. vom Assistenten.
- 16. Capertee bei Mt. Victoria; anal. J. C. Mingaye, ebenda 5, 6. Wasser aus der Differenz bestimmt.
- 17. Von Shoalhaven, Adern in Sandstein, ebenda.
- 18. Wetzelstein bei Saalfeld, Thüringen; anal. Dr. Eyme. (Zitat s. Anal. 19.)
- 19a. u. b. Bärenstein bei Lehesten (Thür.); apfel- bis handgroße Ausblühungen; anal. H. Hess v. Wichdorff, *ZB. Min. etc.* 1912, 43.

	20.	21.	22a.	22b.
Na ₂ O	—	0,40	—	—
K ₂ O	0,16	—	—	—
MgO	3,12	4,08	14,44	4,40
CaO	0,37	—	—	—
FeO	0,74	—	—	—
MnO	Spur	0,42	—	—
NiO	1,21	0,38	—	—
CoO	0,10	—	—	—
CuO	—	0,63	—	—
Al ₂ O ₃	11,91	11,42	8,28	9,41
Fe ₂ O ₃	—	Spur	—	—
SO ₃	37,76	36,25	34,06	43,74
H ₂ O	44,74	45,78	43,86	43,86
Unlöslich . .	—	0,74	—	—
Cl	Spur	—	—	—
	100,11	100,10	100,64	101,41

20. Krusten auf dem Eise des Gletschers Schtschurowskawo (Mittelmoräne), Oberlauf des Isfara, Turkestan; anal. W. Silberminz, Bull. Acad. St. Petersburg 1913, 997. Ref. N. Jb. Min. etc. 1914, II, 213.

21. Krusten auf Keratophyren und Porphyren in der Nähe des St. Georgs-Klosters in der Krim; dünne Häute und strahlige Kristallbüschel; anal. S. Popoff, ebenda 1913, 253—256. Ref. N. Jb. Min. 1914, II, 368. Über H₂O aufbewahrt zerfließlich.

22a. Pickeringit von Cripple Creek, angeblich Alunogen; anal. W. O. Hotschkiss.

22b. Dasselbe; anal. R. M. Capmann, W. H. Hobbs, Amer. Geol. **36**, 179 (1906). Ref. Z. Kryst. **43**, 394 (1907).

	23.	Mol.-Verh.	umger.	24.	Mol.-Verh.
MgO	4,06	1,01	4,75	4,16	0,103
CaO	0,70	—	—	—	—
CuO	—	—	—	0,17	—
NiO	—	—	—	Spur	—
FeO	0,23	—	—	—	—
MnO	Spur	—	—	1,02	0,015
Al ₂ O ₃	9,52	} 1,03	12,24	11,64	0,114
Fe ₂ O ₃	4,04		—	0,24	0,002
SO ₃	36,62	4,00	37,05	36,86	0,461
H ₄ O	45,42	22,05	45,96	46,10	2,559
	100,59		100,00	100,43	

23. Pickeringit von Opálbánya, nadelig, gelbliche Aggregate vom Péchschlag, Josefistollen am Libankagrate; anal. V. Zsivny, Z. Kryst. **55**, 629 (1920). — Probe I: Al₂O₃ nach M. Dittrich mit Natronschmelzmethode nach Titrierung des FeO, Probe II: H₂O-Bestimmung durch Glühen mit Soda im Glasrohr; SO₃ nach Küster und Thiel mit BaCl₂; Fe₂O₃, Al₂O₃ und MnO mit NH₃ und H₂O₂ abgeschieden, dann als Succinat bestimmt.

24. Pickeringit von Stricklandquarry, Portland Conn.; J. F. Schairer u. C. C. Lawson, Am. Journ. sci. (5) **11**, 301 (1926); SO₃ aus verdünnter Lösung vor den Basen mit Ba gefällt, Al₂O₃ und Fe₂O₃ zweimal mit NH₃ gefällt, getrennt durch Schmelzen mit Na₂CO₃ und Auslaugen, der Rückstand mit HCl unter Zusatz von Citronensäure versetzt, Fe als FeS abgeschieden, gelöst und als Fe₂O₃ gefällt und gewogen, Mn mit Br aus dem Filtrat von Tonerde gefällt und als Mn₂O₄ gewogen. H₂O im trocknen Luftstrom unter Vorlage von erhitztem, wasserfreiem Ni₂CO₃ ausgetrieben und von CaCl₂ und P₂O₅ aufgefangen. Das Material bestand nur aus frischen Nadeln.

	25.	26.	theor.	
			22H ₂ O	24H ₂ O
K ₂ O	0,08	—	—	—
MgO	4,15	9,170	4,70	4,51
FeO	Spur	—	—	—
MnO	0,60	—	—	—
Al ₂ O ₃	12,01	7,600	11,90	11,42
SO ₃	37,28	35,945	37,27	35,77
H ₂ O	45,93	47,285	46,13	48,30
	100,05	100,000	100,00	100,00

25. Pickeringit von Glen-Ross West-Australien, Upper Ashburton Riv., fasriges Aderwerk in kohligem Schiefer; anal. E. S. Simpson, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **9**, 62 (1923).

26. Künstlicher Mg-Alaun; anal. von C. Klauer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **14**, 261 (1835). C. Klauer berechnet daraus die dem Sesqui-Mg-Alaun entsprechende Formel: 1Al₂O₃, 3MgO, 6SO₃, 36H₂O.

Formel.

Aus den besten dieser Analysen geht mit ziemlicher Sicherheit die Zusammensetzung MgAl₂(SO₄)₄ + 22H₂O hervor, wie dies auch K. How angibt; während A. A. Hayes wegen der Analogie mit den tesseraleen Alaunen geneigt ist, einen Wassergehalt von 24H₂O anzunehmen, obwohl er aus der Analyse 22H₂O berechnet; diese Annahme stammt von R. Kane,¹⁾ nach dessen Angabe diese Gruppe von C. Klauer aufgestellt wurde. Auch J. Uhlig²⁾ nimmt für Halotrichit 24H₂O, für Pickeringit 22H₂O an. F. Wirth,³⁾ der angeblich künstlichen Halotrichit dargestellt hatte, nimmt für diesen auch 24H₂O an; doch ist es wahrscheinlicher, daß der geringere der richtigere ist und höhere Ziffern für Wasser auf Mutterlauge-Einschlüsse oder hygroscopische Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Wie nämlich aus den Analysen 1—14 und 20 hervorgeht, sind isomorphe Mischungen von Pickeringit, Halotrichit und Apjohnit (Mg-, Fe- und Mn-Alaun) nachgewiesen. Nach J. Blaas⁴⁾ ist das Vorkommen von der Salzwüste Siakuh in Persien auch eine solche. V. Zsivny nimmt auch eine Mischung mit der entsprechenden Ferriverbindung an, ebenso W. F. Alexjew;⁵⁾ J. Uhlig und P. Marguerite Delacharlonny weisen auf die hygroscopischen Eigenschaften des Eisensalzes hin.

Die analytischen Methoden sind, soweit sie von den gewöhnlichen abweichen, bei den Analysen erwähnt.

Physikalische Eigenschaften.

Die Angaben über die Dichte des Pickeringits, wie sie bei einzelnen Analysen in der ersten Zeile angeführt sind, sind sehr schwankend; die Differenzen gehen weit über das gewöhnliche Maß derselben hinaus. Zum Teil mag dies wohl auf die isomorphe Mischung von Halotrichit zurückzuführen sein, doch lassen sich nicht alle Grenzwerte so erklären, denn wir finden hohe Angaben gerade bei eisenfreien Vorkommen. Verfasser hat deshalb an langfasrigem

¹⁾ R. Kane, Ann. chim. phys. **72**, 368 (1839).
²⁾ J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 775.
³⁾ F. Wirth, Z. f. angew. Chem. 1923, 83.
⁴⁾ J. Blaas, Min. petrogr. Mitt. **3**, 499 (1880).
⁵⁾ W. F. Alexjew, Verh. russ. min. Ges. **31**, 350 (1894).

Material von Tarapacá, das aus dem Nachlasse von Dir. Dr. Arist. Brezina stammt und bei Prüfung mit $K_4Fe(CN)_6$ als eisenfrei erkannt wurde, mittels Schwebemethode in Jodmethylenbenzolmischung für die schwersten Fasern 1,965 bei 15° gefunden. Dieser Wert ist nicht mehr sehr weit von dem von E. Goldsmith in Terpentinöl bestimmten entfernt (2,0105); die anderen Bestimmungen sind wohl infolge von Luft und Mutterlaugeneinschlüssen zu niedrig ausgefallen; E. S. Larsen¹⁾ gibt 1,85. Übrigens erhielt auch Verfasser beim Zerdrücken von Pickeringitfasern unter Benzol eine flockige Ausscheidung.

Nimmt man einen Wassergehalt von $22H_2O$ und damit das Molekulargewicht 1079,15, so ist das Molekularvolumen gleich 549,2.

Die mittlere Lichtbrechung ist gering; nach J. Uhlig²⁾ 1,48, nach E. S. Larsen ist $N_\alpha = 1,476$, $N_\beta = 1,480$, $N_\gamma = 1,483$ ($\pm 0,003$). J. F. Schairer und C. C. Lawson (l. c.) geben $N_\gamma = 1,485$, die Richtung dieses Hauptbrechungsexponenten bildet mit der Längsrichtung 28° . Die Doppelbrechung ist also gering (manche Autoren geben sie stark an); die Richtung γ' bildet mit der Längsrichtung etwa 35° ; der Achsenwinkel soll nach E. S. Larsen klein sein, die Achsenebene liegt in der Symmetrieebene (monoklines System vorausgesetzt); die Beobachtungen des Verfassers stimmen mit obigen überein. Die Farbe ist weiß, gelblich bei dem von Tarapacá, in großen Stücken blaßrosa.

Die Härte wird gleich 1 angegeben. Die Fasern sind sehr elastisch.

Chemische Eigenschaften.

Die Löslichkeit wurde noch nicht genauer bestimmt, sie scheint größer zu sein als bei Kalialaun.

Nach R. Kane³⁾ verlieren Salze dieser Gruppe bis 212° $18H_2O$, bis 300° weitere 6, aber erst beim Schmelzpunkt von Blei alles H_2O .

Beim Erwärmen schmilzt er im Kristallwasser; gegläht schwillt er zu einer weißen porösen Masse auf, die nicht weiter schmelzbar ist. Das beim stärkeren Erhitzen im Kölbchen entweichende Wasser reagiert sauer, die Lösung der Substanz ebenfalls, das so erhitzte Material reagiert nicht mehr, ist aber in heißem Wasser löslich; erst nach stärkerem Glühen vor dem Lötrohr, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, wird es in Wasser, konzentrierter Salzsäure und in Schwefelsäure nicht mehr ganz gelöst. Mit Kobaltsolution gegläht, wird es blau mit violettem Stich (G. Röster).

Genesis und Vorkommen.

Das Vorkommen und die Bildung des Pickeringits ist so wie bei den übrigen Alaunen, mit denen er übrigens meistens zusammen vorkommt; ebenso auch mit Epsomit und Gips. Eigentlich bildet er neben Halotrichit das Hauptmineral bei den Alaunlagern (siehe Anal. 13), bei der auch eine ziemliche Menge Bittersalz mit beigemischt sein dürfte; ebenso bei dem Alaunlager von Antofagasta de la Sierra (Puma de Atakama), dessen Material 35% Magnesiumsulfat und 19% Al-Sulfat aufweist, nach F. Reichert.⁴⁾

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. U.S. geol. Surv. **679**, 244 (1921).

²⁾ J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 775.

³⁾ R. Kane, Ann. chim. phys. **72**, 368 (1839).

⁴⁾ F. Reichert, Ann. Mus. Landwirtschaft Rep. Argentinien **2**, Heft 2 (1907). Ref. Z. Kryst. **47**, 207 (1910).

Pickeringit findet sich daher häufig als Zersetzungsprodukt infolge Vitrioleszierens pyritthaltiger Schiefer; dem kleinen Mg-Gehalt entsprechend braucht das Gestein dabei nicht einmal sehr reich an Mg zu sein, wie dies H. Hess von Wichdorff an den Vorkommen von Lehesten nachweist; der Schiefer enthält dort nach Dr. Eyme 0,28—2,60% MgO.¹⁾ H. Schulze (siehe Anal. 8) führt die Entstehung der großen Massen von Pickeringit bei Tarapacá an den Cerros Pintados auf Vitrioleszieren der Kiese zurück, während C. Ochsenius²⁾ auch die Anwesenheit der Mutterlaugen von Blödit, NaCl und MgSO₄ voraussetzt. Das auslaugende Na₂CO₃ konnte hier infolge des Vitrioleszierens der Kiese kein NaNO₃ bilden.

Was die künstliche Darstellung des Pickeringits betrifft, so ist natürlich wegen der mangelhaften Kenntnis der kristallographischen und optischen Eigenschaften eine Identifikation sehr unsicher. Ficinus³⁾ will durch Auflösen von Magnesia und Tonerde in H₂SO₄ tesserale Kristalle von (111) (110) (100) erhalten haben. C. Klauer stellte die Doppelsalze von Al-Sulfat mit Mg und Fe dar⁴⁾ (siehe auch Analyse 25), indem er bei starkem Überschuß von Schwefelsäure MgSO₄ bzw. FeSO₄ neben Al-Sulfat an mäßig warmem Orte eindampfen ließ. Das Mg-Salz bestand aus warzenartigen Bildungen feiner Nadeln. Von Zn-, Mn- und Ni-Alaun erwähnt C. Klauer aber nichts.

G. Roster (siehe Anal. 3) erhielt beim Verdunsten einer Lösung von Al- und Mg-Sulfat mit einem kleinen Säureüberschuß Knöllchen und prismatische Kristalle, die aber die Zusammensetzung 3MgSO₄.Al₂(SO₄)₃ + 36H₂O besitzen haben sollen und vielleicht mit Sonomait bzw. Dumreicherit identisch sind.

Technische Verwendung findet Pickeringit nur dort, wo er in großen Mengen gefunden wird, wie in Tarapacá, in Persien⁵⁾ und Mt. Victoria in Australien; früher wurde er auch am Wetzelstein bei Saalfeld (Thür.) und bei Amsteg in der Schweiz auf Alaun verarbeitet. Zu diesem Zwecke muß K₂SO₄ zugesetzt werden, wobei Kalialaun auskristallisiert.

Dem Pickeringit schließen sich eine Anzahl Minerale an, die nicht genauer erforscht sind, ihren Analysen nach z. T. Gemenge sein können, z. T. vielleicht auch isomorphe Mischungen, eines dürfte vielleicht hygroskopisches Wasser enthalten haben.

Seelandit.

Kristallform unbekannt; „prismatische Nadeln mit rechteckigem Querschnitt“.

Analyse von A. Brunlechner.⁶⁾

		Berechnet
MgO . . .	4,07	4,22
CaO . . .	} Spuren	—
FeO . . .		
Al ₂ O ₃ . . .	10,54	10,82
SO ₃ . . .	34,03	33,74
H ₂ O . . .	51,20	51,22

¹⁾ Dr. Eyme, Jb. geol. L.A. Berlin **28**, 524 (1907).

²⁾ C. Ochsenius, Z. Dtsch. geol. Ges. **41**, 371 (1889).

³⁾ Ficinus, Gilb. Ann. Phys. **69**, 47 (1821). S. Singer beschreibt eine isotrope Substanz vom Bauersberge, deren Zusammensetzung dem Halotrichit entspricht FeO = 4,235, CoO = 0,949, Al₂O₃ = 10,182, Fe₂O₃ = 1,903, SO₃ = 35,905 und H₂O = 45,830; $\delta = 1,594$.

⁴⁾ C. Klauer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **14**, 261 (1835).

⁵⁾ E. Tietze, Jb. geol. R.A. Wien **29**, 579 (1879).

⁶⁾ A. Brunlechner, Jahrb. d. naturhist. Mus. Klagenfurt 1893, 22. Heft; Carinthia II, 1891, 52. Ref. Z. Kryst. **25**, 432 (1896).

Die Berechnung stammt von Mitteregger.

A. Brunlechner nimmt nach dieser Analyse die Formel $(\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 + 27\text{H}_2\text{O})$ an. Die Substanz bildet dünne Nadeln als Ausblüfung über Eisenpat von Lölling. Sie ist in H_2O leicht löslich, die Lösung reagiert neutral (zum Unterschied von Pickeringit). Das übrige Verhalten ist das gleiche.

Sesquimagnesiaalaun.

Kristallform unbekannt; fasrige Massen auf einer glashellen Unterlage. Daß es sich dabei nicht um homogene Substanzen handelt, ergeben die Analysen, die sämtlich von L. Darapsky¹⁾ stammen.

Analysen.

	1.	2.	3a.	3b.	3c.	4.	5.
MgO	8,18	5,82	6,04	6,90	} 17,13	4,19	6,00
Al ₂ O ₃	7,75	11,60	10,91	10,26		8,29	10,30
SO ₃	37,93	35,95	35,93	37,17	35,97	25,65	36,00
H ₂ O	45,22	45,97	—	48,54	47,66	36,13	47,70
MgCl ₂	0,20	0,24	0,16	0,14	—	1,07	—
Unlöslich.	0,73	0,36	—	—	—	—	—
	100,01	99,94		101,01	100,76	—	100,00

1. Kristallinische, glasige Masse, von den äußeren Partien.
2. Dieselbe, von den inneren Partien.
3. Faserige Partie. a) Ohne H_2O -Bestimmung; b) H_2O als Glühverlust bestimmt, SO_3 als Rest; c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ als Mittel aus fünf Bestimmungen.
4. Verwittertes Pulver.
5. Berechnet nach der Formel: $3\text{MgSO}_4 + 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 53\text{H}_2\text{O}$.

Das Mittel aus den Analysen 1 und 2 entspricht ungefähr der Analyse G. Rosters (siehe Pickeringit, Anal. 3), des von ihm **Picroallumogen** genannten Minerals. Die Differenz der beiden obigen Analysen, sowie die G. Dachardis (4a und b) lassen wohl mit Sicherheit schließen, daß es sich um ein Gemenge mit MgSO_4 handelt. L. Darapsky gibt auch an, daß das gesamte Wasser beim Glühen fortgeht. Der Wassergehalt von $53\text{H}_2\text{O}$ entspricht auch ziemlich genau einem Pickeringit, dem die Hälfte an $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ beigemengt ist. Die Kristalle, die C. Klauer erhalten hatte (siehe oben), stimmen aber wieder mit der Analyse G. Rosters. Auch H. Schulze,²⁾ der im Sesquimagnesiaalaun 7,10 MgO und 10,10 Al_2O_3 fand, hält die Substanz nicht für einheitlich.

Ähnlich dürfte es sich mit den Mineralen:

Aromit, Sonomait und Dumreicherit

verhalten.

Bei allen dreien handelt es sich um kristallinische Massen, faserige Aggregate oder Krusten, deren Kristallform nicht bekannt ist. Die Analysen sollen hier für alle drei zusammengestellt werden.

¹⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. I, 133 u. 134 (1887).

²⁾ H. Schulze, Verh. dtsh. wiss. Ver. Santiago II, 59 (1889).

Analysen.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	—	—	—	1,604	—	—
Na ₂ O	—	—	1,03	—	—	Spur
MgO	12,71	15,90	2,87	7,14	7,51	11,61
FeO	—	—	9,45	2,01	1,56	—
CuO	—	—	2,12	—	—	—
Al ₂ O ₃	5,00	1,15	4,68	7,66	8,36	7,14
SO ₃	33,71	33,21	34,59	38,78	38,30	36,65
Cl	—	—	Spur	—	—	Spur
H ₂ O	48,58	49,87	45,36	44,41	44,27	45,01
	100,00	100,13	100,10	100,00	100,00	100,41

1. Aromit, kristallinische Stücke, blähen sich vor dem Lötrohr auf, sonst zeigen sie alle Eigenschaften des natürlichen Epsomites.

2. Epsomit, reine durchsichtige Stücke. Beide Pampa de Aroma, Tarapacá.

3. Derbe harte Fasern, gelblich, eine Spalte füllend, Copiapó (Chile); anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, 1, 49.

4. u. 5. Sonomait, seidenglänzendes Mineral von den Geisern von Sonoma (Kalifornien); gesammelt von F. V. Hayden, E. Goldsmith, Proc. Acad. nat. sci. Philadelphia 1876, 263.

6. Dumreicherit, dünne Krusten auf Klüften der Lava von S. Antão im Pauletal und im Rio de Patas, Cap Verden. C. Doelter, Die Vulkane der Cap Verden. Graz 1882, 157. Anal. F. Kertscher.

Für Aromit, an dessen Selbständigkeit als Spezies L. Darapsky selbst zweifelt, nimmt er (nach Abzug des Kupfervitriols) die Formel:



an, wobei in 3. der größere Teil des Mg durch Fe ersetzt ist.

Ähnliche Minerale, wie Aromit, beschreiben auch G. Raimondi¹⁾ und J. Domeyko.²⁾ Der Aromit bildet nach L. Darapsky kristallinische Stücke mit muscheligen Bruch.

Nach Th. Haenke lassen sich die „natürlichen Alaune“ von Peru in drei Gruppen teilen: a) weißer, b) gelber Cachina, letzterer auch Colquenillo genannt, c) Millo. Der erstere findet sich gangweise im Schiefer, im äußersten Teile der Provinz La Paz. Er ist eisenfrei.

Colquenillo scheint dem Halotrichit zu entsprechen, er ist vielfach mit Eisenvitriol gemengt. Th. Haenke empfahl ihn zur Darstellung von Salpetersäure aus Kalisalpeter. Millo sind Ausblühungen aus den Schiefen.

Dem Millo von Sicasica, Caranjas, Poopó und Oruro, dem Federaalaun von Porco, Chayante und Cercado de Oruro scheinen große Quantitäten Bittersalz beigemengt zu sein.

Nach J. M. Dalence³⁾ findet sich sogenannter „harter Alaun“ auch in mächtigen Gängen in Inquisivi.

Für Sonomait, von dem sonst keine nähere Beschreibung gegeben ist, nimmt E. Goldsmith die Formel:



an, was ungefähr 1 Pickeringit + 2MgSO₄ + 6H₂O entspricht.

¹⁾ G. Raimondi, Ap. al. Cat. Raz. d. l. Miner. del Perú 23, Ann. d. Cuerpo etc. de Minas del Peru, II.

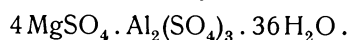
²⁾ J. Domeyko, An. d. l. Soc. d. Farmacia II, 109; zit. 1 u. 2 nach L. Darapsky.

³⁾ J. M. Dalence, Bosquejo hist. y estad. de Bolivia S. 257.

Dem Sonomait entspricht vielleicht die von G. Roster¹⁾ aus einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung von MgSO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in Knöllchen und prismatischen Kristallen von gleicher Zusammensetzung wie sein Pikroalunogen erhaltene Substanz, während bei Umkristallisierung des letzteren schiefe Prismen entstanden, die vielleicht dem Dumreicherit verwandt sind.

Letzterer bildet nach C. Doelter stengelig aggregierte Leisten mit geringer Auslöschungsschiefe; aus Wasser umkristallisiert, erhält man längliche, sechsseitige Leisten mit einer großen Fläche (010); Endflächen werden von Orthodomen oder Pyramiden gebildet. Nach der Untersuchung im Konoskop sind die Kristalle sicher nicht rhombisch.

C. Doelter berechnet aus der Analyse die Formel:



Dieses Salz hat vielleicht noch die größte Wahrscheinlichkeit, als selbständige Spezies zu gelten für sich. Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt im Kristallwasser und besitzt adstringierenden Geschmack. Genannt ist es nach Al. Freih. v. Dumreicher.

Eine isomorphe Mischung oder ein mechanisches Gemenge mit Mendozit oder Natronalaun stellt vielleicht der:

Stüvenit

L. Darapskys vor.

Die Kristallform ist auch hier nicht bekannt, es sollen vier- oder sechsseitige doppelbrechende Stäbchen, die nicht seidenglänzend sind, sein.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Na_2O . . .	2,7	2,25	4,706	6,572	3,42	3,57
K_2O . . .	Spur	—	—	4,078	—	—
MgO . . .	1,0	3,10	10,844	8,986	2,22	2,30
CaO . . .	—	0,10	—	—	—	—
Al_2O_3 . . .	11,6	12,40	4,288	4,642	11,27	11,74
SO_3 . . .	36,1	36,20	37,980	41,312	35,36	36,82
H_2O . . .	47,6	45,95	41,205	31,648	47,73	45,57
MgCl_2 . .	—	—	0,878	0,642	—	—
	99,0	100,00	99,901	97,880	100,00	100,00

1. Stüvenit von Alcaparosa; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 126.
2. Natronmagnesiaalaun; anal. J. Dömeiko, Mineralojia 3. Aufl., S. 519.
3. Sulfatgemenge vom Vulkan Antofagasta.
4. Sulfatgemenge von Puerta de Belén am Flusse Gualfin, beide Analysen von Schickendantz, Acta acad. nac. d. sci. exact. en la Univers. Córdoba I (1875); Ref. aus obiger Arbeit L. Darapskys.
5. Berechnete Zahlen für die Formel: $(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{MgO})\text{SO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24 \text{H}_2\text{O}$.
6. Unter Annahme von $22 \text{H}_2\text{O}$.

Die Analyse 1 ist nach eigener Angabe L. Darapskys nicht sehr genau, das Wasser ist als Glühverlust abzüglich der mitentweichenden SO_3 bestimmt, die Ziffern für Na_2O und MgO sollen noch ungenauer sein.

¹⁾ G. Roster, Boll. Com. Geol. Ital. 1876, 302.

Das Verhalten vor dem Lötrohr, der Geschmack usw. ist derselbe, wie bei allen Alaunen, doch wird eine Grünfärbung der Flamme erwähnt, deren Natur nicht ermittelt werden konnte, es wird B_2O_3 vermutet.

Eine isomorphe Mischung von Dietrichit und Pickeringit scheint der

Magnesiazinkalaun

zu sein, den G.W. Card¹⁾ als einen 20 Fuß mächtigen Gang in Neu-England, N.S.-Wales beschreibt. Die im Departement Laboratorium von N.S.-Wales ausgeführte Analyse ergab:

Na ₂ O . . .	0,60
K ₂ O . . .	Spur
MgO . . .	5,78
ZnO . . .	3,34
CaO . . .	Spur
CuO . . .	Spur
Al ₂ O ₃ . . .	9,36
SO ₃ . . .	34,62
H ₂ O . . .	43,51
Unlöslich . . .	2,51
	99,72

Das Wasser ist aus der Differenz bestimmt.

Eigentlich sind ja auch die Dietrichit genannten Substanzen nicht die reine Zinkverbindung, sondern Mischungen mit dem Mg- und Fe"-Salz.

Über Halotrichit siehe den Artikel von Prof. R. Scharizer.

Apjohnit und Bosjemannit.

Monoklin, faserig.

Kristallsystem nur optisch bestimmt (nach A. Arzruni teils gerade, teils schiefe Auslöschung).²⁾

Analysen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
K ₂ O	—	—	—	—	0,20	0,20	0,58	—
(NH ₄) ₂ O . . .	—	1,54	—	—	—	—	?	—
MgO	—	—	0,30	3,690	5,94	5,65	3,74	—
FeO	—	—	0,39	—	—	—	1,06	4,23
MnO	7,33	7,44	8,73	2,167	2,12	2,41	2,51	2,56
(CO, Ni)O . . .	—	—	0,29	—	—	—	—	1,02
CuO	—	—	0,02	—	—	—	0,22	—
CaO	—	—	—	—	—	—	0,27	—
MsO	—	—	—	—	—	—	—	0,20
Al ₂ O ₃	10,65	10,47	10,03	11,515	10,40	10,65	10,55	10,62
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0,15	0,09	—	1,63
SO ₃	32,79	35,90	35,47	36,770	35,85	35,92	35,69	36,78
KCl	—	—	—	0,205	—	—	—	—
MgSO ₄	1,08	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	48,15	46,99	44,18	45,739	46,00	46,75	44,26	40,35
	100,00	102,34	99,31	100,086	100,66	101,67	98,88	100,00

¹⁾ G. W. Card, Rec. Geol. Surv. N.-S.-Wales 4, 133 (1894).

²⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. 6, 92 (1882).

1. Apjohnit 600 Meilen von Kapstadt Lagoa-Bay 20' dicke Lagen von seidenglänzenden Fasern. Mol.-Verh. MnO 0,205, Al_2O_3 0,414, SO_3 0,817, H_2O 5,350; anal. J. Apjohn, Roy. Irish Acad. 10. April 1838; Phil. Mag. **10**, 103, (1838). Apjohn nimmt die Formel $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 + 26\text{H}_2\text{O}$ an, im Original der Irish Acad. sollen Bemerkungen über Schwierigkeiten in Bezug auf isomorphe Mischung, über solche bei der Analyse, sowie über die Möglichkeit eines Mn-Alauns, bei dem Mn das einzige Metall ist, stehen. Mn ist als „Oxyd of Manganese“ ausgewogen.

2. Apjohnit. Dasselbe Vorkommen; anal. E. Ludwig, Arch. Pharm. [III], **143**, 97; zit. nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 2. Aufl. (1875, S. 273). Original leider nicht zugänglich, die Ziffern in Rammelsberg sind wahrscheinlich umgerechnet.

3. Feine, seidenglänzende Nadeln aus Alum Cave, Sevier Co., Tennessee; anal. W. G. Brown, Amer. Chem. Journ. **6**, 97 (1884). Unlöslich 0,66; Dichte in Alkohol bestimmt 1,782. Brown nimmt für den südafrikanischen Apjohnit die Formel $\text{RAl}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ an. Für das aus der Schweiz $\text{R}_3\text{Al}_4(\text{SO}_4)_6 + 48\text{H}_2\text{O}$. Für das vorliegende und für das von Utah $\text{R}_3\text{Al}_4(\text{SO}_4)_6 + 51\text{H}_2\text{O}$; daraus berechnet MnO 10,36, Al_2O_3 9,93, SO_3 35,04, H_2O 44,67.

4. Seidenglänzende elastische Fasern aus einer Höhle am Bosjemannflusse, Südafr.; anal. Stromeyer, Pogg. Ann. **31**, 142 (1834). Nach Salzen zusammengesetzt 38,398 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 10,820 MgSO_4 , 4,597 MnSO_4 , 45,734 H_2O , 0,205 Cl.

5. u. 6. Alum Point, Salt Lake Utah; anal. J. Lawrence-Smith, Am. Journ. Sc. **18**, 379 (1854). Die analysierte Substanz war aus Wasser umkristallisiert worden (nadelige Kristalle, in H_2O leicht löslich).

7. Federalaun vom Maderanertal; anal. E. Schweizer, NH_3 vorhanden, aber nicht bestimmt. Mol.-Verh. 0,123 K_2O , 1,87 MgO , 0,294 FeO , 0,707 MnO , 0,096 CaO , 0,055 CuO , 2,052 Al_2O_3 , 8,922 SO_3 , 49,178 H_2O . G. A. Kenngott, Die Min. d. Schweiz. Leipzig 1866, S. 413.

Analyse 4 bis 7 beziehen sich auf Bosjemannite.

8. Masrit; anal. H. Droop-Richmond u. Hussein Off, Proc. Chem. soc. **18**, 87 (1892); Z. Kryst. **24**, 207 (1895). Hierzu 2,61 unlöslich.

Wie aus den Analysen hervorgeht, gehört der Apjohnit der Gruppe der Doppelsulfate zweiwertiger Metalle mit Al an; der Wassergehalt ist wohl bei den meisten Analysen höher, als $22\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde; da aber anscheinend eine Mischungsreihe der Mn- mit der Mg-Verbindung besteht (Bosjemannit) und für letzteres der Wassergehalt ziemlich sicher $22\text{H}_2\text{O}$ betragen dürfte, so ist es wahrscheinlich, daß dies auch für das Eisen- und Mangansalz gilt. Der Bosjemannit (auch Buschmannit) bildet nach Angabe von J. Stromeyer in einer Höhle 200' über dem Flußbette unter $30^\circ 30'$ südl. Breite, $26^\circ 40'$ östl. Länge v. Greenwich den Bodenbelag. Die Unterlage ist Bittersalz, unter diesem steht von Salzen durchtränkter Quarzfels an. Die Substanz ist schneeweiß und bildet starke, elastisch biegsame Fasern. Sie ist durch Zersetzung von Schwefelkies und dessen Einwirkung auf die Unterlage entstanden.

Nach R. Kane, siehe oben S. 529, soll Klauer auch einen künstlichen Mn-Alaun dargestellt haben. R. M. Caven und T. C. Michell¹⁾ weisen durch Feststellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Bodenkörper im System: MnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und H_2O nach, daß die solide Phase der Zusammensetzung $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 + 22\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Die optischen Eigenschaften gibt E. S. Larsen²⁾ für Bosjemannit vom Bosjemannriver an: $N_x = 1,478$, $N_y = 1,482$, $N_z = 1,482$; für alle drei $\pm 0,003$; opt. — $2V$ klein, Schnitte parallel der Achsenebene zeigen große Auslöschungsschiefe, $\gamma:c$ 29° , solche senkrecht darauf gerade Auslöschung, Härte 1,5.

Die letzte Analyse bezieht sich auf ein alaunartiges Salz aus Ägypten; im Referat ist ein näherer Fundort nicht angegeben. Es scheint danach im

¹⁾ R. M. Caven u. T. C. Michell, Journ. chem. Soc. London **127**, 527 (1925).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 41 (1921).

wesentlichen eine isomorphe Mischung von Halotrichit und Apjohnit zu sein mit verschiedenen anderen Beimengungen, unter anderen von einem neuen Elemente, das die Verff. nach dem arabischen Namen Ägyptens Masrium nennen und das, aus seinem Oxalate berechnet, das Atomgewicht 228 besitzen soll. Sie nehmen eine Formel mit niederem Wassergehalt (20H₂O) an.

Ettringit.

Wahrscheinlich ident mit Chalkomorphit (G. v. Rath).¹⁾
Hexagonal, Achsenverhältnis nach J. Lehmann $c = 0,9434$, nach G. vom Rath 1,8993, Brauns $c = 0,9946$.

Analysen.

	1.	2a.	2b.	2c.	2d.
Na ₂ O . . .	—	—	—	—	1,16
MgO . . .	—	—	—	—	2,43
CaO . . .	27,27	25,615	24,174	26,31	12,79
Al ₂ O ₃ . . .	7,76	10,157	8,298	9,72	21,56
SiO ₂ . . .	—	1,901	3,497	—	45,86
SO ₃ . . .	16,64	17,675	—	18,54	—
H ₂ O + . . .	45,82	10,872	15,514	45,41	11,74
H ₂ O - . . .		33,109	30,613		4,45
Verlust . . .	2,51	—	—	—	—
	100,00	99,329	82,096	99,98	99,99

1. Ettringit vom Ettringer Bellerberg; anal. J. Lehmann, Verh. d. Naturhist. Ver. preuß. Rhld. u. Westf. **31**, 22 (1874).

2. Lucky Cuss Fissure Mine, Tombstone Ariz. a) reineres Material, b) aus unreinem Material, c) nach Abrechnung des anhaftenden Ganggesteins = d); Mol.-Verh.: 0,470 CaO, 0,095 Al₂O₃, 0,232 SO₃, 1,918 H₂O (bei 115°), 0,605 H₂O bei Rotglut. Anal. A. J. Moses, School of Mines Quart. **14**, 323. Ref. Z. Kryst. **22**, 16 (1894); **26**, 603 (1896).

	3.	3a.	4a.	4b.
CaO	26,99	0,4813	26,77	22,61
Al ₂ O ₃	9,40	0,0920	8,21	9,55
SO ₃	18,43	0,2303	19,12	18,72
SiO ₂	0,59	0,0099	—	—
H ₂ O + }	45,40	2,5200	45,90	45,50
H ₂ O - }				
	100,81		100,00	99,98

3. Aus Kalkeinschlüssen der Basaltlava von Mayen; anal. R. Brauns, D. Miner. d. Niederrhein. Vulkangeb., S. 173. Ref. N. JB. Min. etc. II, 32 (1924). Anal. P. Hett.

3a. Molekularverhältnisse hierzu.

4a. Berechnet nach J. Lehmann.

4b. Nach A. J. Moses.

J. Lehmann gibt dem Mineral die Formel:



A. J. Moses (H₂₈Ca₁₀Al₄)O₃₀(SO₃)₅ + 40H₂O oder R₂O₃ · SO₃ + 8H₂O bzw. 2Al₂O₃ · 5SO₃ · 10CaO · 14H₂O + 40H₂O. Für das Material von Ettringen (H₁₈Ca₆Al₂O₁₈) · (SO₃)₃ + 24H₂O; R. Brauns schreibt die Formel folgender-

¹⁾ G. vom Rath, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 376 (1873). Rath gibt die Analyse CaO 44,7, Al₂O₃ 4,0, SiO₂ 25,4. Glühverlust 16,4. Der Verlust 9,5% soll z. T. auf Na₂O entfallen.

maßen: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{CaSO}_4 + 8\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$. Nach Brauns und Moses scheinen kleine Mengen von CO_2 und SiO_2 in die Formel einzugehen. Nach Groth (Tab. Übers.) 4. Aufl., S. 76 $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{SO}_4)_5\text{Al}_4\text{Ca}_{10}(\text{OH})_{12} + 42\text{H}_2\text{O}$.

Die Dichte nach J. Lehmann in Alkohol mit Pyknometer bestimmt 1,7504; nach R. Brauns mittels Schwebemethode in Bromoform 1,791; G. v. Rath 1,73 am Chalkomorphit; A. J. Moses 1,55, unter Abrechnung des Silicats 1,27.

Härte wenig über 2, spaltbar ausgezeichnet nach dem Prisma.

N_ω	1,4642	N_ϵ	1,4590	für Rotfilter,
„	1,4661	„	1,4612	für Na-Licht,
„	1,4721	„	1,4673	für Grünfilter.

Also optisch einachsigt negativ.

Vor dem Lötrohr krümmen sich die Kristalle wurmartig; sie sind nach J. Lehmann vor dem Lötrohre unschmelzbar, nach R. Brauns sintern sie zusammen und schmelzen nur bei den höchsten Temperaturen; die von A. J. Moses werden als leicht schmelzbar, unter Rotfärbung der Flamme, angegeben. Es ist daher noch unsicher, ob das Material entweder etwas anderes war oder ein Flußmittel beigemischt enthielt. Es deutet übrigens schon die geringe Dichte auf etwas anderes.

Nach J. Lehmann entweicht bei 100° schon etwas Wasser, bei 120° ist der Verlust 33%, bei 150° 34%, bei 200° 36%, beim Glühen 45,8%.

Durch Wasser und rascher noch durch 30%ige HCl wird Ettringit unter Gipsbildung zersetzt, wobei auch etwas CO_2 und SiO_2 ausgeschieden werden. Auf Lackmuspapier reagiert das befeuchtete Mineral alkalisch. Das Material von Moses ist in HCl und Essigsäure leicht löslich, beim Zerreiben wird es feucht und klebrig.

Die Bildungsweise ist nach R. Brauns eine jugendliche, nicht auf Fumarolen zurückzuführen; es tritt in Hohlräumen von Kalkeinschlüssen, die mit HCl reichlich Gelatine geben, auf. Das Material von Moses tritt in Sprüngen eines zersetzten Kalktonerdesilicats auf, das die Zusammensetzung Analyse 2d. besitzt die ungefähr einem zersetzten Skapolith entspricht; die Dichte desselben ist 2,66.

Chalkomorphit ist ein zersetzter Ettringit. F. Sandberger hatte nach J. Dechen [Z. Dtsch. geol. Ges. 17, 125 (1865)] das Mineral für Gips gehalten. Noch unaufgeklärt in ihrer Zugehörigkeit sind die folgenden Minerale:

Klinophaeit.

Monoklin, Achsensystem nicht bestimmt.

Analyse von S. Singer [Inaug.-Dissert. Würzburg, S. 16. Ref. Z. Kryst. 5, 608 (1881)]:

Na_2O	6,35
K_2O	21,79
MgO	1,88
CaO	0,77
FeO	6,06
$\text{NiO} + \text{CoO}$	0,76
Al_2O_3	4,04
Fe_2O_3	9,48
SO_3	37,01
H_2O	14,72
		102,86

Singer nimmt die Formel $5(\text{RO} \cdot \text{SO}_3) + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$, wobei RO gleich ist $\frac{9}{52} \text{Na}_2\text{O}$, $\frac{30}{52} \text{K}_2\text{O}$, $\frac{2}{52} \text{MgO}$, $\frac{1}{52} \text{CaO}$, $\frac{9}{52} \text{FeO}$, $\frac{1}{52} \text{NiO}$, $\text{R}_2\text{O}_3 = \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3$. Die Analyse ist nach Abzug von 7,88% hygroskopischen Wassers berechnet.

Schwarzgrüne Rhomboeder-ähnliche, optisch zweiachsige Kristalle, Dichte 2,979 bei 12°.

Geschmack eisenhaft zusammenziehend, vor dem Lötrohr unter Aufblähen schmelzbar, bei starken Glühen bleibt ein magnetischer Rückstand. Vorkommen am Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön.

Klinocrocit.

Monoklin, saffrangelbe Kriställchen. (Qualitative) Analyse von S. Singer (siehe oben) unterscheidet sich von der des Klinophaeits nur durch das Fehlen von FeO. Mit den übrigen Sulfaten am Bauersberge bei Bischofsheim, ferner auf einem Gemenge von Coquimbit, Copiapit und Stypticit von Copiapó von F. Sandberger beobachtet.

Millosevichit.

Glasglänzende blaue Masse von triklinen Kriställchen bedeckt, aus der Grotta dell' Alume bei Faraglione zwischen Vulcano und Vulcanello. U. Panichi [R. Acad. Lincei **22**, I, 303 (1913)]. Keine Analyse bekannt, nur die Angabe Eisenaluminiumsulfat. Hierher gehört auch der Lippit von W. B. Brown (Chem. News **48**, 98).

Die Eisensulfate.

Von R. Scharizer (Graz).

Geschichtliches.¹⁾

Es ist bekannt, daß die Völker des Altertums sowohl Stoffe, wie auch Leder schwarz zu färben verstanden. Die schwarze Farbe nannten die Griechen *μελαντηρία*, die Römer atramentum. Zur Herstellung dieser Farbe verwendeten sie Galläpfel und Lohe sowie mineralische Stoffe, die wahrscheinlich sehr oft ein Gemenge verschiedener Vitriole und auch mit Aluminiumsulfat waren. Plinius gibt schon ein Mittel an, das brauchbare Produkt von dem unbrauchbaren zu unterscheiden. Ein Papyrusstreifen, mit Galläpfellösung getränkt, wird durch gutes Material sofort geschwärzt.

Nach Dioscorides²⁾ wurde das mineralische Material, das hierbei Verwendung fand, *χαλκάνθος*, d. i. Kupferblüte genannt. Es ist zweifellos, daß sich dieses Wort vor allem auf den Kupfervitriol bezieht. Da aber der Kupfervitriol mit dem Eisenvitriol die Eigenschaft gemeinsam hat, Gerbstoffhaltenden Lösungen und Substanzen eine schwarze Farbe zu verleihen, so

¹⁾ Ich folge in dieser Darstellung hauptsächlich den Studien K. B. Hoffmanns, die er in der Berg- und Hütten-Zeitung 41. Jahrg. und im Journ. prakt. Chem., Neue Folge **86**, 305 (1912) niedergelegt hat.

²⁾ H. Blümner, Technologie der Künste bei den Griechen und Römern (1875) I, 278.

wurde die Bezeichnung Chalkanthos auch auf den Eisenvitriol übertragen, wofür Plinius ein Beleg ist, der dem Chalkanthos das Beiwort „maligne vireus“, d. i. schmutzigrün gibt.

Im 4. Jahrhundert n. Chr. nennt Marcellus Burdigallensis den Eisenvitriol auch *chalkanthum viride cyprium*.

Der Name Vitriol wird im 12. Jahrhundert zuerst von Albertus Magnus gebraucht. Er leitet sich augenscheinlich vom lateinischen Worte *vitrium*, das Glas ab, denn Plinius sagt schon von seinem Chalkanthos, daß man ihn für Glas halten könnte. .

Agricola kennt vier Arten von Atrament: das schwarze Atrament oder *Melanteria*, das rote Atrament oder *Chalcites*, das graue Atrament oder *Sory* und das gelbe Atrament oder *Misy*.

Sehr eingehend behandelt die Frage nach der Natur der verschiedenen Vitriole J. Fr. Henkel in seiner 1752 erschienenen „Kieshistorie“. Er hält den *Chalcites* für Eisenvitriol und begründet diese Auffassung mit seiner Verwendung zum „Mithridat“, der nicht kupfrig sein darf.)

Melanteria ist nach ihm ein schwarzes Vitriolgemenge, das stinken soll, was J. Fr. Henkel allerdings nicht begreifen kann. Wenn man aber bedenkt, daß vitriolisierende Gesteine und Kiesstufen oft einen ganz eigentümlichen Geruch von sich geben, der z. T. wenigstens vom Schwefelwasserstoff herührt, so dürfte obige Beobachtung doch zutreffend sein.

Ein ebensolches, aber graues Vitriolgemenge ist nach J. Fr. Henkel das *Sory*. Er meint, daß die Alten mit diesem Namen nur eine aus *Soryen*, d. i. *Syrien*, stammende vitriolische Masse bezeichnen wollten. K. B. Hoffmann hält *Sory* auf Grund seiner sonstigen Verwendung für Zinkvitriol.

Misy soll — wie J. Fr. Henkel sagt — „ein gelbes Wesen oder das auf dem aus der Miner ausgeschlagenen Vitriol aufliegende oder vielmehr aus diesem ausgeschlagenen Vitriol erscheinende gold- oder pomeranzengelbe Pulver sein.“ Er hält ebenso wie die Bezeichnung *Sory* auch *Misy* nur für einen Lokalnamen, den vitriolische Massen erhielten, die aus *Mysien* im Altertum in den Handel gebracht worden sind. Er gibt auch der Vermutung Ausdruck, daß *Misy* vielleicht ident war mit dem *Auripigment*, das nach *Dioskorides* gleichfalls in *Mysien* vorkommen soll. Es dürfte aber keinem Zweifel unterliegen, daß *Misy* zum Teil wenigstens *Copiapit* gewesen ist. Darauf deutet auch folgende Äußerung J. Fr. Henkels hin. Er sagt: „*Misy* ist diejenige Gilbe, in welche der Vitriol obenher durch die Luft verfällt, oder durch einiges Feuer verfallen muß. Daher man immer liest: „*Chalcites transit in misy*.“ Er erwähnt auch Versuche, die er mit *Sory* anstellte, aus dem in trockener Luft Eisenvitriol gleichzeitig mit einem gelben Salz ausblühte. Mit reinem Eisenvitriol wollten die Versuche nicht gelingen. Dieser wurde nur weiß infolge Wasserverlust, d. h. er verstäubte nur. In den unreinen vitriolischen Massen (*Sory*) war aber neben dem *Ferrosulfat* auch *Ferrisulfat* enthalten. Jenes blühte zuerst als Eisenvitriol (*Chalcites*), dieses später als *Misy* aus. So wird auch der alte Satz *Galens*: „*Sory transit in chalcitim, chalcites in misy*“ verständlich. J. Fr. Henkel hat aber auch echten *Copiapit* in Händen gehabt, denn Herr *Linken* verschaffte ihm ein „zeisiggelbes, klarblättriges pulvriges Wesen“ vom *Harz*, das zwar aus

1) „Mithridat“ ist das von *Cl. Galen* (*Opera* XIV, 154) angegebene *Antidotum Mithridatis*, das aus 33 pflanzlichen Stoffen zusammengesetzt war (nach Mitteilung von K. B. Hoffmann).

martialischem Vitriol besteht, in seinen Blättern aber noch was fremdartiges in sich hat“. Diese Substanz war das Rammelsberger Misy, dessen Identität mit dem südamerikanischen Copiapit nicht mehr fraglich ist. J. G. Wallerius¹⁾ nennt Misy auch Lapis atramentarius flavus.

Das rote Atrament Agricolas wird auch Cholkathar genannt, welcher Name eigentlich dem roten Eisenoxyd gebührt, das als caput mortuum bei der Gewinnung des Vitriolöles durch Erhitzen des Eisenvitrioles in den Retorten zurückbleibt. Lancisius leitet dieses Wort nicht aus dem Arabischen sondern vom griechischen χαλκιδάριον ab, welches Wort eine Verkleinerungsform von Chalcites ist. Wenn auch unter atramentum rubrum, wie aus J. Fr. Henkels Mitteilungen hervorgeht, ganz verschiedene Materialien zusammengefaßt worden sind, so haben doch einige Forscher auch den roten Eisenvitriol, den J. J. Berzelius²⁾ als Botryogen von Fahlun beschrieb, sowie auch den Römerit vom Rammelsberg in den Händen gehabt. Das geht ganz deutlich aus der Beschreibung Pomets, die J. Fr. Henkel mitteilt, hervor. Pomet beschreibt den roten Vitriol als Massen, die in feinen schönen Stücken braunrot sind und „also wie Vitriol schmecken und stracks zergehen, wenn sie in Wasser gelegt werden“. Da sie aus Deutschland und Schweden in den Handel kommen, so können mit dem roten Vitriol nur die beiden obengenannten Mineralien identifiziert werden.

J. Fr. Henkel kennt eigentlich nur zwei Vitriole: ein vitriolum martis, das grün ist, — es ist dies der Eisenvitriol — und ein vitriolum veneris, das blau ist — den Kupfervitriol. Er spricht wohl auch von einem weißen Vitriol, den man am Harz „Jöckelgut“, die Materialisten „Galitzenstein“ nennen. Er hat metallischen Geschmack aber keine Bitterkeit, weshalb er — worauf ja seine Farbe hinwies — nicht Bittersalz sein kann. Wenn auch J. Fr. Henkel nicht glaubt, daß Zink in diesem Vitriol enthalten sei, so ist doch der Galitzenstein sicherlich nichts anderes als der Zinkvitriol, wie vor J. Fr. Henkel schon Geofroy (1713) vermutet hat.

Mit den Vitriolen zusammen wird bei den alten Schriftstellern auch oft „Stypteria“ genannt. Nach F. B. Hoffmann war dies aber Alaun.

Die wissenschaftliche Bearbeitung der Ferrisulfate beginnt erst mit J. J. Berzelius. Seither sind folgende Spezies aufgestellt worden:

1827 Vitriolocker von J. J. Berzelius,	1888 Amarantit von A. Frenzel,
1827 Karphosiderit von A. Breithaupt,	1889 Quenstedtit von G. Linck,
1828 Botryogen von W. Haidinger,	1890 Castanit von L. Darapsky,
1833 Coquimbite von H. Rose,	1890 Quetenit von A. Frenzel,
1841 Fibroferrit von J. Prideaux,	1891 Idrizit von A. Schrauf,
1845 Copiapit von W. Haidinger,	1891 Rhomboklas von J. Krenner,
1852 Jarosit von A. Breithaupt,	1891 Szomolnokit von J. Krenner,
1855 Tauriseit von G. H. Volger,	1898 Planoferrit von F. Grünling,
1858 Römerit von J. Grailich,	1898 Kubëit von L. Darapsky,
1866 Raimondit von L. Breithaupt,	1903 Bilinit von J. Seboř,
1866 Pastreit von A. Bergmann,	1905 Janosit von H. Böckh,
1877 Ihleit von A. Schrauf,	1906 Ferrinatrit von J. B. Makintosh,
1882 Sideronatrit von A. Raimondi,	1909 B-Copiapit von R. Scharizer,
1882 Cyprusit von P. F. Reinsch,	1912 Beaverit von W. T. Schaller,
1883 Voltait von J. Blaas,	1913 Vegasit von A. Knopf,
1883 Metavoltin von J. Blaas,	1916 Borgströmit von M. Saxen,
1884 Utahit von A. Arzruni,	1926 Kornelit von J. Krenner.

¹⁾ J. G. Wallerius, Syst. min. 2, 28 (1773).

²⁾ J. J. Berzelius, Pogg. Ann. 12, 491 (1828).

A. Ferrosulfate.

In der Natur finden sich zwei Hydrate des Ferrosulfats, nämlich das Heptahydrat und das Monohydrat. Das Heptahydrat selbst ist wieder dimorph. Man kennt es in einer monoklinen Modifikation als Eisenvitriol oder Melanterit und in einer rhombischen als Tauriscit. Das Monohydrat wurde von R. Scharizer¹⁾ unter dem Namen Ferropallidit, von J. A. Krenner²⁾ unter dem Namen Szomolnokit in die Literatur eingeführt.

1. Der Melanterit.

Synonyma: Eisenvitriol, grüner Vitriol, Atramentum sutorum viride, Chalkantum viride cyprium, grüner Galitzenstein, Luckit.

Kristallform: Monoklin-prismatisch:

$a:b:c = 1,1828:1:1,5427$; $\beta = 104^\circ 15\frac{1}{2}'$ (V. R. v. Zepharovich³⁾)

bestimmt an künstlichen Kristallen);

$1,1823:1:1,5421$; $\beta = 104^\circ 14'$ (W. T. Schaller⁴⁾)

bestimmt an Kristallen von Leona Height Cal.).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
δ	—	1,79	—	—	1,95	—	—	—	—
MgO	—	4,60	1,67	1,87	—	—	0,2	0,30	—
MnO	—	—	0,36	—	—	—	1,9	—	—
FeO	28,1	20,37	22,32	22,27	17,74	26,92	21,7	25,75	26,81
ZnO	—	—	1,52	—	8,92	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—
SO ₃	31,2	29,80	29,20	29,19	28,85	28,18	26,3	29,10	28,55
H ₂ O	42,0	45,07	44,52	45,79	44,21	44,90	42,2	44,85	43,66
Unlös.	—	—	—	—	—	—	7,2	—	0,98
	101,3	99,84	99,59	99,12	99,72	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Leona Heights, Alameda County, Cal.; anal. W. T. Schaller, l. c.
2. Idria (Kristalle); anal. J. Janowsky, Sitzber. Wiener Ak. I, **79**, 187 (1879).
3. Grube Barbara in Silberberg; anal. J. Thiel, Inaugural-Diss., Erlangen 1891.
4. Fahlun (Kristalle); anal. J. Edv. Edgren; Geol. För. Förh. 1901, 329—334.
5. Laurion, derbe blaßgrüne Konkretionen; anal. L. Michel, Bull. soc. min. **16**, 204 (1893).
6. Cetine bei Rosia (Siena), derbe meergrüne Kruste auf Markasit; anal. E. Manasse, Processi verb. d. soc. Tosc. d. sc. nat. Pisa **17**, 51 (1908).
7. Luckit von Lucky Boy, Utah; anal. Ad. Carnot, Bull. soc. min. **2**, 117 (1879).
8. Urus in Transbaikalien; anal. A. Frenzel, Min. petr. Mitt. **2**, 133 (1879).
9. Monte Arco, Insel Elba; anal. E. Manasse, Atti d. soc. Tosc. d. sc. nat. **28**, 45 (1912), Sep.-Abd.

Formel: Die empirische Formel des Eisenvitriols ist $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$, wobei Fe durch Zn, Mn und Mg, manchmal auch durch Cu vertreten werden kann. Beim Liegen an der Luft gibt der Eisenvitriol Wasser ab — er verstäubt —

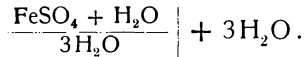
¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 547 (1903).

²⁾ J. A. Krenner, Akad. Ertesitö Budapest **2**, 96 (1891).

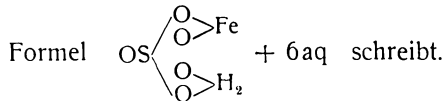
³⁾ V. R. v. Zepharovich, Sitzber. Wiener Ak. [I] **79**, 189 (1879).

⁴⁾ W. T. Schaller, Bull. Dept. Geol. Univ. Cal. **3**, 197 (1903).

und wird zu einem weißen krümeligen Pulver, das chemisch dem Monohydrat nahe steht. W. Müller Erzbach¹⁾ hat aus der Veränderlichkeit des Dampfdruckes beim Verstäuben den Schluß gezogen, daß das Verstäuben unter Vermittlung des Ferrosulfat-Tetrahydrates ($\text{FeSO}_4 + 4\text{aq}$) erfolge, das dann erst weiter zu $\text{FeSO}_4 + \text{aq}$ verstäube. Er schreibt daher die Formel des Eisenvitriols:



R. Scharizer²⁾ hat gleichfalls gezeigt, daß sowohl in freier Luft, wie auch im Exsiccator über Schwefelsäure drei Moleküle Wasser sehr rasch in wenigen Tagen entweichen, während die anderen drei Moleküle lange Zeit, d. i. mehrere Monate, benötigen, um vollkommen aus der Verbindung auszutreten. Die drei ersten Moleküle verliert der Eisenvitriol bereits beim Erwärmen auf 40° , bei 60° gehen wieder drei Moleküle fort und das siebente Molekül entweicht zur Hälfte unter, zur Hälfte über 360° . R. Scharizer hält daher dieses letzte Molekül Wasser, das dem Halhydratwasser J. Liebig's³⁾ entspricht, wie Th. Graham für Konstitutionswasser und schreibt aus diesem Grunde die Formel $\text{HO}-\text{Fe}-\text{SO}_4\text{H} + 6\text{aq}$, während W. T. Schaller⁴⁾ die



Eigenschaften.

Spaltbarkeit. Nach $\{001\}$ vollkommen, nach $\{110\}$ deutlich.

Härte 2.

Optische Eigenschaften. Farbe: Farblos bis blaßgrün.

Brechungsexponenten für Natriumlicht:

$$N_\alpha = 1,4713, N_\beta = 1,4782, N_\gamma = 1,4856; VcV = 85^\circ 27',$$

gemessen von M. Erofejeff.⁵⁾ Achsenebene ist $\{010\}$. Die erste positive Mittellinie bildet mit der c -Achse nach M. Erofejeff den Winkel von $62^\circ 28'$ im spitzen Winkel β . $\rho > v$, Dispersion gering.

Ätzfiguren. Nach E. Blasius⁶⁾ sind die Ätzfiguren, die durch Alkohol hervorgebracht werden, auf $\{001\}$ Dreiecke, deren Seiten parallel zu den Kanten $001/\bar{1}01$, $001/10\bar{1}$ und $001/110$, auf $\{100\}$ solche, deren Seiten parallel zu den Kanten $110/001$, $110/1\bar{1}0$ und $110/10\bar{1}$, und auf $\{10\bar{1}\}$ solche, deren Seiten parallel zu den Kanten $10\bar{1}/1\bar{1}0$, $10\bar{1}/110$ und $10\bar{1}/001$ sind.

Löslichkeit. Zu dem oben angegebenen Ergebnisse bezüglich des Wassergehaltes gelangte auch F. Fraenckel⁷⁾ durch seine Löslichkeitsbestimmungen zwischen 0° und $90,13^\circ$. Die Lösungskurve zeigt deutlich zwei Knickpunkte, einen bei $56,7^\circ$ den anderen bei $64,0^\circ$. Im Intervall zwischen 0° und $56,7^\circ$ ist das Heptahydrat als Bodenkörper stabil, von $56,7$ — $64,0^\circ$ das Tetrahydrat und darüber das Monohydrat. Während die Löslichkeit der beiden ersten Hydrate mit der Temperatur, wenn auch in verschiedenem

¹⁾ W. Müller Erzbach, Wied. Ann. d. Phys. Neue Folge **26**, 415 (1885).

²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **30**, 211 (1899).

³⁾ J. Liebig, Ann. f. Pharm. **26**, 144 (1838).

⁴⁾ W. T. Schaller, Bull. Dept. Geol. Univ. Cal. **3**, 191—217 (1093).

⁵⁾ M. Erofejeff, Sitzber. Wiener Ak. [II] **56**, 63 (1867).

⁶⁾ E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 234 (1885).

⁷⁾ F. Fraenckel, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1905, 36.

Maße zunimmt, nimmt die Löslichkeit des Monohydrates mit steigender Temperatur ab.

Dilatometerversuche. Die Umwandlung des Heptahydrates in das Tetrahydrat ist nach F. Fraenckel¹⁾ mit einer bedeutenden Volumzunahme verbunden. Er fand auf diesem Wege als Umwandlungstemperatur $56,56^\circ$, welcher Wert von der früher mitgeteilten nur um $-0,14^\circ$ abweicht. Mit dieser Beobachtung stehen aber die Dichtebestimmungen an den beiden Hydraten nicht im Einklange, die für das Heptahydrat 1,89, für das Tetrahydrat 2,277²⁾ ergaben.

Eiskurve. F. Fraenckel³⁾ bestimmte auch diese und fand, daß der eutektische Punkt im Mittel bei $-1,821^\circ \pm 0,002^\circ$ liege und die eutektische Lösung auf 100 g H_2O 14,92 g FeSO_4 enthalte. F. Guthrie⁴⁾ gibt die Zusammensetzung der eutektischen Lösung mit 16,95% FeSO_4 und 83,05% H_2O und für die eutektische Temperatur $-2,0^\circ$ an.

Bildungs- und Lösungswärme. Die Bildungswärme beträgt nach J. Thomsen⁵⁾ 29,920 cal., wenn sich Eisenvitriol aus $\text{Fe}(\text{HO})_2$ und H_2SO_4 und H_2O bildet, dagegen 169,040 cal. wenn man Fe, O_2 , SO_2 und $7\text{H}_2\text{O}$ zur Synthese verwendet. Die Lösungswärme ist nach demselben Forscher⁶⁾ für ein Gramm Vitriol in 400 g H_2O — 4510 cal.

Neutralisationswärme. Wird $\text{FeSO}_4 + \text{aq}$ mit $\text{Ba}(\text{HO})_2 + \text{aq}$ neutralisiert, so ist nach J. Thomsen⁷⁾ die entwickelte Wärmemenge 12,084 cal. Wird zur Neutralisation $\text{K}(\text{HO}) + \text{aq}$ verwendet, so ist die Neutralisationswärme 6,340 cal.

Spezifische Wärme. Diese bestimmte H. Kopp⁸⁾ zwischen 9° und 16° zu 346.

Oxydation des Eisenvitriols. In der Literatur⁹⁾ findet man öfter die Angabe, daß sich der Eisenvitriol beim Verstäuben an der Luft oxydiere. Dies geschieht jedoch nur ausnahmsweise. Wie R. Scharizer¹⁰⁾ gezeigt hat, können Eisenvitriolkristalle bis zum Monohydrat verstäuben, ohne daß eine nennenswerte Oxydation eintritt. Anders ist es, wenn man den Eisenvitriol erwärmt, da erfolgt die Oxydation, wie R. Scharizer und auch E. Manasse¹¹⁾ nachgewiesen haben, relativ rasch. Wenn man annimmt, daß bei Temperaturen über 80° alles Ferroeisen als Monohydrat vorhanden sei, so folgt aus den Versuchen R. Scharizers, daß die erste Stufe der Oxydation zur Bildung der Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{Fe}-\text{SO}_4\text{H} \\ >\text{O} \\ \text{HO}-\text{Fe}=\text{SO}_4\text{H} \end{array}$$

führt, die dann erst im weiteren Verlaufe zu $\text{HO}-\text{Fe}=\text{SO}_2$ wird.

In wäßrigen Lösungen dagegen oxydiert sich der Eisenvitriol leicht. Das anfänglich gebildete Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8$ erleidet aber eine hydrolytische Zerlegung, wobei sich ein in Wasser unlösliches, schwefelsäureärmeres Ferri-

¹⁾ F. Fraenckel, l. c. S. 48.

²⁾ R. Scharizer, noch nicht veröffentlichte Beobachtung.

³⁾ F. Fraenckel, l. c., S. 16.

⁴⁾ F. Guthrie, Phil. Mag. (5) II, 212 (1876).

⁵⁾ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **3**, 294.

⁶⁾ Derselbe, Journ. prakt. Chem. [2] **17**, 177 (1878).

⁷⁾ Derselbe, Systemat. Durchführung thermochem. Untersuchungen 1906, 73.

⁸⁾ H. Kopp, Liebigs Ann. d. Chem. Suppl. [III] **1**, 289 (1864).

⁹⁾ O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. **5**, 328. — J. D. Dana, System of min. 6. Ed., S. 942.

¹⁰⁾ R. Scharizer, l. c., S. 213.

¹¹⁾ E. Manasse, Processi verb. d. soc. Tos. it. sc. nat. Pisa **17**, 52 (1908).

sulfat bildet. Die Zusammensetzung dieses Ferrisulfates sowie des in wasserlöslichen Anteiles hängt von der Konzentration der Ursprungslösung und von der Zeit ab, wie R. Scharizer¹⁾ gezeigt hat.

2. Tauriscit.

Diese zweite Modifikation des Ferrosulfat-Heptahydrates entdeckte G. H. Volger²⁾ auf einer Stufe in der Sammlung des Herrn D. Fr. Wieser. Die Stufe stammte von der Windgäle, Kanton Uri, und auf ihr befanden sich nadelförmige Kriställchen von bittersalzähnlicher Ausbildung neben jüngerem Alaun und jüngstem Eisenvitriol. Nach G. H. Volgers Meinung hätte sich diese rhombisch hemiedrische Modifikation des siebenfach gewässerten Ferrosulfates bei ungefähr 0° gebildet.

Die Möglichkeit der Existenz des rhombischen Tauriscites wird dadurch bewiesen, daß es rhombische Mischkristalle des Magnesiumsulfat-Heptahydrates und des analogen Ferrosulfates gibt, die sich aber nur aus gemischten Lösungen so lange bilden, als der Eisenvitriolgehalt der Lösung nicht 18,78% überschreitet. J. W. Retgers³⁾ berechnete aus dem spezifischen Gewicht der Mischkristalle das spezifische Gewicht der rhombischen Modifikation des Ferrosulfat-Heptahydrates zu 1,875. J. Krenner⁴⁾ will den Tauriscit auch auf Sulfatstufen von Schmöllnitz in der Slowakei beobachtet haben.

3. Szomolnokit.⁵⁾

Synonyma: Ferropallidit.⁶⁾ Dieses Mineral hatte zuerst J. B. Makintosh,⁷⁾ allerdings in nicht reinem Zustande, aus Chile unter den Händen.

Kristallform: Wahrscheinlich monoklin und isomorph mit dem Kieserit. Meßbare Kristalle wurden noch nicht beobachtet. R. Scharizer⁸⁾ beschreibt mikroskopische Kristalle, die Durchkreuzungszwillinge darstellen und bei denen die größere Elastizitätsachse mit der Zwillingskante einen Winkel von 24° einschließt und die er späteren Untersuchungen zufolge für Szomolnokitkristalle hält.

Analysen.

	1.	2.
δ . . .	—	3,083
FeO . . .	40,94	34,46
Fe ₂ O ₃ . . .	0,92	7,43
SO ₃ . . .	46,66	45,66
H ₂ O . . .	10,33	12,46
Unlösliches .	0,87	—
	99,72	100,00

1. Chile; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 548 (1903).

2. Schmöllnitz; Mikroanalyse von J. Donau, Z. Kryst. **54**, 129 (1915).

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **30**, 222 (1899).

²⁾ G. H. Volger, N. JB. Min. etc. 1855, 152.

³⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **3**, 534 (1888).

⁴⁾ J. Krenner, Földtany Közlöny. **17**, 556 (1887).

⁵⁾ A. Krenner, Akad. Ertesitö. Budapest **2**, 96 (1891); Földtani Közlöny. Budapest **37**, 204 (1907).

⁶⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 547 (1903).

⁷⁾ J. B. Makintosh, Journ. Am. Chem. Soc. [3] **38**, 245 (1889).

⁸⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **54**, 133 (1914), u. ebendort B. **27**, die Arbeit ist erst im Druck.

Formel. Wenn man in obiger Analyse 1 alles Fe_2O_3 als FeO in Rechnung setzt, so ist $\text{Fe}:\text{SO}_3 = 1:1$ und die Zusammensetzung entspricht genau der Formel $\text{FeSO}_4 + \text{aq}$ oder $[\text{HOFe}][\text{SO}_4\text{H}]$. In Analyse 2 ist gleichfalls $\text{Fe}:\text{SO}_3 = 1:1$, der Wassergehalt aber, wahrscheinlich wegen der beträchtlicheren Beimengen des Ferrisalzes, größer.

Der Szomolnokit gibt bis 175° kein Wasser ab, bei 230° ungefähr die Hälfte,¹⁾ so daß durch dieses Verhalten die obige Schreibweise vollkommen berechtigt erscheint.

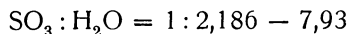
Eigenschaften.

Löslichkeit. In Wasser ist der Szomolnokit schwer löslich. In Berührung mit demselben backt das lockere Pulver zuerst unter Wärmeentwicklung zusammen, welches Verhalten lebhaft an Kieserit erinnert. Die Löslichkeit des Ferrosulfat-Monohydrates nimmt nach F. Fraenckel²⁾ mit steigender Temperatur ab.

Die **Bildungswärme** ist nach J. Thomson³⁾ 93,200 cal. wenn man das Salz aus Fe, O und SO_3 bildet.

Vorkommen und Entstehung. J. A. Krenner⁴⁾ fand das Mineral in kleinen gelblichen oder bräunlichen Pyramiden zu Schmöllnitz (Szomolnok) in der Slowakei. R. Scharizer⁵⁾ beobachtete es auf einer Voltaitstufe vom gleichen Fundort in Körnern, die wegen der beginnenden Umwandlung lichtbraun waren. Das Mineral von Chile ist grünlichweiß, feinkörnig und innig mit Römerit verwachsen.

Der Szomolnokit entsteht durch Verstäuben aus dem Eisenvitriol und scheidet sich aus Lösungen des Ferrosulfates nur bei Temperaturen über $64,4^\circ\text{C}$ nach F. Fraenckel⁶⁾ aus. Nach R. Scharizer⁷⁾ kann er auch erhalten werden, wenn man Eisenvitriol in fester Form oder in konzentrierten Lösungen mit Schwefelsäure behandelt.⁸⁾ F. Wirth⁹⁾ fand, daß sich die Bildungstemperatur des Monohydrates bis auf 25°C herabdrücken läßt, wenn man starke Schwefelsäure ($n > 12,5$) auf Eisenvitriol einwirken läßt. Mit der Frage nach den Stabilitätsfeldern der Ferrosulfate in schwefelsäurehaltender Mutterlauge beschäftigte sich auch F. B. Kenrick.¹⁰⁾ Er fand, daß das Monohydrat als Bodenkörper stabil ist, wenn in der Mutterlauge



ist. Er bestätigte auch die Existenz der Verbindung $\text{Fe} \begin{matrix} \text{SO}_4\text{H} \\ \text{SO}_4\text{H} \end{matrix}$, die Bolas¹¹⁾ schon erhalten hatte, als er eine konzentrierte Eisenvitriollösung in ungewässerte Schwefelsäure eintropfen ließ.

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 547 (1903).

²⁾ F. Fraenckel, l. c., S. 34.

³⁾ J. Thomson, l. c., S. 294.

⁴⁾ J. A. Krenner, l. c.

⁵⁾ R. Scharizer, l. c. **54**, 128 (1914).

⁶⁾ F. Fraenckel, l. c.

⁷⁾ R. Scharizer, l. c., S. 549.

⁸⁾ D. Link, Crel's chem. Ann. **1**, 29 (1796). — F. Jeremin, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **1**, 468 (1888). — A. Etard, C. R. **87**, 604 (1878).

⁹⁾ F. Wirth, Z. anorg. Chem. **79**, 363 (1913).

¹⁰⁾ F. B. Kenrick, Journ. of phys. Chem. **12**, 699 (1908).

¹¹⁾ Bolas, Soc. **27**, 212; Ann. **172**, 107; Journ. 1874, 267.

B. Doppelsalze des Ferrosulfates mit dem Aluminiumsulfat.

1. Halotrichit.

Mit dem Namen Halotrichit,¹⁾ Federalaun²⁾ oder Hversalz³⁾ werden feinfaserige, weiße, gelblich- oder grünlichweiße Ausblühungen belegt, die der Hauptsache nach aus Eisenoxydul, Tonerde, Schwefelsäure und Wasser bestehen. Die feinen Fasern sind doppelbrechend und löschen nach G. Linck⁴⁾ und J. Uhlig⁵⁾ schief zur Längsrichtung ($37\frac{1}{2}^\circ$), nach A. Arzruni⁶⁾ und G. Cesàro⁷⁾ parallel zur Längsrichtung aus. Die dieser Längsrichtung entsprechende Elastizitätsachse ist entweder b oder c. Entweder lagen den genannten Forschern verschiedene Verbindungen oder verschieden orientierte Kriställchen vor. In letzterem Falle würde das optische Verhalten für das monokline Kristallsystem sprechen.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	1,885	—	—	—
CaO	0,69	—	—	—
MgO	0,78	0,17	—	4,91
FeO	5,55	5,19	4,24	3,59
(CoNi)O . . .	—	—	0,95	—
Al ₂ O ₃	10,43	12,98	10,18	7,06
Fe ₂ O ₃	—	1,60	1,90	2,87
Ti ₂ O ₃	0,95	—	—	—
SO ₂	33,98	33,46	35,91	34,52
H ₂ O	46,94	46,04	45,83	46,92
Unlöslich . .	—	0,42	—	—
	99,32	99,86	99,01	99,87

1. Tierra amarilla in Chile; anal. G. Linck, Z. Kryst. **15**, 26 (1889).
 2. Elk Mountains Range, Tintic Co. Color.; anal. E. H. S. Bailey, Am. Journ. Sc. **41**, 296 (1891).
 3. Bauersberg in der Rhön; anal. S. Singer, Inaug.-Dissert. Würzburg 1879.
 4. Příbram; anal. Dietrich, Sitzber. Wiener Ak. [I] **79**, 185 (1879).
- Unreine Halotrichite analysierte A. Brunner, Rivista di min. e crist. ital. **40**, 47—78 (1911), von verschiedenen Orten Tirols.

Formel. Die meisten natürlichen Vorkommen sind Gemenge mit Alunogen, Eisenvitriol und Bittersalz. Die reinsten Halotrichite entsprechen der Formel $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 + 24 \text{ aq.}$ Vom Wasser gehen 18 Moleküle bis 100° , der Rest über 100° weg. Der Halotrichit ist im Wasser leicht löslich.

Darstellung. Der Halotrichit wurde von C. Klauer⁸⁾ künstlich dargestellt, indem er eine gemischte Lösung von Eisenvitriol und Aluminiumsulfat mit

¹⁾ E. F. Glocker, Grundriß d. Min. 1839, 691.
²⁾ M. H. Klaproth, Beiträge **3**, 102 (1802).
³⁾ P. W. Forchhammer, JB. Ch. **23**, 263 (1843).
⁴⁾ G. Linck, Z. Kryst. **15**, 26 (1889).
⁵⁾ J. Uhlig, Centralblatt f. Min. 1912, 723 u. 766.
⁶⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **6**, 93 (1882).
⁷⁾ G. Cesàro, Mem. d. l. ac. R. d. sc. Bruxelles **53**, 1—134 (1897).
⁸⁾ C. Klauer, Ann. f. Pharm. **14**, 261 (1835).

einem großen Überschuß von Schwefelsäure an einem warmen Orte kristallisieren ließ. Fehlt der Überschuß von Schwefelsäure, so gelingt die Darstellung nicht.

C. Ferrisulfate.

1. Rhomboklas.¹⁾

Synonyma: Ferritetrasulfat,²⁾ saures Ferrisulfat,³⁾ Acide ferrisulfurique.⁴⁾

Kristallsystem: Monoklin. $a:b:c = 0,4633:1:0,7416$; $\beta = 89^\circ 6'$. R. Scharizer.⁵⁾ E. Posnjak und H. E. Merwin⁶⁾ halten den Rhomboklas für rhombisch und geben $a:b:c = 0,563:1:0,940$ an.

Spaltbarkeit. Vollkommen nach $\{001\}$. E. Posnjak und H. E. Merwin geben auch eine faserige Spaltung nach $\{110\}$ an.

Härte gering. Die Kristallblättchen sind leicht deformierbar.

Optisches Verhalten. Farblos. In dickeren Stücken blaßviolett. Auf den Kristallblättchen ist fast normal auf $\{001\}$ der Austritt der negativen Mittellinie, aber kein Achsenausritt zu beobachten. Achsenebene parallel zur Makrodiagonale der rhombischen Blättchen. Daher das optische Schema (bca).⁷⁾ Doppelbrechung stark $\gamma - \beta = 0,099$ und $N_\beta = 1,551$, $N_\gamma = 1,650$ von R. Scharizer⁸⁾ bestimmt nach der Schröder van der Kolk'schen Methode. E. Posnjak und H. E. Merwin fanden $N_\alpha = 1,533$, $N_\beta = 1,550$, $N_\gamma = 1,635$ für Natriumlicht. $(\gamma - \alpha) = 0,102$.

Analysen.

	1.	2.
δ . . .	2,172	—
Fe_2O_3 . . .	25,12	24,31
SO_3 . . .	49,41	49,66
H_2O . . .	25,89	26,03
	100,42	100,00

1. Künstlich; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **35**, 349 (1902).

2. Künstlich; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1984 (1922).

Formel. Nach R. Scharizer⁹⁾ dann nach F. Wirth und B. Bakke¹⁰⁾ entweichen im Exsiccator über Schwefelsäure langsam sechs Moleküle Wasser vollständig. Dieselbe Menge Wasser entweicht nach R. Scharizer¹¹⁾ bei 64°C , während A. Recoura¹²⁾ 80 — 100°C angibt. Bis 135° tritt nach demselben Autor kein weiterer Wasserverlust ein, während R. Scharizer zeigte, daß schon bei 128°C Wasser und mit ihm auch Schwefelsäure zu

¹⁾ J. A. Krenner, Akad. Ertesitő. Budapest **2**, 96 (1891); Földt. Hözl. Budapest **37**, 204 (1907).

²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **35**, 345 (1902).

³⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **46**, 428 (1909).

⁴⁾ A. Recoura, C. R. **137**, 118 u. 189 (1903).

⁵⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **56**, 354 (1921).

⁶⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1983 (1922).

⁷⁾ A. Schrauf, Phys. Min. **2**, 288 (1868).

⁸⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **54**, 354 (1921).

⁹⁾ Derselbe, l. c.

¹⁰⁾ F. Wirth u. B. Bakke, Z. anorg. Chem. **87**, 21 (1914).

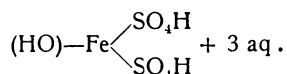
¹¹⁾ R. Scharizer, l. c.

¹²⁾ A. Recoura, C. R. **137**, 190 (1903).

entweichen beginnt. R. Scharizer,¹⁾ der anfangs mit A. Recoura meinte, die letzten drei Moleküle Wasser treten gleichzeitig mit einem Molekül SO₃ aus der Verbindung aus, konnte später feststellen, daß aus der Verbindung Fe₂S₄O₁₅ + 3 aq zuerst die Verbindung Fe₂S₄O₁₅ + aq und schließlich die Verbindung Fe₂S₃O₁₂ entstehe.

Aus diesem Verhalten leitet R. Scharizer das Recht ab, Kristall- und Konstitutionswasser zu unterscheiden, und die empirische Formel

Fe₂S₄O₁₅ + 9 aq zuerst [HO]₆Fe₂S₄O₁₂ + 6 aq,
 später [(HO)Fe]₂(SO₄H)₄ + 6 aq oder [(HO)Fe](SO₄H)₂ + 3 aq
 zu schreiben. Die Konstitutionsformel würde dann lauten:



A. Recoura, dem es gelang, eine Äthylverbindung des sauren Ferrisulfates von der Zusammensetzung „Fe₂O₃, 3SO₃, SO₄[C₂H₅]₂ + 4 aq“ herzustellen, sieht im Rhomboklas eine zweibasische komplexe Säure, die Ferrischwefelsäure, acide ferrisulfurique, und dieser Meinung schließen sich auch R. F. Weinland und F. Ensgraber²⁾ an, welche aber diese Verbindung „Disulfatoferrisäure“ nennen und ihr die Formel H[Fe(SO₄)₂] + 4 aq oder HSO₄ — Fe = SO₄ + 4 aq geben. R. Scharizer vertritt in seinen späteren Arbeiten die Schreibweise H₂[Fe(HO)](SO₄)₂ + 3 aq oder [Fe(OH)](SO₄H)₂ + 3 aq, und weist darauf hin, daß auch im Mineralreiche Salze dieser komplexen Säure bekannt sind, so der Sideronatri³⁾ [Fe(OH)](SO₄Na)₂ + 3 aq und der Römerit⁴⁾ FeFe₂(SO₄)₄ + 14 aq oder [Fe(HO)]₂[Fe(SO₄)₂](SO₄H)₂ + 12 aq.

Löslichkeit und Bildungsbedingungen. Der Rhomboklas ist in Wasser und Alkohol löslich. In beiden Lösungen ist er weitgehend hydrolytisch gespalten, was schon daraus hervorgeht, daß aus einer Lösung von Rhomboklas immer zuerst gelber Copiapit sich abscheidet, der sich erst zum Schlusse, wenn die Mutterlauge anscheinend ganz verschwunden ist, in Rhomboklas umwandelt. Diese hydrolytische Zerlegung wird durch freie Schwefelsäure zurückgedrängt und so kommt es, daß aus stark sauren Lösungen unmittelbar Rhomboklas auskristallisiert und sogar durch hinreichenden Säurezusatz Rhomboklas direkt gefällt werden kann.

Der Rhomboklas ist bei normaler Temperatur mit seiner Lösung im Gleichgewicht, wenn diese nach R. Scharizer:⁵⁾

37,42% SO₃, 0,43% Fe₂O₃ und 62,15% H₂O,

nach S. H. Applebey und M. P. Wilkes:⁶⁾

31,85% SO₃, 8,00% Fe₂O₃ und 60,15% H₂O,

nach F. Wirth und B. Bakke:⁷⁾

31,84% SO₃, 13,27% Fe₂O₃ und 54,89% H₂O enthält.

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **35**, 347 (1902).

²⁾ R. F. Weinland u. F. Ensgraber, Z. anorg. Chem. **84**, 366 (1914).

³⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **41**, 215 (1906).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **37**, 538 (1903).

⁵⁾ Derselbe, ebenda **46**, 450 (1909). Umgerechnet.

⁶⁾ S. H. Applebey u. M. P. Wilkes, Journ. Am. Chem. Soc. **121**, 344 (1922). Analyse 4.

⁷⁾ F. Wirth u. B. Bakke, Z. anorg. Chem. **87**, 31 (1914). Analyse 7 umgerechnet.

Die obere Grenze des Existenzfeldes für Rhomboklas fand R. Scharizer¹⁾ bei normaler Temperatur durch eine Mutterlauge bestimmt, die kein Fe_2O_3 , aber 66,50% H_2SO_4 enthielt, in der also $\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:4,084$ war. In noch schwefelsäurereicherer Mutterlauge — von 67,16% H_2SO_4 an — ist als Bodenkörper die Verbindung $[\text{Fe}(\text{HO})(\text{SO}_4\text{H})_2]$ stabil.

R. Scharizer²⁾ hat diese Verbindung in tafelförmigen, pseudohexagonalen Kristallen erhalten, die aber in Wirklichkeit rhombische Drillinge sind. E. Posnjak und H. E. Merwin³⁾ erhielten bei ihren Versuchen dieselbe Substanz, beschreiben aber die Kristalle als Nadeln. Nach diesen Autoren soll sowohl der Rhomboklas wie auch die letztgenannte Verbindung in gesättigten Lösungen bis 140° ungefähr bestandfähig sein.

Das seltene Auftreten des Rhomboklases in der Natur — er wurde nur ein einziges Mal von A. J. Krenner zu Schmöllnitz in Oberungarn beobachtet — wird durch die große Hygroskopizität dieser Verbindung erklärt. In feuchter Luft zerfließt der Rhomboklas vollständig und liefert nach R. Scharizer⁴⁾ eine Lösung von nahezu konstanter Zusammensetzung, solange noch fester Rhomboklas vorhanden ist und wenn man dafür sorgt, daß die Lösung abtropfen kann.

Sie entspricht dann der Formel: $[\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{15} + 9\text{aq}] + 22\text{H}_2\text{O}$ oder einem Molekularverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 0,25:1:7,75$; diese Lösung liegt noch im Bestandfeld des Rhomboklases. Wird sie aber noch weiter dem Einflusse der feuchten Luft überlassen, so zieht sie selbst Wasser an und kann bis 453,59% H_2O in 152 Tagen aufnehmen.

2. Coquimbit.⁵⁾

Synonyma: Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd,⁶⁾ White Copperas, Blakëite.⁷⁾

Kristallsystem: Trigonal, rhomboedrisch; $a:c = 1:1,5613$ nach G. Linck.⁸⁾ Habitus kurz säulenförmig.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
δ	—	2,092	—	2,04	2,086	2,105	—	—	—	2,116
Na_2O	—	—	—	0,25	0,27	—	—	—	—	—
CaO	0,73	—	—	—	—	—	2,4	—	0,15	—
MgO	0,32	0,41	0,19	—	—	Spur	1,0	—	0,16	—
Fe_2O_3	24,11	22,63	22,15	22,17	26,10	27,86	9,5	28,08	25,84	28,23
Al_2O_3	0,92	4,72	4,78	4,39	1,65	Spur	9,9	—	2,25	—
SO_3	43,55	41,68	43,03	43,40	42,90	41,48	42,6	42,36	44,19	42,88
H_2O	30,10	28,99	28,91	29,79	29,08	28,77	33,8	28,77	27,25	29,01
Unlös.	0,31	1,17	0,94	—	—	1,29	0,6	0,18	—	—
	100,04	99,58	100,00	100,00	100,00	99,40	99,8	99,39	99,84	100,12

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **56**, 383 (1921).

²⁾ Derselbe, ebenda, S. 377.

³⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1983 (1922).

⁴⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **56**, 358 (1921).

⁵⁾ A. Breithaupt, Handb. 100 (1841).

⁶⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 310 (1833).

⁷⁾ J. D. Dana, Min. 447 (1850).

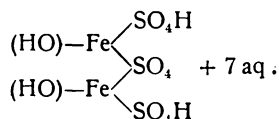
⁸⁾ G. Linck, Z. Kryst. **15**, 7 (1889). Ferner: A. Arzruni, ebenda **3**, 521 (1879).

1. Chile; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 310 (1833).
2. u. 3. Copiapo in Chile; anal. E. Bamberger, Z. Kryst. **3**, 523 (1879).¹⁾
4. Chile, amethystfarben, kristallinisch, durchsichtig; anal. J. B. Makintosh, Am. Journ. **38**, 243 (1889).
5. Chile, amethystfarben, derb, undurchsichtig; anal. wie oben.
6. Chile; anal. G. Linck, l. c.
7. Chile, Tierra amarilla; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 60 (1891).
8. Chile; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **43**, 119 (1907).²⁾
9. Concepcion-Mine bei Zalamea; anal. R. Serrano, Min. Mag. **20**, 32—38 (1923).
War über H₂SO₄ getrocknet.
10. Künstlich; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **43**, 119 (1907).

Formel und Verhalten beim Erwärmen. Die empirische Formel des Coquimbites ist Fe₂S₃O₁₂ + 9 aq. Das Eisenoxyd kann, ohne daß das Kristallisationsvermögen stark geschädigt wird, bis zu 4¹/₂ % durch Tonerde ersetzt werden. Nach R. Scharizer³⁾ gibt der Coquimbit über Schwefelsäure im Exsiccator kein Wasser ab. Die Wasserabgabe beginnt erst bei 83° merklich zu werden. Bei 93° verliert der Coquimbit fünf Moleküle Wasser, bei ungefähr 113° ein Molekül, das siebente Molekül entweicht bei 160°, das achte und neunte Molekül über 160°,⁴⁾ die Entwässerungskurve zeigt bei 85, bei 93 und 161° deutliche Knickpunkte. Demnach wären folgende Hydrate möglich:

Bei 93° C das Hydrat Fe₂S₃O₁₂ + 4 aq, unter 161° das Hydrat Fe₂S₃O₁₂ + 2 aq und über 161° wandelt sich diese Verbindung langsam in Fe₂S₃O₁₂ um.

R. Scharizer sieht die letzten zwei Wassermoleküle als Konstitutionswasser an und schreibt daher die Formel des Coquimbites:



A. Recoura⁵⁾ nimmt noch ein Hydrat mit drei Wassermolekülen an, das er beim Erhitzen von Rhomboklas auf einer Temperatur etwas unter 100° erhielt. Es ist bedauerlich, daß A. Recoura seine Präparate nicht immer optisch untersuchte und auf diesem Wege Beweise für die Homogenität derselben erbrachte.

E. Posnjak und H. E. Merwin⁶⁾ haben zwei kristallisierte Hydrate hergestellt, indem sie gesättigte Mutterlaugen des normalen Ferrisulfates erwärmten.

1. Zwischen 25 und 80° ist das monokline Salz von der Zusammensetzung Fe₂S₃O₁₂ + 7 aq stabil. Es ist farblos bis blaßrötlich. Es bildet

¹⁾ Aus den Gewichtsangaben in Perzente umgerechnet.

²⁾ Eine Coquimbitanalyse von der Reddington-Mine Knoxville [W. T. Schaller, Bull. Dep. Geol. Un. Cal. **2**, 316 (1901)] wurde nicht aufgenommen, weil sich diese Substanz durch die grüne Farbe vom normalen Coquimbit unterschied.

³⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **43**, 120 (1907) u. **65**, 338 (1927).

⁴⁾ F. Wirth u. B. Bakke (l. c., S. 2) geben an, daß ihr künstlich erzeugtes Produkt bei 98° zuerst fünf Moleküle Wasser, bei 105° dann 5¹/₂, bei 125° in 6 Stunden acht Moleküle Wasser verliere und erst bei 175° wasserfrei werde. Auch im Exsiccator gab es Wasser ab und zwar in 14 Tagen 5%. Nach des Verfassers Erfahrungen ist es sehr zweifelhaft, ob die untersuchte Substanz wirklich Coquimbit war, zumal die beiden Autoren die starke Doppelbrechung der Substanz hervorheben.

⁵⁾ A. Recoura, C. R. **144**, 1429 (1907).

⁶⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1922.

parallel c verlängerte und parallel $\{010\}$ tafelförmige Kriställchen, die manchmal Spuren polysynthetischer Verzwilligung parallel c zeigen. $\alpha:c = 20^\circ$, $b = \gamma$, $N_\alpha = 1,572$, $N_\beta = 1,586$, $N_\gamma = 1,640$ für Natriumlicht.

2. Das andere Salz ist mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht zwischen 50 und 150° . Es entspricht der Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 6\text{aq}$, ist gleichfalls monoklin, von ähnlicher Gestalt wie das vorige, nur ist $\alpha:c$ für Rot = 22° , für Blau = 26° . β ist hier parallel zu b , während beim früheren Salz γ die Richtung von b hatte. Die Brechungsexponenten für Natriumlicht sind: $N_\alpha = 1,605$, $N_\beta = 1,635$, $N_\gamma = 1,657$.

Die wasserfreie Verbindung $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ dürfte schon V. v. Lang¹⁾ in den Händen gehabt haben. Er erhielt die Kristalle, die sich in einer großen Schwefelsäurefabrik gebildet hatten, von Dr. L. Schuch. Die Kristalle waren rhombisch, und V. v. Lang berechnet: $a:b:c = 1:0,9412:0,6186$.

A. Recoura²⁾ stellte dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Rhomboklas und von $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 9\text{aq}$ dar. Im ersteren Falle erhielt er ein weißes schwer lösliches Präparat, im zweiten Falle ein lichtgelbbraunes Präparat, das leicht löslich war. Die dadurch angedeutete Dimorphie der Verbindung $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ bestätigen E. Posnjak und H. E. Merwin³⁾ durch kristallographische Untersuchungen.

Die eine Modifikation ist rhomboedrisch mit $a:c = 1:1,35$. Sie ist optisch negativ und $\omega = 1,770$, $\epsilon = 1,760$. Die Farbe ist licht graugelb. Die rhomboedrischen Kristalle spalten nach dem Rhomboeder.

Die zweite Modifikation, die sich durch die Farbe von der ersten kaum unterscheidet, ist rhombisch, $a:b:c = 0,95:1:1,35$, $N_\alpha = 1,802$, $N_\beta = 1,814$, $N_\gamma = 1,818$, $2V = 60^\circ$ ungefähr. $a = \beta$, $b = \gamma$, $c = \alpha$. Die Kristalle sind dicktafelförmig nach $\{001\}$.

Auch F. Wirth und B. Bakke⁴⁾ stellten diese Verbindung dar, indem sie Rhomboklas auf 135° und das normale Salz auf 175° erhitzen. Unterschiede zwischen den beiden Präparaten stellten sie nicht fest, sondern fanden nur, daß sie aus der Luft Wasser aufnahmen. Ebenso erhielt R. Scharizer diese Substanz als lichtbraunes kristallisiertes Pulver durch Erhitzen von Rhomboklas auf 130° .

A. Recoura stellte später die gleiche Verbindung durch Erhitzen von Rhomboklas in konzentrierter Schwefelsäure bei 250° dar, R. Scharizer gelang aber die Umwandlung schon bei 130° . R. Scharizer⁵⁾ maß auch die so erhaltenen Kristalle und fand: $a:b:c = 0,986:1:1,399$. Es lag also die rhombische Modifikation vor. Nach R. Scharizer steht auf $\{001\}$, nach welcher Fläche die Kristalle tafelförmig waren, die negative Bisektrix senkrecht und als Achsenebene fungiert $\{100\}$.

E. Posnjak und H. E. Merwin geben die Zusammensetzung der Mutterlauge, aus der sich $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ abschied, wie folgt an: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,08$, $\text{SO}_3 = 74,95$ und $\text{H}_2\text{O} = 24,97$. Dies entspricht einer Säure, die 96% H_2SO_4 enthält.

Das physikalische Verhalten des Coquimbites. Die Härte des Coquimbites wird mit $2-2\frac{1}{2}$ angegeben. Die Spaltbarkeit nach $\{0001\}$ ist wenig gut.

¹⁾ V. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. 61, 194 (1870).

²⁾ A. Recoura, l. c., S. 1927.

³⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1981.

⁴⁾ F. Wirth u. B. Bakke, l. c., S. 22.

⁵⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. 64, 358 (1927).

Noch schlechter ist die Spaltbarkeit nach dem Protoprisma. Der Coquimbit ist optisch einachsig, positiv. Die Brechungsexponenten bestimmten A. Arzruni,¹⁾ G. Linck²⁾ an natürlichen Kristallen, E. Posnjak und H. E. Merwin³⁾ an ihren künstlichen Präparaten. Für Natriumlicht fand ersterer $\omega = 1,5455$, $\varepsilon = 1,5547$, G. Linck $\omega = 1,5519$ und $1,5555$, $\varepsilon = 1,5575$ und $1,5547$, E. Posnjak und H. E. Merwin $\omega = 1,549$, $\varepsilon = 1,556$ annäherungsweise. Die Doppelbrechung ist gering, die Farbe violett.

Löslichkeit und Ätzfiguren. Der Coquimbit ist in Wasser schwer löslich. Er kann deshalb in einem Ferrisulfatgemenge leicht neben dem leicht löslichen Rhomboklas und Copiapit nachgewiesen werden. Ätzfiguren, die durch die Einwirkung von angesäuertem Wasser hervorgebracht wurden, beschreibt G. Linck.⁴⁾ Sie entsprechen der rhomboedrischen Symmetrie.

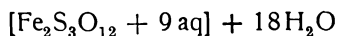
In Lösungen ist der Coquimbit bei normaler Temperatur beständig, wenn diese nach S. H. Applebey und M. P. Wilkes:

31,88—29,72% SO_3 , 9,63—17,48% Fe_2O_3 , 58,49—52,79% H_2O ;

nach F. Wirth und B. Bakke:

31,54—27,98% SO_3 , 9,39—16,07% Fe_2O_3 , 59,07—55,95% H_2O

enthält. In feuchter Luft zieht auch der Coquimbit Wasser an und zerfließt. Die unter denselben Bedingungen, die beim Rhomboklas angegeben worden waren, gewonnene Abtropfflüssigkeit entsprach der Formel:



und enthielt 18,06% Fe_2O_3 , 27,09% SO_3 und 54,85% H_2O .

Genese. Lösungen von Coquimbit oder künstlich hergestellte Lösungen in denen das Molekularverhältnis von $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SO}_3 = 1:3$ ist, geben beim isothermen Eintrocknen nie Coquimbit, sondern zuerst erscheint der gelbe Copiapit und wenn die ganze Mutterlauge anscheinend verschwunden ist — in Wirklichkeit ist sie noch in ziemlicher Menge zwischen den winzigen Copiapitschüppchen enthalten — bilden sich in der gelben Masse weiße Pünktchen, die allmählich größer werden, aber nie den ganzen Copiapit aufzehren. Diese weißen strahligen Kugeln bestehen, wie R. Scharizer⁵⁾ nachgewiesen hat, aus Rhomboklas.

Eine Lösung von normalem Ferrisulfat liefert also nach der Gleichung $3\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} = \text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21} + \text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{15}$ Copiapit und Rhomboklas.

Coquimbit entsteht neben Copiapit nur dann, wenn der Molekularquotient $\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in der Lösung größer als 2,5 und kleiner als 3 ist. Er entsteht neben Rhomboklas, wenn dieser Quotient in der Lösung größer als 3 und kleiner als 4 ist.

Daß man die Paragenese „Rhomboklas-Coquimbit“ in der Natur nie findet, hat seinen Grund in der leichten Zerfließlichkeit des Rhomboklases in feuchter Luft, die weitaus größer ist als die des Coquimbites. Dieser bedeckt sich in der wechselfeuchten Museumsluft gern mit einem gelben Pulver. Dieses besteht aus Copiapit und seine Entstehung ist nach dem oben

¹⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. 3, 521 (1879).

²⁾ G. Linck, l. c., S. 8.

³⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1981.

⁴⁾ G. Linck, l. c., S. 8.

⁵⁾ R. Scharizer, Z. Krist. 46, 360 (1921).

Gesagten leicht verständlich. Aus der in feuchter Luft entstandenen dünnen Schicht einer Coquimbitlösung kristallisiert bei Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft Copiapit aus.

Vorkommen. In größeren Mengen ist der Coquimbit bis jetzt nur in Chile gefunden worden. Er bildet dort beim Dorfe Tierra amarilla (oder Ramillas) östlich von Copiapo mit anderen Eisensulfaten bis in 7 m Tiefe das Ausgehende von Pyritgängen, die in Sedimentgesteinen, deren Alter nach G. Steinmann¹⁾ präkretazisch ist, aufsetzen. F. Ulrich²⁾ beschreibt auch vom Rammelsberg ein wasserhelles Mineral, das in sechsseitigen Säulen kristallisiert und in Copiapit und Römerit eingewachsen ist und das E. Schulze³⁾ neuerdings wieder für Coquimbit hält, nachdem A. Arzruni⁴⁾ seine Zugehörigkeit zum Coquimbit angezweifelt hat. Nach J. Krenner⁵⁾ kommt der Coquimbit auch auf den Sulfatstufen von Schmöllnitz in Oberungarn vor.

3. Quenstedtit.

Vorkommen. G. Linck⁶⁾ hat auf Stufen aus Chile mit Coquimbit zusammen ein rötlich violettes Mineral in kleinen 5 mm langen, 1—2 mm breiten und 1 mm dicken Kristallen mit gipsähnlichem Habitus gefunden, das er als neu erkannte und mit dem Namen Quenstedtit belegte.

Kristallform: Monoklin-prismatisch.

$$a:b:c = 0,3942:1:0,4060; \beta = 77^{\circ} 58'.$$

Die Kristalle sind tafelartig nach {010} und nach der Klinoachse in die Länge gezogen.

Analyse.⁷⁾

	1.
δ . . .	2,1155
CaO . . .	0,40
MgO . . .	Spur
Al ₂ O ₃ . . .	Spur
Fe ₂ O ₃ . . .	27,66
SO ₃ . . .	39,83
H ₂ O . . .	31,35
	<hr/>
	99,24

1. Tierra amarilla in Chile; anal. G. Linck, l. c.

Formel und chemisches Verhalten. G. Linck⁸⁾ schreibt, obwohl das Molekularverhältnis von Fe₂O₃:SO₃:H₂O = 1:2,86:10,09 ist, die Formel des Quenstedtits Fe₂S₃O₁₂ + 10 aq. Weil das Plus. des Wassers nur das unter 100⁰ entweichende Kristallwasser trifft, schreibt R. Scharizer⁹⁾ die

¹⁾ G. Steinmann, ebenda **15**, 3 (1889).

²⁾ F. Ulrich, Z. f. d. ges. Naturw. **16**, 209 (1860).

³⁾ E. Schulze, ebenda **78**, 468 (1906).

⁴⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **3**, 519 (1879).

⁵⁾ J. Krenner, Földt. Közl. **17**, 556 (1887).

⁶⁾ G. Linck, Z. Kryst. **15**, 11 (1889).

⁷⁾ Der Quenstedtit von O. Kuntze [Am. Journ. **8**, 119 (1899)] ist kein Quenstedtit, da er citronengelb ist. Auch sein Vorkommen deutet eher auf ein Ihleit ähnliches Mineral.

⁸⁾ G. Linck, l. c.

⁹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 349 (1927).

Formel $[(\text{HO})\text{Fe}]_2[\text{SO}_4][\text{SO}_4\text{H}]_2 + 8 \text{ aq.}$ Im Gegensatz zum Coquimbit ist der Quenstedtit im Wasser leicht löslich.

Physikalische Eigenschaften. Die Härte ist 2,5, die Spaltung parallel $\{010\}$ vollkommen, weniger vollkommen und von faseriger Beschaffenheit nach $\{100\}$. Die Farbe ist rotviolett. Die optische Achsenebene ist parallel zu $\{010\}$ und die erste negative Mittellinie bildet im stumpfen Winkel β mit c den Winkel von 21° . Die Doppelbrechung ist gering.

Paragenese und künstliche Darstellung. E. Weinschenk¹⁾ beobachtete auf Handstücken von Copiapo die Altersfolge: Coquimbit, Quenstedtit, Copiapit.

G. A. Berthels²⁾ beobachtete beim Erkalten einer mit HNO_3 gerade oxydierten und mit wenig Schwefelsäure versetzten Eisenvitriollösung, nachdem sie längere Zeit gekocht hatte, die Abscheidung von schwefelsaurem Eisenoxyd von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 10 \text{ aq.}$ Die blättchenförmigen Kristalle sollen rhombisch sein und perlmutterartigen Glanz besitzen.

4. Janosit.

Mit diesem Namen belegte H. Böckh³⁾ grünlichgelbe Ausblühungen auf den Graphitschiefern von Vashegy bei Szirk im Gömörer Komitat in Oberungarn, die zufolge einer Analyse von K. Emszt die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 9 \text{ aq.}$ haben. Dieses Mineral bildet winzige tafelförmige Kristalle mit einem Prismenwinkel von 79° , die dem rhombischen System angehören. Die erste negative Mittellinie ist senkrecht auf die Ebene, nach der die Kristalle tafelförmig entwickelt sind $\{001\}$. Die Kriställchen sind pleochroitisch; die Schwingungen parallel zur Achsenebene $\{010\}$ sind grünlichgelb, senkrecht dazu farblos. Die Härte ist 2—2,5 und die Dichte 2,51—2,548. Eine Spaltbarkeit geht parallel zu $\{110\}$.

E. Weinschenk⁴⁾ und Z. Toborffy⁵⁾ halten den Janosit für Copiapit und dieser Ansicht schließt sich auch R. Scharizer⁶⁾ insofern an, als er im Janosit ein submikroskopisches Gemenge von Copiapit und Rhomboklas (vgl. S. 551) sieht.

5. Ihleit.

Ihleit nannte A. Schrauf⁷⁾ ein gelbes Ferrisulfat, das er als knospige Ausblühungen auf den Halden des Mugrauer Graphitbergbaues in Südböhmen fand. Ganz ähnliche Ausblühungen sind auch von dem Graphitbergbau in Schwarzbach, gleichfalls in Südböhmen bekannt. Zum Ihleit zählt R. v. Görgey⁸⁾ die schwefelgelben traubigen Ausblühungen auf den Halden der Grube Vignera bei Rio auf Elba, ohne jedoch sich bei dieser Bestimmung auf eine Analyse zu stützen. F. Slavík⁹⁾ bezeichnet mit demselben Namen die gelben Ausblühungen auf dem Abraum der Alaunschiefer-

¹⁾ E. Weinschenk, Földt. Közl. **36**, 293 (1906).

²⁾ G. A. Berthels, Jber. d. Chem. 1874, 268.

³⁾ H. Böckh, Földt. Közl. **35**, 76 (1905) und **36**, 288 u. 455 (1906).

⁴⁾ E. Weinschenk, ebenda **36**, 224 u. 359 (1906).

⁵⁾ Z. Toborffy, Z. Kryst. **43**, 369 (1907).

⁶⁾ R. Scharizer, ebenda **43**, 126 (1907) und **46**, 428 (1908).

⁷⁾ A. Schrauf, N. JB. Min. etc. 1877, 252.

⁸⁾ R. v. Görgey, Tsch. min. Mit. **26**, 336 (1907).

⁹⁾ F. Slavík, Bull. intern. d. Ac. d. sc. de Bohême 1904, 58.

brüche von Hromic und Littan in Böhmen, ebenfalls ohne die chemische Zusammensetzung ermittelt zu haben. Ganz ähnliche Ausblühungen fand R. Scharizer auf den Halden des Kiesbergbaues Louisental in der Bukowina und A. Sigmund auf den Graphitschiefern zwischen St. Georgen im Murtal und Lützmannsdorf bei Murau (Obersteiermark). Von den Bergleuten werden diese Zersetzungsprodukte des in den betreffenden Gesteinen fein eingesprengten Pyrites der Farbe wegen als „Schwefel“ angesprochen.

Analysen.

	1.		2.		3.	4.	
δ . . .	—	1,812	—	—	2,036	—	—
K ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,46	—
Na ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,65	—
CuO . . .	—	—	—	—	—	0,11	—
CaO . . .	—	0,4	0,3	—	—	0,26	—
MgO . . .	—	—	—	1,16	—	0,42	—
FeO . . .	2,1	—	1,4	0,54	—	0,93	—
Fe ₂ O ₃ . . .	24,5	26,1	1,4	0,54	—	0,93	—
Al ₂ O ₃ . . .							
SO ₃ . . .	38,2	37,4	37,2	37,90	38,96	40,19	38,96
H ₂ O . . .	35,5	35,6	35,3	35,70	34,65	30,99	35,07
Unlös. . .	—	—	—	1,16	—	—	—
	100,3	99,8	99,8	100,16	100,00	100,00	100,00

1. Mugrau in Südböhmen; anal. A. Schrauf, N. JB. Min. etc. 1877, 253.

2. Webrschau in Böhmen; anal. B. Erben, Sitzber. d. böhm. Ak. 1855.

3. Schwarzbach in Südböhmen; anal. R. Scharizer, bisher unveröffentlichte Analyse.¹⁾

A. Schrauf leitet aus seinen Analysen für den Ihleit die Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 12 \text{aq}$ ab. Dieser Formel entsprechen die unter 4. angeführten Zahlen. R. Scharizer²⁾ bezweifelt dagegen auf Grund seiner schon früher mitgeteilten Beobachtungen die mineralogische Selbständigkeit des Ihleites und hält ihn, wie den Janosit für ein Gemenge von Rhomboklas und Copiapit, das zwischen den winzigen Kristallschüppchen noch etwas Wasser mechanisch eingeschlossen hat. Damit steht im Einklang das Verhalten der Ihleite in trockener Luft. R. v. Görgy gibt für den grünlichgelben Ihleit von Rio, dessen Volumgewicht er mit 1,836 ermittelte und F. Slavík für den Ihleit Hromic und Littan an, daß deren Farbe beim Liegen an der Luft lichter werde. An den südböhmischen Vorkommen kann man die Beobachtung machen, daß sich neben den schwefelgelben Partien auch weiße bilden und die Ihleit ähnlichen Ausblühungen von Louisental, die frisch schön schwefelgelb waren, wandelten sich im Laufe der Jahre in ein wahres Mineralgemenge um. Es konnten neben dem schwefelgelben Copiapit der braunrote Römerit, der schwarzgrüne Voltaït, dann gelblichweißer Rhomboklas und auf diesen noch feinfaserige Aggregate, die höchstwahrscheinlich Haarsalz sind,

¹⁾ Da die von den Graphithalden gesammelten, anscheinend reinen Ausblühungen doch immer ziemliche Mengen von Verunreinigungen enthielten, so wurden die Ausblühungen zuerst in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und zum Verdunsten hingestellt. Die auf diese Weise gewonnene lufttrockene Substanz wurde dann analysiert.

²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. 46, 453 (1909).

festgestellt werden. Für den Elbaner Ihleit erbrachte E. Manasse¹⁾ direkt den Nachweis, daß er optisch und kristallographisch mit dem Copiapit übereinstimme. Auch die von R. Scharizer analysierten Ausblühungen von Schwarzbach entsprechen nicht der Schrauf'schen Formel. Vielmehr steht das Molekularverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 2,67$, welches resultiert, wenn man die ein- und zweiwertigen Basen als normale Sulfate in Abzug bringt, dem Molekularverhältnis des Copiapites 1:2,5 näher.

6. Kornelit.

Kornelit nannte J. Krenner²⁾ zu Ehren des Oberingenieurs Kornel Hlavaczek ein rosarotes bis violettes Eisensulfat, das sich in radiafaserigen kugeligen Aggregaten neben Voltait und Coquimbit zu Szomolnok (Schmöllnitz) in Oberungarn fand. Die nach der c -Achse verlängerten Kristalle zeigen nur das Prisma mit $52^\circ 2'$, selten auch das Klinopinakoid. Auf $\{100\}$ ist symmetrisch zur Flächennormale ein Achsenbild sichtbar, die erste positive Mittellinie ist a , die Achsenebene $\{010\}$, somit das optische Schema nach A. Schrauf ($cb a$). $2E_a$ ist für Na-Licht $84^\circ 12'$, $\rho > v$.

Die Zusammensetzung entspricht nach einer Analyse von J. Loczka der Formel $2(\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_9) + 15 \text{aq}$.

Analyse.

δ	2,3068
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	0,03
K_2O	0,09
Na_2O	0,11
CaO	0,06
Fe_2O_3	30,17
SO_3	44,55
H_2O	24,92
	99,93

Szomolnok (Schmöllnitz), Oberungarn; anal. J. Loczka, Math. és termes. Ertesítő 42, 6 (1925).

7. Copiapit.³⁾

Synonyma: Yellow copperas,⁴⁾ Misy,⁵⁾ Gelbeisenerz,⁶⁾ basisch schwefelsaures Eisenoxyd,⁷⁾ Xanthosiderit.⁸⁾ Lapis atramentarius flavus.⁹⁾

Kristallsystem: Die Frage über die kristallographische Zugehörigkeit des

¹⁾ E. Manasse, Atti soc. Tosc. Sc. Nat. Proc. verb. 20, 65—76 (1911).
²⁾ J. Krenner, Különlenyomat a. math. e. termesztindományi Ertes. 42, 1 (1926).
³⁾ W. Haidinger, Handb. d. best. Min. 1845, 489.
⁴⁾ J. D. Dana, Min. 1909, 964.
⁵⁾ J. F. L. Hausmann, Handbuch 1813, 1061.
⁶⁾ A. Breithaupt, Charakt. 1823.
⁷⁾ G. Rose, Pogg. Ann. 27, 314 (1833).
⁸⁾ E. F. Glocker, Synopsis 1847, 65.
⁹⁾ Wallerius, Syst. Min. II, 28.

Copiapits ist bis heute noch nicht entschieden. E. Bertrand¹⁾ und A. Des Cloizeaux,²⁾ sowie in neuester Zeit E. Manasse³⁾ halten den Copiapit für rhombisch, G. Linck⁴⁾ dagegen für monoklin mit $a:b:c = 0,4791:1:0,9759$ und $\beta = 72^\circ 3'$.⁵⁾ R. Scharizer⁶⁾ gibt den Copiapitkristallen eine andere Aufstellung und berechnet aus Lincks Messungen $a:b:c = 1,4453:1:0,9752$ und $\beta = 101^\circ 42'$. Die Kristalle des Copiapits sind in der Regel sehr klein, tafelförmig, mit bald rhombischer, bald rhomboidischer Umgrenzung. Den scheinbaren Prismenwinkel bestimmten E. Bertrand, R. Scharizer, Z. Toboroffy⁷⁾ und E. Manasse übereinstimmend mit 102° , während der analoge Winkel nach G. Linck rund 108° betragen würde. Hj. Sjögren⁸⁾ fand $99^\circ 30'$. E. Posnjak und H. E. Merwin⁹⁾ halten den Copiapit für rhombisch mit $a:b:c = 0,81:1:?$

Spaltbarkeit. Die Richtung bester Spaltbarkeit ist die Fläche der tafelförmigen Entwicklung der Kristalle (E. Bertrand {001}, G. Linck {010}). Eine zweite weniger gute Spaltung ist parallel oder nahezu parallel zu einer Kante der sechseckig umgrenzten Kristallblättchen (E. Bertrand {010}, G. Linck, {409}). Diese beiden Spaltungen stellten auch E. Posnjak und H. E. Merwin an ihrem künstlichen Präparat fest. Die Härte ist $2\frac{1}{2}$.

Optische Eigenschaften. Die Farbe der kristallisierten Vorkommen ist gelb. In den dichten Abarten kann die Farbe olivengrün (Chevreuil gelbgrün 7 bis 20) bis schwarz werden.¹⁰⁾ Die grüne Farbe soll aber nach A. Frenzel¹¹⁾ eine Folge der intensiven Sonnenbestrahlung sein, da sie sich im Dunkel wieder verliert. Die Schwingungsrichtungen liegen parallel zu den Diagonalen der rhombischen Plättchen und zwar ist b parallel zur Makro-, c parallel zur Brachydiagonale. Die Normale auf das Blättchen ist a , die zugleich die 2. Mittellinie darstellt. Der optische Charakter ist daher positiv und $2V_{Na}$ wird von verschiedenen Autoren mit $73^\circ 31'$ (Copiapo), $74^\circ 43'$ (Vignera) und $72^\circ 55'$ (Capo d'Arco) angegeben. A. Des Cloizeaux¹²⁾ bestimmte $2H_0 = 113^\circ 10\frac{1}{2}'$ für rotes Glas und $114^\circ 15'$ für Natriumlicht, G. Linck $2H_0$ für Natriumlicht mit $111^\circ 36'$. Nach A. Des Cloizeaux ist $\rho > \nu$ und damit stimmen alle späteren Autoren überein. Die Brechungsexponenten und die Farbentöne der Achsenfarben wurden zu wiederholten Malen bestimmt. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle:¹³⁾

¹⁾ E. Bertrand, Bull. soc. min. **4**, 11 (1881).

²⁾ A. Des Cloizeaux, ebenda **4**, 11 (1881).

³⁾ E. Manasse, l. c.

⁴⁾ G. Linck, Z. Kryst. **15**, 14 (1889).

⁵⁾ Der von G. Linck angegebene Wert $71^\circ 56'$ ist durch einen Rechenfehler ent-

stellt. ⁶⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 384 (1913).

⁷⁾ Z. Toboroffy, ebenda **43**, 369 (1907).

⁸⁾ Hj. Sjögren, Geol. För. Förh. **17**, 307 (1895).

⁹⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1979 (1922).

¹⁰⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 61 (1890).

¹¹⁾ A. Frenzel, Min. petr. Mitt. **11**, 220 (1890).

¹²⁾ A. Des Cloizeaux, Bull. soc. Min. **4**, 40 flg. (1881). Die Dispersion um die 1. Mittellinie ist $\rho > \nu$, um die 2. Mittellinie naturgemäß $\rho < \nu$.

¹³⁾ Für den Janosit, der ja mit Copiapit identisch ist, fand E. Weinschenk [Földt. Kösl. **36**, 182 (1906)]: $N_\alpha = 1,520$, $N_\beta = 1,547$, $N_\gamma = 1,572$. — Hierüber auch: W. H. Melville u. W. Lindgren, Bull. geol. Surv. U.S. **61**, 29 (1891). — E. Wülfing, Min. petr. Mitt. **9**, 401 (1888).

Fundort	N_α	N_β	N_γ	Achsenfarben			Autoren
				α	β	γ	
Vignera . . .	1,507	1,531	1,575	grün-lichgelb	hellgelb-farblos	schwefelgelb	Manasse
Capo d'Arco .	1,509	1,532	1,577	"	"	"	"
Copiapò . . .	1,506	1,529	1,573	"	"	"	"
Congo	1,525	1,545	1,592	"	"	"	Mc Caughey ¹⁾
Atacama . . .	1,530	1,550	1,590	farblos	farblos	gelb	Larsen ²⁾
?	1,540	1,550	1,600	"	"	blaß kana-riengelb	"
Leona Height	1,530	1,541	1,587	"	"	"	"
?	1,525	1,543	1,590	"	"	"	"
Blythe	1,510	1,535	1,575	farblos	farblos	gelb	"
Liard Post . .	—	1,538	1,578	—	—	—	Walker ³⁾
Santa Maria .	—	1,53	1,57	—	fast farblos	gelb	W. E. Ford ⁴⁾
Künstlich . .	1,531	1,546	1,597	farblos	licht-graugelb	lichtgelb	Posnjak u. Merwin ⁵⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
δ	2,103	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O .	—	—	—	0,31	—	—	—	—	—	—
CaO .	Spur	—	Spur	—	—	—	—	—	0,26	—
MgO .	—	—	0,15	—	—	—	0,98	0,66	1,16	0,29
FeO .	—	0,48	—	1,55	—	0,33	1,53	1,51	3,28	0,44
ZnO .	—	—	—	—	—	—	2,11	1,67	—	—
Fe ₂ O ₃ .	30,10	30,51	28,18	29,16	30,24	29,66	26,36	26,78	26,79	25,04
Al ₂ O ₃ .	Spur	Spur	2,95	—	—	—	—	—	0,37	0,31
SO ₃ .	38,91	38,87	38,47	39,03	38,62	39,81	38,44	38,47	38,82	38,36
H ₂ O .	30,74	28,54	29,50	29,57	30,75	29,95	30,09	30,07	29,57	29,71
Unlösli.	—	2,55	0,78	—	0,90	0,30	0,15	0,27	0,75	5,43
	99,75	100,95	100,03	100,00	100,51	100,05	99,66	99,43	100,00	99,58

1. Tierra amarilla bei Copiapò (Chile); anal. G. Linck, Z. Kryst. **15**, 17 (1889).
2. Ebendaher; anal. E. Manasse, Proc. verb. Soc. Tosc. d. Sc. nat. 1911.
3. Ebendaher; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 62 (1890).
4. Ebendaher; anal. J. B. Makintosh, Am. Journ. **38**, 245 (1889).
5. Sierra de la Caparossa (Chile); R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 386 (1913).
6. Copiapò (Chile); anal. E. Manasse, l. c. Mittel.
7. Südamerika; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 391 (1913).
8. Wie oben.
9. Sulfurbank (Californien); anal. W. H. Melville u. W. Lindgren, Bull. geol. Surv. U.S. 1891, 61.
10. Leona Heights (Alameda County); anal. W. T. Schaller, Bull. Dep. Geol. Un. Cal. **3**, 215 (1903).

¹⁾ Mc Caughey, Am. Min. **3**, 162 (1918).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **61**, 679 (1921).

³⁾ T. L. Walker, Univ. Toronto Studies, geol. Ser. **14**, 84—86 (1922).

⁴⁾ W. E. Ford, Am. Min. **9**, 242—244 (1924).

⁵⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1979 (1922).

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
δ	—	2,08	—	—	—	—	—
MgO	3,06	3,75	Spur	—	0,85	1,73	—
MnO	0,21	0,16	—	—	—	—	—
FeO	0,46	0,27	0,94	4,06	0,45	0,33	—
ZnO	—	0,58	—	—	2,47	1,45	—
Fe ₂ O ₃	26,54	24,46	21,91	26,10	26,19	26,39	30,68
Al ₂ O ₃	—	—	4,15	Spur	—	—	—
SO ₃	39,97	38,48	38,87	38,37	38,22	38,27	38,72
H ₂ O	30,43	32,39	33,33	30,68	31,33	30,60	30,60
Unlös.	—	0,09	0,61	0,71	0,40	0,79	—
	100,67	100,18	99,81	99,92	99,91	99,56	100,00

11. Redington Quecksilber Mine, Knoxville (Californien); anal. W. H. Melville u. W. Lindgren, l. c.

12. Fahlun; anal. R. Mauzelius, Geol. För. Förh. 17, 306 (1895).

13. Vignera auf Elba; anal. E. Manasse, l. c. Mittel.

14. Capo d'Arco auf Elba; anal. Derselbe, l. c. Mittel.

15. Rammelsberg; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. 52, 391 (1913).

16. Wie oben.

17. Künstlich; anal. Derselbe, ebenda 52, 386 (1913).

	18.	19.	20.	21.	22.
δ	—	2,087	—	—	—
MgO	—	3,10	—	—	3,19
ZnO	2,00	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	28,00	24,96	29,98	30,75	26,39
Al ₂ O ₃	—	0,52	—	—	—
SO ₃	39,44	37,92	39,68	39,28	39,79
H ₂ O	30,64	31,51	30,45	29,97	29,92
Unlöslich.	—	1,96	0,31	—	0,30
	100,08	99,97	100,42	100,00	99,86

18. Rammelsberg; anal. Ahrend u. F. Ulrich, Z. f. d. ges. Naturw. Halle 3, 32 (1854).

19. Liard Post B.C; anal. E. W. Tood, Contrib. to Canad. Min. 1922. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 14, 84—86.

20. Congo Kohlenmine, Perry County (Ohio); anal. W. J. Caughey, Am. Min. 3, 162 (1918). NB. Der Copiapit bildete sich erst auf der Melanteritstufe im Museum.

21. Künstlich; anal. E. Posnjak u. H. E. Merwin, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 1980 (1922).

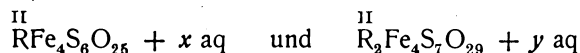
22. Santa Maria Mts, eastern Riverside Co., Cal.; anal. J. F. Schairer u. C. C. Lawson, Am. Min. 9, 242—244 (1924).

Formel und Wassergehalt. G. Rose, der zuerst das später von W. Haidinger¹⁾ Copiapit genannte Mineral analysiert hat, gibt diesem Mineral die Formel Fe₄S₅O₂₁ + 18 aq. Der erste Teil dieser empirischen Formel wird von den Forschern allgemein als richtig angenommen. Dagegen bestehen Meinungsverschiedenheiten bezüglich des Wassergehaltes. R. Scharizer tritt für 18 aq ein. Auch W. J. Caughey fand 18 Mol. Wasser. G. Linck hält einen größeren Wassergehalt für möglich und P. Groth²⁾ schreibt direkt die Formel [(SO₄)₅Fe₄(OH)₂ + 18 aq], was zu 19 aq führen würde. Die gleiche

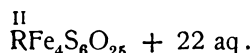
¹⁾ W. Haidinger, Handb. d. bestim. Min. 1845, 489.

²⁾ P. Groth, Chem. Kryst. 2, 472 (1908).

rühren. R. Scharizer¹⁾ hält es für nicht unwahrscheinlich, daß auch die Monoxyde zum Copiapitmolekül gehören und daß die natürlichen Copiapite Gemenge oder Mischungen vom normalen Copiapit mit den RO-haltenden Copiapiten seien, für welche er Formeln wie:



annimmt. x ist dabei gleich 20—23, y gleich 26 oder 27. Der von E. W. Tood analysierte Copiapit (Anal. 19) führt z. B. zur Formel:



J. W. Schairer und C. C. Lawson sprechen sich auf Grund ihrer synthetischen Versuche dagegen aus.

Der Copiapit ist das häufigste Ferrisulfat. Dies ist dadurch begründet, daß sich aus allen Ferrisulfatlösungen der Copiapit zuerst ausscheidet. Er ist auch das einzige Ferrisulfat, das aus seiner Lösung wieder auskristallisieren kann, das also zu seinem Bestande in der Mutterlauge keinen Überschuß an Schwefelsäure und keine bestimmte Konzentration derselben braucht. In Berührung mit der Lösung ist nach E. Posnjak und H. E. Merwin²⁾ der Copiapit unter 90° stabil. In feuchter Luft zieht auch der Copiapit Wasser an und zerfließt, aber viel langsamer als der Rhomboklas und Coquimbit. Die auf die gleiche Weise wie beim Rhomboklas gewonnene Abtropfflüssigkeit enthielt 19,99—20,08% Fe₂O₃, 25,86—26,02% SO₃ und 54,15 bis 53,90% H₂O. Diese Zahlen führen zur Formel [Fe₄S₆O₂₁ + 18 aq] + 30 H₂O.

8. Der B-Copiapit.

R. Scharizer³⁾ hat bei seinen synthetischen Versuchen des öfteren Präparate erhalten, deren Zusammensetzung der einfachen Formel Fe₆S₈O₃₃ + 24 aq entsprach. Er glaubte sich daher berechtigt, in diesen Präparaten chemische Individuen erblicken zu dürfen, zumal beim Behandeln der Präparate mit Alkohol Lösung und Lösungsrückstand dieselbe Zusammensetzung hatten. Er führte damals den allerdings schlecht gewählten Namen β-Copiapit ein, der jetzt in B-Copiapit umgeändert wird. Die Formel dieser Verbindung, deren Existenz F. Wirth und B. Bakke⁴⁾ bestätigen, E. Posnjak und H. E. Merwin⁵⁾ dagegen anzweifeln, wäre besser [(HO)Fe]₃(SO₄)₂(SO₄H)₂ + 11 aq zu schreiben, und sie wäre ein stöchiometrisch nicht unwahrscheinliches Mitglied zwischen Coquimbit [(HO)Fe]₂(SO₄)(SO₄H)₂ + 7 aq und Copiapit [(HO)Fe]₄(SO₄)₃(SO₄H)₂ + 15 aq.

9. Die Ferrisulfate vom Typus Fe₂S₂O₉ + x aq.

Von diesem Typus kennt man 3 Sulfate: a) den Amarantit, b) den Castanit, c) den Fibroferrit.

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 396 (1913).

²⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1980.

³⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **46**, 446 (1909).

⁴⁾ F. Wirth u. B. Bakke, l. c., S. 38.

⁵⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1980.

a) Der Amarantit.¹⁾

Synonyma: Hohmannit,²⁾ Paposit.³⁾

Kristallform: Triklin. $a:b:c = 0,76915:1:0,57383$; $\alpha = 95^\circ 38' 15''$, $\beta = 90^\circ 23' 43''$, $\gamma = 97^\circ 13' 14''$ nach S. L. Penfield.⁴⁾ Die kleinen nadelförmigen oder breitsäulenförmigen Kristalle sind zu Rosetten gruppiert in Copiapit eingewachsen.

Physikalische Eigenschaften. Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{010\}$ sehr gut. Der Winkel beider ist nach E. A. Wülfing⁵⁾ 82° , nach S. L. Penfield $82^\circ 39'$. Die Härte ist 2,5.

Optisches Verhalten. Die Farbe ist braunrot bis orangerot, nach L. Darapsky rotorange (Chevreuil $3\frac{1}{2}-\frac{1}{10}$). Der Strich ist citronengelb. An der Luft werden die glasglänzenden Kriställchen gerne matt.

Auf $\{100\}$ ist das Extinktionsmaximum gegen die durch Spaltrisse angedeutete Vertikalachse um 38° (nach E. A. Wülfing 40°) geneigt und zwar im positiven Sinne, das ist von rechts oben nach links unten. Die gleiche Lage hat die Achsenebene. Die Bisektrix steht schief auf $\{100\}$, so daß nur ein Achsenaustritt zu beobachten ist. Der Pleochroismus dieser Spaltblättchen ist schwach. Die Achsenfarbe parallel zur Achsenebene ist dunkelbraunrot, senkrecht darauf etwas lichter.

Auf $\{010\}$ ist der Pleochroismus und die Doppelbrechung stärker. Die Schwingungsrichtung bildet im spitzen Winkel β mit der Vertikalachse nach S. L. Penfield einen Winkel von $16-17^\circ$, nach E. A. Wülfing von 20° . Parallel dieser Auslöschungsrichtung ist die Achsenfarbe braunrot, senkrecht darauf citronengelb.

$2EE = 59^\circ 3'$ für Lithiumlicht, $63^\circ 2'$ für Natriumlicht, Thalliumlicht wird ganz absorbiert. $\rho < \nu$. Die spitze Bisektrix ist negativ.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ . . .	2,11	2,005	—	2,286	—	2,17	—
Na ₂ O . . .	—	0,51	—	0,59	—	—	—
K ₂ O . . .	—	—	—	0,11	—	—	—
CaO . . .	—	—	—	Spur	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . .	37,26	35,69	35,62	37,46	35,64	37,03	35,92
Al ₂ O ₃ . .	—	0,21	—	—	—	—	—
SO ₃ . . .	35,58	36,15	36,20	35,46	35,98	35,76	36,18
H ₂ O . . .	27,62	27,44	28,33	28,29	28,22	27,71	28,13
	100,46	100,00	100,15	101,91	99,84	100,50	100,23

1. Carracoles in Chile; anal. A. Frenzel, l. c., S. 398.
2. Chile; anal. J. B. Makintosh, Am. Journ. **38**, 242.—245 (1889).
3. Sierra Gorda; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 56 (1890).
4. Mina de la Compañía bei Sierra Gorda; anal. F. A. Genth, Am. Journ. **40**, 201 (1890).

- 1) A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **9**, 398 (1888).
- 2) Derselbe, l. c. **9**, 397 u. 423 (1888), ferner **11**, 216 (1890).
- 3) L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, *I*, 53 und A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 223 (1890).
- 4) S. L. Penfield, Am. Journ. **40**, 199 (1890).
- 5) E. A. Wülfing, Tsch. min. Mit. **9**, 403 (1888).

5. Chile; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 347 (1927).
 6. Sierra Gorda bei Carracoles (Chile); anal. A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 216 (1890).
 7. Paposit von Papos; anal. Gräbner, ebenda **11**, 223 (1890).

Formel. Nach E. A. Wülfing bleibt der Amarantit, wenn er auf 40 bis 50° erwärmt wird, unverändert. Nach R. Scharizer verliert er:

Über H ₂ SO ₄	75°	100°	150°	200°	250°	300°	über 300°
11,29 %	11,61 %	12,30 %	17,82 %	23,46 %	25,73 %	26,91 %	28,22 %

A. Frenzel gibt gleichfalls den Wasserverlust bei 100° mit 12,3% an und F. A. Genth, sowie L. Darapsky bestimmten den Wasserverlust bei 100° ebenfalls mit 3 Mol. Wenn man mit Hilfe der obigen Zahlen die Entwässerungskurve konstruiert, so erhält man eine Linie mit zwei Knickpunkten bei ungefähr 100 und 200°, entsprechend den Wasserverlusten von 3 bzw. 6 Mol. Die empirische Formel des Amarantites Fe₂S₂O₉ + 7 aq schreibt R. Scharizer¹⁾ deshalb [(HO)Fe]₂[SO₄]₂ + 6 aq. Bei 150° wird der Amarantit pomeranzengelb, bei 200° braunrot.

Vorkommen. Der Amarantit wurde, in Kupfervitriol eingewachsen, bei San Salvador in Quetena bei Calama²⁾ gefunden. Gewöhnlich aber bildet er Knollen und radialstrahlige Kristallaggregate im Copiapit. Fundorte hierfür sind: Mina de la Compañía bei Sierra Gorda, Prov. Tocopilla und Mina de la caparossa — auch Alcaparossa geschrieben — bei Tierra Amarilla.

b) Castanit.

Mit diesem Namen belegte L. Darapsky³⁾ ein kastanienbraunes Mineral, das er in großen Kristallen von prismatischem Habitus im olivengrünen Copiapit von Sierra Gorda gefunden hatte. Die Kristalle sind schlecht entwickelt. Vorherrschend ist ein vierseitiges Prisma von 82°, welcher Winkel dem Winkel der beiden Spaltflächen {100} und {010} beim Amarantit entspricht. Die Farbe des Pulvers ist wie beim Amarantit gelborange.

Analyse.

1.	
δ . . .	2,18
Al ₂ O ₃ . . .	Spur
Fe ₂ O ₃ . . .	33,92
SO ₂ . . .	33,80
H ₂ O . . .	30,76
Unlöslich .	1,15
	99,63

1. Sierra Gorda (Chile); anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, *II*, 267.

Im Exsiccator über Chlorcalcium gibt der Castanit kein Wasser ab, dagegen bis

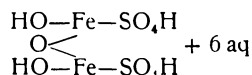
50°	80°	100°	145°	170°	über 170°
1 %	9,5 %	11,8 %	15,5 %	20,5 %	10,2 %

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 347 (1927).

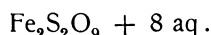
²⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 220 (1890).

³⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, *II*, 267.

Bis 100° verliert der Castanit wie der Amarantit 3 Mol. Wasser. Auch der Verlust bei 140 und 170° ist gleich dem, den L. Darapsky für den Amarantit angibt. Der Unterschied zwischen beiden Mineralien besteht darin, daß der Wasserverlust über 200° beim Amarantit 1 Mol., beim Castanit 2 Mol. beträgt, weshalb die Konstitutionsformel des Minerals



zu schreiben sein dürfte. Die empirische Formel würde lauten:



Im Wasser ist der Castanit anscheinend unlöslich. Doch gibt er fortgesetzt Schwefelsäure an das Wasser ab. Salzsäure greift ihn in der Kälte schwer an, löst ihn aber in der Wärme vollkommen. Luft und Wasser ändern die Farbe und den Glanz des Castanits nicht.

c) Fibroferrit.¹⁾

Synonyma: Stypticit,²⁾ Copiapit.³⁾

Vorkommen. Der Fibroferrit bildet wurmartig gekrümmte, feinfaserige Aggregate von perlgrauer oder gelbgrüner Farbe (Chevreuil gelbgrün 7—8) und lebhaftem Seidenglanz. Senkrecht zur Faserung ist die Farbe des Minerals dunkelgrün bis schwarz. Dieses Mineral fand sich zu Tierra amarilla in Chile, zu Cetine in Toscana, hier mit Melanerit und Markasit zusammen, zu Capo Calamita auf Elba mit Pseudoihleit, dann zu Pallières im Departement du Gard.

Kristallographische und optische Eigenschaften. Die einzelnen Fasern, deren Dicke nach E. Manasse⁴⁾ nur 0,001 mm beträgt, sind terminal entweder gerade oder schief abgestumpft, oder zeigen dachförmige Endungen. Im durchfallenden Licht sind sie blaß grünlichgelb, oft ganz farblos. Der Pleochroismus ist deutlich. Schwingungen parallel zur Längsrichtung sind gelbgrün, senkrecht darauf fast farblos. Die Schwingungsrichtung bildet nach E. Manasse mit der Längsrichtung den Winkel von 0°, nach G. Linck⁵⁾ aber bei einzelnen Nadeln auch 10°. Deshalb hält G. Linck den Fibroferrit für monoklin. Die Doppelbrechung ist stark positiv. E. Manasse bestimmte am Fibroferrit von Cap Calamita $N_\alpha = 1,568$ und $N_\gamma = 1,530$. c ist parallel zur Längsrichtung der Fasern. E. S. Larsen⁶⁾ bestimmte am Fibroferrit von Cimarron in Colorado $N_\alpha = 1,525$ und $N_\gamma = 1,565$ und gibt für α als Achsenfarbe „farblos“, für γ „blaßgelb“ an. Am Fibroferrit von Genette Mountain in Arizona fand er $N_\alpha = 1,533$, $N_\beta = 1,534$, $N_\gamma = 1,575$ und T. L. Walker⁷⁾ gibt für den Fibroferrit von Quatsino $N_\alpha = 1,518$, $N_\beta = 1,518$, $N_\gamma = 1,561$ an. Die Achsenfarben sind hier $c = \gamma$ bernsteingelb, β und α farblos.

¹⁾ Prideaux, Phil. Mag. a Journ. of sc. **18**, 397 (1841).

²⁾ J. F. L. Hausmann, Handb. **2**, 1202 (1847).

³⁾ J. L. Smith, Am. Journ. **18**, 375 (1854).

⁴⁾ E. Manasse, Proc. verb. soc. Tosc. Sc. Nat. **27**, 15 (1911).

⁵⁾ G. Linck, Z. Kryst. **15**, 19 (1889).

⁶⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, 75 (1921).

⁷⁾ T. L. Walker, Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 14, 87 u. 88 (1922).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
δ	1,8–1,9	1,857	—	—	—	—	2,085	—	1,901
CaO	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—
FeO	—	—	—	—	—	—	1,50	0,37	0,28
Fe ₂ O ₃	30,99	32,43	32,13	29,63	30,47	30,83	30,58	32,07	32,68
SO ₃	31,24	32,94	30,60	30,05	30,30	31,21	32,03	31,92	32,48
H ₂ O	36,41	34,32	35,74	36,73	37,63	36,93	36,40	35,24	33,20
Unlös.	1,36	0,63	1,41	3,59	2,19	1,03	—	—	1,08
	100,00	100,72	99,88	100,00	100,59	100,00	100,51	99,60	99,72

1. Chile; anal. A. Brun, Z. Kryst. **5**, 103 (1881).
2. Tierra amarilla in Chile; anal. G. Linck, l. c., S. 19. Mit Spuren von Al₂O₃.
3. Chile; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 64 (1890).
- 4.–6. Chile; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 342 (1927).
7. Capo Calamita; anal. E. Manasse, Proc. verb. soc. Tosc. Sc. Nat. **27**, 15 (1911).
8. Cetine bei Siena in Toscana; anal. Derselbe, ebenda **17**, 53 (1908).
9. Quatsino, B. C.; anal. W. E. Todd, Contrib. to Canad. Min. Univ. of Toronto Studies Geol. Ser. Nr. 14, 87–88 (1922). Die Analyse Johnstons¹⁾ wurde hier nicht aufgenommen, weil sie sich auf kein reines Eisensulfat bezieht.

Formel. Während das Verhältnis von Fe₂O₃:SO₃ bei allen Analysen der Formel Fe₂S₂O₉ entspricht, schwankt der Wassergehalt zwischen 9,4 Mol. (Anal. 2.) und 11 Mol. (Anal. 5.). R. Scharizer²⁾ hat die Wasserverluste des Fibroferrots bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und seine Beobachtungen mit denen von G. Linck und E. Manasse verglichen. Es ergab sich, daß die Schwankungen im Wassergehalt nur das Wasser, das unter 175° weg geht, treffen und daß über 175° stets 1 Mol. H₂O entweicht. Die Entwässerungskurve des Fibroferrots zeigt unterhalb 175° zwei Knickpunkte: den 1. bei ungefähr 170° und den 2. bei 85°. Diesem entspricht ein Verlust von 7 Mol. H₂O, jenem ein solcher von 3 Mol. Über Schwefelsäure im Exsiccator gibt der Fibroferrot ebenfalls Wasser ab und zwar entweichen 2 Mol. rasch innerhalb 2 Tagen. Innerhalb 4 Monaten stieg er auf 24,88%, das sind 7 Mol., war also genau so groß wie beim Erwärmen auf 85°.

Die Formel des Fibroferrots wäre somit:



wenn das über 170° entweichende Wasser als Konstitutionswasser angesehen wird.

E. Manasse beobachtete, daß der Fibroferrot von Capo Calamita bei 150°, obwohl er seinen Glanz verloren hatte und rotgelb geworden war, noch immer, wenn sich auch die Doppelbrechung verringert hatte, den ursprünglichen optischen Charakter beibehielt, und erst beim Erhitzen auf 225 bis 235° wurde die Längsrichtung der Nadeln die Achse größter Elastizität.

Außer den als Mineralien bekannten Verbindungen von Fe₂S₂O₉ + x aq haben E. Posnjak und H. E. Merwin³⁾ noch zwei Verbindungen dieser Art hergestellt:

¹⁾ R. A. A. Johnston, Rep. geol. Surv. of Can. (1896); Ottawa g. Pr. R. (1898).

²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 342 (1927).

³⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1978.

1. $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 + 5 \text{ aq.}$ Diese Verbindung kristallisiert monoklin mit $a:b:c = 0,858:1:1,358$ und $\beta = 71^\circ 24'$. Sie spaltet gut nach $\{001\}$, ist pleochroitisch und zwar $\alpha =$ farblos, $\beta =$ schwachgelb, $\gamma =$ lichtgelb. $N_\alpha = 1,588$, $N_\beta = 1,678$, $N_\gamma = 1,749$. $b = \gamma$ und $a:c = 19^\circ$ im spitzen Winkel β . Diese Substanz ist nur unter 100° mit ihrer Lösung stabil.

Analyse. $\text{SO}_3 = 39,3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 38,80\%$, $\text{H}_2\text{O} = 22,07\%$.

2. $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 + \text{aq.}$ Diese Verbindung kristallisiert in rhombischen, nach γ faserigen Kristallen. α und β sind farblos, γ lichtgelb. Die Körperfärbung ist orange-gelb. $N_\alpha = 1,782$, $N_\beta = 1,806$, $N_\gamma = 1,918$. Das Existenzgebiet dieser Verbindung liegt über 75° .

Analyse. $\text{SO}_3 = 47,49\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 46,84\%$, $\text{H}_2\text{O} = 6,77\%$.

10. Utahit.¹⁾

Kristallform: Rhomboedrisch. $a:c = 1:1,0576$.²⁾ Kleine hexagonale Täfelchen oder würfelförmige Rhomboeder, oft mit schönem Schichtenbau.

Optische Eigenschaften. Die Farbe ist im Kern Radde orange 5 *i*, in der Hülle 6 *r*—6 *u*. Die Kristalle sind glasglänzend, manchmal auf $\{0001\}$ auch metallisch. Der Pleochroismus ist stark und zwar helbgelb und gelbbraun. Gewöhnlich optisch einachsig und negativ. Nach E. S. Larsen ist $\omega = 1,82$.³⁾ Oft auch optisch anomal. Auf $\{0001\}$ erscheint dann ein zweiachsiges Achsenbild, dessen Achsenwinkel seine Größe von Ort zu Ort ändert, ebensowenig ist auch die Lage der Achsenebene konstant. Die Folge davon ist eine Felderteilung. A. Arzruni⁴⁾ hat gezeigt, daß vollkommen isotrope basische Blättchen, wenn man sie mit Salzsäure behandelt, doppelbrechend und deutlich zweiachsig werden.

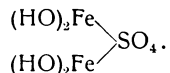
Analysen.

	1.	2.
Fe_2O_3 . . .	58,82	58,51
As_2O_5 . . .	3,19	—
SO_3 . . .	28,45	26,83
H_2O . . .	9,35	12,47
Rückstand . . .	—	2,19
	99,81	100,00

1. Eureka Mine, Yuba Co. (Utah); anal. A. Damour, Z. Kryst. **9**, 560 (1884).

2. Mina Santa Rosa, Guanaco, Taltal (Chile); anal. K. Thaddeeff, ebenda **31**, 244 (1899).

Formel. A. Thaddeeff⁵⁾ schreibt die empirische Formel des Utahits $\text{Fe}_2\text{SO}_6 + 2 \text{ aq}$ und die Konstitutionsformel:



Die kristallographische Verwandtschaft mit Jarosit veranlaßte S. L. Penfield⁶⁾ zur Schreibweise der Formel $[(\text{HO})_2\text{Fe}]_2[(\text{HO})_2\text{Fe}]_6[\text{SO}_4]_4$ und R. Scharizer schlägt die Schreibweise $[\text{SO}_4][\text{Fe}(\text{HO})_2]_6[\text{SO}_4]_2$ vor.

¹⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **9**, 558 (1884).

²⁾ Derselbe, ebenda **31**, 236 (1899).

³⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 152.

⁴⁾ A. Arzruni, l. c., S. 560.

⁵⁾ A. Thaddeeff, Z. Kryst. **31**, 244 (1899).

⁶⁾ S. L. Penfield, ebenda **35**, 552 (1902).

Der Utahit ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich.
Künstlich hat Soubeiran¹⁾ diese Substanz als rotgelbes Pulver erhalten, als er die Lösung des Salzes $K_4Fe_6S_8O_{35} + 24 \text{ aq}$ erhitzte.

11. Planoferrit.

Der Planoferrit bildet nach F. Grünling²⁾ sechsseitige rhombische Blättchen mit vollkommener Spaltung nach {001}. Die Farbe ist gelbgrün bis braun, der Strich chromgelb. Die Doppelbrechung ist stark und der Pleochroismus auf {001} erzeugt die Achsenfarben: farblos und citronengelb. Die Auslöschung erfolgt parallel und senkrecht zu einer Kante der sechsseitigen Blättchen und die Achsenebene ist parallel zu dieser Kante. Die stumpfe Bisektrix ist normal auf {001}. Die Härte = 3.

Analysen.

	1.
Fe ₂ O ₃ . . .	31,20
SO ₃ . . .	15,57
H ₂ O . . .	51,82
Unlöslich . . .	1,41
	100,00

1. Grube Lautaro am Morro Moreno (Chile); anal. L. Darapsky, Z. Kryst. **29**, 214 (1898).

Formel. Aus obiger Analyse folgt die Formel $Fe_2SO_8 + 15 \text{ aq}$. Im Gegensatz zum wasserärmeren Utahit ist der Planoferrit im Wasser löslich.

12. Karphosiderit.

Das Material, auf das A. Breithaupt³⁾ die Schaffung dieser Mineralpezies begründete, stammt aus Klüften eines angeblich aus Labrador stammenden, quarzreichen, eischüssigen Glimmerschiefers. Es war erdig und von strohgelber Farbe. Ein ähnliches Mineral aus Grönland untersuchte F. Pisani⁴⁾ und ein Vorkommen aus den Klüften der triadischen Arkose von Saint Léger bei Macon (Saone et Loire) beschreibt A. Lacroix.⁵⁾ E. Wittich⁶⁾ fand den Karphosiderit an mehreren Punkten Mexicos.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	2,728	3,09	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	49,88	48,52	51,68	53,59	47,07
SO ₃ . . .	31,82	30,18	28,73	26,18	32,83
P ₂ O ₅ . . .	—	2,72	—	—	—
H ₂ O . . .	18,30	18,48	19,42	20,01	19,90
	100,00	99,90	99,95	99,95	99,90

¹⁾ Soubeiran, P. D. Graham-Otto: Lehrb. d. Chem. [5] **2**, 4. Abt., 1. Teil, 621 (1889).

²⁾ F. Grünling, Z. Kryst. **29**, 214 (1898).

³⁾ A. Breithaupt, Schweigg. Journ. **50**, 314 (1827).

⁴⁾ F. Pisani, C. R. **58**, 242 (1864).

⁵⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **10**, 142 (1887).

⁶⁾ E. Wittich, Soc. geol. mex. Bol. **8**, 47 (1913).

1. Grönland; anal. F. Pisani, C. R. **58**, 242 (1864).
2. Saint Léger; anal. A. Lacroix, Bull. soc. min. **10**, 142 (1887).
- 3.—5. Chihuahua (Mexico); anal. E. Wittich, Soc. geol. mex. **8**, 47 (1912). Analyse 3 enthält noch 0,12% MnO, Analyse 4 noch 0,17% Al₂O₃ und Analyse 5 noch 0,10% Al₂O₃.

Aus A. Lacroixs Analyse wurde die Formel Fe₆S₄O₂₁ + 10 aq für den Karphosiderit abgeleitet.

Physikalische Eigenschaften. Der Karphosiderit ist erdig. Doch erweist er sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk gold- bis strohgelber sechseitiger Blättchen zuweilen mit Rhomboederflächen am Rand und deutlicher basischer Spaltbarkeit. Diese Kriställchen sind optisch einachsig, negativ, stark doppelbrechend (etwa 0,04) und besitzen deutlichen Pleochroismus: farblos und strohgelb. E. S. Larsen¹⁾ bestimmte am Karphosiderit von Grönland $N_{\alpha} = 1,70$, $N_{\gamma} = 1,80$.

13. Borgströmit.

Borgströmit nannte M. Saxen 1919 ein erdiges gelbes Eisensulfat aus dem eisernen Hut der Erzgänge des Otravaargebietes in Finnland. Auf Grund zahlreicher Analysen, die:

56,80% Fe₂O₃, 24,02% SO₃ und 18,39% H₂O (Summe 99,21) ergaben und zu dem Molekularverhältnis:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 356 : 300 : 1021 = 1,19 : 1 : 3,40$$

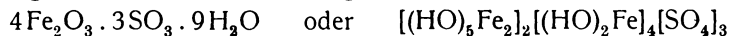
führten, gab M. Saxen diesem Mineral mit Rücksicht darauf, daß es mit Limonit verunreinigt war, die Formel Fe₂O₃ · SO₃ · 3H₂O.

Später²⁾ führte er noch zwei Analysen aus, die folgende Werte lieferten:

	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.
Fe ₂ O ₃ . .	51,83	0,324	1	50,55	0,316	1
SO ₃ . .	28,73	0,359	1,11	29,41	0,367	1,16
H ₂ O . .	19,44	1,080	3,33	20,04	1,114	3,52
	100,00			100,00		

Das Molekularverhältnis, das im Mittel Fe₂O₃ : SO₃ : H₂O = 1 : 1,12 : 3,42 ist, rundet er auf 3 : 4 : 9 ab und schreibt die Formel des Borgströmits 3 Fe₂O₃ · 4 SO₃ · 9 H₂O, obwohl eine Formel 2 [Fe₂SO₈] + 7 aq näher läge. Diese Formel hat auch ein von W. Stich analysierter Karphosiderit von Chihuahua in Mexico. Diese Verbindung behält ihr Wasser bis 335°, gibt dann bei 407° alles Wasser, bis auf 1 Mol. ab und über 576° entweicht auch Schwefelsäure.

Von physikalischen Konstanten wurde nur die Doppelbrechung mit 0,040 bestimmt. Athanasesco³⁾ hatte 1886 durch Erhitzen einer 25%igen Ferrisulfatlösung auf 150° die Verbindung:



künstlich erhalten und E. Posnjak und H. E. Merwin⁴⁾ zeigten, daß diese orangegelbe Verbindung in würfelförmigen Rhomboedern mit $a : c = 1 : 1,14$

¹⁾ E. S. Larsen, Medd. Geol. För. Helsingfors 1919—1922, S. 20.

²⁾ Über die Petrologie des Otravaargebietes im östlichen Finnland 1923, S. 50.

³⁾ Athanasesco, C. R. **103**, 271 (1886).

⁴⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 1977.

kristallisiert, daß sie pleochroitisch ist und zwar ω = tiefgelb, ϵ = lichtgelb. Die Brechungsexponenten für Natriumlicht sind $N_\omega = 1,816$, $N_\epsilon = 1,723$. Die Substanz ist also optisch negativ und die Doppelbrechung ist 0,093.

Diese Verbindung ist in einer Lösung von bestimmter Konzentration bis ungefähr 170° stabil und kann bei 75° leicht in Kristallen mit 1 mm Durchmesser erhalten werden.

14. Raimondit.¹⁾

Kristallographische und optische Eigenschaften. Dünne sechsseitige Blättchen mit Spaltbarkeit nach {0001} von honiggelber bis ockergelber Farbe, die nach A. Des Cloizeaux²⁾ einachsigt und negativ sind. E. S. Larsen³⁾ ermittelte am Raimondit von Huancom $N_\omega = 1,82$, an dem von Laurium $N_\omega = 1,867$, $N_\epsilon = 1,79$, hält aber beide Mineralien für Jarosite und zweifelt an der Existenz dieses Minerals.

Analyse.

	1.
δ	3,19—3,22
Fe_2O_3	46,52
SO_3	36,08
H_2O	17,40
	100,00

1. Aus den Zinngruben von Bolivia; anal. Rube, Bg.- u. hütt. Z. **25**, 149 (1866).

Formel. Die empirische Formel wird in allen Büchern $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_{15} + 7\text{aq}$ geschrieben, obwohl der Wassergehalt nur $6\frac{1}{2}$ Mol. beträgt.

15. Cyprusit.⁴⁾

Kristallographische und optische Eigenschaften. Nach J. Deby,⁵⁾ bildet der Cyprusit mikroskopisch sechsseitige Tafelchen von 33^{-4} bis 83^{-4} mm Durchmesser und ist optisch einachsigt; nach E. S. Larsen⁶⁾ optisch negativ mit $N_\omega = 1,830$, $N_\epsilon = 1,72$. Auch dieses Mineral hält er für Jarosit.

Analyse.

	1.
δ	1,8
Fe_2O_3	49,68
Al_2O_3	3,89
SO_3	35,34
H_2O	11,06
	99,97

1. Kynussa auf Cypern; anal. H. Fulton, Journ. of royal microsc. Soc. [2] **4**, 186—191 (1889).

¹⁾ A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. **25**, 149 (1866).

²⁾ A. Des Cloizeaux, Bull. soc. min. **4**, 40 (1881).

³⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 53.

⁴⁾ P. F. Reinsch, Proc. Roy. Soc. **33**, 118 (1882).

⁵⁾ J. Deby, Journ. of royal microsc. Soc. [2] **4**, 186 (1889).

⁶⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 65.

Formel. H. Fulton berechnet die Formel $Al_2S_3O_{12} + 8(Fe_2SO_6) + 18aq$, da aber $R_2O_3:SO_3:H_2O = 3:4:6$ ist, wäre auch die Formel $(FeAl)_6S_4O_{21} + 6aq$ nicht unwahrscheinlich. Dadurch würde eine Verwandtschaft mit dem Karphosiderit hergestellt, mit dem er auch die Unlöslichkeit in Säuren gemein hat.

Vorkommen. Der Cyprusit bildet mächtige Gänge im Melaphyr oder Dolerit im Gebiete Chrysophon auf Cypren und stellt, mit anderen Mineralien gemischt und durch Radiolarienskelette und Spongiennadeln verunreinigt, den eisernen Hut von Pyritgängen dar.

16. Vitriolocher-Glockerit.

Zu den in Wasser unlöslichen basischen Ferrisulfaten gehören auch die Vitriolocher oder Eisensinter, die sich gerne in den Bergwerken aus den eisenhaltenden Grundwässern absetzen. Sie sind erdig und dann gelbbraun, oft aber auch dicht und dunkelbraun und nicht selten pechglänzend. Auch in Tropfsteinform wurden sie beobachtet (Zuckmantel, Schlesien).¹⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
CuO . . .	—	Spur	0,87	0,50	—	—	—	—
ZnO . . .	—	—	1,23	1,29	—	—	—	—
PbO . . .	—	0,64	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ .	62,4	64,34	63,85	68,75	80,73	38,77	57,85	60,73
SO ₃ . .	15,9	15,19	13,59	9,80	6,00	2,05	13,44	17,83
H ₂ O . .	21,7	20,70	18,46	15,52	13,57	58,88	26,36	21,00
Unlösli. .	—	—	2,00	4,14	—	—	3,35	—
	100,0	100,87	100,00	100,00	100,30	99,70	101,00	99,56

1. Fahlun; anal. J. Berzelius, Pogg. Ann. **12**, 491 (1827).
2. Hackelsberg bei Zuckmantel; anal. F. Hochstetter, Pogg. Ann. **89**, 489 (1853).
3. Rammelsberg fest; anal. L. A. Jordan, Journ. prakt. Chem. **9**, 95 (1836).
4. Von ebenda erdig; anal. Derselbe, ebenda.
5. Modum in Norwegen; anal. J. Scheerer, Pogg. Ann. **45**, 188 (1838).
6. Bodenmais; anal. J. Thiel, Inaug.-Diss., Erlangen 1891.
7. Parys Mount, Anglesey; anal. A. H. Church, Min. Mag. **11**, 13 (1895).
8. Germantown, Penn.; anal. J. Eyer mann, Ü b. d. Min. Pennsylvaniens (1911).

Die Zusammensetzung der Vitriolocher ist demnach sehr schwankend. Jene Vitriolocher, welche der Formel $Fe_4SO_9 + 6aq$ entsprechen, nannte C. Fr. Naumann²⁾ Glockerite. A. H. Church stellt für den Vitriolocher von Parys Mount die Formel $Fe_4SO_9 + 8aq$ auf.

Mikroskopisch wurde nur das Vorkommen von Parys Mount untersucht. Das Pulver war durchsichtig bis durchscheinend, kristallinisch und optisch isotrop (vielleicht weil Blättchen nach {0001} vorlagen). E. S. Larsen³⁾ fand am Glockerit von Zuckmantel $N_\alpha = 1,76$, $N_\gamma = 1,81$ im Mittel.

17. Pastreit.

Dieses Mineral fand sich nach L. Bergemann⁴⁾ in amorphen, nierenförmigen Massen von gelber Farbe bei Pallières in der Nähe von Alais,

¹⁾ E. F. Glocker, Jber. d. geol. R.A. **3**, 3. Heft, 131 (1852).
²⁾ C. Fr. Naumann, Min. 1855, 254.
³⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 80.
⁴⁾ L. Bergemann, Vh. d. Ver. Rheinl. 1866, 17.

Dep. du Gard mit Bleicarbonat, Limonit, Calcit, Gips und Fibroferit. Es ist in Salzsäure leicht löslich und vor dem Lötrohr unsmelzbar.

Analysen.

	1.	2.
MnO, CaO, Al ₂ O ₃	0,89*)	0,63**)
PbO	1,25	—
Fe ₂ O ₃	46,50	52,80
As ₂ O ₃	1,86	2,05
SO ₃	30,47	30,55
SiO ₂	2,40	—
H ₂ O	16,04	13,95
	99,41	99,98

*) Gelbe Abart.

**) Gelbbraune Abart.

Azema,¹⁾ der in einer ähnlichen Substanz vom gleichen Fundort auch Alkalien fand, hält den Pastreit für Jarosit.

W. T. Schaller²⁾ hält die Ferrisulfate: Utahit, Karphosiderit, Apatelit, Raimondit, Pastreit und Cyprusit trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung für ident, weil sie alle kristallographisch gleich sind, d. h. alle hexagonale oder rhomboedrische Täfelchen bilden. Er weist auch auf die kristallographische Verwandtschaft mit dem Jarosit hin und meint, daß die Formel dieser Mineralien H₂O, 3Fe₂O₃, 4SO₄ + 6H₂O zu schreiben sei. Durch den Ersatz des H₂O durch K₂O könnte dann die Formel des Jarosits K₂O, 3Fe₂O₃, 4SO₄ + 6H₂O abgeleitet werden. Denselben Gedanken sprach bezüglich des Pastreites schon J. D. Dana³⁾ aus.

Apatelit nannte Meillet⁴⁾ gelbe Massen, die in kleinen Nieren sich im Ton von Auteuil fanden und 53,30% Fe₂O₃, 42,90% SO₃ und 3,96% H₂O = 100,16% enthielten, was der Formel Fe₄S₃O₁₅ + 1½ aq entsprechen würde.

Anhangsweise sollen noch der von A. Frenzel⁵⁾ in der Literatur eingeführte rotbraune Hohmannit [Fe₄S₃O₁₅ + 13 aq] aus Chile und der von L. Darapsky⁶⁾ benannte Paposit erwähnt werden. Letzterer fand sich in Kupfervitriol eingewachsen in der Grube Union, Distrikt Reventon bei Paposito in Chile. Das Ferrisulfat entspricht der Formel Fe₆S₅O₂₄ + 15½ aq. Beide Mineralien sind zersetzte Amaranтите.

Die Paragenese der Ferrisulfate.

Die bis jetzt besprochenen Ferrisulfate bilden insofern eine genetische Einheit, als sich alle vom Eisendisulfid (Markasit oder Pyrit) herleiten, als dessen Oxydationsprodukte sie aufzufassen sind. Ob bei diesem Oxydationsvorgange direkt Ferrisulfate entstehen, ist fraglich. Sicherer ist, daß aus dem Eisendisulfid nach der Gleichung:



¹⁾ Azema, Bull. soc. min. **33**, 130 (1910).

²⁾ W. T. Schaller, Z. Kryst. **50**, 107 (1912).

³⁾ J. D. Dana, Min. 1868, 656.

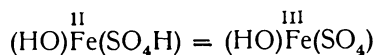
⁴⁾ Meillet, Ann. min. **3**, 808 (1841).

⁵⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **9**, 397 (1880).

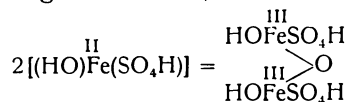
⁶⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 53 (1890).

zuerst Ferrosulfat und Schwefelsäure gebildet werden, und daß die Ferrisulfate aus dem Ferrosulfat durch Oxydation hervorgegangen sind.

Diese Oxydation des Ferrosulfates zu Ferrisulfat ist nur in Gegenwart von Wasser möglich, d. h. entweder in wäßrigen Lösungen oder in feuchter Luft. In trockener Luft findet nur ein Verstäuben des Ferrosulfates statt, selbst wenn Sauerstoff in überreichem Maße vorhanden ist.¹⁾ Aus $2[\text{FeSO}_4]$ entsteht bei der Oxydation zuerst $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ und zwar entweder nach der Gleichung:



unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, oder nach der Gleichung:



ohne Wasserbildung. Beide Moleküle sind in der Natur als Mineralien bekannt, das erstere im Amarantit und Fibroferrit, das letztere im Castanit.

Die wäßrige Lösung des basischen Ferrisulfates $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ ist, wie R. Scharizer²⁾ gezeigt hat, selbst im konzentrierten Zustande sehr instabil. Sie zerfällt immer in einen in Wasser unlöslichen und einen in Wasser löslichen Anteil, deren Menge und Zusammensetzung eine Funktion der Konzentration und Zeit ist. R. Scharizer³⁾ fand, daß einer Lösung von Ferrisulfat mit dem Molekularverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SO}_3 = 1:2,46$, die bei der Oxydation von festem Eisenvitriol in feuchter Sauerstoffatmosphäre sich gebildet hatte, ein unlöslicher Anteil mit dem Molekularquotienten $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_3 = 2,14$ entsprach, also ein Produkt, das chemisch dem natürlichen Glockerit nahe steht.

Die bei den synthetischen Versuchen entstehenden Niederschläge von unlöslichen Ferrisulfaten sind anfänglich flockig, werden aber im Laufe der Zeit kristallin. Die einzelnen Individuen sind aber so klein, daß man unter dem Mikroskop nur gelegentlich Doppelbrechung nie aber eine deutliche Kristallgestalt feststellen konnte.

R. Scharizer⁴⁾ und nach ihm F. Wirth und B. Bakke⁵⁾ haben festgestellt, daß Ferrisulfatlösungen je nach ihrer Konzentration wechselnde Mengen von basischem Ferrisulfat aufzulösen vermögen. Aber auch Ferrihydroxyd kann von ihnen aufgenommen werden, wobei weniger die Konzentration der Lösung als die Menge des in Reaktion tretenden Ferrihydroxydes für die Endzusammensetzung der Ferrisulfatlösung entscheidend ist. Im letzteren Falle gibt die Ferrisulfatlösung auch Schwefelsäure an das Eisenhydroxyd ab und nach R. Scharizers Untersuchungen wird erst das auf diese Weise neugebildete basische Ferrisulfat von der Lösung aufgenommen. Dabei kann der Molekularquotient $\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in der Lösung wohl vorübergehend kleiner als 2,4 werden, dauernd kann jedoch dieser Grenzwert nicht unterschritten werden.

Die Ferrisulfatlösung, die immer eine rotbraune Farbe hat, kann, je nachdem der Molekularquotient $\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ derselben größer oder kleiner als 2,5 ist, bei der isothermen Einengung ein doppeltes Schicksal erfahren. Im

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **33**, 215 (1899).

²⁾ Derselbe, l. c., S. 221.

³⁾ Derselbe, l. c., S. 229.

⁴⁾ Derselbe, Z. Kryst. **32**, 339 u. ff. (1900).

⁵⁾ F. Wirth u. B. Bakke, Z. anorg. Chem. **87**, 40 u. ff. (1914).

letzteren Falle dickt die Lösung zu einer amorphen rotbraunen Masse ein, die ihre anfängliche Durchsichtigkeit im Laufe der Zeit verliert. Im anderen Falle erscheint zuerst stets eine schwefelgelbe Masse, mag der Molekularquotient $\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ — er soll im nachfolgenden immer mit Mq bezeichnet werden — was immer für einen Wert zwischen 2,4 und 4 haben. Diese schwefelgelbe Masse ist anfänglich infolge der noch beigemengten Mutterlauge breiig, wird dann aber ganz hart. In diesem Zustande erscheinen bei gewissen Zusammensetzungen der Ursprungsmutterlauge in ihr weiße Pünktchen, die immer größer werden, und wenn $\text{Mq} > 3$, die gelbe Substanz ganz verdrängen können.

Die gelbe Substanz ist Copiapit, der winzige Kriställchen bildet. Die mikroskopische Untersuchung dieser Kristallisationsprodukte hat in Verbindung mit deren chemischer Prüfung ergeben, daß dieselben Gemenge von Copiapit und Coquimbit sind, wenn ursprünglich in der Lösung $\text{Mq} > 2,5$ und < 3 war, von Copiapit und Rhomboklas, wenn $\text{Mq} = 3$, von Coquimbit und Rhomboklas, wenn $\text{Mq} > 3$ und < 4 war. War Mq gleich anfänglich größer als 4, so schied sich sofort Rhomboklas ab, war er gleich 2,5 nur Copiapit. Manchmal erscheint neben dem Copiapit und dem Rhomboklas auch in untergeordneten Mengen der Coquimbit.

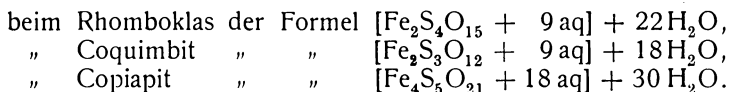
Die Bildungsmöglichkeit der drei Ferrisulfate: Rhomboklas, Coquimbit und Copiapit ist vor allem vom Schwefelsäuregehalt der Mutterlauge abhängig. F. Wirth u. B. Bakke haben die Bestandfelder dieser Verbindungen abzugrenzen versucht und gefunden, daß die Grenze zwischen den Bestandfeldern des gewöhnlichen und des B-Copiapites eine Lösung darstelle, in der $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O}$ — welches Verhältnis künftig mit Ms abgekürzt werden soll — gleich 1:2,799:25,15 ist. Eine Mutterlauge mit $\text{Ms} = 1:3,472:30,88$ scheidet die Existenzgebiete von B-Copiapit und Coquimbit und eine solche mit $\text{Ms} = 1:6,690:55,77$ die des Coquimbites und Rhomboklases. Dabei können aber sowohl der B-Copiapit wie der Rhomboklas über ihre Grenzen mit dem Coquimbit hinaus metastabil bestehen und die Grenzen zwischen diesen beiden metastabilen Zuständen stellt eine Mutterlauge mit $\text{Ms} = 1:4,654:35,94$ dar. Nach diesen beiden Forschern wäre die Assoziation „Copiapit–Rhomboklas“ metastabil, während sie R. Scharizer für stabil hält.

R. Scharizer fand auch, daß Copiapit noch in einer Mutterlauge als Bodenkörper bestehen könne, in der $\text{Ms} = 1:6,45:41,94$ ist und daß die Grenze zwischen den Bestandfeldern des Rhomboklases und der Verbindung $(\text{HO})\text{Fe}(\text{SO}_4\text{H})_2$ eine Lösung darstelle, bei der $\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O}$ zwischen 1:3,744 und 1:3,664 liegt.

Je größer die Schwefelsäurekonzentration in einer Ferrisulfatlösung ist, desto günstiger werden die Bildungsbedingungen für den Rhomboklas, ja, es gelingt, durch Schwefelsäurezusatz ihn direkt aus der Lösung auszufällen. Dieser Vorgang läßt es nun verständlich erscheinen, warum die Abscheidung des Rhomboklases immer der des Copiapites nachfolgt. Wenn nämlich durch die Abscheidung des Copiapites in einer Lösung mit $\text{Mq} > 2,5$ der Schwefelsäuregehalt im Verhältnis zum Eisenoxyd immer größer wird, so muß endlich der Augenblick kommen, wo der Rhomboklas unlöslich wird, oder die ungebundene Schwefelsäure den Copiapit in Rhomboklas umwandelt.

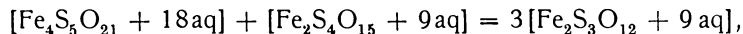
Die drei genannten Ferrisulfate sind sehr hygroskopisch. In feuchte Luft gebracht, zerfließen sie und zwar der Rhomboklas rascher als der Coquimbit und dieser rascher als der Copiapit. Dabei entstehen, solange das betreffende

Ferrisulfat in fester Form zugegen ist und der sich bildenden Lösung Gelegenheit geboten ist, sich vom festen Salze zu scheiden, Abtropfflüssigkeiten von konstanter Zusammensetzung und zwar entspricht dieselbe



Sobald aber das feste Salz aufgezehrt ist, ziehen die Lösungen selbst Wasser an und zwar betrug die Gewichtszunahme innerhalb 595 Tagen im mit Wasserdampf gesättigten Raume beim Rhomboklas 463,30%, beim Coquimbit 295,05%, beim Copiapit 262,44%.

Bei diesem Verflüssigungsvorgang ist das eine auffallend, daß die für den Coquimbit bezeichnete Schwerlöslichkeit, die sich auch darin offenbart, daß man aus Ferrisulfatgemengen durch Behandeln mit Wasser den Coquimbit trennen und so rein erhalten kann, nicht zum Ausdruck kommt. So wie der Coquimbit mit seiner empirischen Formel in der Mitte zwischen Copiapit und Rhomboklas steht, denn



so steht er auch bezüglich der Zerfließlichkeit zwischen beiden.

Das Coquimbitmolekül scheint sofort, wenn es vom Wasser aufgenommen wird, zu zerfallen. Daher kristallisiert aus einer wäßrigen Coquimbitlösung nie Coquimbit aus, sondern immer entsteht zuerst Copiapit. Dies erklärt, nun auch, warum in wechselfeuchter Luft sich die Coquimbitstufen immer mit einem gelben Pulver (Copiapit) bedecken.

Die Lösungen der Ferrisulfate sind selbst im konzentrierten Zustande stets hydrolytisch gespalten. R. Scharizer¹⁾ versuchte diese Spaltung mittels Aceton festzustellen, welche Flüssigkeit, wenn sie mit einer Ferrisulfatlösung durchgeschüttelt wird, aus dieser neben Wasser auch einen mit der Verdünnung stetig steigenden Anteil an Schwefelsäure und auch von Ferrisulfat aufnimmt, während der größere Teil des Ferrisulfates als ein mit Aceton unmischbarer Rest zurückbleibt.

Die Zusammensetzung dieses mit Aceton unmischbaren Restes nähert sich mit steigender Verdünnung immer mehr der Verbindung $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$, so daß R. Scharizer in der Bildung dieser Verbindung das Ziel der hydrolytischen Zerlegung der Ferrisulfate sieht.

Den Widerspruch, der zwischen dieser Annahme und dem Verhalten einer durch Oxydation des Ferrisulfates entstandenen $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ -Lösung besteht, erklärt R. Scharizer damit, daß die größere Stabilität des durch Hydrolyse gebildeten $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ auf Rechnung der gleichzeitig in der Lösung vorhandenen ungebundenen Schwefelsäure zu stellen sei, welche den weiteren Zerfall der Verbindung $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ hier verhindert, während er dort, wo wenigstens anfangs freie Schwefelsäure fehlt, der Zerfall ungehindert so lange eintreten kann, bis die dabei sich bildende ungebundene Schwefelsäure die notwendige Konzentration erreicht hat.

Doch auch hier ist dem Bestand der Verbindung $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ eine bestimmte Grenze gesetzt. Wenn nämlich die Konzentration der ungebundenen Schwefelsäure ein gewisses Minimum überschreitet, dann zerfällt auch in diesem Falle

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. 54, 365 (1921).

das $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ -Molekül unter Abscheidung eines unlöslichen Ferrisulfates, wie R. Scharizer¹⁾ an Lösungen von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + x\text{aq}$ gezeigt hat.

In einer verdünnten, vollkommen in $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ und SO_3 gespaltenen Ferrisulfatlösung entstehen bei isothermer Einengung, nach R. Scharizers Meinung, die Sulfate: Copiapit, Coquimbit und Rhomboklas durch allmähliche Anlagerung von Schwefelsäuremolekülen an die Verbindung $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$, und zwar dauert die Ausscheidung eines dieser Salze immer so lange an, bis die für die Bildung des nächsten Salzes notwendige SO_3 -Konzentration erreicht ist.

Danach würde eine Lösung, beim vollkommenen Eintrocknen, wenn ihr ursprüngliches M_q kleiner als 2,5 war, ein Gemenge von Copiapit und Amarantit, wenn $M_q = 2,5$ war, nur Copiapit, wenn $M_q < 3$ war, ein Gemenge von Copiapit und Coquimbit, wenn $M_q = 3$ war, ein Gemenge von Copiapit und Rhomboklas im molekularen Verhältnis 1:1, wenn $M_q < 3$ war, ein Gemenge von Coquimbit und Rhomboklas, und wenn $M_q = 4$ war, nur Rhomboklas geben.

Daß nicht alle der nach dem bisher Gesagten möglichen Assoziationen der Ferrisulfate in der Natur vorkommen, hat einmal seinen Grund darin, daß es sehr selten zu einer vollkommenen Eintrocknung der Mutterlaugen und daher sehr selten zur Bildung von Rhomboklas und Coquimbit kam, und daß, wenn dies dennoch eingetreten wäre, die große Hygroskopizität des Rhomboklas dessen nachträgliches Wiederverschwinden nur gefördert hätte. Darum ist von allen Ferrisulfaten der Copiapit am verbreitetsten.

D. Doppelsalze.

a) Verbindungen der Ferrisulfate mit Monoxyden.

1. Botryogen.²⁾

Synonyma: Roter Eisenvitriol,³⁾ Palachëit.⁴⁾

Kristallform: Monoklin. $a:b:c = 0,6554:1:0,3996$; $\beta = 117^\circ 9'$, Aufstellung nach A. S. Eakle⁵⁾ oder $a:b:c = 1,2245:1:0,8263$; $\beta = 99^\circ 35'$ nach R. Scharizer.⁶⁾ Tracht kurzsäulenförmig.

Physikalische Eigenschaften. Spaltbar vollkommen nach $\{010\}$, weniger nach $\{110\}$ (A. S. Eakle). Die Härte ist ungefähr 2. Die Farbe ist lichtziegelrot, der Strich blaßgelb, die Achsenebene steht senkrecht auf $\{010\}$, die spitze positive Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und bildet mit der Vertikalachse im spitzen Winkel β einen Winkel von 12° . $N_\alpha = 1,544$, $N_\beta = 1,548$, $N_\gamma = 1,572$; $2V = 40^\circ 54'$ für Natriumlicht, $\rho > v$. Die Achsenfarben sind: Orange für c , Blaßrot für b und Hellgelb für a .

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **30**, 220 (1899).

²⁾ W. Haidinger, Pogg. Ann. **12**, 491 (1828).

³⁾ J. Berzelius, Afh. **4**, 307 (1815).

⁴⁾ A. S. Eakle, Bull. Dept. Geol. Un. Cal. **3**, 219 (1903).

⁵⁾ Derselbe, Am. Journ. Sc. [4] **16**, 379 (1903).

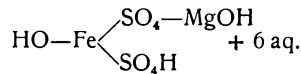
⁶⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 379 (1813).

Analysen.¹⁾

	1.	2.	3.	4.
δ	—	—	2,13	2,075
MgO	6,65	7,40	7,31	9,35
CaO	—	1,06	—	—
MnO	—	1,93	0,44	—
FeO	0,53	2,24	0,38	—
ZnO	4,82	—	2,50	—
Fe ₂ O ₃	18,73	16,69	19,60	19,51
SO ₃	37,64	37,00	37,78	38,37
H ₂ O	31,04	34,10	31,39	32,28
Unlösliches	0,27	0,30	0,21	—
	99,68	100,72	99,61	99,51

1. Fahlun; anal. P. T. Cleve, Upsala Un. Arsskrift. 1862, 22.
2. Von ebenda; anal. J. Hockauf, Z. Kryst. **12**, 251 (1886).
3. Von ebenda; anal. R. Mauzelius, Geol. För. Förh. **17**, 311 (1895).
4. Knoxville, Californien; anal. A. S. Eakle, Bull. Dept. Geol. Un. Cal. **5**, 234 (1903).

Formel. Alle Analysen, mit Ausnahme der Analyse 3, die einen Über-^{III}schuß von Eisenvitriol aufweist, entsprechen der Formel $Mg_2Fe_2S_4O_{14} + 15aq$, die aber Hj. Sjögren²⁾ $Mg(HOFe)(SO_4)_2 + 7aq$ schreibt. R. Scharizer³⁾ vertritt die Schreibweise $[(HO)Mg]_2[(HO)Fe]_2[SO_4]_2[SO_4H]_2 + 12aq$ oder $H_2[(HO)Mg]_2[(HO)Fe]_2[SO_4]_4 + 12aq$, deren erster Teil ganz analog dem von A. Recoura⁴⁾ hergestellten Äthylester der Ferrischwefelsäure, $H_2[O_2H_5]_2[(HO)Fe]_2[SO_4]_4$, gebaut ist. Die Konstitutionsformel könnte geschrieben werden:



Nach A. E. Eakle entweichen bis 160° genau $\frac{4}{5}$ des Gesamtwassergehaltes, d. i. jene Menge, die in der R. Scharizerschen Formel als Kristallwasser erscheint.

2. Römerit.⁵⁾

Synonym: Bückingit.⁶⁾

Kristallform: Triklin.

$a:b:c = 0,9682:1:2,6329$; $\alpha = 116^\circ 2'$, $\beta = 94^\circ 41'$, $\gamma = 86^\circ 8'$
nach G. Linck,⁷⁾
 $1,1751:1:0,8304$; $\alpha = 94^\circ 44'$, $\beta = 99^\circ 16'$, $\gamma = 87^\circ 22'$
nach R. Scharizer.⁸⁾

¹⁾ Die Analysen von J. Blaas (Sitzber. Wiener Ak. 1. Abt., 8) **87**, 162 u. **88**, 1123 (1883), dann L. Darapsky (N. JB. Min. etc. **1**, 65 (1890) und M. Ungemach (Bull. soc. min. **29**, 197 (1906) beziehen sich nicht auf Botryogen.

²⁾ Hj. Sjögren, Geol. För. Förh. **17**, 311 (1895).

³⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 375 (1913).

⁴⁾ A. Recoura, C. R. **137**, 118 u. 189 (1903).

⁵⁾ J. Grailich, Sitzber. Wiener Ak. **28**, 273 (1858).

⁶⁾ G. Linck, N. JB. Min. etc. 1888, **1**, 213.

⁷⁾ Derselbe, Z. Kryst. **15**, 23 (1889).

⁸⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **52**, 379 (1913).

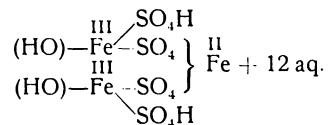
Die Kristalle sind meist tafelförmig nach der Fläche vollkommenster Spaltbarkeit, die G. Linck als {001}, R. Scharizer, um eine dem Botryogen analoge Aufstellung zu bekommen, als {010} auffaßt.

Physikalische Eigenschaften. Die Spaltbarkeit nach {001} bzw. {010} ist gut entwickelt. J. Grailich¹⁾ gibt aber noch eine zweite weniger gut entwickelte Spaltbarkeit an, die der Fläche {100} der G. Linckschen bzw. R. Scharizerschen Aufstellung der Kristalle entsprechen würde. Farbe und Strich sind rotbraun. Der Pleochroismus ist stark und nach J. Grailich sind die Achsenfarben für *a* rosenerot bis rostbraun, für *b* farblos bis rosenerot, für *c* hell- und dunkelrostbraun. G. Linck, der als Achsenfarben für *c* rötlichbraun und für *b* gelblichweiß angibt, beobachtete $b > a = c$, während J. Grailich das Absorptionsschema $c > a > b$ angibt. Auf den Spaltblättchen ist der schiefe Austritt einer optischen Achse und der ersten negativen Mittellinie zu beobachten. Diese bildet mit der Plattennormale ungefähr einen Winkel von 30° . Die Achsen schließen nach J. Grailich mit der Spur der zweiten Spaltung, d. i. nach {100} einen Winkel von ungefähr 40° ein. $2H_a = 57^\circ 45'$ für Natriumlicht. $\rho > \nu$. Die Doppelbrechung ist gering. E. S. Larsen²⁾ bestimmte $N_\beta = 1,87$. J. Grailich beobachtete auch Diamagnetismus.

Analysen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ	2,174	—	2,103	—	—	—	—
MgO	—	0,25	—	—	—	3,59	—
CaO	0,58	—	—	—	0,45	—	—
FeO	6,26	5,80	9,06	8,71	8,30	4,12	8,98
ZnO	1,97	3,06	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	20,63	19,77	17,62	20,11	18,13	20,50	19,42
Al ₂ O ₃	—	—	1,02	—	—	—	—
SO ₃	41,54	39,71	38,47	39,79	36,19	40,95	39,77
H ₂ O	28,00	31,17	34,10	30,99	34,30	30,82	31,69
Unlöslich	0,50	0,04	—	0,16	2,63	—	—
	99,48	99,80	100,27	99,76	100,00	99,98	99,86

1. Rammelsberg; anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **28**, 278 (1858).
2. Von ebenda; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 543 (1903).
3. Tierra amarilla, Chile; anal. G. Linck, Z. Kryst. **15**, 25 (1889).
4. Südamerika; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 542 (1903).
5. Tierra amarilla; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 65 (1890).
6. Madeni Zagh, Persien; anal. J. Blaas, Sitzber. Wiener Ak. **87**, 162 (1883).
7. Künstlich; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 537 (1903).

Formel. Aus seinen Analysen natürlicher und künstlicher Römerite leitet R. Scharizer die empirische Formel $[\text{FeZnMg}]\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{16} + 14 \text{ aq}$ ab. Die Konstitutionsformel schreibt er:



Bei dieser Schreibweise stützt sich R. Scharizer auf das Verhalten des Römerites beim Erwärmen. Bis 130° verliert nämlich der Römerit 12 Moleküle von 130 bis gegen 250° ist der Wasserverlust sehr gering, höchstens 1% ,

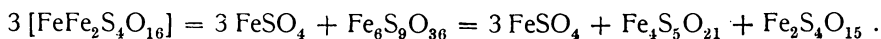
¹⁾ J. Grailich, l. c.

²⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 128.

und über 250° geht der Rest des Wassers weg. Im Exsiccator über Schwefelsäure erleidet der Römerit keinen Gewichtsverlust. Der Wasserverlust beginnt erst bei 70°, wobei sich die rotbraune Farbe des Pulvers ins Blauschwarz ändert. Dabei findet aber keine Oxydation des Ferroeisens statt. Diese tritt erst bei viel höheren Temperaturen ein, wenn die blauschwarze Farbe einer gelblichweißen Platz macht.

Die Analysen G. Tschermaks, J. Blaas', G. Lincks und L. Darapskys führen zu einem teils kleineren, teils größeren Molekularquotienten für Wasser. Wenn man den Molekularquotienten für $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ setzt, so werden die für $\text{H}_2\text{O} = 12$ bzw. 13,38 und 15,77 bzw. 16,6. Die Ursache dieses Schwankens ist noch unaufgeklärt.

Synthese und Genese. Nach R. Scharizer¹⁾ kann man den Römerit jederzeit darstellen, wenn man ein Gemenge von Rhomboklas und gepulvertem Eisenvitriol in feuchter Luft aufeinander einwirken läßt und zugleich dafür sorgt, daß die sich bildende Mutterlauge vom festen Reaktionsprodukt abfließen kann. Später gelang es R. Scharizer auch, Römerit aus wäßrigen Lösungen zu erhalten, wenn dafür gesorgt war, daß ein Schwefelsäureüberschuß in der Lösung vorhanden war und deren Konzentration ein gewisses Minimum überstieg. Eine Lösung, aus der sich gerade Römerit auszuschcheiden begann, hatte nach R. Scharizer folgende Zusammensetzung: 33,75% Römerit, 8,98% Rhomboklas, 16,46% H_2SO_4 und 40,81% H_2O . Bei diesen Versuchen zeigte es sich auch, daß beim Stehen an der Luft sich der Ferrogehalt einer Römeritlösung teilweise zu Ferrioxyd oxydiert. Wenn diese Schwefelsäurekonzentration nicht erreicht ist, oder ein Schwefelsäureüberschuß fehlt, dann kristallisiert, wie J. Blaas²⁾ zuerst nachgewiesen und R. Scharizer bestätigt hat, aus einer wäßrigen Römeritlösung Eisenvitriol aus und der Rest der Mutterlauge wird zu dem bekannten gelben Brei, der anfänglich nur aus Copiapit besteht, in dem aber später auch Rhomboklas erscheint, denn



Erst wenn in diesem Gemenge der Rhomboklas erscheint, sind die Bedingungen für die Römeritbildung gegeben, weil bei der Vereinigung des Eisenvitriolmoleküls mit dem Rhomboklas molekül Schwefelsäure frei wird, nun also der erforderliche Schwefelsäureüberschuß gegenwärtig ist. Die Römeritbildung dauert so lange an, als die nötigen Mengen von Eisenvitriol und Rhomboklas zugegen sind. Dieser entsteht durch die Einwirkung der bei der Römeritbildung frei werdenden Schwefelsäure aus dem Copiapit immer aufs neue, solange die Schwefelsäurekonzentration die für die Rhomboklasbildung erforderliche Höhe behalten kann.

Es können demnach je nach dem Schwefelsäure- und Eisenvitriolgehalt einer Ferrisulfatlösung bei isothermer Einengung verschiedene Mineralassoziationen entstehen. Wenn das Ferrosulfat der Masse des Rhomboklas übertraf, so wird die Assoziation: Römerit-Szomolnokit entstehen, eine Vergesellschaftung, die R. Scharizer aus Chile beschrieb. Ist aber umgekehrt das Ferrosulfat in der Minderheit, so kann je nach dem Schwefelsäuregehalt der Ferrisulfatlösung die Assoziation: Römerit, Copiapit und Rhomboklas möglich werden. Immer aber wird von den drei Sulfaten der Copiapit das ältere sein, womit auch die

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **37**, 531 (1903).

²⁾ J. Blaas, Sitzber. Wiener Ak. **88**, 1. Abt., 1123 (1883).

Beobachtung J. Grailichs¹⁾ im Einklang steht, der im Römerit vom Rammelsberg Copiapit eingeschlossen fand.

In feuchter Luft bedeckt sich der Römerit mit einem gelben Überzug von Copiapit und daneben erscheint als weißes Pulver der Eisenvitriol.

Römeritähnliche Ausblühungen auf Pyrit beobachteten G. Linck,²⁾ R. Scharizer³⁾ auf Stufen von Příbram und M. Ungemach⁴⁾ von der Grube „Mine“ im Weilertal (Elsaß).

3. Bilinit.

Dieses Mineral fand sich in einer Kluft des Braunkohlenbergbaues Florentina bei Schwaz unweit Bilin in Böhmen. Es bildet weiße bis gelbliche radialfaserige Massen, deren Härte ungefähr 2, deren Dichte 1,875 war. Die nadelförmigen Kriställchen löschten schief (35—39°) gegen ihre Längsrichtung aus, besaßen niedere Doppelbrechung und niedere Brechung (n zwischen 1,495 und 1,501).

Analysen.

Na ₂ O . . .	0,90	0,29
MgO . . .	0,04	0,13
FeO . . .	5,86	6,93
Fe ₂ O ₃ . . .	15,95	15,88
SO ₃ . . .	32,80	34,87
H ₂ O . . .	39,82	41,77
C . . .	2,11	—
	<hr/>	<hr/>
	97,48	99,87

Aus diesen Analysenergebnissen berechnet J. Šebor⁵⁾ die empirische Formel: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4\text{O}_{16} + 24\text{H}_2\text{O}$.

4. Quetenit.

Mit diesem Namen belegte A. Frenzel⁶⁾ ein braunes, undurchsichtiges bis durchscheinendes, schwach fettglänzendes Mineral, das sich auf der Grube Salvador bei Quetena in Chile in Kupfervitriol eingewachsen fand. Es bildet undeutliche, säulenförmige Kristalle, die nach zwei Säulenflächen ziemlich vollkommen spalteten. Das Kristallsystem ist entweder monoklin oder triklin und die Härte = 3. Die kristallographischen und physikalischen Eigenschaften erinnern, so wie das Vorkommen, stark an Amarantit.

Analyse.

δ . .	2,08–2,14
MgO . .	5,92
Fe ₂ O ₃ . .	22,70
SO ₃ . .	37,37
H ₂ O . .	34,01
	<hr/>
	100,00

¹⁾ J. Grailich, ebenda **28**, 275 (1858).

²⁾ G. Linck, l. c., S. 28 (Fußnote).

³⁾ R. Scharizer, l. c., S. 529.

⁴⁾ M. Ungemach, Bull. soc. min. **29**, 250 (1906).

⁵⁾ J. Šebor, Sborník Klubu přírodovědeckého, Prag 1903.

⁶⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 217 (1890).

Formel. Die empirische Formel ist: $MgFe_2S_3O_{13} + 13 aq$, die auch $[(HO)MgSO_4][Fe(HO)]SO_4[(HO)Fe][SO_4H] + 11 aq$ geschrieben werden kann. Danach wäre der Quetenit ein Seitenstück zum Botryogen und würde sich auf dieselbe Weise vom Coquimbit ableiten, wie der Botryogen vom Rhomboklas.

Optisches Verhalten. Nach E. S. Larsen¹⁾ ist der Quetenit positiv, $N_\alpha = 1,530$, $N_\beta = 1,535$, $N_\gamma = 1,595$, $2V = 32^\circ$. Die Achsenfarben sind für N_α und N_β farblos, für N_γ orangegeb.

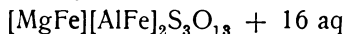
5. Idrizit.

Dem Quetenit steht chemisch der Idrizit nahe. So benannte A. Schrauf²⁾ ein dichtes bis kristallines Vorkommen einer lichtgelbgrauen Substanz, die sich in Gestalt eines quer abgebrochenen Oberschenkelknochens im schwarzen kohligen Letten des alten Mannes der Nordwestgrube von Idria gefunden hatte. Die vulgäre Bezeichnung „Menschenfett“ läßt schließen, daß die Substanz in der Grube weich war.

Analyse.

δ . . .	1,829
MgO . . .	4,51
Fe(Mn)O . . .	3,10
Fe ₂ O ₃ . . .	8,70
Al ₂ O ₃ . . .	8,59
SO ₃ . . .	33,94
H ₂ O . . .	40,80
	99,64

Formel. Aus dieser Analyse wurde die Formel:



berechnet. Von Quetenit unterscheidet sich der Idrizit dadurch, daß er im kalten wie im heißen Wasser unlöslich ist.

6. Kubeit.

Dieses Mineral fand L. Darapsky³⁾ auf Eisensulfathandstücken aus der Umgebung von Rio Loa in Atacama. Es bildete hochrote, glasglänzende, langgezogene, monokline oder rhombische Doppelpyramiden.

Analyse.

CaO . . .	0,1
MgO . . .	7,8
Fe ₂ O ₃ . . .	19,3
SO ₃ . . .	36,4
H ₂ O . . .	33,7
Unlös. . .	2,7
	100,0

Formel. Diese lautet: $Mg_3Fe_4S_7O_{30} + 30 aq$.

¹⁾ E. S. Larsen, l. c. 125.

²⁾ A. Schrauf, JB. d. geol. R.A. Wien **41**, 379 (1891).

³⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1908, **II**, 162.

Zu fast derselben Formel, nämlich $[\text{MgCa}]_3[\text{FeAl}]_4\text{S}_7\text{O}_{30} + 22 \text{ aq.}$, führt die Analyse eines aus der gleichen Gegend stammenden, hochroten (Chevreuil 5 rot $\frac{1}{10}$) Minerals, das plattenförmige, undeutliche Kristalle bildet und von L. Darapsky ¹⁾ den Namen Rubrit erhalten hat. Durch kaltes Wasser wird die Substanz zersetzt. Es scheint aber, daß das zur Analyse verwendete Material, wie schon der hohe, 4,10% betragende Kalkgehalt beweist, nicht einwandfrei war.

b) Natriumferrisulfate.

1. Sideronatrit.

Der Sideronatrit bildet faserige Massen. Nach A. Raimondi²⁾ gehört er dem monoklinen, nach A. Frenzel³⁾ dem triklinen und nach J. S. Penfield⁴⁾ dem rhombischen System an. Die Schwingungsrichtung nach *c* ist nach E. S. Larsen⁵⁾ parallel zur Längsrichtung der Fasern, *a* ist senkrecht zur vollkommenen Spaltung {100}. Die Farbe des Minerals ist orangegelb bis strohgelb. Der Pleochroismus ist unbedeutend. Die Achsenfarbe für *c* ist nach F. A. Genth⁶⁾ strohgelb, für *a* und *b* farblos. E. S. Larsen bestimmte für Schwingungen nach *a* die Farbe als farblos, für *b* sehr blaßbersteingelb, für *c* bernsteingelb.

Nach E. S. Larsen sind $N_\alpha = 1,508$, $N_\beta = 1,525$, $N_\gamma = 1,586$, ferner $2V = 58^\circ 5'$ und $\rho > \nu$. Nach ihm ist der Sideronatrit positiv und die Achsenebene liegt nach F. A. Genth parallel zur Längsrichtung.

Die Härte = 1,5. Nach A. Frenzel besitzt der Sideronatrit 3 Spaltssysteme, nämlich nach {100} und {010} und ein weniger vollkommenes nach {001}.

Analysen.	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	2,153	2,31	2,33	—	—
Na_2O . . .	15,59	17,49	16,39	17,02	17,00
Fe_2O_3 . . .	21,60	22,86	21,77	21,89	21,65
SO_3 . . .	43,26	42,93	44,22	44,25	43,60
H_2O . . .	15,35	15,66	17,07	17,17	17,50
Unlös. . .	4,26	—	—	—	—
	100,06	98,94	99,45	100,33	99,75

1. San Simon, Huantajaya, Tarapacá in Chile; anal. A. Raimondi, Z. Kryst. **6**, 627 (1882).

2. Sierra Gorda bei Caracoles in Chile; anal. A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 214 (1890).

3. Mina de la Compania, Sierra Gorda, Prov. Tocopilla in Chile; anal. F. A. Genth, Am. Journ. **40**, 201 (1890).

4. Künstlich; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **41**, 223 (1907).

5. Künstlich; anal. A. Skrabal, Z. anorg. Chem. **38**, 319 (1904).

Formel. Die empirische Formel ist $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{12} + 7 \text{ aq.}$, die R. Scharizer $[\text{NaSO}_4]_4[\text{Fe}(\text{HO})]_2 + 6 \text{ aq.}$ schreibt, weil der Sideronatrit bis 125° C 6 Mol.

¹⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 65 (1890).

²⁾ A. Raimondi, Z. Kryst. **6**, 627 (1882).

³⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 214 (1890).

⁴⁾ J. S. Penfield, Am. Journ. **40**, 201 (1890).

⁵⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 134.

⁶⁾ F. A. Genth, Z. Kryst. **18**, 588 (1891).

Wasser, das 7. Mol. erst beim stärkeren Glühen verliert. Im Exsiccator über Schwefelsäure gibt er bis 9,43% H₂O, das sind 4 Mol., ab.

Künstliche Darstellung. Der Sideronatrium wurde von R. Scharizer¹⁾ und A. Skrabal²⁾ künstlich hergestellt. R. Scharizer stellte eine wäßrige Lösung von Ferrisulfat, gleichgültig, ob von der Zusammensetzung Fe₂S₄O₁₅ + x aq oder Fe₂S₃O₁₂ + x aq, und Natronsulfat zum Kristallisieren hin und erhielt immer Sideronatrium, solange der Überschuß der Lösung an ungebundener Schwefelsäure eine gewisse Grenze nicht überstieg. A. Skrabal erhitzte eine Lösung von 50 g Ferrisulfat, welche vorher mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:6) versetzt worden war, im Wasserbad mit 300 g Glaubersalz.

Vorkommen. Der Sideronatrium ist bis jetzt nur in den Wüstengebieten Chiles mit anderen Ferrisulfaten zusammen gefunden worden.

Verwandt mit dem Sideronatrium und nur durch den Wassergehalt von ihm verschieden sind:

1. A. Frenzel's³⁾ **Urusit**, ein citronen- bis pomeranzengelbes Mineral, das sich mit Eisenvitriol zusammen in Knollen oder erdigen Massen auf der Hochfläche von Urus im Kaukasus fand. Er kristallisiert rhombisch, anscheinend hemimorph und hat die Zusammensetzung: Na₄Fe₂S₄O₁₇ + 8 aq.

2. P. Th. Cleves⁴⁾ **Bartholomit** ist ein Zersetzungsprodukt des Pyrits, das sich auf St. Bartholomeo (Westindien) in gelben Knollen fand. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: Na₄Fe₂S₄O₁₇ + 3 aq.

2. Ferrinatrium.⁵⁾

Synonyma: Ferronatrium,⁶⁾ Gordait.⁷⁾

Kristallform: Rhomboedrisch, $a:c = 1:0,55278$ nach A. Arzruni.⁸⁾ Der Habitus der meist winzigen Kristalle ist säulenförmig.

Physikalische Eigenschaften. Spaltung prismatisch nach {10 $\bar{1}$ 0} vollkommen, weniger gut nach {11 $\bar{2}$ 0}; optisch einachsigt positiv, $N_\gamma = 1,558$, $N_\alpha = 1,612$ für Na-Licht. Die Farbe ist perlgrau (Radde 35 p). Auf den Spaltflächen perlmutterglänzend. F. Zambonini⁹⁾ bestimmte an einem Ferrinatrium aus den Aphthitalitmassen des Vesuvus $N_\omega = 1,5559$, $N_\epsilon = 1,627$.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	—	2,55—2,58	—	—	—
Na ₂ O . . .	18,34	19,95	20,22	20,06	20,20
K ₂ O . . .	0,40	Spur	—	—	—
CaO . . .	—	0,22	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,43	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	17,23	17,30	17,69	16,91	17,15
SO ₃ . . .	50,25	51,30	50,85	51,29	51,40
H ₂ O . . .	11,14	11,89	11,90	11,50	11,40
Unlös. . .	2,00	—	—	—	—
	99,79	100,66	100,66	99,76	100,15

¹⁾ R. Scharizer, l. c.

²⁾ A. Skrabal, l. c.

³⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **2**, 133 (1878).

⁴⁾ P. Th. Cleve, Ak. H. Stockholm **9**, Nov. (1870).

⁵⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **41**, 210 (1906).

⁶⁾ J. B. Makintosh, Am. Journ. Sc. **38**, 243 (1889).

⁷⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **11**, 218 (1890).

⁸⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **18**, 597 (1891).

⁹⁾ F. Zambonini, Boll. Comit. geol. ital. **49**, fasc. 3, 1—30 (1920—21).

1. Chile; anal. J. B. Makintosh, Am. Journ. Sc. **38**, 243 (1889).
2. Mina de la Compañia bei Sierra Gorda in Chile; anal. F. A. Genth, Z. Kryst. **18**, 586 (1891).
3. Sierra Gorda in Chile; anal. A. Frenzel, ebenda **18**, 596 (1891).
4. Künstlich; anal. R. Scharizer, ebenda **41**, 214 (1906).
5. Künstlich; anal. A. Skrabal, Z. anorg. Chem. **38**, 320 (1904).

Formel. Die empirische Formel lautet: $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6\text{O}_{21} + 6 \text{ aq.}$ R. Scharizer schreibt sie, weil der Ferrinatrit bei 100° nahezu alles Wasser abgibt, $[\text{NaSO}_4]_6\text{Fe}_2 + 6 \text{ aq.}$ Im Exsiccator über Schwefelsäure gibt er kein Wasser ab. Nach F. A. Genth soll der Wasserverlust bei 100° nur 3, nach J. B. Makintosh aber $5\frac{1}{2}$ Mol. betragen.

Der Ferrinatrit ist im Wasser löslich, im Alkohol dagegen unlöslich.

Künstliche Darstellung. Der Ferrinatrit entsteht, wenn eine wäßrige Lösung von Ferrisulfat und Natriumsulfat zur Trockne eindunstet. Zuerst scheidet sich immer Sideronatrit aus, der sich, wenn die Konzentration der ungebundenen Schwefelsäure eine gewisse Grenze übersteigt, in Ferrinatrit umwandelt. A. Skrabal erhitzte 100 g Glaubersalz im Wasserbade bis zum Zerfließen und setzte dann eine Lösung von 10 g Ferrisulfat in 15 ccm Schwefelsäure dazu. Auch durch Einwirkung von HNaSO_4 -Lösung auf Eisenhydroxyd können sich Natriumferrisulfate bilden. R. F. Weinland und F. Engraber¹⁾ lösten $\frac{1}{100}$ Mol. Ferrisulfat in 50 ccm H_2O , fügten 0,03—0,05 Mol. Natriumsulfat, in 50 ccm H_2O gelöst, und 0,08 Mol. Schwefelsäure hinzu und erhitzten im Wasserbade, bis die Hälfte des Wassers verdampft war. Hierauf erhitzten sie unter Erhaltung des Volumens noch weitere 24 Stunden.

Genetische Beziehungen zwischen Sideronatrit und Ferrinatrit. Wird Ferrinatrit längere Zeit in feuchte Luft gebracht, so wandelt er sich in Sideronatrit um. Umgekehrt wandelt sich in stark schwefelsaurer Lösung der Sideronatrit in Ferrinatrit um, wobei ein Drittel vom Eisenoxyd des Sideronatrits abgespalten wird. Ist aber ein Überschuß von Natriumsulfat zugegen, so findet einfach Anlagerung statt.²⁾

c) Die Kaliumferrisulfate.

1. Metavoltin.

Metavoltin nannte J. Blaas³⁾ ein gelbes Mineral, das er in schuppigen Aggregaten, bestehend aus winzigen, sechsseitigen Blättchen, auf dem Voltait von Madeni Zagh in Persien beobachtete. Ähnliche Bildungen fanden später F. Zambonini⁴⁾ in der Grotta di Zolfo bei Miseno, im Atrio del Cavallo am Vesuv, E. Aguilar⁵⁾ in der Solfatara von Puzzuoli und A. Lacroix⁶⁾ bei Palaeochori auf Milo und in den Frangoli bei Porto di Levante auf Vulcano. Hier war überall der Metavoltin ein vulkanisches Sublimationsprodukt. An dem kleinen Kristall dieser Vorkommen stellten die früher genannten Forscher optische Einachsigkeit und negative Doppelbrechung fest.

¹⁾ R. F. Weinland u. F. Engraber, Z. anorg. Chem. **84**, 365 (1914).

²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **41**, 219 (1906).

³⁾ J. Blaas, Sitzber. Wiener Ak. **87**, 1. Abt., 155 (1883).

⁴⁾ F. Zambonini, Atti R. Ac. d. sc. Fis. e Mat. d. Napoli [2] **13**, Nr. 8 (1906) und Rendiconti della R. Ac. d. sc. Fis. e Mat. Napoli 1907, 324 und 1908, 156—159.

⁵⁾ E. Aguilar, Boll. soc. naturalisti d. Napoli **25**, 28—30 (1911).

⁶⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 30—38 (1907).

Bezeichnend für den Metavoltin ist sein starker Pleochroismus. Die Achsenfarben werden verschieden angegeben. So für N_ω gelb bis kastanienbraun, für ϵ blaßgelb bis grün, die Absorption ist $\omega > \epsilon$. Die Brechungsexponenten hat E. S. Larsen¹⁾ bestimmt. Er fand: $N_\omega = 1,588$, $N_\epsilon = 1,578$ beim Metavoltin von Sierra de Caporasee — soll wohl heißen Caparossa — in Chile und $N_\omega = 1,588$, $N_\epsilon = 1,578$ bei einem Metavoltin von Peru.

Die Härte wird mit 2,5 angegeben.

Vom Copiapit, mit dem er verwechselt werden könnte, unterscheidet er sich durch seine Schwerlöslichkeit im Wasser.

Analysen. Von natürlichen Metavoltinvorkommen liegt nur eine einzige Analyse (Nr. 1) vor, denn die Analyse Nr. 2 ist an einem Produkt ausgeführt worden, das erst durch Kristallisierenlassen der Auflösung einer vesuvianischen Kratersublimation erhalten worden war. Um so zahlreicher sind die Analysen künstlicher Präparate. Seit Beginn des 19. Jahrhunderts haben sich zahlreiche Forscher: W. Richter, R. Richter, Ch. G. de Marignac, Anthon, W. Hilgard, H. Scheerer und zuletzt R. Scharizer mit dieser Substanz beschäftigt. Es sei in dieser Beziehung auf die Arbeit des letzteren²⁾ verwiesen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	2,53	—	—	2,403	—	2,339
Na ₂ O	4,65	—	—	0,62	—	—
K ₂ O	9,87	21,03	23,1	20,50	21,22	20,65
FeO	2,92	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	21,20	21,49	20,8	21,57	22,03	21,23
SO ₃	46,90	42,98	41,7	42,12	43,84	42,76
H ₂ O	14,58	14,35	14,4	14,71	12,91	15,36
	100,12	99,85	100,00	99,81	100,00	100,00

1. Madeni Zagh in Persien; anal. J. Blaas, Sitzber. Wiener Ak. **87**, 1. Abt., 157 (1883).
2. Vesuv; anal. F. Zambonini, Atti R. Ac. d. sc. Fis. e. Mat. Napoli [2] **13**, No. 8 (1906).
3. Künstlich; anal. A. Maus, Pogg. Ann. **11**, 79 (1827).
4. Künstlich; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **58**, 430 (1923); nebst 0,29% Unlöslichem. Ist mit etwas Utahit (1,15%) verunreinigt.
5. Künstlich, verstäubt; anal. R. Scharizer. Ein mehrere Jahre altes Präparat. Nicht publiziert.
6. Künstlich, sogenannter β -Metavoltin; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 8 (1927).

Formel. G. Zambonini³⁾ leitet aus seiner Analyse für den Metavoltin die Formel $K_{10}Fe_6S_4O_{50} + 18aq$ ab. J. Blaas, dessen Analyse wegen des Ferrogehaltes der stöchiometrischen Deutung Schwierigkeiten macht, weist auf die große Ähnlichkeit hin, die in den kristallographischen und optischen Eigenschaften zwischen dem natürlichen Metavoltin und dem Mausschen Salze W. Haidingers⁴⁾ besteht. Dieses Salz entspricht der Formel $K_4Fe_2S_4O_{17} + 6aq$, wäre also das dem Sideronatrium entsprechende Kalisalz. Die von den übrigen Autoren ausgeführten Analysen künstlicher Erzeugnisse weisen wohl durchgehend das konstante Verhältnis zwischen $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 4$, aber zugleich ein Schwanken

¹⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 109.
²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **58**, 424 (1923).
³⁾ F. Zambonini, l. c.
⁴⁾ W. Haidinger, Pogg. Ann. **11**, 79 (1822).

des Wassers und Kaligehaltes auf. R. Scharizer glaubt auf Grund der Bestimmung der Wasserverluste bei verschiedenen Temperaturen annehmen zu dürfen, daß ein Teil des Wassers Konstitutionswasser sei und zum Teil das Kalium ersetze, zum Teil als Hydroxyl an das Ferrieisen gebunden sei. Da das Verhältnis des das Kalium ersetzenden Wasserstoffes zum Kalium immer nahezu 1:5 ist, schreibt er die Formel für den künstlichen Metavoltin $H_2K_{10}[Fe(HO)]_6(SO_4)_{12} + x aq$, das x schwankt bei den Analysen künstlicher Metavoltine zwischen 18,66 und 8,01. Die Formel von G. Zambonis Metavoltin würde bei dieser Schreibweise lauten: $H_2K_{10}[Fe(HO)]_6(SO_4)_{12} + 14 aq$.

Der Grund für das Schwanken des Wassergehaltes liegt nach R. Scharizer darin, daß der Metavoltin die Eigenschaft besitzt, beim Liegen an der Luft zu verstäuben. Die klaren Kristalle werden trübe, erhalten Sprünge und es entstehen Pseudomorphosen einer wasserärmeren Substanz nach dem hexagonalen Metavoltin. R. Scharizer¹⁾ beobachtete, daß dieser Verstäubungsprozeß erst über 10^0 einsetzt. Die unverstäubten Kristalle (Anal. 4) entsprechen der Formel $H_2K_{10}[Fe(HO)]_6[SO_4]_{12} + 15 aq$, die verstäubten der Formel $H_2K_{10}[Fe(HO)]_6[SO_4]_{12} + 12 aq$ (Anal. 5).

Unter dem Mikroskop ist auch der verstäubte Metavoltin durchsichtig, gelbbraun, pleochroitisch und optisch zweiachsig. Die beobachtete Mittellinie ist negativ, der Achsenwinkel um dieselbe sehr groß. Die Substanz dürfte rhombisch kristallisieren und durch Drillingsbildung nach $\{110\}$ die hexagonale Symmetrie des unverstäubten Metavoltins nachahmen.

R. Scharizer ist es zu wiederholten Malen aufgefallen, daß in derselben Lösung, aus der sich früher der hexagonale Metavoltin ausgeschieden hatte, später oft neben dem hexagonalen Metavoltin ein rotbraunes Salz in winzigen Kriställchen erscheint, das an der Luft nicht verstäubte. Die Analysen ergaben dieselbe Zusammensetzung, wie beim hexagonalen Metavoltin, von dem es sich sowohl in kristallographischer und optischer Beziehung, wie auch im Kristallisationsvermögen unterschied. Der hexagonale Metavoltin bildet leicht große Kristalle, das neue Salz nur kleine, die selten 1 mm lang sind.

Die winzigen säulenförmigen Kriställchen waren unter dem Mikroskop rotbraun durchsichtig, zum Teil pleochroitisch, zum Teil nicht pleochroitisch. Die nichtpleochroitischen Kriställchen zeigen den fast normalen Austritt der ersten negativen Bisektrix um ein zweiachsiges Achsenbild. Der Achsenwinkel ist groß, $EE = 81^0$ ungefähr. Die Achsenebene ist gegen die Längskante der Kristalle $75-80^0$ geneigt. Vereinzelt zeigen diese Kriställchen auch eine an das Elbanergesetz der Feldspäte erinnernde Zwillingsbildung. Die pleochroitischen Kriställchen löschen gerade aus und die der Längsrichtung entsprechenden Schwingungen sind rotbraun, die senkrecht darauf lichtgelb. R. Scharizer¹⁾ hält trotzdem diese Kristalle ihrer gestaltlichen Ausbildung wegen für triklin.

Die Verbindung $H_2K_{10}[Fe(HO)]_6(SO_4)_{12} + 15 aq$ wäre also polymorph. Die stabile Modifikation wäre die rotbraun triklone Modifikation, deren Volumgewicht mit der Schwebemethode zu 2,339 bestimmt wurde, weil sie die schwerer lösliche ist.

Den Löslichkeitsunterschied bestimmte R. Scharizer, da die Metavoltin-substanz durch reines Wasser hydrolytisch unter Abspaltung von $HKSO_4$ und

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. 65, 6 (1927).

eines basischen unlöslichen Ferrisulfates — wahrscheinlich Utahit — zersetzt wird, in einer wäßrigen HKSO_4 haltenden Lösung, in der die Metavoltin-substanz ohne Hydrolyse gelöst wird. Eine gesättigte Lösung der stabilen triklinen β -Modifikation enthielt:

6,30 % Metavoltin, 4,14 % HKSO_4 und 89,52 % H_2O .

Eine gesättigte Lösung des verstäubenden labilen hexagonalen α -Metavoltins mit $\delta = 2,403$ enthielt:

9,91 % Metavoltin, 4,03 % HKSO_4 und 86,05 % H_2O .

Das Verhältnis von HKSO_4 : H_2O in der Lösung ist im 1. Falle 1:21,6, im 2. Falle 1:21,3, also nahezu ident.

Künstliche Darstellung. Der hexagonale α -Metavoltin kristallisiert leicht aus Lösungen aus, die Kaliumsulfat und Ferrisulfat mit einem Überschuß von ersteren enthalten. Fehlt dieser Überschuß oder ein solcher von Ferrisulfat, so tritt hydrolytische Zersetzung ein. Aus einer schwefelsauren Lösung der Bestandteile fällt Alkohol eine orangefarbene, schleimige Masse, die sich in Berührung mit Mutterlauge in weniger als 24 Stunden vollkommen in kristallinen α -Metavoltin umwandelt.

Die Bedingungen, unter welchen sich das β -Metavoltin bildet, sind noch nicht ermittelt. Es scheint, daß eine höhere Konzentration der die Hydrolyse verhindernden Lösungsgenossen dessen Bildung förderlich ist. Deshalb folgt die Kristallisation des β -Metavoltins sehr oft der des α -Metavoltins. Auch wandelt sich α -Metavoltin leicht in β -Metavoltin um, wenn man der Mutterlauge etwas Schwefelsäure oder HKSO_4 zufügt. Die Umwandlung ist leicht festzustellen, weil sich die grünlichgelbe Farbe des α -Metavoltins dann in die braune des β -Metavoltins umändert.

Wenn die Mutterlauge einen großen Überschuß von Rhomboklas enthält, dann kristallisiert nicht mehr Metavoltin, sondern ein neues Salz von der Zusammensetzung $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{16} + 8\text{aq}$ aus. R. Scharizer,¹⁾ der dieses Salz zuerst untersuchte, gibt an, daß die nach $\{100\}$ tafelförmigen Kristalle, die eine große Neigung zur hypoparallelen Verwachsung bekunden, monoklin kristallisieren mit $a:b:c = 0,950:1:1,022$, $\eta = 72^\circ 43'$. Auf $\{100\}$ ist kein Achsenaustritt zu beobachten. Die Farbe der kleineren Kristalle ist weiß. Sind sie aber zu größeren Massen gehäuft, dann sind sie rotviolett im auffallenden, bräunlichgelb im durchfallenden Lichte. Der auf $\{100\}$ zu beobachtende Pleochroismus ist sehr schwach. Schwingungen in der Symmetrieebene sind lichtbräunlichgelb, solche senkrecht darauf, farblos. Diese Verbindung stellt einen wasserärmeren Kalieisenalaun, $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{16} + 24\text{aq}$, dar. Von letzterem ist bekannt, daß er nur bei Temperaturen unter 0° sich aus seinen Lösungen ausscheiden kann. $\delta = 2,403$.

d) Alkalien- und monoxydehaltende Ferrisulfate.

1. Voltait.

Kristallform: Pseudosymmetrisch-regulär. Die oktaedrischen Kristalle bestehen nach J. Blaas²⁾ aus sechs optisch einachsigen, wahrscheinlich quadra-

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 17 (1927).

²⁾ J. Blaas, Sitzber. Wiener Ak. **87**, 1. Abt., 151 (1883).

tischen Individuen. Eingehend beschreibt die morphologischen Verhältnisse künstlicher Voltaïtkristalle R. Scharizer.¹⁾

Physikalische Eigenschaften. Härte = 3. Farbe schwarzgrün, Strich grüngrau. Doppelbrechung ziemlich stark. Kein Pleochroismus. Nach J. Blaas ist der Voltaït optisch einachsig, negativ und zwar steht die optische Achse senkrecht auf der scheinbaren Würfelfläche. Über die recht verwickelten optischen Erscheinungen, die mit dem Wachstum der Kristalle innig verknüpft sind, berichtet R. Scharizer.²⁾ E. S. Larsen³⁾ bestimmt am Voltaït von der Sierra de Caporasee, Chile $N = 1,602$.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	2,6	2,79	2,695	—
Na ₂ O	1,62	—	0,50	0,25
K ₂ O	2,37	3,6	4,73	4,04
MgO	7,35	—	0,48	—
CuO	—	—	0,55	—
NiO	—	—	0,08	—
FeO	5,24	15,6	14,07	11,60
ZnO	—	—	1,69	—
Al ₂ O ₃	3,72	5,1	1,58	2,20
Fe ₂ O ₃	13,85	12,9	13,47	17,65
SO ₃	49,12	48,0	46,78	48,32
H ₂ O	16,60	15,3	15,70	15,94
	99,87	100,5	99,63	100,00

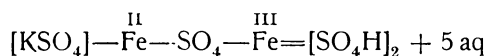
1. Madeni Zagh in Persien; anal. J. Blaas, Sitzber. Wiener Ak. **87**, 1. Abt., 147 (1883).

2. Kremnitz in Ungarn; anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **56**, 1. Abt., 831 (1867).

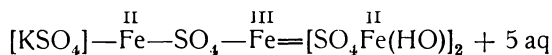
3. Schmölnitz in Ungarn; anal. R. Scharizer, Z. Kryst. **54**, 130 (1914).

4. Künstlich; dargestellt und anal. H. Abich, Bg.- u. hütt. Z. **1**, 269 (1842).

Formel. Die sehr wechselnde Zusammensetzung der Voltaïte erschwert ungemein die stöchiometrische Deutung der Analysenergebnisse. R. Scharizer⁴⁾ faßte die Voltaïte als feste Lösungen des reinen Voltaïtes, der aber selbst wieder eine Mischung zweier Glieder, nämlich:



und



ist, mit einem Ferrisulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\frac{1}{2} \text{aq}$ auf.

Das Wasser beginnt, was schon G. Tschermak⁵⁾ beobachtet hat, erst beim Erwärmen auf 200° aus der Verbindung auszutreten. Dabei findet, trotzdem sich die blaugraue Farbe ins Gelbbraun geändert hat, keine Oxydation des Ferroeisens statt. Diese tritt erst bei stärkerem Erwärmen ein.

Der Voltaït ist im Wasser schwer löslich.

¹⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **54**, 127 (1914).

²⁾ Derselbe, l. c.

³⁾ E. S. Larsen, l. c., S. 155.

⁴⁾ R. Scharizer, l. c., S. 143.

⁵⁾ G. Tschermak, l. c.

Künstliche Darstellung. H. Abich¹⁾ erhielt den Voltait, als er eine schwache Auflösung von 20 Teilen Eisenvitriol mit dem gleichen Gewichte gewöhnlicher englischer Schwefelsäure mischte, dann nach dem Zusatze von einem Teil stärkster nicht rauchender Salpetersäure anhaltend kochte, das Ganze dann mit einer konzentrierten Auflösung von 7–8 Teilen Alaun versetzte und die so erhaltene Lösung einer Verdunstung bei einer 87° nicht übersteigenden Temperatur überließ. Der dunkelgrüne kristalline Bodensatz wurde mit stark schwefelsäurehaltendem Wasser wieder gelöst und, nachdem etwas Kupfervitriol hinzugegeben worden war, auf gleiche Weise nochmals zum Kristallisieren gebracht. Voltait bildet sich aber auch ohne Anwendung von Wärme, wie J. Blaas und R. Scharizer gezeigt haben, aus der Auflösung seiner Bestandteile, wenn die Mutterlauge einen hinreichenden Gehalt überschüssiger Schwefelsäure aufweist.

Vorkommen und Entstehung. Der Voltait wurde zuerst im Jahre 1792 von Breislack²⁾ in den Solfataren von Puzzuoli beobachtet, aber erst 1841 von A. Scacchi benannt. F. Ulrich fand ihn dann auf den alten Halden des Rammelsberges bei Goslar, Paulinyi (1867) auf dem Kremnitzer Hauptgang, wo er mit Eisenvitriol zusammen versetzte Gesteinstrümmer verkittete. J. Krenner³⁾ erwähnt ihn (1877) von Schmöllnitz in Oberungarn, J. Blaas (1883) von Madeni Zagh in Persien, wo er auf pyrithaltendem Trachyt sich findet und R. Scharizer⁴⁾ sah, daß Voltait auch auf den gelben Ausblühungen der Halden des Kiesbergbaues Luisental in der Bukowina nachträglich in den Sammlungen erschien.

A. Scacchi⁵⁾ glaubt nicht, daß der Voltait in der Solfatara von Puzzuoli ein Zersetzungsprodukt der Eisenkiese sei, sondern meint, daß er durch die Einwirkung der vulkanischen Schwefelsäure auf die Eisenoxyde, die bei der Zersetzung des Gesteins gebildet wurden, entstanden sei. Doch ist er zweifellos in anderen Fällen ein Abkömmling der Eisenbisulfide.

Umwandlung. Wenn eine wäßrige Lösung von Voltait zum Kristallisieren kommt, so bildet sich, wie J. Blaas⁶⁾ zuerst beobachtete, nicht mehr Voltait, sondern es entstehen farblose doppelbrechende Nadelchen — wahrscheinlich Bittersalz wegen des Mg-Gehaltes des Voltaites von Madeni Zagh — und gelbe sechsseitige Täfelchen von Metavoltin. R. Scharizer⁷⁾ erkannte im Kristallisationsrückstand der Auflösung des Voltaites von Schmöllnitz: Eisenvitriol, Metavoltin, Alaun und ein Ferrisulfat, das zu amorphen braunen Häufchen eingetrocknet war.

2. Die Jarositgruppe.

Synonyma: Gelbeisenerz,⁸⁾ Vitriolgelb,⁹⁾ Moronolith.¹⁰⁾

Alle hierher gehörigen Mineralien kristallisieren rhomboedrisch und besitzen eine Spaltbarkeit nach der Basis und dem Rhomboeder. Die meisten-

¹⁾ H. Abich, l. c.

²⁾ Breislack, Essai minéralogique sur la Solfatara de Pozzuole. Napoli 1792.

³⁾ J. Krenner, Földt. Közl. **17**, 556 (1887).

⁴⁾ R. Scharizer, nicht veröffentlichte Beobachtung.

⁵⁾ A. Scacchi, Z. Dtsch. geol. Ges. **4**, 163 (1853).

⁶⁾ J. Blaas, l. c.

⁷⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **54**, 132 (1914).

⁸⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **43**, 132 (1838).

⁹⁾ J. F. L. Hausmann, Handbuch **3**, 1205 (1847).

¹⁰⁾ C. U. Shepard, Suppl. Append. Min. p. 4, 1851.

teils mikroskopischen Kristalle sind tafelförmig und gelb bis braun und optisch negativ. G. Cesàro¹⁾ beobachtete am Jarosit von Dakota Zweiachsigkeit mit kleinem Achsenwinkel und F. Slavik²⁾ an einzelnen Kristallen von Schlaggenwald auch Felderteilung. Bei diesen Kristallen stand die Achsenebene senkrecht auf die Umgrenzung des Blättchens $\{11\bar{2}0\}$ und der scheinbare Achsenwinkel wurde einmal mit 32° , das andere Mal mit $17-18^\circ$ bestimmt. Alle diese anormalen Jarosite enthalten Natrium. Pleochroismus wurde nur an den Bleijarositen von Amerikan Fork beobachtet³⁾ und zwar waren die Achsenfarben für c dunkelbräunlichrot, für a blaßgoldgelb. Brechung und Doppelbrechung sind hoch.

Fundort	Bossmine Nevada	Amerikan Fork	Red Warriormine	Cooks Peak	Na-Jarosit	Pb-Jarosit
N_α	1,876	1,878	1,872	1,872	1,832	1,875
N_γ	1,784	1,784	1,783	1,786	1,750	1,784
$\alpha-\gamma$	0,086	0,094	0,089	0,086	0,082	0,091

Beobachter | F. E. Wright | F. E. Wright | F. E. Wright | E. S. Larsen | E. S. Larsen | E. S. Larsen

Man unterscheidet vom chemischen Standpunkte aus 3 Arten von Jarosit, die auch in ihren kristallographischen Konstanten nach S. L. Penfield⁴⁾ sehr verschieden sind, nämlich:

- a) den Kalijarosit oder das Gelbeisenerz $a:c = 1:1,245$, Analysen 1—9,
 b) den Plumbojarosit $a:c = 1:1,216$, „ 10—13,
 c) den Natrijarosit $a:c = 1:1,104$, „ 14—17.

Die Werte $a:c = 1:1,1689$, die G. Cesàro am Jarosit von Dakota bestimmte, beziehen sich offenkundig auf einen gemischten Jarosit.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
δ . .	3,09	3,14*)	3,16	—	—	3,256	—	3,02	—
Na_2O .	0,28	0,90	0,33	0,08	0,28	—	0,80	0,55	1,77
K_2O .	8,53	7,36	9,05	7,44	7,50	6,70	5,90	7,75	7,82
Mg . .	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—
CaO . .	—	—	—	0,06	0,46	—	—	—	—
Al_2O_3 .	—	—	—	1,00	0,40	1,70	1,25	—	—
Fe_2O_3 .	48,27	52,36	51,16	43,81	51,05	52,50	49,24	48,63	48,68
SO_3 . .	30,42	29,33	28,93	28,20	29,40	28,80	31,76	32,02	28,71
P_2O_5 .	—	—	—	0,33	—	—	—	—	—
SiO_2 .	1,08	—	0,29	7,35	0,60	—	—	0,29	2,16
H_2O . .	12,91	10,55	10,24	11,64	10,88	9,20	11,35	10,61	10,86
	100,49	100,50	100,00	99,91	100,57	98,90	100,30	99,85	100,00

*) An verunreinigtem Material bestimmt, dem 2,6 % Quarz und 8,67 % Thuringit beigemischt waren.

1. Vultur Mine in Arizona; anal. S. L. Penfield, Am. Journ. Sc. [3] **21**, 160 (1881).
2. Chaffe County in Colorado; anal. G. A. König, Z. Kryst. **5**, 319 (1881).
3. Mammoth Mine im Tintic District (Utah); anal. G. A. Genth, Am. Journ. Sc. [3] **39**, 73 (1890).

¹⁾ G. Cesàro, Bull. a. l'Ac. Roy. d. Belge 138 (1905).

²⁾ F. Slavik, Z. Kryst. **39**, 297 (1904).

³⁾ W. F. Hillebrand, Am. Journ. Sc. **30**, 191 (1910).

⁴⁾ S. L. Penfield, Z. Kryst. **36**, 553 (1902).

4. Pigeon Mine, Rico Mountains (Colorado); anal. W. F. Hillebrand, 22. An. Rep. of geol. Surv. **2**, 289 (1901).
 5. Sichotin bei Kunstadt in Mähren; anal. Fr. Kovař, Prog. d. čech. Handelsak. Prag (1903).
 6. Baranco Jaroso der Sierra Almagrera in Spanien; anal. Th. Richter, Hartm. Z. **6**, 68 (1852).
 7. Spanien; anal. Ferber, Bg.- u. hütt. Z. **23**, 10 (1864).
 8. Saint Felix de Pallières (Gard); anal. Azéma, Bull. soc. chim. **33**, 130 (1910).
 9. Capo d'Arco (Elba); anal. E. Manasse, Atti d. soc. Tosc. d. sc. nat. Pisa **27**, 8 (1911).

	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
δ	3,665	—	3,60	—	3,18	—	—	—
Na ₂ O	0,21	0,52	} 0,13	0,52	6,03	4,62	4,20	5,55
K ₂ O	0,17	0,15		0,22	0,35	1,57	2,02	0,98
MgO	0,01	—	—	0,14	—	—	—	—
CaO	0,05	0,06	—	0,06	0,04	0,42	—	—
CuO	0,27	0,10	—	1,97	—	—	—	—
ZnO	—	—	0,30	—	—	—	—	—
PbO	19,84	18,46	18,32	16,75	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,10	—	—	0,14	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	42,37	42,87	42,11	32,24	50,98	49,28	50,94	50,28
SO ₃	27,06	27,67	27,59	24,08	30,96	30,29	30,43	31,61
As ₂ O ₃	—	—	—	0,09	0,20	2,51	—	—
SiO ₂	0,51	0,40	2,64	6,90	0,23	—	0,69**)	1,20
H ₂ O	9,56	10,14	9,16	8,55	11,15	11,24	11,73	10,38
	100,15	100,37	100,25	99,88*)	99,94	99,93	100,01	100,00

*) Dazu noch 8,22 ‰, bestehend aus 0,37 TiO₂, 6,34 Bi₂O₃, 0,42 CO₂, 0,79 Au, 0,05 Pt, 0,22 Pd und Spuren von Ag.
 **) Unlösliches.

10. Cooks Peak (New Mexico); anal. W. F. Hillebrand, Z. Kryst. **36**, 549 (1903).
 11. American Fork (Utah); anal. Derselbe, Am. Journ. Sc. **30**, 191 (1910).
 12. Beaver Co. (Utah); anal. W. T. Schaller, Z. Kryst. **50**, 119 (1912).
 13. Bossmine (Nevada); anal. R. C. Wells, Journ. of Wash. Ac. of sc. **5**, 497 (1915).
 14. Soda Springs Valley (New Mexico); anal. W. F. Hillebrand, Z. Kryst. **36**, 546 (1903).
 15. Buxton Mine, Lawrence Co. (Süd-Dakota); anal. W. P. Headden, Am. Journ. Sc. **46**, 24 (1892).
 16. Mine San Joy, Santa Eulalia (Chihuahua Mea); anal. G. A. König, Journ. Ac. Nat. Sc. Philadelphia **15**, 405 (1912).
 17. Capo Calamita (Elba); anal. E. Manasse, Atti d. soc. Tosc. d. sc. nat. Pisa **27**, 9 (1911).

	18.	19.	20.	21.
δ	3,64	3,17	—	—
Na ₂	1,25	3,24	4,11	6,32
K ₂ O	0,93	8,09	3,16	0,68
MgO	0,29	—	—	—
FeO	7,27	—	0,91	0,16
CuO	5,65	—	—	—
PbO	—	—	1,91	—
Fe ₂ O ₃	46,75	49,08	47,60	49,86
SeO ₃	—	—	0,20	—
SO ₃	21,86	29,53	31,58	32,30
P ₂ O ₅	—	—	—	0,20
H ₂ O	10,21	8,68	10,83	10,93
Unlöslich	5,77	1,78	0,36	—
	99,98	100,40	100,66	100,45

18. Zyryanovsky-Grube im Altai; anal. P. P. Philipenko, Mineralogie vom westlichen Altai, Bull. Imp. Tomsk. Univ. No. 63 (1915).

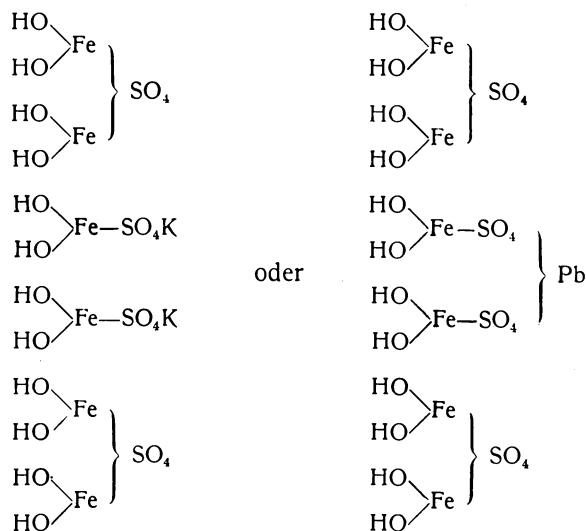
19. Kryukovsky-Grube im Altai; anal. Derselbe, ebenda.

20. Nikolaevsky-Grube im Altai; anal. Derselbe, ebenda.

21. Kundip, Phillips River Goldfield (West-Australien); anal. F. S. Simpson u. M. A. Browne, Journ. Royal Soc. Western Australien 1, 45–54 (1916).

Formel. Dieselbe kann geschrieben werden: $[K_2Na_2Pb][Fe(HO)_2]_6[SO_4]_4$. Das Wasser entweicht erst über 105° . Durch das Erhitzen werden die Jarosite zerstört. Beim Plumbojarosit entweicht alle Schwefelsäure, beim Natron- und Kalijarosit bleibt ein Viertel der Schwefelsäure an Kali oder Natron gebunden zurück und kann dann durch Wasser ausgezogen werden. Der Jarosit ist in Wasser unlöslich, in kochender Salzsäure löst er sich langsam.

W. F. Hillebrand und S. L. Penfield geben in der oben zitierten Arbeit eine komplizierte Strukturformel dieser Verbindung an. Einfacher ist untenstehende Strukturformel. Danach würden sich die Mineralien der Jarosit-



gruppe aufbauen aus den Molekülen $[PbS_2O_8][Fe(HO)_2]_2$ und $[KSO_4]_2[Fe(HO)_2]_2$, beziehungsweise $[NaSO_4]_2[Fe(HO)_2]_2$, die sich wechselseitig ersetzen können, und dem Utahitmolekül $[HO_2Fe]_2SO_4$ im Verhältnis 1:2. Die kristallographischen und optischen Analogien zwischen beiden Mineralien würden dieser Auffassung keine Schwierigkeiten bereiten.

Genese. W. F. Hillebrand und S. L. Penfield meinen, daß die Mineralien der Jarositgruppe, ebenso wie der mit ihnen isomorphe Alunit, Sulfatarenprodukte darstellen, welche unter den kombinierten Wirkungen von Hitze und Druck entstanden seien. Ihre Schwerlöslichkeit sei die Ursache, warum sie sich als feines kristallines Pulver abgeschieden hätten. Künstlich wurde der Jarosit von A. Mitscherlich¹⁾ hergestellt, der Ferri- und Kaliumsulfat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 230° erhitzte.

¹⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 473 (1861).

W. T. Schaller¹⁾ und C. A. Schempp²⁾ beschreiben einen **Argentojarosit** von Utah.

Den Mineralien der Jarositgruppe steht jenes Mineral nahe, welches in gelben Überzügen auf der Braunkohlengrube von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen gefunden wurde, sowie auch das tropfsteinartige Mineral, das Th. Scheerer in einer Höhle im Alaunschiefer von Modum beobachtete.

Analysen.

	1.	2.	3.
Na ₂ O . . .	—	5,20	5,16
K ₂ O . . .	7,88	—	0,37
CaO . . .	0,64	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	46,74	49,63	48,09
SO ₃ . . .	32,11	32,45	32,86
H ₂ O . . .	13,56	13,11	14,09
	100,93	100,39	100,57

1. Kolosoruk bei Bilin; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **43**, 134 (1838).
2. Modum (Norwegen); anal. Th. Scheerer, Pogg. Ann. **45**, 190 (1838).
3. Künstlich; anal. R. Scharizer, bisher noch nicht veröffentlicht.

Bei allen drei Substanzen ist das Verhältnis von Fe₂O₃:SO₃ wie beim Jarosit gleich 3:4, dagegen ist der Alkaliengehalt zu gering und der Wassergehalt zu groß. Es ist unmöglich, eine Formel aufzustellen, die allen 3 Analysen in gleicher Weise gerecht würde.

R. Scharizer hat die obige Substanz (Analyse 3) zufällig erhalten, als er eine mit wahrscheinlich unreiner Wasserstoffsperoxydlösung oxydierte Eisenvitriollösung eintrocknen ließ und dann mit Alkohol behandelte. Der gelbbraune, im Wasser und Alkohol unlösliche Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung als ein Haufwerk winziger Kristalle, die Kombinationen eines Rhomboeders mit der Basisfläche darstellten. Lagen sie auf der letzteren Fläche auf, so waren sie isotrop. Das Wasser begann diese Substanz erst über 158° abzugeben.

Nachtrag.

Slavikit.³⁾

Kristallform. Die kleinen, höchstens 0,5 mm großen tafelförmigen rhomboedrischen Kristalle zeigen die Kombination $c\{0001\}$ und $r\{00\bar{1}1\}$. Der Winkel zwischen diesen beiden Flächen mit den Fedorowschen Universalapparat gemessen, beträgt 50° und daraus berechnet sich $a:c = 1:1,03$.

¹⁾ W. T. Schaller, Journ. of Wash. Ac. Sci. **13**, 233 (1923).

²⁾ C. A. Schempp, Am. Journ. Sc. [5] **6**, 73 (1923). Ref. L. J. Spencer, Min. Mag. **20**, 446 (1925).

³⁾ R. N. C. R. Jirovski u. Fr. Ulrich, Zvláštni otisk z věstniku státniho geol. ústavu čech. slov. republiky ročník II Nr. 4—6 Seite 1 flg. (1926).

Analyse.

	1.
δ	1,905 bei 20,8° C
K ₂ O	0,57
Na ₂ O	1,63
CaO	0,01
Al ₂ O ₃	4,29
Fe ₂ O ₃	20,08
SO ₃	34,06
H ₂ O unter 100°	3,10
H ₂ O über "	35,66
Unlöslich	0,52
	99,92

1. Valachov, Tschechoslovakei; anal. R. N. C. R. Jirovski u. Fr. Ulrich, l. c.

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich die Formel:



Physikalische Eigenschaften. Glasglanz, grünlichgelb, pleochroitisch. Schwingungen $\parallel c$ sind grünlichcitronengelb, $\perp c$ farblos. Optisch einachsigt negativ. $N_\omega = 1,530$, $N_\epsilon = 1,506$ für Natriumlicht.

Vorkommen. Das Mineral findet sich neben anderen Sulfaten als Zersetzungsprodukt pyrithaltender Schiefer zu Valachov, Tschechoslovakei.

Mangansulfate.

Von **C. Doelter** (Wien).

Wasserfreies Mangansulfat.

K. Thadéeff¹⁾ erhielt ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Mn}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$, als er Manganoxyd mit Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf dem Sandbade eindampfte. Es ist dies das „Cariusche Salz“. Man erhält es auch, wenn man konz. Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat und Mangandioxyd einwirken läßt (O. B. Franke).²⁾

Die Kristalle sind wahrscheinlich monoklin, spaltbar nach (110). Farbe grün.

Das Salz MnSO_4 wurde oft dargestellt; es wird aus Braunstein durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und nachheriges Glühen dargestellt. Dasselbe kommt in der Natur nicht vor und sei daher bezüglich desselben auf die Handbücher der Chemie verwiesen. Hier nur wenige Angaben:

Die Dichten von MnSO_4 sind von verschiedenen Forschern bestimmt worden; hier einige Daten nach C. Abegg, Handb. anorg. Chem.

3,386	nach	J. Playfair,
3,246	„	O. Petterson,
2,954	„	H. Schroeder,
3,282	„	Th. Thorpe und Watts.

Die Unterschiede sind bedeutend, offenbar waren nicht alle untersuchten Proben wasserfrei.

Die spez. Wärme ist zwischen 21 und 100°: 0,182.

¹⁾ K. Thadéeff, Z. Kryst. **20**, 353 (1892).

²⁾ O. B. Franke, Journ. prakt. Chem. **36**, 451 (1887).

Die Bildungswärme ist nach Th. Thomsen: 249,900 Cal.

Die Lösungswärme nach demselben ist für $\text{MnSO}_4 - 400 \text{ H}_2\text{O}$
= 13,790 Cal.

Wasserführende Sulfate.

Das Monohydrat, der Szmikit, entsteht aus dem Pentasulfat bei 150° nach O. Petterson,¹⁾ bei 194° nach Th. Graham,²⁾ nach Th. Thorpe und Watts bei 100°.

Das Dihydrat $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann man durch Schmelzen des Mallardits erhalten oder beim Kochen desselben mit abs. Alkohol. Seine Existenz ist zweifelhaft.

Das Mangansulfat mit drei Wasser entsteht aus dem wasserfreien durch Aufnahme von wasserhaltiger Luft (nach R. Brandes).³⁾ Zweifelhaft.

G. Wyrouboff⁴⁾ stellte auch das Mangansulfat mit vier Molekülen Wasser her.

Ch. de Marignac⁵⁾ stellte das Pentahydrat aus dem Heptahydrat aus dessen Lösung zwischen 15—20° dar. Dasselbe ist triklin. Es wird auch aus dem wasserfreien Salz erhalten.

Das wichtigste Salz für uns wegen seines Vorkommens in der Natur, das Heptahydrat, ist öfters dargestellt worden, namentlich von R. Brandes.⁶⁾

Das Monohydrat kommt im Szmikit vor. Man kann es aus dem Hydrat mit fünf Wasser bei 150° darstellen,⁷⁾ oder nach Th. Graham⁸⁾ bei 194—210°; das künstliche Salz hat eine Dichte von 2,845 nach Th. Thorpe und Watts,⁹⁾ dagegen 3,21 nach L. Playfair.

Das Hydrat mit zwei Wasser kommt als Mineral nicht vor, es entsteht nach R. Brandes beim Schmelzen des Heptahydrats. Seine Existenz wird vielfach bezweifelt.

Ebenso kommt das Hydrat mit drei Wasser nicht vor, es bildet sich nach R. Brandes aus dem wasserfreien Mangansulfat durch Aufnahme von Wasser aus der Luft. Dichte 2,356 (nach Th. Thorpe und Watts).

Im Ilesit haben wir das Hydrat mit vier Wasser. G. Wyrouboff¹⁰⁾ erhielt dieses Salz in großen monoklinen Kristallen, blaßrot und durchsichtig, welche mit dem analogen Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isomorph sind. An der Luft verwittern sie (siehe auch bei E. S. Larsen, S. 594).

Das Sulfat mit fünf Wasser kommt in der Natur nur als Verwitterungsprodukt des Heptahydrats vor; es kristallisiert aus einer Mangansulfatlösung zwischen 7 und 20°. Die verschiedenen Arten seiner Darstellung siehe unten.

Über die optischen Eigenschaften dieser Sulfate siehe unten.

¹⁾ O. Petterson, Nova Acta Soc. Upsala 1879.

²⁾ Th. Graham, Phil. Mag. 6, 420.

³⁾ R. Brandes, Pogg. Ann. 20, 556.

⁴⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. 3, 69 (1880).

⁵⁾ Ch. de Marignac, Recherches, l. c., 59.

⁶⁾ R. Brandes, wie oben.

⁷⁾ O. Petterson, wie oben.

⁸⁾ Th. Graham, wie oben.

⁹⁾ Th. Thorpe u. Watts, R. Soc. 1880, 113.

¹⁰⁾ G. Wyrouboff, l. c.

Das Heptahydrat kristallisiert aus der Mangansulfatlösung zwischen -4 und 6° (nach R. Brandes).¹⁾ Es sind blaßrote, dem Eisenvitriol ähnliche, bei 19° schmelzende Kristalle. Siehe bei Mallardit.

Das Heptahydrat ist dimorph, neben der in der Natur vorkommenden Kristallart gibt es noch eine zweite rhombische.

Untersuchungen von E. S. Larsen.²⁾

Das Hydrat mit vier Wasser erhielt E. S. Larsen aus einer Lösung bei 45° ; es hatte einen Wassergehalt von $31,5\%$, gegen den von der Formel verlangten Gehalt von $32,3\%$. Es bildet glasige Kristalle, sie sind optisch negativ, der Winkel der optischen Achsen ist ziemlich groß; die Brechungsquotienten sind:

$$N_{\alpha} = 1,511; \quad N_{\beta} = 1,519; \quad N_{\gamma} = 1,521;$$

wobei man $\pm 0,003$ als Fehler anzunehmen hat.

E. S. Larsen untersuchte auch das Sulfat $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Er erhielt das Salz, als er in einem Exiccator die Lösung bei 23° kristallisieren ließ (unter reduziertem Druck). Der Wassergehalt betrug $38,1\%$, während die Formel $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $37,4\%$ verlangt. Die Kristalle sind optisch negativ, sie gehören dem triklinen System an.

Die Brechungsquotienten waren:

$$N_{\alpha} = 1,495; \quad N_{\beta} = 1,508; \quad N_{\gamma} = 1,514.$$

Bei der Verwitterung erhielt er ein Produkt, wobei etwas andere Brechungsquotienten gemessen wurden.

Kristalle, welche bei 45° erhalten worden waren, sind wahrscheinlich monoklin; sie sind auch optisch negativ und der Winkel der optischen Achsen ist groß.

Die Brechungsquotienten sind:

$$N_{\alpha} = 1,508; \quad N_{\beta} = 1,518; \quad N_{\gamma} = 1,522.$$

Wahrscheinlich ist dies das Tetrahydrat.

Das Monohydrat bildete sich durch Verwitterung des vorigen, es enthält $10,86\%$ Wasser, gegenüber den von der Formel verlangten $10,66\%$.

Die optischen Eigenschaften sind:

Optisch positiv; Winkel der optischen Achsen nahe an 90° .

Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,562; \quad N_{\beta} = 1,598; \quad N_{\gamma} = 1,632;$$

wobei $\pm 0,003$ als Fehler angenommen wird.

Das Sulfat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde auch direkt durch Eindampfen auf dem Wasserbad als blaßrotes Pulver erhalten. Der Wassergehalt war $11,2\%$, während die Formel $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $10,75\%$ verlangt. Dieses stimmt mit dem Verwitterungsprodukt des Tetrahydrats überein.

Die Brechungsquotienten waren:

$$N_{\alpha} = 1,560; \quad N_{\beta} = 1,592 (\pm 0,005); \quad N_{\gamma} = 1,627 (\pm 0,005).$$

¹⁾ R. Brandes, Pogg. Ann. **20**, 556.

²⁾ E. S. Larsen, Am. Journ. Sc. **50**, 231 (1920).

Zusammenstellung der Eigenschaften der verschiedenen Hydrate nach E. S. Larsen:

	MnSO ₄ · H ₂ O	MnSO ₄ · 4H ₂ O	MnSO ₄ · 5H ₂ O
Kristallsystem; Optischer Charakter	monoklin +	monoklin -	triklin -
Winkel 2V	nahe 90°	nicht groß	groß
N _α	1,562	1,508	1,495
N _β	1,595	1,518	1,508
N _γ	1,632	1,522	1,514

Nach dem Löslichkeitsdiagramm gibt es vier Hydrate:

Monoklines Heptahydrat stabil zwischen - 10,5 bis 9°
 „ Pentahydrat „ „ 9 bis 26°
 „ Tetrahydrat
 „ Monohydrat

Die Hydrate mit zwei, drei und sechs Wasser sind zweifelhaft. Siehe Schreiber bei C. Abegg.

Szmikit.

Synonym: Mangansulfat-Monohydrat.

Kristallform unsicher, vielleicht monoklin-prismatisch, wie Kieserit und möglicherweise damit isomorph.

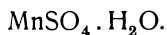
Analysen.

	1.	2.
MnO	41,78	41,61
SO ₃	47,43	47,11
H ₂ O	10,92	11,19
	100,13	99,91

1. Von der nicht mehr im Betriebe befindlichen Privatgrube Leppen Szt. Mihaly bei Felsöbánya; anal. A. Schrauf bei J. v. Schröckinger, Verh. k. k. geol. R.A. 1877, 114.

2. Von ebenda; anal. Dietrich, wie oben.

Die Analysen führen zu der **Formel:**



Die theoretische Zusammensetzung ist nach den damaligen Atomgewichten:

MnO	42,01
SO ₃	47,34
H ₂ O	10,65
	<hr/> 100,00

Die Analysen stimmen mit dieser Formel gut überein.

Eigenschaften. Kommt in stalaktitischen Knollen mit traubiger Oberfläche vor; damals irrtümlich für amorph gehalten. Dichte 3,15. Rötlichweiß bis rosenrot auf frischen Bruchflächen, sonst unrein weiß. Bei längerem Liegen färben sich frische Bruchflächen intensiv rot, wobei eine Gewichtsvermehrung eintritt (vielleicht unter Carbonatbildung?).

Die Härte ist 1,5; unebener Bruch.

E. S. Larsen¹⁾ konnte an künstlichen Kristallen die Brechungsquotienten messen:

$$N_{\alpha} = 1,562; N_{\beta} = 1,595; N_{\gamma} = 1,632.$$

Der Achsenwinkel $2V$ ist etwa 90° . Doppelbrechung positiv.

Künstliche Darstellung. Nach F. G. Cotterell²⁾ hat das Existenzgebiet dieses Sulfats eine untere Grenze bei -27° , dem Umwandlungspunkt des Pentahydrats in Monohydrat. Dazwischen schiebt sich kaum wahrnehmbar ein kleines Gebiet eines Tetrahydrats; es wurde dies durch W. Richards und F. R. Proprie³⁾ bestätigt. Die obere Existenzgrenze ist nach C. E. Linebarger⁴⁾ bei 117° .

Mallardit.

Synonym: Mangansulfat-Heptahydrat.

Kristallklasse: Monoklin-prismatisch.

$$a:b:c = 1,2245:1:1,5727; \beta = 104^{\circ} 51'.$$

(Nach E. Günther⁵⁾ an künstlichen Kristallen.)

Analysen.

	1.	2.
MgO . . .	1,2	0,6
CaO . . .	0,8	0,7
MnO . . .	20,9	23,6
FeO . . .	0,3	—
SO ₃ . . .	26,0	29,0
H ₂ O . . .	36,8	44,5
Unlös. . .	14,0	1,6
	100,0	100,0

1. Von der Silbergrube Lucky Boy (Utah), aus einem Tongestein mit Quarz und Baryt; anal. Rioult bei Ad. Carnot, Bull. soc. min. **2**, 118 (1879).

2. Von ebenda; anal. Ad. Carnot, wie oben.

Formel. Ad. Carnot berechnet aus den Analysen das Verhältnis:

$$\text{RO}:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:7, \text{ daraus } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$$

Mallardit ist isomorph mit Melantherit und Boothit, sowie Bieberit.

Mallardit	$a:b:c = 1,2245:1:1,5727$	$\beta = 104^{\circ} 51'$
Melantherit	$= 1,1828:1:1,5427$	$\beta = 104^{\circ} 15'$
Bieberit	$= 1,1815:1:1,5325$	$\beta = 104^{\circ} 40'$
Boothit	$= 1,1622:1:1,5000$	$\beta = 105^{\circ} 36'$

Die Formeln dieser vier Sulfate sind analoge und entsprechen der Formel: $\text{RSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Mischkristalle existieren zwischen Melantherit und Boothit, siehe bei Pisanit, dann bei Luckit zwischen Melantherit und Mallardit.

Eigenschaften des Mallardits. Dichte nach E. Günther⁶⁾ an künstlichen Kristallen 1,846. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis (001). Härte nicht angegeben. Farbe hellrosa. Die natürlichen Kristalle verwittern

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. **679**, 140 (1921).

²⁾ F. G. Cotterell, Journ. phys. chem. **4**, 637 (1900).

³⁾ T. W. Richards u. F. R. Proprie, Am. Journ. Sc. **26**, 75 (1901).

⁴⁾ C. E. Linebarger, Journ. Am. Chem. Soc. **15**, 225 (1893).

⁵⁾ E. Günther, Inaug.-Diss. Jena 1908.

⁶⁾ E. Günther nach Z. Kryst. **50**, 92 (1912).

rasch und sind undurchsichtig und mehlig. E. Günther konnte nachweisen, daß die Ebene der optischen Achsen das Klinopinakoid (019) ist, durch (001) ist eine optische Achse sichtbar.

H. Bolte¹⁾ fand die Dissoziationsspannung zu 10,55 mm Hg bei 14,75°.

Mallardit ist in Wasser leicht löslich. Nach C. E. Linebarger²⁾ lösen 100 Teile Wasser 53,53 Teile Mangansulfat-Heptahydrat bei 0°.

Beim Erhitzen entweicht das Wasser, glüht man, so zersetzt sich die Verbindung; es bildet sich ein brauner Rückstand.

Synthese. Bereits im Jahre 1830 hatte R. Brandes³⁾ die Verbindung aus Lösungen erhalten. F. G. Cotterell⁴⁾ fand, daß sie zwischen $-10\frac{1}{2}$ und -8° als beständige Form kristallisiert.

Vorkommen. Über das natürliche Vorkommen liegen keine genaueren Daten vor; erwähnt sei noch, daß A. Scacchi in seinem Verzeichnis der Verbindungen, welche aus Lösungen der Sublimationsprodukte des Vesuvus kristallisieren, auch den Mallardit erwähnt.

Löslichkeit des Mangansulfats.

Für das Heptahydrat des Mangansulfats existieren mehrere Bestimmungen. R. Brandes fand zur Lösung von 1 Teil $MnSO_4$ erforderlich:

Temperatur °	Teile Wasser
6,25	0,883
10	0,79
18,75	0,82
37,5	0,67
75	0,69
100	1,079

Hier noch nach C. Abegg⁵⁾ eine Zusammenstellung der Löslichkeitsbestimmungen:

Θ	Bodenkörper	$MnSO_4$ in 100 H_2O	Beobachter
- 3,35°	Eis	24	Rüdorff
7,5	"	38,7	"
- 10,5	" + 7 H_2O	47,5	Cotterel
0	" 7 H_2O	53,2	"
5	" "	56,3	"
9	7 H_2O + 5 H_2O	59,3	"
15	7 H_2O + 5 H_2O	63,1	"
25	5 H_2O	64,8	"
Etwa 27	5 H_2O + 1 H_2O	66	"
30	1 H_2O	65	"
50	"	59,5	"
70	"	52	"
110	"	33,2	"
130	"	15,7	Étard
140	"	10,5	"

¹⁾ H. Bolte, Z. f. phys. Chem. **80**, 352 (1912).

²⁾ C. E. Linebarger, Journ. Am. Chem. Soc. **15**, 223 (1893).

³⁾ R. Brandes, Pogg. Ann. **20**, 582 (1830).

⁴⁾ F. G. Cotterell, Journ. phys. chim. **4**, 651 (1900).

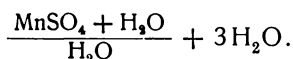
⁵⁾ C. Abegg, Handb. anorgan. Chemie IV, **2**, 730 (1913).

Dissoziationsspannung nach A. Lescoeur.

	20°	60°
Gesättigte Lösung . . .	11,3 mm	162 mm
Trockenes Salz . . .	—	150—159 mm
MnSO ₄ · 4,55H ₂ O . . .	11,5	—
MnSO ₄ · 1,9H ₂ O . . .	11,2	—
MnSO ₄ · 1,15H ₂ O . . .	10,8	—
MnSO ₄ · 1,05H ₂ O . . .	3,9	—
MnSO ₄ · 1H ₂ O . . .	3,8	—

Verwitterung. W. Müller-Erbach¹⁾ hat für das Mangansulfat, MnSO₄ · 5H₂O, in analoger Weise wie für die anderen Sulfate dieser Gruppe (siehe bei Kobalt- und Nickelsulfat, sowie auch bei Kupfersulfat) die Verwitterung studiert. Nachdem eine geringe Menge Wasser mit höherer Spannung verdunstete (0,61 und 0,64), fällt letztere auf 0,50 bis 0,54. Th. Graham hatte durch Austrocknen im Vakuum bis 22° einen Rückstand von 1¹/₃ Molekülen erhalten. W. Müller-Erbach hat Wasserreste von 1¹/₄ bis 1¹/₃ erhalten. Er kommt zu dem Resultate, da innerhalb des einzelnen Wassermoleküls die Dampfspannung sprunghaft abnimmt, daß die Teile solcher Moleküle sich physikalisch ungleich verhalten. Nach Th. Graham verdampft das letzte Fünftel Wasser viel schwieriger als das übrige, nämlich erst zwischen 194 und 210°.

Für das Mangansulfat mit fünf Wasser ist die Formel nach W. Müller-Erbach:



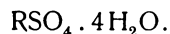
Über **Entwässerungsfiguren** siehe Ch. Gaudefroy.²⁾

Ilesit.**Analysen.**

MnO . . .	23,18
FeO . . .	4,55
ZnO . . .	5,63
SO ₃ . . .	35,85
H ₂ O . . .	30,18
	99,39

Aus dem Bergwerk Hall Valley, Park Cy, Colorado; anal. A. F. Wunsch, The Mining Index, Leadville, Nov. 5 (1881); Z. Kryst. **6**, 522 (1882).

Formel. Aus der Analyse berechnet sich:



P. Groth³⁾ vermutet, daß es sich um ein ursprüngliches Pentahydrat handle, welches später durch Verwitterung in ein Tetrasulfat umgewandelt

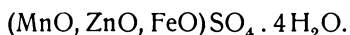
¹⁾ W. Müller-Erbach, Wied. Ann. **26**, 122 (1885).

²⁾ Ch. Gaudefroy, Bull. soc. min. **35**, 129 (1912).

³⁾ P. Groth, Tab. Übersicht der Miner. 1898, 72.

wurde. Dann wäre die eigentliche Zusammensetzung durch die Formel $\text{RSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ darstellbar.

Vorläufig werden wir nach der Analyse schreiben:



Das Mangansulfat-pentahydrat ist isomorph mit dem analogen Selenat. Die Achsenverhältnisse des Kupfer-pentasulfats sind ähnliche, bei Mangansulfat-pentahydrat ist:

$$a:b:c = 0,5893:1:0,5671; \quad \alpha = 81^\circ 37', \quad \beta = 110^\circ 5', \quad \gamma = 104^\circ 59'.$$

Eigenschaften. M. W. Iles¹⁾ fand prismatische Kristalle, milchweiß (wohl verwittert). Der Ilesit ist zerreiblich, in Wasser leicht löslich. Weitere Angaben fehlen.

Vorkommen. Das Mineral bildet einen acht Zoll mächtigen Gang und ist wahrscheinlich bei der Oxydation der Sulfide von Eisen, Zink, Mangan entstanden, welche ihn begleiten.

Künstliche Kristalle des Salzes $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden von F. G. Cotterell²⁾ hergestellt; dieses Salz hat nach ihm ein sehr kleines Stabilitätsgebiet, etwa zwischen 26 bis 28°.

Fauserit.

A. Breithaupt beschrieb unter diesem Namen ein Sulfat, welches Mangan und Magnesium enthält, jedoch wiegt das erstere Metall bedeutend vor; eine spätere Untersuchung eines anderen Vorkommens ergab eine abweichende Zusammensetzung, da es sich wesentlich um ein Magnesiumsulfat mit etwas Mn, Zn, Co, Fe handelt.

Es ist daher nicht gut zu entscheiden, ob der Fauserit als Magnesiumsulfat oder als Mangansulfat zu bezeichnen ist.

Wahrscheinlich handelt es sich um zwei verschiedene Mineralien und ist der Magnesium-Fauserit überhaupt irrtümlich als Fauserit bezeichnet worden.³⁾

Mangan-Fauserit.

	1.	2.
MgO . . .	5,15	5,63
MnO . . .	19,61	20,05
SO ₃ . . .	34,49	33,78
H ₂ O . . .	42,66	40,54
	101,91	100,00

1. Von Herrengrund, Ungarn; anal. Molnar bei A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. 54, 199 u. 301 (1865).

2. Auf 100 berechnet.

Kristallklasse rhombisch-disphenoidal.

Formel. Der Wassergehalt ist nicht ganz sicher, nimmt man sieben Moleküle Wasser an, so hätte man die Formel:



¹⁾ M. W. Iles fand bei seiner Untersuchung 5–6% ZnO und 3–4% FeO.

²⁾ F. G. Cotterell, Journ. phys. chem. 4, 637 (1900).

³⁾ Siehe die Anmerkung ¹⁾ auf Seite 600.

Eigenschaften. Spaltbarkeit nach (010) deutlich, nach dem Prisma (110) nur sehr unvollkommen. Härte $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{3}{4}$. Rötlich und gelblichweiß, auch wasserhell und durchsichtig, oft aber nur durchscheinend, glasglänzend. Schmeckt bitter-salzig. Dichte 1,888.

Magnesium-Fauserit.

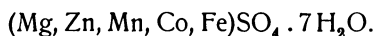
Eine spätere Analyse eines sogenannten Fauserits ergab ein abweichendes Resultat.

	1.	2.
Alkalien Spuren		
CaO . . .	Spur	—
MgO . . .	15,47	16,25
FeO . . .	0,04	—
MnO . . .	0,25	—
ZnO . . .	0,54	—
CoO . . .	0,08	—
SO ₃ . . .	32,52	32,53
H ₂ O . . .	50,73	51,22
	99,63	100,00

1. Von Hodrusbánya, Ungarn; anal. J. Loczka, Math. u. naturw. Berichte aus Ungarn **8**, 99 (1890); nach Z. Kryst. **20**, 320 (1892).

2. Auf 100 berechnete Analysenzahlen.

Formel. Die angegebene Analyse ist das Mittel aus sechs Analysen. J. Loczka berechnete die Formel:



Wenn man aber berücksichtigt, daß die Mengen von Mn, Fe, Zn, Co sehr klein sind, so muß man zu dem Schlusse kommen, daß es sich hier eigentlich nur um ein verunreinigtes Bittersalz handelt und es eigentlich nicht ersichtlich ist, warum das Mineral als Fauserit bezeichnet wurde. Es weicht auch die Dichte von der des Mangan-Fauserits ab, sie beträgt nur 1,670.

Das gesamte Wasser entwich nach J. Loczka bei 300—320°. Bei 320° ist das Salz wasserfrei. Das Mineral ist weiß, mit rötlichem Stich und hat bitteren, metallischen Geschmack.

Demnach gibt es zweierlei Fauserit benannte Mineralien, ein Mangan-Magnesiumsulfat und ein zweites Salz, welches aber chemisch nur ein Bittersalz ist, welches geringe Mengen anderer Metalle enthält.¹⁾

R. Balló²⁾ konnte Mischkristalle darstellen, welche dem eigentlichen Mangan-Fauserit entsprechen.

Mischkristalle.

Mischkristalle von Mangansulfat und Kupfersulfat. Die Pentahydrate der beiden Sulfate weisen isomorphe Mischungen auf; nach J. W. Retgers³⁾ ist

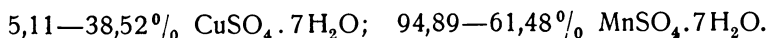
¹⁾ Bereits G. Tschermak hatte bemerkt, daß manche als Fauserit bezeichnete Stücke Bittersalz seien.

²⁾ R. Balló, Mag. Chem. Folyóirat **13**, 176.

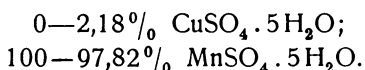
³⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **16**, 577 (1895).

aber die Mischungsreihe keine lückenlose. Es gibt nach diesem Forscher dreierlei Mischkristalle zwischen Mangansulfat und Kupfersulfat, nämlich zweierlei Mischkristalle der Pentahydrate und eine Mischungsreihe der Heptahydrate.

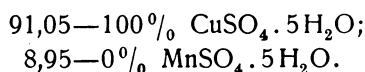
Monokline Mischkristalle der Heptahydrate:



Trikline Mischkristalle der Pentahydrate:



Trikline Reihe der Pentahydrate:



Über denselben Gegenstand berichtete W. Stortenbecker;¹⁾ er fand ebenfalls Mischkristalle mit fünf Wasser und solche mit sieben Molekülen Wasser; die Löslichkeitsisothermen schneiden sich, nur die eine Reihe zeigt eine Lücke; dies stimmt also nicht ganz mit den eben genannten Untersuchungen J. W. Retgers überein.

Er hatte in einer ersten Arbeit gefunden, daß bei den Pentahydraten eine scharf ausgesprochene Lücke vorhanden war.

Bei einer späteren genauen Untersuchung hat sich dies als nicht richtig herausgestellt.²⁾

W. Stortenbecker fand für die Mischkristalle der Pentahydrate folgende Werte:

	$(\text{Cu, Mn})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:	
Lösung . .	100—15,9%	und 10,25 Mol.-% Kupfer,
Kristalle . .	100—22,9%	und 10,5—0 " "

	$(\text{Cu, Mn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	
Lösung . .	15,9—10,27 Mol.-%	Kupfer,
Kristalle . .	23,5—16	" "

Seine Resultate ergeben sich aus folgender Tabelle (siehe dazu auch die Figur 99).

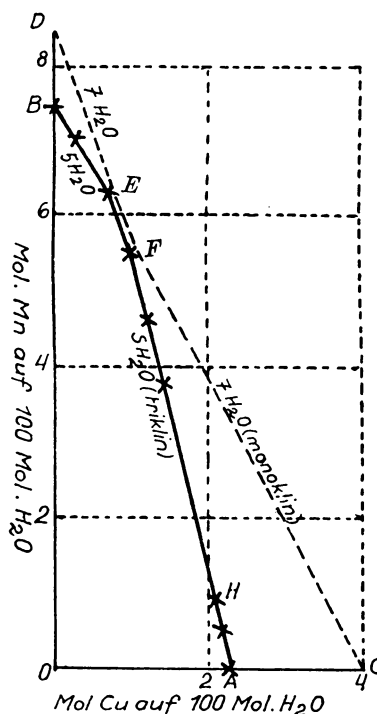


Fig. 99. Mischkristalle. Mangansulfat-Kupfersulfat.

¹⁾ W. Stortenbecker, Z. f. phys. Chem. 16, 577 (1895).

²⁾ Derselbe, ebenda 34, 111 (1900).

Mischkristalle von Mangansulfat und Kupfersulfat.

(Nach W. Stortenbecker.)

Punkte der Figur	Lösung		Molekülprozent Cu	Kristalle Molekülprozent Cu
	Mol. Cu auf 100 Mol. H ₂ O	Mol. Mn auf 100 Mol. H ₂ O		
Trikline Kristalle mit 5 H ₂ O				
<i>A</i>	2,282	0	100	100
	2,23	0,44	90,5	99,3
			83,5	
			74,1	97,3
			57,7	95,1
	31	81,3		
1,54	3,76	29		
1,31	4,70	26,1	70,4	
		21,8		
		21,2	42,6	
		20,0	34,4	
<i>F</i>	1,06	5,58	15,9	22,9
				13,45
<i>E</i>	0,73	6,37	10,27	10,5
				5,0
<i>B</i>	0,34	7,03	4,60	
			2,31	2,15
			0	0
			7,375	
Monokline Kristalle mit 7 H ₂ O				
			20,0	28,2
<i>F</i>	1,06	5,58	15,9	23,5
				13,45
<i>E</i>	0,73	6,37	10,27	16
				4,60
<i>D</i>	0	± 8	0	0

Demnach bilden die Kristalle mit fünf Wasser eine geschlossene Mischungsreihe, jedoch sind nur die wenig gemischten Kristalle gut entwickelt, während die Mischungen mit 10 und 95 Mol.-% Cu viel kleiner und jene mit 20 und 90 Mol.-% Cu mikroskopisch sind.

Die mittleren Mischungen mit 25—85 Mol.-% kommen nur in mikroskopischen Kristallaggregaten in eigentümlich federartigen Gebilden vor; daraus erklärt sich der Irrtum J. W. Retgers, der diese nicht beachtet hatte. W. Stortenbecker meint, daß solche mikroskopische Kleinheit der Kristalle auch in anderen Fällen, wo man eine Lücke zu beobachten glaubte, die Ursache dieses Irrtums war.

Die Mischungsreihe Kupfersulfat-Mangansulfat mit sieben Wasser ist nach W. Stortenbecker bei einer Temperatur von 18° nur auf einer kleinen

Strecke stabil (E_1F der Fig. 100); bei niedriger Temperatur (unter 10°) ist das Heptahydrat die meist stabilere Form, also weniger löslich als das Sulfat mit $5H_2O$; bei 23° etwa tritt die Löslichkeit des Heptahydrats noch mehr als bei 18° gegen die des Pentahydrats zurück, so daß der stabile Teil der Mischkristalle mit sieben Wasser ganz verschwindet.

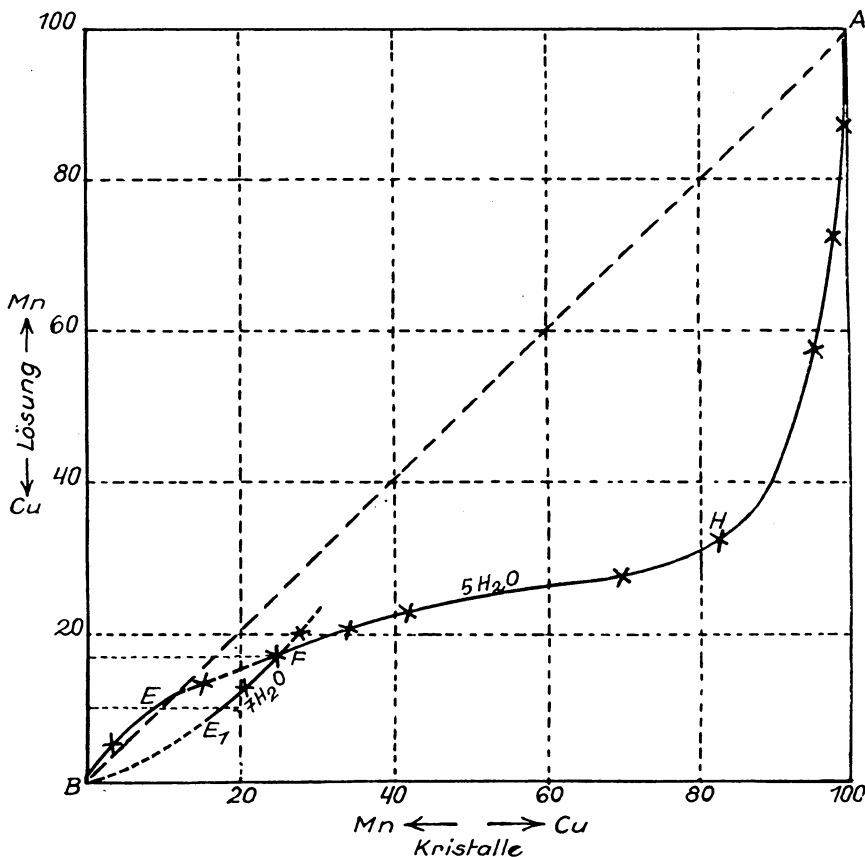


Fig. 100.

W. Stortenbecker beobachtete auch, daß Kristalle $(Mn,Cu)SO_4 \cdot 7H_2O$ im Sommer nach einigen Wochen ganz verschwanden und in Kristalle mit fünf Wasser übergingen (siehe auch bei E. S. Larsen).

Eine Änderung in der Zusammensetzung beobachtete W. Stortenbecker bei den Mischkristallen.

Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf die Kristalle mit sieben Wasser:

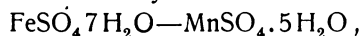
Nach 1 Tag	28,2 Mol.-%	Cu,
" 10 Tagen	29,4	" "
" 15 "	32	" "

Mischkristalle von Mangansulfat mit Eisensulfat.

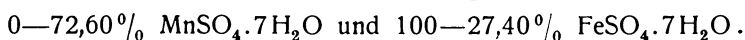
Die Heptahydrate (Melanterit und Mallardit) der beiden Sulfate sind innerhalb gewisser Grenzen mischbar; in der Natur kommen solche Mischungen vor.

Ein manganhaltiger Eisenvitriol wurde „Luckit“¹⁾ benannt, ebenso enthält der Mallardit etwas Eisenvitriol. Jedoch scheint die Mischbarkeit nur eine geringe zu sein und die Mischungsreihe eine große Lücke aufzuweisen.

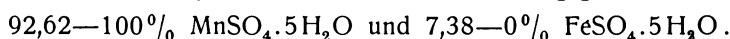
J. Retgers²⁾ untersuchte das System



wobei er zweierlei Arten von Kristallen fand, analog wie bei Eisenvitriol-Kupfervitriol. Die eine Art der Kristalle ist monoklin und besteht aus den Heptahydraten, die zweite Art ist triklin und bezieht sich auf die Pentahydrate. Für die ersten haben wir die Zusammensetzung:



Für die triklinen Pentahydrate haben wir die Mischungsgrenzen:



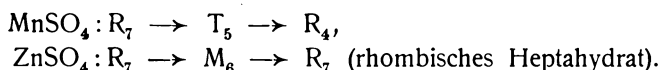
Mischbarkeit von Zinksulfat und Mangansulfat.

E. Sahmen³⁾ hat die Mischkristalle von diesen Sulfaten zwischen 0 und 39° untersucht, er wollte dabei Beispiele für die von R. Hollmann aufgestellten Spaltungstypen wasserhaltiger Mischkristalle beibringen.

Es wurden Kristallisationsversuche und Löslichkeitsbestimmungen bei 0, 20, 23, 26, 32 und 38° ausgeführt, leider war eine direkte Analyse der entstandenen Mischkristalle nicht durchführbar. Es entstanden gleichzeitig zwei Typen: Zwischen 29 und 50% Mangansulfat der Typus 4 Hollmanns, zwischen 22—40 und 0—85% Mangansulfat der Typus 15.

Zwischen 21 und 26^{1/2}° sind vier Arten von Mischkristallen bei derselben Temperatur stabil, wobei zwischen den genannten Temperaturen vier Hydrate stabil sind: rhombische mit 7H₂O, monokline mit 7H₂O, rhombische mit 4H₂O und triklone mit 5H₂O.

Die stabilen Hydrate sind:



Manganolangbeinit.

Kristallklasse regulär-tetraedrisch.

Die **Formel** ist:



Nach F. Zambonini, Rend. Accad. Napoli, ser. 3, **30**, 123 (1924); nach Miner. Abstr. London **2**, 382 (1926).

Das Mineral ist in einer Lavahöhle der Vesuverruption im September-Oktober 1922 gefunden worden, es bildet Stalaktiten in dieser, zusammen mit Thenardit, Steinsalz, und etwas Sylvin.

Eigenschaften. Das Mineral ist blaßrosa, zeigt Tetraederform, ist isotrop. Brechungsquotient für Natriumlicht:

$$N = 1,572.$$

¹⁾ Die Analyse des Luckits siehe bei Melanterit, S. 540. Der Luckit hat im Gegensatz zu Melanterit eine blaßblaue Farbe.

²⁾ J. Retgers, Z. f. phys. Chem. **16**, 590 (1895); Z. Kryst. **29**, 175 (1898).

³⁾ R. Sahmen, Z. f. phys. Chem. **54**, 111 (1906).

Dichte 3,02 bis 3,03.

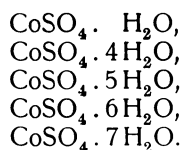
Künstlich läßt sich dieses Mineral durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat, herstellen.

Kobaltsulfate.

In der Natur kommen nur wenige Sulfate des Kobalts vor, wir haben hier nur das Sulfat mit sieben und das mit fünf Wasser zu verzeichnen.

In der Chemie kennen wir das wasserfreie CoSO_4 , sowie eine Anzahl wasserführende Kobaltsulfate; außer neutralen kommen noch basische vor. Was das wasserfreie Sulfat CoSO_4 anbelangt, so geht man gewöhnlich zu seiner Darstellung vom Heptahydrat aus, welches in kochender Schwefelsäure, analog wie das Zinksulfat oder CuSO_4 , das wasserfreie Salz ergibt. Siehe bei A. L. Étard.¹⁾ Andere Darstellungsarten siehe bei Kraut-Gmelin.

Die neutralen Salze sind folgende:



In der Natur finden wir das Heptahydrat, den Bieberit und vielleicht das Pentahydrat. Man erhält das Monohydrat aus CoSO_4 und konz. Schwefelsäure. Siehe darüber E. Woulf,²⁾ Frohde,³⁾ A. L. Étard.¹⁾

Das Kobaltsulfat mit vier Wasser ist ein pfirsichblütenrotes Pulver: man erhält es, wenn man eine konz. Lösung von CoSO_4 allmählich in Schwefelsäure gießt.

Das Pentahydrat wird von G. Wyrouboff⁴⁾ erwähnt, doch fehlen besondere Daten.

Das Sulfat mit $6\text{H}_2\text{O}$ wurde von demselben untersucht, er fand den Winkel der optischen Achsen mit 8° . Die Kristalle wurden von A. Topsoë und Ch. de Marignac gemessen.

Das Achsenverhältnis der mit den analogen Magnesium-Zinksalzen isomorphen Verbindung ist:

$$a : b : c = 1,3957 : 1 : 1,6076.$$

Das Salz wird aus dem Heptahydrat erhalten, wenn man die Lösung bei etwa 40° erhält.

Es ist nur beständig, wenn die Lösung, aus der die Kristalle sich abscheiden, ganz neutral war. Siehe H. Baubigny und Péchard.⁵⁾

Das Hydrat $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde vor kurzem durch E. S. Larsen⁶⁾ untersucht. Als dasselbe in einem Exsiccator über konz. Schwefelsäure einige Tage hindurch gelegen hatte, veränderte es sich und bildete eine blaßrote Masse, welche zu 80% aus Pentahydrat und 20% Monohydrat besteht.

¹⁾ A. L. Étard, C. R. **87**, 602 (1878).

²⁾ E. Woulf, ebenda **116**, 1402 (1898).

³⁾ Frohde, Arch. Pharm. **127**, 92; Jahresber. 244 (1866).

⁴⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **12**, 377 (1889).

⁵⁾ H. Baubigny u. Péchard, C. R. **115**, 171 (1892).

⁶⁾ E. S. Larsen, Am. Journ. Sc. **50**, 225 (1920).

Das Heptahydrat kristallisiert aus wäßrigen Lösungen bei vermindertem Druck.

Das Hexahydrat wurde bei 45° erhalten; es wies 40,7% H₂O auf, während die theoretische Zusammensetzung 41,1% verlangt. An der Luft wandelt sich das Hexahydrat in Pentahydrat ziemlich rasch um.

Ebenso wandelt sich das Heptahydrat an der Luft, wie auch der natürliche Bieberit in Pentahydrat um.

Das Hydrat CoSO₄·H₂O, welches, wie oben bemerkt, sich durch Exposition über konz. Schwefelsäure bildete, hatte folgende Eigenschaften:

Optisch positiv, 2*V* ungefähr 90°. Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,603; \quad N_{\beta} = 1,639; \quad N_{\gamma} = 1,683.$$

Die Wasserbestimmung ergab: 11,0%. (Die Formel verlangt 10,4% Wasser.)

Wenn man dagegen CoSO₄ in einer Schwefelsäurelösung kristallisieren läßt, so erhält man rote Kristallsphäroliten, Fasern und Krusten, welche folgende Eigenschaften aufweisen:

$$N_{\alpha} = 1,600; \quad N_{\beta} = 1,645.$$

Negatives Zeichen. Der Wassergehalt betrug 12,2% gegen 10,4%. Die zwei Produkte sind voneinander verschieden. Hier eine Zusammenstellung nach E. S. Larsen und Mil. Glenn:

	CoSO ₄ ·7H ₂ O	CoSO ₄ ·5H ₂ O	Natürl. Kobalt-Chalkanthit	CoSO ₄ ·6H ₂ O
Kristallsystem	monokl.	triklin	—	—
Farbe	karminrot	blaßrosa	rosenrot	blau
2 <i>V</i>	ca. 90°	mittel	mittel	einachsigt
<i>N</i> _α	1,477	1,530	1,523	1,460
<i>N</i> _β	1,483	1,548	1,542	—
<i>N</i> _γ	1,489	1,550	1,547	1,495

Bieberit (Kobaltvitriol).

Synonyma: Kobaltsulfat-Heptahydrat, roter Vitriol, Rhodalose. Monoklin.

a:*b*:*c* = 1,1815:1:1,5325; β = 75° 19' (nach Ch. de Marignac).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO	—	3,86	—	0,88	Spur
CuO	—	—	—	0,30	0,58
CoO	38,71	19,91	27,7	23,30	21,71
Fe ₂ O ₃	—	—	0,9	—	—
SO ₃	19,74	29,05	30,2	28,81	27,42
Cl	—	—	—	0,04	0,05
H ₂ O	41,55	46,83	41,1	45,22	50,24
	100,00	99,65			100,00

Bei Analyse 5 ein unlöslicher Rückstand von 24,04%.

1. Von Bieber bei Hanau in Hessen; anal. H. Kopp bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 266.

2. Von ebenda; anal. Winkelblech, wie oben.
3. Von Bieber; anal. F. Beudant bei J. D. Dana, System, 5. Aufl., 1868, 347.
4. Ausblüfung aus dem Schlamm der Erze von der Grube Glücksstern bei Siegen; anal. C. Schnabel bei C. F. Rammelsberg, wie oben CaO 0,43%.
5. Von ebenda; anal. wie oben.

Formel. Aus den Analysen ergibt sich:



Nur die Analyse H. Kopps würde acht Wasser ergeben. Theoretische Zusammensetzung:

CoO	26,69
SO ₃	28,47
H ₂ O	44,84
	100,00

Eigenschaften.

Die Dichte, bestimmt an künstlichen Kristallen, ergibt 1,948 nach B. Gossner, O. Petterson fand 1,958 bis 1,964. Farbe des natürlichen Bieberits fleisch- bis rosenrot. Durchsichtig bis durchscheinend. Astrigrierender Geschmack. Glasglanz.

Die optischen Eigenschaften wurden von E. S. Larsen¹⁾ bestimmt:

$$N_\alpha = 1,477; \quad N_\beta = 1,483; \quad N_\gamma = 1,489.$$

Doppelbrechung: $N_\gamma - N_\alpha = 0,012$. Zeichen negativ.

Winkel der optischen Achsen ungefähr 90°.

Vor dem Lötrohr gibt er im Kölbchen Wasser, bei sehr starkem Ätzen schwefelige Säure. * Mit Borax erhält man eine bläuliche Perle. Im Wasser löslich.

Bei stärkerem Erhitzen gibt Bieberit nicht nur Wasser ab, sondern auch Schwefeldioxyd, wobei sich das Mineral zersetzt. Siehe darüber A. Hofmann und Wanjukoff.²⁾ Über magnetische Suszeptibilität der paramagnetischen Kristalle siehe W. Finke,³⁾ dann G. Meslin,⁴⁾ sowie A. Lutherot.⁵⁾

Vorkommen des Bieberits. Wegen der großen Löslichkeit findet sich dieses Sulfat, wie auch die anderen Vitriole nur selten; es findet sich als Neubildung, welche aber nicht stabil ist; um so mehr, als auch bei Temperaturerhöhung das Sulfat bei 40,7° (nach J. Koppel) in Hexahydrat übergeht.

Als juvenile Bildung wurde es vorübergehend im Alten Mann des Bergbaues in Bieber (Hessen) angetroffen; ebenso fand ihn C. Schnabel als Bieberitüberzug auf Pocherzen, auch als Ausblüfung aus dem Schlamm der Erze auf der Grube Glücksstern bei Siegen. Auf Speiskobalt fand ihn F. Sandberger bei Alpirsbach in Baden. Auch an einigen anderen Orten fand man ihn im Zusammenhang mit Kobalterzen, namentlich Kobaltkies und Speiskobalt.

Offenbar bildet er sich durch die Oxydation des Schwefels solcher Erze zu Schwefelsäure, welche sich dann mit Kobaltoxyd verbindet.

¹⁾ E. S. Larsen, Am. Journ. Sc. **50**, 227 (1920).

²⁾ A. Hofmann u. Wanjukoff, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1912, 889.

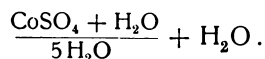
³⁾ W. Finke, Ann. d. Phys. **31**, 149 (1910).

⁴⁾ G. Meslin, C. R. **140**, 782 (1905).

⁵⁾ A. Lutheroth, Inaug.-Diss. Leipzig 1898; nach Z. Kryst. **33**, 166 (1900).

Verwitterung.

Für Kobaltsulfat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, hat W. Müller-Erzbach¹⁾ ähnliche Versuche ausgeführt wie bei Kupfersulfat, Mangansulfat und anderen. Bei der relativen Spannung von 0,57 und 0,53 verlor das Salz über Schwefelsäure ein Molekül Wasser. Der Rückstand enthielt in zwei Fällen sechs Moleküle Wasser. Die Kristalle des Kobaltvitriols sind bei der Spannung von 53 und 91% Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre luftbeständig. W. Müller-Erzbach gibt die Formel:



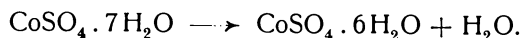
Wir haben einen ähnlichen Fall wie bei Mangansulfat, Zinksulfat, Nickelsulfat, daß von den sieben Molekülen Wasser eines fester gebunden ist als die sechs übrigen.

Darstellung des Heptahydrats. Dieses Hydrat ist das stabilste und kann auf verschiedene Arten erhalten werden. Man erhält es aus Kobalt, Kobaltoxyd oder Kobaltcarbonat durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure; sogar beim Zusammenreiben von Kobalt mit NaHSO_4 .

Löslichkeit des Kobaltheptahydrats. Über diesen Gegenstand existiert eine Reihe von Untersuchungen. Es sei hier eine Tabelle von J. Koppel²⁾ im Auszug wiedergegeben.

Temperatur	100 g H_2O lösen CoSO_4 in g
0° . . .	25,55 25,55 28,48
5 . . .	25,01 28,04 28,02
10 . . .	30,51 30,52 30,83
15 . . .	33,04 33,05
20 . . .	36,20
30 . . .	42,38 42,33 42,07
40 . . .	48,84 48,86

Die Löslichkeitskurven von Mulder und Tobler³⁾ verlaufen auch oberhalb 40° fast geradlinig ohne Knick; jedoch stimmt dies nicht mit der Angabe von Ch. de Marignac⁴⁾ überein, daß zwischen 40 und 50° eine Umwandlung stattfindet:



Dilatometrisch ergibt sich der Umwandlungspunkt bei 40,8°.

¹⁾ W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26**, 414 (1885).

²⁾ J. Koppel, Z. f. phys. Chem. **52**, 395 (1905).

³⁾ Mulder u. Tobler, siehe bei Kraut-Gmelin, **5**, I, 237 (1909).

⁴⁾ Ch. de Marignac, Ann. Chim. Pharm. **87**, 247.

Lösungswärme. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 800. Mol.-Lösungswasser: $-3,6$ Kal. nach J. Thomsen. (Siehe bei Landolt-Börnstein, 1905, 402.)

Mischungen von Kobaltsulfat und anderen analogen Salzen. Da die Heptahydrate des Co, Mn, Cu, Mg, Fe isomorph sind, so sind auch Mischkristalle möglich; es sind aber die vollständigen Mischungsreihen bisher, mit Ausnahme des Eisensulfats, nicht dargestellt worden.

In der Natur zeigen uns die Analysen des Bieberits, daß Magnesium und Eisen in den Analysen vorkommen, daher zu vermuten ist, daß das Kobaltsulfat kleine Mengen von Bittersalz und Melanterit enthält. Der in einer Analyse enthaltene Kalk dürfte durch mechanische Beimengung herbeigeführt sein.

Über diese Mischung siehe auch G. Wyrouboff.¹⁾

Die Umwandlung des Heptahydrats in Hexahydrat



fand Ch. de Marignac²⁾ zwischen 40 und 50°. Auch Mulder und Tobler³⁾ bestimmten den Umwandlungspunkt thermometrisch und fanden dafür 40,6°, während sie nach der dilatometrischen Methode 40,8° fanden. Man kann als Mittel 40,7° annehmen.

Die kryohydratische Temperatur ergab sich nach J. Koppel⁴⁾ zu -3°C .

Löslichkeit von CoSO_4 . Nach Tobler lösen 100 Teile Wasser folgende Mengen CoSO_4 .

Temperatur	Gelöste Teile
3°	26,2
10	30,5
20	36,4
29	40,0
50	55,2
60	60,4
70	65,7

G. Tammann⁵⁾ bestimmte die Spannkraftserniedrigungen in 100 g Wasser durch Auflösen von $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Siehe die Zahlen im Original.

Ferner bestimmte G. Tammann⁶⁾ die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes CoSO_4 bei 100°.

Charpy⁷⁾ bestimmte die Dichten der wäßrigen Lösung.

Die Leitfähigkeit von Kobaltsulfat in wäßrigen Lösungen bestimmte O. Franke.⁸⁾

Über magnetische Suszeptibilität siehe besonders O. Liebknecht und A. P. Wills.⁹⁾

Kobaltsulfat wird weniger hydrolysiert als das entsprechende Nickelsulfat. Siehe H. G. Denham.¹⁰⁾

Die Dissoziation und molekulare Leitfähigkeit wurde von H. C. Jones

¹⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **3**, 69 (1880).

²⁾ Ch. de Marignac, Ann. chim. pharm. **97**, 247.

³⁾ Nach Kraut-Gmelin, V, **1**, 237 (1909).

⁴⁾ J. Koppel, Z. f. phys. Chem. **52**, 395 (1905).

⁵⁾ G. Tammann, Wied. Ann. **24**, 530 (1885). Vgl. auch bei Kupfersulfat, S. 283.

⁶⁾ Derselbe, Mém. Acad. St. Pétersb. 1887, 35.

⁷⁾ Charpy, Ann. chim. phys. 1892, 29.

⁸⁾ O. Franke, Z. f. phys. Chem. **16**, 473 (1895).

⁹⁾ O. Liebknecht u. A. P. Wills, Wied. Ann. **1**, 178 (1900).

¹⁰⁾ H. G. Denham, Proc. Chem. Soc. **23**, 260 (1907).

und C. A. Jacobson¹⁾ bestimmt. Ich gebe hier nur die Werte auszugsweise. Dissoziation in Prozenten:

V	0°	25°
2	26,6	25,7
8	37,9	36,6
16	44,4	43,0
32	50,7	49,2
128	68,4	67,0
512	85,6	84,2
1024	91,9	92,0
2048	100,0	100,0

Nickelsulfate.

Allgemeines.

In der Natur kommen nur wenig Nickelsulfate vor, wie das Nickelvitriol und einige seltene Salze.

Nickelvitriol ist isomorph mit den Sulfaten des Magnesiums, Eisens und anderen Sulfaten mit sieben Molekülen Wasser.

Künstlich dargestellt sind eine Anzahl neutraler Nickelsulfate, sowie auch einige basische.

So kennen wir, was letztere anbelangt, das von J. Habermann²⁾ und anderen dargestellte Salz $7\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

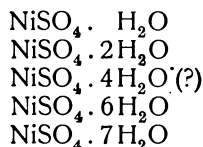
Ein weiteres Salz ist von Athanescio³⁾ dargestellt worden, es wird ihm die Formel $6\text{NiO} \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zuerteilt.

Auch ein wasserfreies Salz $6\text{NiO} \cdot \text{SO}_3$ wurde von D. Strömholm⁴⁾ dargestellt.

Diese basischen Salze existieren nicht in der Natur. Wichtiger sind für uns die neutralen Salze. Hier ist zuerst das wasserfreie Nickelsulfat zu nennen, welches analog dem Kobaltsulfat und dem Kupfersulfat zusammengesetzt ist; es fehlt in der Natur, läßt sich wie Bleisulfat und Kupfersulfat nach der Methode von A. L. Étard⁵⁾ aus dem Dihydrat, welches in konz. Schwefelsäure erhitzt wird, darstellen, ebenso durch Glühen der Hydrate. (Siehe darüber Kraut-Gmelin.)⁶⁾

Nach Lepierre und Lachaud⁷⁾ gibt es zwei Kristallarten, eine angeblich oktaedrische und eine prismatische. A. L. Étard bekam nach seiner Methode zitronengelbe Kristalle, ähnlich jenen von CoSO_4 .

Wasserhaltige neutrale Nickelsulfate. Wir haben folgende Salze:



¹⁾ H. C. Jones u. C. A. Jacobson, Amer. Chem. Journ. **40**, 332 (1908).

²⁾ J. Habermann, Monatshefte f. Chem. **5**, 432 (1884).

³⁾ Athanescio, C. R. **103**, 271 (1886).

⁴⁾ D. Strömholm, Arkiv Kem. Miner. **2**, Nr. 16, 1 (1906).

⁵⁾ A. L. Étard, C. R. **87**, 604 (1878).

⁶⁾ Kraut-Gmelin, **5**, I, 65 (1909).

⁷⁾ Lepierre u. Lachaud, C. R. **115**, 115 (1892).

Es ist auffällig, daß das Sulfat mit fünf Wasser bisher nicht bekannt geworden ist, während bei den Sulfaten des Kupfers, Mangans und Kobalts dieses Pentahydrat bekannt ist.

Wir haben hier nur das Heptahydrat zu behandeln; doch seien einige Worte über die anderen gesagt.

Das Monohydrat erhielt Th. Graham beim Erhitzen des Heptahydrats auf 103,3°.

Das Dihydrat kristallisiert aus den gesättigten Lösungen der übrigen Hydrate bei 131°, oder wie dies A. L. Etard tat, durch Fällen einer Lösung eines Hydrats (oder auch NiSO₄) in möglichst wenig Wasser mit konz. Schwefelsäure.

Das Hydrat mit vier Molekülen Wasser ist etwas zweifelhaft, da es nur einmal beim Umkristallisieren von Heptahydrat aus Schwefelsäure und noch dazu nur in geringer Menge erhalten wurde.

Wichtiger ist das Hexahydrat, welches stabil ist; man kann es auf verschiedene Arten herstellen, auch direkt aus Nickel in verdünnter Schwefelsäure oder aus dem Oxyd oder Carbonat.

Das Hexahydrat ist dimorph, quadratisch und monoklin.

Sowohl Ch. de Marignac,¹⁾ als auch G. Wyruboff²⁾ haben dieses Hydrat untersucht; letzterer bemerkt, daß sich das Sulfat wie das Selenat verhält; die stabile Form ist die quadratische, im Gegensatz zu der stabilen Form in den entsprechenden Kobaltsalzen, welche monoklin ist.

Der Umwandlungspunkt der blauen quadratischen Form in die monokline grüne liegt nach H. W. Steele und J. Johnston³⁾ bei 53,3°.

Nähere Daten über die Kristallform siehe bei E. Mitscherlich,⁴⁾ Ch. de Marignac,¹⁾ G. Wyruboff,²⁾ E. Blasius,⁵⁾ C. F. Rammelsberg,⁶⁾ Lecoq de Boisbaudran,⁷⁾ Lobry de Bruyn,⁸⁾ sowie in Kraut-Gmelin, Anorg. Chemie V, 1.

Endlich kommen wir zu dem wichtigsten, in der Natur stabilen Heptahydrat, NiSO₄ · 7H₂O, welches als Morenosit in der Mineralogie bekannt ist.

Morenosit (Nickelvitriol).

Synonyma: Nickelsulfat-Heptahydrat.

Varietät: Pyromelin.

Rhombisch-bisphenoidisch.

$a : b : c = 0,9815 : 1 : 0,5656$ (Ch. de Marignac).⁹⁾

Analysen.

	1.	2.
NiO	26,76	26,59
SO ₃	28,54	28,42
H ₂ O	44,43	44,83

1) Ch. de Marignac, Rech. s. formes crist. Genf 1855, 42.
 2) G. Wyruboff, Bull. soc. min. 12, 372 (1889).
 3) H. W. Steele u. J. Johnston, Proc. Chem. Soc. 19, 275 (1908).
 4) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 12, 146 (1828).
 5) E. Blasius, Z. Kryst. 10, 221 (1885).
 6) C. F. Rammelsberg, Handbuch 1881, 417.
 7) Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. 9, 173 (1866); Bull. soc. chim. 8, 3 u. 65 (1867).
 8) Lobry de Bruyn, Tr. chim. Pays-Bas 22, 407 (1907).
 9) Ch. de Marignac, Arch. sc. phys. et nat. Genève 14, 238 (1855).

1. Von Riechelsdorf, Hessen, faserig bis haarförmig, neben KupfERNICKEL; anal. R. Fulda, Ann. Chem. u. Pharm. **131**, 213 (1864). Außerdem 0,27% As_2O_3 .
2. Von ebenda; Körner, Ann. Chem. u. Pharm. wie oben.

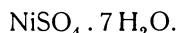
Pyromelin.

Die Varietät Pyromelin (F. v. Kobell), enthält etwas arsenige Säure.

MgO	6,5
NiO	18,5
SO ₃	28,7
H ₂ O	46,5

Stalaktitische Massen von Zermatt; anal. F. Pisani, Bull. soc. min. **15**, 48 (1892).

Formel. Sieht man ab von der kleinen Menge von arseniger Säure, so ergibt sich die Formel:



Bei der letzten Analyse ergibt sich noch eine Beimengung von Bittersalz, hier wäre die Formel:



Eigenschaften.

Spaltbarkeit nach (010) vollkommen. Muscheliger Bruch. Härte 2,2. Dichte 1,953. (Nach B. Gossner.)¹⁾

R. Fulda²⁾ gibt 2,004 an. E. Günther³⁾ fand 1,937 und O. Pettersson⁴⁾ 1,955.

Optische Eigenschaften. Farbe apfelgrün, glasglänzend, Strich weiß, auch schwach grünlich. Im frischen Zustand durchsichtig. Doppelbrechung positiv. Die Basis ist die Ebene der optischen Achsen und die *b*-Achse ist die erste Mittellinie. Die Brechungsquotienten sind:

$$\begin{array}{l} D\text{-Linie} \quad . \quad . \quad . \quad N_\alpha = 1,4669; \quad N_\beta = 1,4888; \quad N_\gamma = 1,4921, \\ F\text{-Linie} \quad . \quad . \quad . \quad N_\alpha = 1,4729; \quad N_\beta = 1,4949; \quad N_\gamma = 1,4981. \end{array}$$

Diese Bestimmungen rühren von H. Topsoë und Christiansen her. H. Dufet⁵⁾ bestimmte für Na-Licht folgende Werte:

$$N_\alpha = 1,4693; \quad N_\beta = 1,4893; \quad N_\gamma = 1,4923.$$

Nach demselben Autor ist der Winkel der optischen Achsen für Na-Licht:

$$2V = 41^\circ 54',$$

während H. Topsoë und Christiansen⁶⁾ $41^\circ 56'$ gefunden hatten.

Nach A. Des Cloizeaux⁷⁾ ist $2E = 64^\circ 24'$ für Rot und $63^\circ 45'$ für Violett.

V. v. Lang⁸⁾ fand $N = 1,4660$ für Rot, 1,4672 für Gelb und 1,4700 für Grün. Den Winkel der optischen Achsen bestimmte er für Rot mit $64^\circ 12'$.

¹⁾ A. Gossner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2374 (1907).

²⁾ R. Fulda, l. c.

³⁾ E. Günther, Inaug.-Diss. Jena 1908.

⁴⁾ O. Pettersson, Nova Acta, Upsala 1874.

⁵⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **1**, 59 (1878).

⁶⁾ H. Topsoë u. Christiansen, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 540 (1874).

⁷⁾ A. Des Cloizeaux, Ann. mines. **14**, 476 (1858).

⁸⁾ V. v. Lang, Sitzber. Wiener Ak. **31**, 99.

Morenosit ist nach J. Grailich und V. v. Lang,¹⁾ schwach paramagnetisch, wobei sich parallel der Vertikalachse der stärkste Paramagnetismus zeigt, während er nach der *b*-Achse am schwächsten ist.

W. Finke²⁾ bestimmte die magnetische Suszeptibilität nach den Hauptrichtungen der Kristalle; A. A. Lutheroth³⁾ untersuchte den Einfluß der Temperatur auf die Magnetisierbarkeit.

Die Ätzfiguren wurden von E. Blasius⁴⁾ untersucht, sie sind mit der sphenodisch-rhombischen Symmetrie im Einklange; es zeigt sich Ähnlichkeit mit den Ätzfiguren des Bittersalzes.

Morenosit verwittert leicht, namentlich in trockener Luft, während er in feuchter Luft ziemlich beständig blieb.

In Wasser leicht löslich; nach J. Koppel und H. Wetzel⁵⁾ lösen 100 Teile Wasser bei 15° 3,99 NiSO₄ · 7H₂O.

Morenosit schmeckt herb; im Glaskölbchen gibt er Wasser ab. Nach E. Wiedemann⁶⁾ tritt bei 65° Wasser aus unter Volumvermehrung.

Dimorphie des Nickelvitriols. Eine labile monokline erhielt E. v. Federow⁷⁾ aus übersättigter wäßriger Lösung.

Nach H. W. Steele und J. Johnson⁸⁾ soll sich bei 31° das Heptahydrat in NiSO₄ · 6H₂O umwandeln, was aber mit den oben mitgeteilten Beobachtungen von E. Wiedemann,⁶⁾ welcher bis 65° eine regelmäßige Dilatation und erst bei dieser Temperatur Wasseraustritt bemerkte, nicht übereinstimmt.

Mischkristalle von Nickelsulfat mit Eisen- und Kupfersulfat, S. 615.

Vorkommen und Genesis des Nickelvitriols. Ein bekannter Fundort ist Richelsdorf (Hessen), welchen wir früher als wichtigen Fundort von Nickel- und Kobalterzen kennengelernt haben. Namentlich der Speiskobalt ist dort häufig.

Über die Verbreitung im rheinischen Schiefergebirge hat H. Laspeyres berichtet. Nickelvitriol ist ein Zersetzungsprodukt nickelhaltiger Kobalterze, auch von Rotnickel und anderen Nickelerzen, mit Ausnahme von Millerit und Beyrichit, welche stets frisch sind. H. Laspeyres⁹⁾ zählt eine große Anzahl von Fundorten, in den Bergrevieren von Deutz, Müsen, Siegen, Hamm, Dillenburg, Weilburg u. a. auf. Begleiter ist meistens Nickelblüte.

Morenosit kommt in der spanischen Provinz Galicia auf der Grube Manolita am Cabo Ortegal (Prov. Coruña) vor. Er kommt dort in Kristallen vor. Er kommt mit Nickelsmaragd und Magnetit vor. Das Vorkommen wurde von Casares und Alcibar¹⁰⁾ beschrieben.

Die Varietät Pyromelin kommt auf der Friedrichsgrube bei Lichtenberg nahe Bayreuth vor.

J. G. Goodehill¹¹⁾ beschrieb ihn aus Schottland.

¹⁾ J. Grailich u. V. v. Lang, ebenda **32**, 43 (1858).

²⁾ W. Finke, Ann. Phys. **31**, 149 (1910).

³⁾ A. A. Lutheroth, Inaug.-Diss. Leipzig 1898; Z. Kryst. **33**, 167 (1900).

⁴⁾ E. Blasius, ebenda **10**, 230 (1885).

⁵⁾ J. Koppel u. H. Wetzel, Z. f. phys. Chem. **52**, 400 (1905).

⁶⁾ E. Wiedemann, Ann. d. Phys. **17**, 561 (1882).

⁷⁾ E. v. Federow, Bull. Acad. St. Pétersb. **18**, 15 (1903).

⁸⁾ H. W. Steele u. J. Johnson, Journ. chem. Soc. **85**, 113 (1904).

⁹⁾ H. Laspeyres, Verh. naturh. Verh. Bonn 1893, 143.

¹⁰⁾ Casares u. Alcibar, Revista minera **2**, 305 (1851).

¹¹⁾ J. G. Goodehill, Brit. Assoc. Rep. 1901, 648.

Endlich sind noch einige amerikanische Vorkommen zu erwähnen, so in der Gap-Nickelgrube (Pennsylvanien), auf der Wallacegrube nahe dem Huronsee. Von besonderem Interesse ist eine Neubildung auf Millerit, da H. Laspeyres stets nur unzersetzten Millerit im rheinischen Schiefergebirge beobachtet hatte. Diese Neubildung stammt von der Phönixzinnergrube in Kalifornien.¹⁾

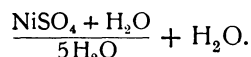
Von Südamerika beschrieb E. Raimondi²⁾ den Moresonit mit Nickel, Annabergit und Texasit aus dem S. Migueldistrikt, Prov. La Mar (Peru).

Bezüglich der Genesis ist es ziemlich klar, daß dieses Sulfat aus Nickel-erzen und nickelhaltigen Kobalterzen, welche Verbindungen mit Schwefel sind, also Sulfiden und Sulfosalzen durch Oxydation des Schwefels in Schwefelsäure sich bildet. Das gar nicht häufige Vorkommen dürfte auf die Löslichkeit des Nickelsulfats zurückzuführen sein. Daher sind es auch nur kleine Mengen, welche bekannt sind.

Verwitterung.

W. Müller-Erbach³⁾ hat sich, wie mit anderen Sulfaten (siehe Kupfer-sulfat), auch mit dem Kobalt- und Nickelsulfat beschäftigt.

Das Nickelsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde umkristallisiert und hat dann das rhombische Kristallsystem. Wie auch früher J. Brooke und A. H. Phillips beobachtet hatten, verliert diese Kristallart an der Luft ein Molekül Wasser und zu demselben Resultate kam auch W. Müller-Erbach. Unter einer Spannung von 0,56 entweicht genau ein Molekül; nach Th. Graham ist auch hier das erste Molekül fester gebunden und verdampft erst bei 27°; daraus erhält W. Müller-Erbach die Formel:



Es liegt auch hier wohl derselbe Fall vor, wie bei Zinksulfat und bei Kupfersulfat, für welche A. Werner und R. Weinland für das eine Molekül Wasser eine festere Bindung annehmen. (Siehe die Formeln S. 289.)

Löslichkeit des Nickelsulfat-heptahydrats nach J. Koppel und H. Wetzel.⁴⁾

Temperatur	100 g H_2O lösen g NiSO_4	100 Mole H_2O lösen Mole NiSO_4
— 5°	25,74	3,00
0	27,22	3,17
9	31,55	3,68
15	34,19	3,99
22,6	37,90	4,43
30	42,46	4,95
32,3	44,02	5,13
33	45,74	5,33
34	45,5	5,30

Über die Löslichkeit des Hexahydrats, welches in zwei Modifikationen vorkommt, siehe ebenfalls bei J. Koppel (l. c.).

¹⁾ G. T. Becker, Bull. geol. Surv. U.S. 13 (1888); Monographie.

²⁾ E. Raimondi, Min. de Pérou 1878, 294.

³⁾ W. Müller-Erbach, Wied. Ann. 26, 413 (1885).

⁴⁾ J. Koppel u. H. Wetzel, Z. f. phys. Chem. 52, 400 (1905).

Bezüglich der Bildungswärme siehe bei Thomsen,¹⁾ sie beträgt 26110 Cal. Nach demselben Autor ist die Lösungswärme — 2420 Cal.

Die Dampftension des Nickelsulfathexahydrats bestimmte G. Tammann, siehe bei Kupfersulfat und Kobaltsulfat.

Die Leitfähigkeit bestimmte, wie für Kobaltsulfat E. Franke.

Die Lösungswärme des Heptahydrats beträgt nach Thomsen — 4250 Cal. Bildungswärme nach demselben 86950 Cal.

Wärmetönung beim Auflösen von ein Äquivalent in Wasser: — 1944 Cal. (Nach P. Favre und C. A. Valson.)²⁾

Die spezifische Wärme ist nach C. Pape³⁾ 0,341°.

Das Heptahydrat verliert im Sonnenlicht ein Molekül Wasser, wobei sich das quadratische Hexahydrat bildet.

Von 20 bis 65° zeigt das Salz regelmäßige Ausdehnung, bei 65° verliert es unter starker Volumvermehrung Wasser und dehnt sich von da an wieder regelmäßig bis 95° aus. Näheres bei E. Wiedemann.⁴⁾

Die Umwandlung des Heptahydrats in blaues Hexahydrat liegt nach H. W. Steele und J. Johnson⁵⁾ bei 31,5°.

Der kryohydratische Punkt liegt bei — 3,9° C. (Nach J. Koppel.)⁶⁾

Erhitzt man das Salz, so verliert es bei 100° 27% Wasser, nach C. v. Hauer,⁷⁾ nach Th. Graham wird das letzte Molekül Wasser erst bei 279,4° abgestoßen.

Die wäßrigen Lösungen werden durch den elektrischen Strom unter Abscheidung von Nickel zersetzt.

Bemerkenswert für die Umwandlungsvorgänge in der Natur ist es, daß beim Erhitzen von wäßrigen Lösungen des Nickelsulfats mit Schwefelwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr sich kristallisiertes Nickelsulfür bildet. Siehe darüber H. Baubigny⁸⁾ und E. Weinschenk.⁹⁾

Bezüglich der Dissoziation und der molekularen Leitfähigkeit des wäßrigen Nickelsulfats ist zu bemerken, daß die Werte nur wenig von jenen des Kobaltsulfats abweichen. Ich gebe hier die Werte für die molekulare Leitfähigkeit.

V	0°	25°
2	28,77	54,58
8	40,58	77,06
16	47,78	90,44
32	54,78	103,5
128	73,95	140,8
512	93,12	177,5
1024	100,4	193,8
2048	108,3	208,7

Mischkristalle.

Das Nickelsulfat-Heptahydrat kann sich mit Eisenvitriol, Magnesiumsulfat und mit Kupfervitriol mischen.

¹⁾ Thomsen, Journ. prakt. Chem. **14**, 413 (1876); **17**, 167 (1878).

²⁾ P. Favre u. C. A. Valson, C. R. **73**, 1144 (1871).

³⁾ C. Pape nach Kraut-Gmelin, V, **1**, 71 (1909).

⁴⁾ E. Wiedemann, Wied. Ann. **17**, 561 (1882).

⁵⁾ H. W. Steele u. J. Johnson, Proc. Chem. Soc. **19**, 275 (1903).

⁶⁾ J. Koppel, l. c.

⁷⁾ C. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **39**, 305 (1860).

⁸⁾ H. Baubigny, C. R. **94**, 963 (1892).

⁹⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. **17**, 498 (1890).

J. W. Retgers¹⁾ stellte Mischkristalle von $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ her. Es bildeten sich zwei Arten von Mischkristallen, rhombische von der Zusammensetzung:

0 — 21,10% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 100 — 78,90% $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

dann monokline, ähnlich wie der reine Eisenvitriol, von der Zusammensetzung:

49,63 — 100% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 50,37 — 0% $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Nach J. W. Retgers¹⁾ kann Nickelsulfat bis 21% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aufnehmen; ebenso fand G. Wyruboff²⁾ diese Zahl mit 21,7%.

Mischkristalle von Magnesiumsulfat-Heptahydrat und Nickelsulfat-Heptahydrat wurden von H. Dufet³⁾ hergestellt.

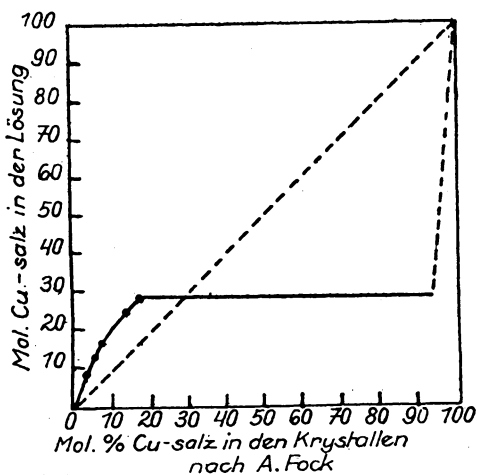


Fig. 101.

Darstellung der von ihm erhaltenen Zahlen, gibt er in einer Tabelle (S. 617). Für die Temperatur von 35° ist die Beziehung zwischen Lösung und Mischkristallen hinsichtlich der Zusammensetzung in Fig. 101 dargestellt, Kupfersulfat kann nach A. Fock bis zu 2,1% von den rhombischen Nickelsulfatkristallen aufgenommen werden.

In Tabelle S. 617 bezeichnet:

y_1 und y_2 die Zusammensetzung der Lösung in Molekularprozenten d. h. wieviel Moleküle der einzelnen Komponenten auf 100 Moleküle der beiden Komponenten zusammengenommen kommen.

c_1' und c_2' , die räumlichen Konzentrationen der beiden Komponenten in der flüssigen Lösung, d. i. die Anzahl der mg-Moleküle in 1 Liter.

c_1 und c_2 , die Anzahl der Moleküle der beiden Komponenten in der wäßrigen Lösung, welche auf 100 Moleküle Wasser kommen.

¹⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **16**, 577 (1895).

²⁾ G. Wyruboff, Bull. soc. min. **3**, 73 (1880).

³⁾ H. Dufet, C. R. **86**, 880 (1878).

⁴⁾ A. Fock, Z. Kryst. **28**, 386 (1897).

Die von H. Dufet hergestellten Mischkristalle der beiden genannten Salze kristallisieren rhombisch sphenoidal, wie die Komponenten.

Er wurden Mischkristalle in allen Verhältnissen erhalten, so mit 100%, 71%, 65%, 59,3%, 46,1%, 28,05%, 20,9% und 0% Magnesiumsulfat.

Die Brechungsquotienten bilden eine fortlaufende Reihe zwischen den Brechungsquotienten der Endglieder 1,4554 (Magnesiumsulfat) und 1,4893 (Nickelsulfat).

A. Fock⁴⁾ untersuchte die Mischkristalle von Kupfersulfat und Nickelsulfat. Eine



Temperatur °	Kristall- form	y_1 Mol.-% Cu-Salz in der Lös.	c_1' Mol. CuSO ₄ auf 100 Mol. H ₂ O	x_1 Mol.-% Cu-Salz in den Kr.	$c_1' + c_2'$	$\frac{c_1'}{x_1}$	$\frac{c_1'}{\sqrt{x_1}}$	y_2 Mol.-% Ni-Salz in der Lös.	c_2' Mol. Ni-Salzauf 100 Mol. H ₂ O	x_2 Mol.-% Ni-Salz in den Kr.	$\frac{c_2'}{x_2}$	$\frac{c_2'}{\sqrt{x_2}}$
35°	rhomb.	1,57	0,1085	0,35	6,9085	0,2795	0,163	98,43	6,800	99,65	0,0576	0,566
35	—	7,69	0,4701	2,12	6,1101	0,2218	0,323	92,31	5,640	97,88	0,0576	0,570
35	tetragon.	11,66	0,8508	4,77	7,2958	0,1785	0,389	88,34	6,445	95,23	0,0676	0,660
35	—	16,92	1,201	6,52	7,096	0,1842	0,470	83,08	5,895	93,48	0,0631	0,610
35	—	25,63	1,941	13,88	7,573	0,1399	0,521	74,37	5,632	86,12	0,0654	0,607
35	tetragon.	27,90	2,110	18,77	7,560	0,1124	0,487	72,10	5,450	81,23	0,0671	0,605
	triklin.											
67	monoklin	2,65	0,2261	0,93	8,7171	0,243	0,234	97,35	8,491	99,07	0,0857	0,853
67	—	8,31	0,7448	2,86	8,9668	0,260	0,440	91,69	8,222	97,14	0,0846	0,834
67	—	13,55	0,9151	3,92	6,754	0,239	0,462	86,45	5,839	96,08	0,0608	0,596
67	—	16,39	0,541	6,66	9,401	0,232	0,597	83,61	7,860	93,34	0,0842	0,814
67	monoklin	24,46	2,820	22,32	11,529	0,129	0,597	75,54	8,709	77,68	0,1121	0,688
	triklin											

x_1 und x_2 die räumlichen Konzentrationen der beiden Komponenten in der festen Lösung, d. i. die Zusammensetzung der Mischkristalle in Molekularprozenten.

Der Verlauf der Quotienten $\frac{c_1'}{x_1'}$ und $\frac{c_1'}{\sqrt{x_1}}$ ist genau so, wie dies zu erwarten war, wenn die Salze wasserfrei kristallisieren. Der erste Quotient wird mit steigendem c_1 und x_1 kleiner, der letztere größer, wie dies bei einem Salze mit steigender Dissoziation der Fall sein muß.

Ein Vergleich dieser Zahlen mit jenen, welche bei 67° erzielt wurden, zeigt, daß auch hier der Unterschied sehr gering ist.

Das Nickelsulfat kristallisiert bei Zimmertemperatur rhombisch sphenoidisch, bei 33° zeigt es nur noch 6 Moleküle; diese Kristalle zeigen tetragonale Kristallform; bei 60° geht nach A. Fock die tetragonale Form in eine monokline über, während der Wassergehalt unverändert bleibt.

Bleisulfate.

Von C. Doelter (Wien).

Vergleicht man die Kupfersulfate mit den Bleisulfaten, so fällt es sofort auf, daß bei den erstgenannten die wasserhaltigen vorherrschen; es gibt überhaupt nur ein einziges Kupfersulfat ohne Hydroxyl oder Wasser. Im Gegensatz dazu haben wir in der Natur fast nur wasserfreie Bleisulfate; hier zeigt sich die Analogie mit den Bariumsulfaten.

Die Bleisulfate sind zum Teil reine Bleisulfate, zum Teil solche, welche neben Blei ein zweites Metall enthalten. Ferner gibt es komplexe Sulfate, welche außer dem Sulfat noch Bleicarbonat enthalten.

Wir haben zu unterscheiden:

Neutrale Bleisulfate: Anglesit.

Basische Bleisulfate: Lanarkit.

Doppelsalze: Caledonit, Palmierit.

Verbindungen von Sulfat und Carbonat: Leadhillit.

Chlorhaltige Blei-Kupfersulfate: Caracolit.

Das neutrale Bleisulfat (PbSO₄)

ist, wie auch das Bariumsulfat und das Strontiumsulfat, dimorph; die in der Natur vorkommende Form ist rhombisch, isomorph mit Baryt und Coelestin (siehe S. 179).

Eine andere Form, welche nach A. Breithaupt in der Natur vorkommt, die aber nicht näher bekannt ist, wurde **Sardinian** genannt; sie soll monoklin sein.

Das System PbO—SO₃.

Über dieses wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht.

R. Schenck und W. Raßbach¹⁾ haben dieses System im Anhang an den Röstprozeß des Bleiglanzes untersucht. Siehe auch W. Reinders.²⁾ Eine

¹⁾ R. Schenck u. W. Raßbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 2917 (1908).

²⁾ W. Reinders, Z. anorg. Chem. **93**, 219 (1915).

neuere Arbeit stammt von F. M. Jaeger und H. C. Germs.¹⁾ Es wurden auch Gemische untersucht, die mehr als 50% Bleioxyd enthielten. Die Resultate ergeben sich aus folgender Tabelle:

Mol.-% PbO	Schmelzdiagramm PbO—PbSO ₄	
	Erster Effekt	Zweiter Effekt
100°	879°	—
90	834	840°
80	835	888
82,5	897	—
75	897	953
70	450	897
66,7	450	961
60	450	950
55	450	950
50	977	—
40	960	970
30	864	960
20	864	959
5	864	957
0	864	(1170)

Daraus geht hervor, daß vier verschiedene Verbindungen auftreten können, nämlich:



Das Nähere geht aus Figur 102 hervor.

Von diesen Verbindungen ist als Mineral bekannt Pb₂SO₅, der Lanarkit (siehe unten).

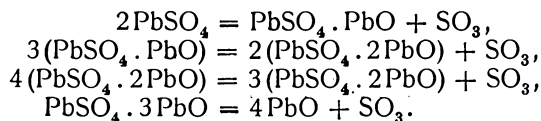
Diese Verbindung schmilzt bei 977° C (siehe Punkt V der Figur 102), sie ist in der Schmelze weniger dissoziiert als die Verbindung Pb₃SO₆. Das Eutektikum zwischen beiden liegt bei 60% PbO, das zwischen den Verbindungen Pb₂SO₅ und PbSO₄ liegt bei der Temperatur von 960° C, entsprechend einer Zusammensetzung von 34 Mol.-% PbO.

Wenn die Schmelzen mehr als 66 Mol.-% PbSO₄ enthalten, so bildet sich nur das letztgenannte Sulfat.

Bei 1135° C zersetzt sich das neutrale Bleisulfat, wobei gleichzeitig SO₂ und O₂ entstehen.

Über den Röstprozeß des Bleisulfids sind dann noch weitere Arbeiten von A. Albers u. R. Schenk,²⁾ von R. Schenk und W. Borkenstein³⁾ und in neuester Zeit von R. Schenk⁴⁾ zu verzeichnen.

Es handelt sich um das System Pb—S—O, wobei zwei Fälle zu unterscheiden sind: entweder kann Bleisulfid, sei es als Dampf, sei es als Bodenkörper vorhanden sein, oder es kann im Gegenteil ein Überschuß von Sauerstoff vorhanden sein. Demnach verläuft der Röstprozeß verschieden. Im letzteren Falle hat man die Reaktionen:



¹⁾ F. M. Jaeger u. H. C. Germs, Z. anorg. u. allg. Chem. **119**, 145 (1921).

²⁾ A. Albers u. R. Schenk, ebenda **105**, 115 (1919).

³⁾ W. Borkenstein, ebenda **142**, 143 (1925).

⁴⁾ R. Schenk, ebenda **148**, 351 (1925).

Die hohen Temperaturen welche für die angegebenen Zersetzungen notwendig sind, erfordern auch einen Zerfall des Schwefeltrioxyds nach der Reaktion:

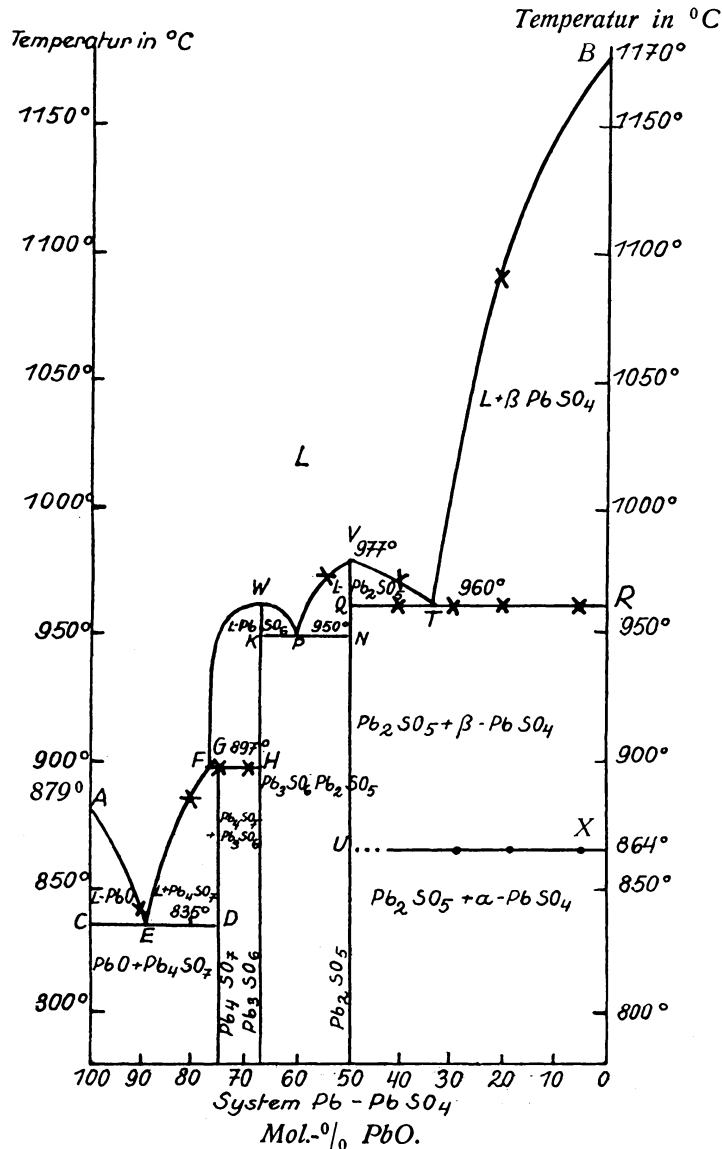
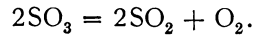


Fig. 102. Nach F. M. Jaeger und H. C. Germs.

Wenn Bleisulfid im Überschuß vorhanden ist, komplizieren sich die Verhältnisse. Siehe darüber die Originalarbeit. Jedoch ist das Studium dieses Röstprozesses für uns weniger wichtig.

Zersetzung des Bleisulfats. C. Bodenstein und Pohl¹⁾ fanden, daß die Dissoziation bei 700° beginnt. Bei 1135° waren schon 13% zersetzt. Nach H. C. Hofmann und W. Wanjukow ist der Beginn bei 637° .

Nach W. Grahmann²⁾ zersetzt sich Bleisulfat zwischen 900 und 1000° C.

Nach F. M. Jaeger und H. C. Germs war die Zersetzung während einer Erhitzung eine Stunde lang folgende:

Bei 1000° C . . .	2,1%
„ 1044 . . .	7,9
„ 1063 . . .	19,5
„ 1100 . . .	29,0

Bei gleichbleibender Temperatur ergab sich die Zersetzung etwa proportional der Erhitzungsdauer.

Schmelzpunkt des Bleisulfats. W. Ramsay und N. Eumorphopoulos³⁾ geben für den Schmelzpunkt 937° an. J. B. Boussingault fand 1010° , W. Grahmann 1080° , R. Schenck und W. Raßbach verlegen ihn oberhalb 1100° . Nach F. M. Jaeger und H. C. Germs ist eine direkte Schmelzpunktsbestimmung nicht möglich, wegen der Dissoziation. Die wahre Temperatur liegt oberhalb 1135° ; eine Extrapolation führt zu dem Werte von 1170° C. Nach ihnen ist die Schmelzwärme des Sulfats klein.

Das Bleisulfat ist dimorph, wie Bariumsulfat und Strontiumsulfat (siehe diese). Die Umwandlungstemperatur der α -Modifikation in die β -Modifikation liegt

nach R. Schenk	bei 850°
„ J. B. Boussingault	„ 856
„ W. Grahmann	„ 852
„ F. M. Jaeger	„ 864

Die Umsetzung ist reversibel.

Der natürliche Anglesit von Monte Poni ergab eine Umwandlungstemperatur von 866° .

Das System PbSO_4 - PbCrO_4 .

Das Schmelzdiagramm wurde ebenfalls von F. M. Jaeger und H. C. Germs untersucht. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die beiden Salze eine Mischkristallreihe mit Lücke bilden, welche eine Umsetzungstemperatur von 985° hat. Doch konnte die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche mit den Grenzmischkristallen $M_1(\alpha\text{-PbCrO}_4)$ und $M_2(\beta\text{-PbSO}_4)$ im Gleichgewichte ist, nicht bestimmt werden.

Die Mischkristalle enthalten 40 Mol.-% Bleichromat. Bei Abkühlung zersetzen sich die Kristalle bei 934° ; bei welcher Temperatur sie sich in Kristalle des α -Typus umsetzen.

Mit dieser Umlagerung ist eine beträchtliche Wärmetönung verbunden, wie sie auch beim Übergang von $\alpha\text{-PbSO}_4$ in $\beta\text{-PbSO}_4$ auftritt. Bei 874° ist ein Dreiphasengleichgewicht möglich, bei 748° ebenfalls ein solches.

In der Natur scheinen aber solche Mischkristalle nicht vorzukommen da weder der Anglesit Chrom enthält, noch der Krokoit Schwefelsäure.

¹⁾ C. Bodenstein u. Pohl, Z. Elektrochemie **11**, 373 (1905).

²⁾ W. Grahmann, l. c.

³⁾ W. Ramsay u. N. Eumorphopoulos, Phil. Mag. **41**, 366 (1896).

Das System PbSO_4 — PbMoO_4 .

Dieses System ist für die Mineralien wenig wichtig, da bisher solche Mischkristalle in der Natur nicht gefunden wurden.

Die Untersuchungen von F. M. Jaeger und H. C. Germs ergaben das in Figur 103 wiedergegebene Diagramm. Das Eutektikum liegt bei einer

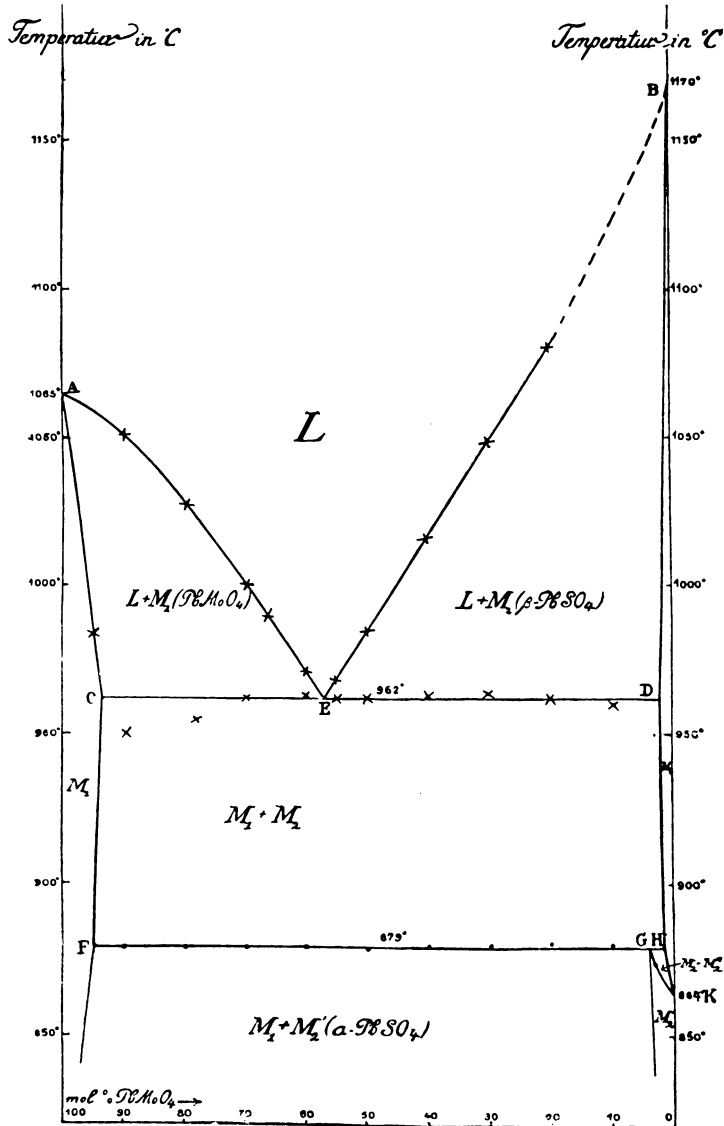


Fig. 103.

Temperatur von 962° und enthält 57 Mol.-% Bleimolybdat. Bei 962° enthalten die Mischkristalle, welche mit E koexistieren, 6 Mol.-% Sulfat, bzw. 2 Mol.-% Molybdat.

Bei der Abkühlung ändert sich ihre Zusammensetzung, entlang CF und DH , um bei 879° miteinander Mischkristalle des Bleisulfats zu bilden.

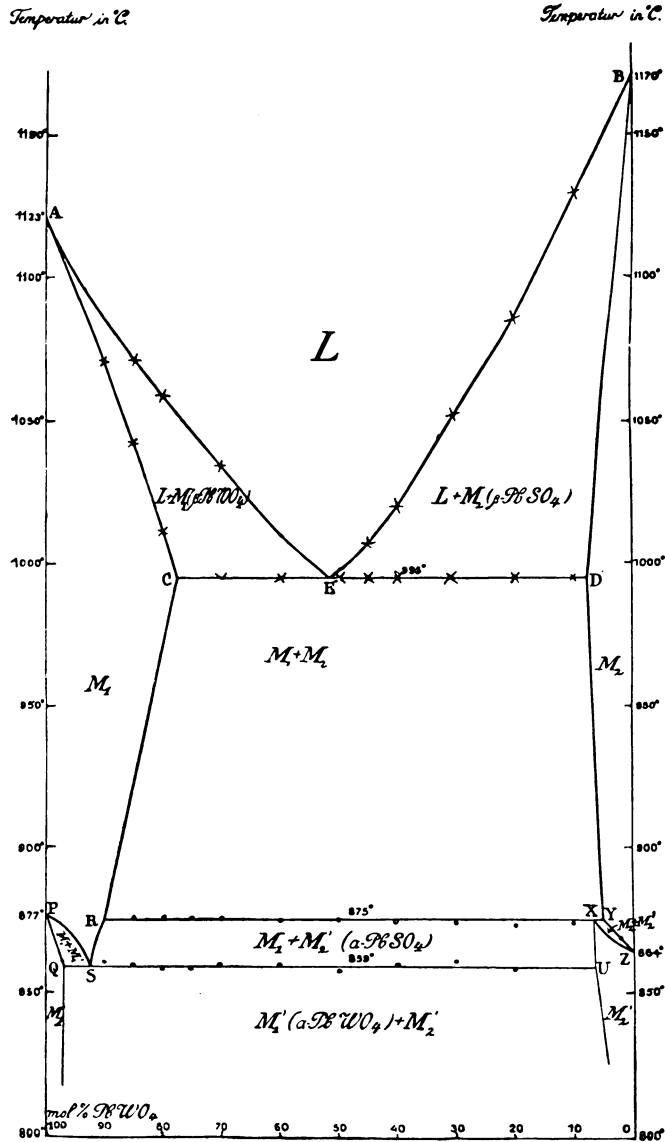


Fig. 104.

Das System $\text{PbSO}_4\text{--PbWO}_4$.

Die Resultate der Schmelzversuche sind analog jenen, welche für das System Bleisulfat—Bleimolybdat erhalten wurden. Das Diagramm ist nach F. M. Jaeger und H. C. Germs in Figur 104 wiedergegeben. Das Eutektikum liegt bei 879° C und hat eine Zusammensetzung von 51 Mol.-% Bleiwolframat.

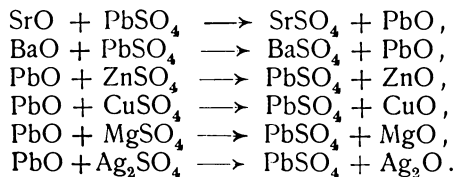
Bei sinkender Temperatur ändert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit entlang *CR* und *DY*. Bei 875° wandeln sich die Kristalle des β -Sulfats in solche des α -Typus; es ist dann ein Dreiphasengleichgewicht vorhanden zwischen α -Wolframatkristallen mit 10 Mol.-% Bleisulfat, α -Sulfatkristallen mit etwa 5 Mol.-% Wolframat und β -Sulfatmischungen mit ungefähr 6 Mol.-% Wolframat.

Bei 859° erfolgt die Umsetzung der β -Wolframatkristalle in solche des α -Typus, wobei also wieder drei Arten von Mischkristallen nebeneinander bestehen.

Reaktionen von Bleisulfat mit Oxyden in pulverförmigen Gemengen.

R. Garre¹⁾ hat mit G. Tammann²⁾ doppelte Umsetzungen von basischen Oxyden mit Sulfaten und Nitraten in pulverförmigen Gemengen ausgeführt. Es wurden dabei die Reaktionswärme in Cal., der Umsatz nach dem Erhitzen der Gemenge auf etwa 700° in Prozenten angegeben. In der Tabelle ist der Beginn der Reaktion angegeben. Ferner ist in der Originalarbeit auch die Größe der Fläche angegeben.

Es kommen hier in Betracht die Reaktionen:



Hier die Tabelle:

Doppelte Umsetzungen	Reaktionswärme in Cal.	Umsatz in Molen	Beginn der Reaktion
BaO + PbSO ₄	47,9	0,952	—
SrO + PbSO ₄	34,2	0,935	450
SrO + PbSO ₄	21,5	0,921	520
PbO + ZnSO ₄	21,3	0,941	490
PbO + MgSO ₄	7,6	0,103	490
PbO + CuSO ₄	22,8	0,959	495
PbO + Ag ₂ SO ₄	28,4	0,93	425

Dimorphie des Bleisulfats. Wie die Sulfate des Calciums, Bariums, Strontiums, so ist auch das Bleisulfat dimorph, indem thermisch und optisch ein Umwandlungspunkt nachgewiesen werden kann. Der Umwandlungspunkt liegt nach W. Grahmann bei 852°. Siehe S. 621.

Anglesit.

Synonyma: Bleivitriol, Vitriole de plomb, Lead Vitriol, Bleiglas, Vitriolbleierz.

Varietät: Sardinian (vielleicht eine monokline Modifikation).

Rhombisch-prismatisch, isomorph mit Baryt und Coelestin (siehe S. 179). $a:b:c = 0,78516:1:1,28939$ (nach N. v. Kokscharow).

¹⁾ R. Garre, Inaug.-Diss. Göttingen 1925.

²⁾ G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **149**, 46 (1925).

³⁾ W. Grahmann, Z. anorg. Chem. **84**, 257 (1913).

Weitere neuere Werte für das Achsenverhältnis siehe bei B. Kolb, dann die Übersicht über die Gruppe des Baryts, S. 179.

Analysen.

Wir bringen zuerst die alten, dann die neueren Analysen. Die Zahl ist im ganzen eine geringe.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.
PbO	71,0	70,50	69,5	72,16
MnO	—	—	—	0,06
Fe ₂ O ₃	1,0	—	—	0,09
SO ₃	24,8	25,75	25,0	26,09
SiO ₂	2,0	2,25	1,5	0,51
	98,8	98,50	96,0	98,91

1. Parisch Mountain (Anglesia); anal. F. M. Klaproth, Beitr. III, 162; nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 262.
2. Wanlockhead bei Leadville; anal. wie oben.
3. Von Zellerfeld am Harz; anal. Jordan, nach C. F. Rammelsberg, wie oben.
4. Von ebenda; anal. Smith, nach J. D. Dana, System Min., 5. Aufl., 624 (1868).

Neuere Analysen.

	5.	6.	7.
PbSO ₄	73,26	76,16	74,76
CaSO ₄	—	17,31	19,64
H ₂ O	—	4,53	5,50
SO ₃	26,69	—	—
SiO ₂	0,20	—	—
Boleit	—	2,00	—
	100,15	100,00	99,90

5. Zusammen mit Boleit mit Gipsüberzug, von Boleo (Mexico); anal. F. A. Genth, Am. Journ. Sc. 45, 32 (1893).

Analyse Nr. 6 enthält noch etwas Boleit.

Analyse Nr. 7 ist an Material ausgeführt, welches mit Wasser ausgewaschen war.

F. A. Genth glaubte an eine Verbindung 2PbSO₄.CaSO₄.H₂O, es soll sich angeblich um eine Pseudomorphose handeln nach dem nicht mehr vorhandenen Mineral 2PbSO₄.CaSO₄. Später hat E. Mallard¹⁾ nachgewiesen, daß es sich um eine mechanische Mischung von Anglesit mit Gips handle.

Folgende Anglesitanalyse betrifft einen mit Cerussit gemengten Anglesit:

PbO	74,11
SO ₂	22,27
CO ₂	3,32

Von Australian Broken Hill, Consolsgrube, N.S.-Wales; anal. P. T. Hammond, Records geol. surv. N.S.-Wales 4, 165 (1895); nach Z. Kryst. 30, 91 (1899).

Physikalische Eigenschaften.

Spaltbar ist Anglesit nach dem Brachypinakoid, sowie nach dem Brachydoma (011), nicht sehr vollkommen, weniger deutlich als bei Baryt. **Härte** 2 $\frac{3}{4}$ bis 3. Bruch muschelrig.

Die **Dichte** wechselt zwischen 6,12 und 6,35. Reine Kristalle zeigen 6,316.

Meist farblos oder wasserhell, mitunter etwas grau, gelblich oder auch bräunlich gefärbt. Selten bläulich.

¹⁾ E. Mallard, Bull. soc. min. 16, 184 (1893); vgl. Z. Kryst. 25, 96 (1886).

Diamantglanz bis Fettglanz, durchsichtig, mitunter nur durchscheinend.

Brechungsquotienten. Über diese existieren, wie bei Baryt, Coelestin und Anhydrit, ausführliche Beobachtungen von B. Kolb.¹⁾ Siehe auch die Übersicht der Barytgruppe, S. 181.

A. Arzruni²⁾ bestimmte die Brechungsquotienten des Anglesits vom Monte Poni (Sardinien). R. Kolb³⁾ fand bei einer Temperatur von 10—15° folgende Werte:

Fraunhofersche Linien	N_α	N_β	N_γ
<i>a</i>	1,8656	1,8708	1,8816
<i>B</i>	8683	8734	42
<i>C</i>	8709	61	69
α	8739	90	98
<i>D</i> ₂	8780	8832	8947
542	8851	8904	9020
<i>b</i> ₂	8895	8949	9065
(<i>c</i>)	8942	8996	9115
<i>F</i>	8965	9020	9137
(<i>d</i>)	9017	9071	9191
<i>G</i>	9127	9183	9306

Siehe auch die Zusammenstellung der Barytgruppe, S. 181.

Änderung der Doppelbrechung und der Brechungsquotienten mit der Temperatur:

Temperatur	N_α			
	<i>B</i>	<i>D</i> ₂	<i>F</i>	<i>G</i>
- 56 bis - 48°	1,8687	1,8790	1,8973	1,9135
20	8637	73	59	20
104	50	50	39	04
208	20	19	8909	9037
300	1,8588	1,8690	1,8879	48
401	55	59	53	24
514	24	24	20	8995

Temperatur	$N_\gamma - N_\alpha$	
	<i>B</i>	<i>G</i>
- 56 bis - 48°	0,0168	0,0187
20	64	78
104	57	69
208	45	61
300	37	52
401	29	43
514	17	34

Temperatur	$N_\gamma - N_\beta$	
	<i>B</i>	<i>G</i>
- 56 bis - 47°	0,0117	0,0113
20	10	16
100	100	12
208	0,0082	0,0092
300	67	78
401	51	65
514	38	48

Temperatur	$N_\beta - N_\alpha$	
	<i>B</i>	<i>G</i>
- 56 bis - 48°	0,0057	0,0064

¹⁾ B. Kolb, Z. Kryst. **49**, 15 (1911).

²⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **1**, 186 (1877).

³⁾ R. Kolb, ebenda **49**, 15 (1911).

Änderung des Winkels der optischen Achsen. Frühere Beobachtungen stammen von A. Arzruni, spätere ausführliche verdanken wir R. Kolb.

In der folgenden Tabelle sind nach R. Kolb die Werte für den Winkel $2V$, berechnet aus $2E_a$ bzw. 2δ und β .

Fraunhofersche Linien	20°	110°	107°	Zunahme auf 100°
<i>B</i>	68° 7'	75° 40'	84° 26'	9° 13'
<i>D₂</i>	68 28	76 20	84 36	9 7
<i>F</i>	68 42	76 20	84 50	9 7
<i>G</i>	68 42	76 24	84 54	9 9
Dispersion	0 35	0 44	0 28	0 4

Chemische Eigenschaften.

Vor dem Lötrohr auf Kohle erhitzt schmilzt Anglesit im Oxydationsfeuer zu einer klaren Perle, während er im Reduktionsfeuer ein Bleikorn gibt. Um die Schwefelreaktion zu erhalten, muß man ihn auf Kohle mit Soda und Kieselsäure im Reduktionsfeuer behandeln. In konz. Schwefelsäure löst er sich gänzlich beim Erwärmen. In Salzsäure dagegen ist er schwerer löslich, aber leichter wie in Salpetersäure. Anglesit ist in Kalilauge vollkommen löslich.

Nach J. L. Smith ist das Mineral in Ammoniumnitrat ganz löslich.

Löslichkeit in Wasser. Anglesit ist sehr schwer löslich; nach R. Fresenius bedarf es bei einer Temperatur von 11° 22,816 Teile Wasser, während P. E. Treadwell 30,062 Teile angibt.

Nach A. Kenngott¹⁾ zeigt Anglesit vom Monte Poni (Sardinien) keine alkalische Reaktion, auf Platinblech geglüht, wurde er am Rand gelblich und reagiert schwach alkalisch.

Löslichkeit und Leitvermögen des Bleisulfats in Wasser.²⁾

θ	1 Liter Lösung enthält mg PbSO ₄	Millimol PbSO ₄	Spezif. Leitvermögen
11°	43,8	0,144	—
15	31,5	0,104	—
18	(41)	(0,135)	32,4
19,95	(42,1)	(0,139)	34,76
24,95	43,8	0,144	40,19
0	27,5	0,091	16,8
10	38,2	0,126	33,9

Synthese.

A. C. Bécquerel³⁾ hat das Sulfat dargestellt, indem er in eine Lösung von Kupfersulfat, welchem Chlornatrium zugesetzt war, ein Stück Bleiglanz eintauchte. Die Wirkung ist eine sehr langsame, wahrscheinlich handelt es sich um die Wirkung elektrischer Ströme, verursacht durch die zwei Metalle. Der Versuch wurde durch sieben Jahre fortgesetzt, dann war der Bleiglanz von Kriställchen von Kochsalz, Bleichlorür, mit noch kleineren Kriställchen von Anglesit bedeckt.

¹⁾ A. Kenngott, N. JB. Min. etc. 1867, 437.

²⁾ R. Abegg, Handb. anorgan. Chemie III, 2, 696 (1909).

³⁾ A. C. Becquerel, C. R. 34, 29 (1852).

R. Macé¹⁾ hat zwei Lösungen, in verschiedenen Gläsern, einerseits von Bleinitrat, andererseits von Eisensulfat durch einen Faden miteinander in Verbindung gebracht. Auch Drevermann schlug den Weg der Diffusion ein: Zwei zylindrische Gläser, welche Kaliumsulfat einerseits, Bleinitrat andererseits enthielten, wurden nebeneinander in einem großen Gefäß untergebracht, welches Wasser enthielt. Nach einiger Zeit bildeten sich Kristalle von Bleisulfat, welche gut kristallisiert waren und das Prisma, und noch einige andere Flächen aufwiesen.

E. Frémy²⁾ nahm eine doppelte Umsetzung vor, wobei er ein Sulfat und ein anderes Bleisalz übereinander schichtete und die Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand oder durch ungeleimtes Papier trennte.

P. Gaubert³⁾ hat in gleicher Weise, wie den Baryt und Coelestin auch den Anglesit dargestellt.

Eine weitere Darstellung des Anglesits rührt von L. Bourgeois⁴⁾ her, dem Beispiele H. de Sénarmonts folgend (siehe bei Baryt S. 242 d. B.), erhitze er gefälltes Sulfat, in zugeschlossenem Rohr bei 150° mit verdünnter Salzsäure; es wurde dann langsam abgekühlt und der Versuch mehreremal wiederholt. So hat er Baryt, Coelestin und Anglesit dargestellt; bei Bleisulfat erhielt er neben Chlorblei Anglesitkristalle von 1,5 mm Länge, bei welchen (102) sowie die Endfläche (011) zu beobachten waren.

A. de Schulten⁵⁾ stellte den Anglesit in ganz ähnlicher Weise her, wie den Baryt und Coelestin. Eine Lösung von 2 konz. Schwefelsäure in 1 Liter Wasser wurde tropfenweise zu einer heißen Lösung von 12 g Chlorblei und 50 ccm Salzsäure in 3 Liter Wasser zugesetzt; nach 3 Wochen hatten sich kleine Kristalle bis 1,1 mm Länge nach der *a*-Achse erstreckt gebildet. Meistens sind sie prismatisch nach (011), mitunter auch tafelförmig nach (100); letztere Flächen sind vertikal gestreift. Beobachtet wurden die Flächen.

G. Piolti geht von dem Standpunkte aus, daß die früheren Synthesen nicht der natürlichen Bildungsart entsprechen; was ja zum größten Teil richtig sein dürfte.

Er ließ vom 12. Januar 1892 bis 28. Juli 1908, also durch 16½ Jahre eine Bleinitratlösung auf Pyrit einwirken. Nach dieser Zeit war Pyrit mit einem gelblichweißen Flaum bedeckt, dessen Zusammensetzung folgende war:

PbO	74,1
SO ₃	26,6

Dies ist, wie ein Vergleich mit den Analysen zeigt, die Zusammensetzung des Anglesits. Durch Wirkung des Bleinitrats wurde Eisensulfat und Schwefelsäure durch Oxydation des Sulfids und hieraus aus der Bleilösung Anglesit gebildet.

Bei einem weiteren Versuche legte G. Piolti⁶⁾ ein Stück Galenit in ein luftdicht verschlossenes Gefäß, in welchem sich eine Lösung von Kalisalpeter befand. Nach 18 Jahren wurde das Gefäß geöffnet, wobei sich ergab, daß

¹⁾ R. Macé, ebenda **36**, 825 (1853).

²⁾ E. Frémy, ebenda **63**, 714 (1866).

³⁾ P. Gaubert, ebenda **26**, 103 (1903).

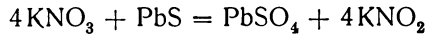
⁴⁾ L. Bourgeois, C. R. **105**, 1072 (1887); aueh Bull. soc. min. **10**, 323.

⁵⁾ A. de Schulten, Bull. soc. min. **26**, 103 (1903).

⁶⁾ G. Piolti, Atti R. Accad. Torino **45** (1910); N. JB. Min. etc. 1912, I, 393.

der Bleiglanz mit einer Schicht von weißen und gelblichen Kriställchen bedeckt war, welche sich bei der Untersuchung als Anglesite erwiesen; die Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure.

Nach G. Piolti soll die Einwirkung nach der Reaktionsgleichung



verlaufen, was auch dadurch gestützt ist, daß in der Flüssigkeit Kaliumnitrit nachgewiesen werden konnte. Die Temperatur war während dieses langen Zeitraumes zwischen 15 und 25°.

G. Piolti¹⁾ ist der Ansicht, daß in den oberen Erdschichten Kaliumnitrat vorhanden ist und dem Vorkommen des Anglesits nach, welcher im eisernen Hut der Galenitlagerstätten vorkommt, Anglesit aus Bleiglanz durch Oxydation sich gebildet hat, eine Ansicht, welche ich für sehr plausibel erachte.

P. Gaubert²⁾ hat auch nach seiner Methode Mischkristalle zwischen den drei Sulfaten BaSO_4 , SrSO_4 und PbSO_4 dargestellt.

Zufällige Bildungen des Anglesits. Besonders in den Röstöfen, in welchen Bleiglanz geröstet wird, beobachtet man die Bildung von Kristallen, auch Zwillinge.

Kuhlmann beobachtete schöne Kristalle in Bleikammern der Schwefelsäurefabrikation.

Eine andere Art der Bildung beschrieb G. A. Daubrée.³⁾ In den Thermen von Bourbonne-les-Bains fand er auf alten, lange Zeit in den Brunnenschächten vergrabenen Bleirohren, an ihrer Oberfläche Kristalle, die dem Anglesit entsprachen; es waren rechteckige Tafeln.

L. Michel⁴⁾ beschrieb Neubildungen von Anglesit, Linarit sowie auch von Cerussit, Malachit, Azurit und Cuprit aus den glasreichen Schlacken einer Bleihütte entstanden, welche mit Fahlerz und Zinkblende arbeitete, die aus einem von 1698 bis 1789 betriebenen Bergwerke kamen; Fundort Poulaonen (Finisterre).

Genesis.

Dem Vorkommen nach ist Anglesit ein Mineral der Bleiglanzlagerstätten (siehe bei Vorkommen). Demnach ist es sehr naheliegend, seine Entstehung aus Bleiglanz abzuleiten; er findet sich ja meist in Höhlungen des Galenits.

Eine Bildung aus Schmelzfluß ist wohl nicht möglich (oder nur ganz ausnahmsweise) und so müssen wir die Bildung aus heißen Lösungen als die wahrscheinlichste annehmen, wobei eine sehr hohe Temperatur nicht wahrscheinlich ist; es wäre auch denkbar, daß dieselbe weit unter dem Siedepunkt des Wassers liegen dürfte.

Von den Synthesen können nur solche in Betracht kommen, welche weder hohe Temperatur, noch zu konz. Schwefelsäure verlangen; also vielleicht die Synthesen von Piolti, sowohl jene, welche von Kalinitrat ausgeht, wie jene, in welcher Pyrit eine Rolle spielt.

Von den übrigen Synthesen dürfte wohl auch die von A. C. Becquerel ausgeführte für die Genesis in Betracht kommen. Sehr wichtig war auch die

¹⁾ G. Piolti, ebenda 46 (1911).

²⁾ P. Gaubert, C. R. 145, 877 (1907).

³⁾ G. A. Daubrée, nach F. Fouqué u. Michel-Lévy, Synthèse des miner. etc. Paris 1882, 340.

⁴⁾ L. Michel, Bull. soc. min. 31, 274 (1910).

Beobachtung von G. A. Daubrée, welche vorhin erwähnt wurde. In der Quelle von Bourbonne-les-Bains bildete sich in einem Bleirohr Anglesit, die Schwefelsäure stammt wahrscheinlich aus einem Sulfat der Therme und die Temperatur dürfte der in der Natur bei der Bildung von Anglesit herrschenden nahe kommen. Es ist wahrscheinlich, daß elektrische Ströme in Betracht kommen, was auch bei den Synthesen von R. Macé, sowie der einen von G. Piolti der Fall sein dürfte, es wird in Eisensulfat das Eisen durch Blei ersetzt.

Wo saure Grubenwässer vorhanden sind, die sich durch Oxydation von Sulfiden bilden, kann eine Auflösung von Bleiglanz und eine Bildung von Bleisulfat möglich sein.

Vorkommen. Anglesit bildet sich auf Bleiglanzlagerst tten, wo er durch Oxydation aus dem Bleisulfid entsteht. Hauptfundorte sind Monte Poni auf Sardinien, Ems, Leadhills, Anglesea. Das Sulfat kommt hauptsächlich im eisernen Hut vor, in der Oxydationszone der Galenitlagerst tten.

Seine Entstehung ist dadurch als Oxydationsprodukt angedeutet; indessen kann man sich denken, daß durch Diffusion von Lösungen, wie bei den Versuchen von R. Macé Anglesit entstand. Von Bedeutung sind jedenfalls für die Genesis die Versuche von G. Piolti.

F. Zambonini¹⁾ erklärt die Bildung des vesuvischen Anglesits durch Einwirkung von SO₃-Dämpfen auf PbCl₂.

Lanarkit.

Synonyma. Dioxylyt, Kohlenvitriolbleispat, Halbvitriolblei.

Monoklin. $a:b:c = 0,86811:1:1,38363$.

$\beta = 38^\circ 11'$ (nach A. Schrauf).

Nach Strandmark nicht isomorph mit Dolerophanit.

Analysen.

Alte Analysen.

	1.	2.
PbSO ₄ . . .	53,1	43,96
PbCO ₃ . . .	46,9	46,04

1. Von Leadhills; anal. Thomson, Phil. Mag. 402 III, 15.

2. Von ebenda; anal. J. Brooke, nach J. D. Dana, System 1868, 628.

Neue Analysen.

	3.	4.	5.	6.
PbO	42,89	40,6	42,9	41,6
PbSO ₄ . . .	57,70	57,2	57,7	57,65
Glühverl. . .	—	0,8	—	0,5
	100,59	98,6	100,6	99,65

3. Von Leadhills, anal. W. Flight, Journ. Chem. Soc. 27, 103 (1874).

4. u. 5. Von ebenda, anal. J. N. Collie, ebenda 55, 92 (1889).

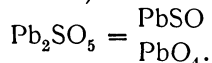
6. Von ebenda nach E. S. Dana, l. c. 923.

	7.
PbO	82,73
SO ₃	15,10
Glühverl. . .	0,83
	98,66

7. Von Leadhills; anal. F. Pisani, C. R. 76, 114 (1873).

¹⁾ F. Zambonini, N. JB. Min. etc. 1908, I, 207.

Formel des Lanarkits. C. F. Rammelsberg¹⁾ stellte bereits 1875 auf Grund der Analyse von F. Pisani²⁾ die Formel auf:



Damit stimmt auch die Analyse von J. N. Collie.³⁾

Eigenschaften. Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis, spurenweise auch nach (103) und (100). Biegsam. Härte 2—2 $\frac{1}{2}$. Dichte 6,3—6,4 nach A. M. Thomson, jedoch bedeutend höher nach F. Pisani 6,8. Letztere Zahl dürfte sich der Wirklichkeit mehr nähern, als die erste.

Auf der Spaltfläche Perlmutterglanz, oft diamantartiger oder Pechglanz. Strich weiß. Farbe grünlichweiß oder blaßgelb, auch grau. Durchsichtig bis durchscheinend. In Säuren, sogar Essigsäure löslich; in Wasser nicht ganz unlöslich.

Optische Eigenschaften. Optisch positiv, starke Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Achsen liegt parallel beim Winkel der optischen Achsen:

$$2H = 65^\circ 3' \text{ (für Rot),}$$

$$2H = 63^\circ 55' \text{ (für Grün).}$$

Nach F. Pisani.²⁾

Brechungsquotienten nach E. Larsen:⁴⁾

$$N_\alpha = 1,93; \quad N_\beta = 1,99; \quad N_\gamma = 2,01.$$

Nach K. Keilhack⁵⁾ zeigt Lanarkit ziemlich starke Luminiszenz.

Synthese des Lanarkits.

A. de Schulten⁶⁾ stellte ihn her, indem er eine Lösung von basischem Bleiacetat in eine warme Lösung von Natriumsulfat eingoß, es schieden sich kleine Kristalle ab, welche die Zusammensetzung des Lanarkits hatten. Die Analyse ergab die unter 1. angeführten Zahlen, während unter 2 die Werte angegeben sind, welche die Theorie verlangt, wenn man die Formel $2\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$ annimmt.

	1.	2.
PbO	84,07	84,78
SO ₃	15,66	15,22
	99,73	100,00

Die Zusammensetzung des Acetats war: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO}$, es waren davon 20 g verwendet worden, welche in 100 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eingegossen wurden.

Die Kristalle schmelzen bei Rotglut. Ihre Dichte ist 6,923 bei 15°; sie sind also etwas schwerer als der natürliche Lanarkit (6,8).

Eine Methode, welche größere Kristalle ergibt, ist die Diffusionsmethode. Es wurden 200 g neutrales Bleiacetat und 23 g Natronhydrat verwendet, welche in ein Glas gebracht werden, welches in einem größeren sich befindet. In letzteres gibt man eine konz. Lösung (300 g) Natronsulfat, man füllt letzteres Gefäß mit gekochtem Wasser ganz an. Nach einiger Zeit bilden sich in dem äußeren Gefäß Lanarkitkristalle, von mehreren Millimeter Größe. Später bilden sich auch Anglesitkristalle, in platten Prismen nach (001).

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 256.

²⁾ F. Pisani, l. c.

³⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 99 (1895).

⁴⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, 97 (1921).

⁵⁾ K. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. 1890, 131.

⁶⁾ A. de Schulten, Bull. soc. min. 21, 140 (1898).

Nach Kühn durch Einwirkung von Ammoniak auf PbSO_4 darstellbar; weitere Synthesen bei Kraut-Gmelin.¹⁾

Die gebildeten Lanarkitkristalle sind farblos, durchsichtig, stark glänzend, nach der Zone (001) (100) gestreckt, also wie die natürlichen Kristalle.

Die Auslöschung unter gekreuzten Nicols ist parallel. Charakter positiv. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (001). Die Doppelbrechung wurde zu 0,03 geschätzt.

Vorkommen und Genesis. Lanarkit kommt in Leadville vor mit Caledonit und Susannit, es ist ein seltenes Mineral. Ferner kommt es in Sibirien und zu Tenne (Harz), ebenso in Tirol (Biberweier) vor.

A. H. Miers²⁾ beobachtete die Umwandlung des Lanarkits in Cerussit in Leadville.

Was die Genesis anbelangt, so entsprechen die Synthesen, welche von Bleiacetat ausgehen, nicht den Verhältnissen der Natur. Eher müßte man von Bleicarbonat oder von Bleichlorid ausgehen und dieses durch Sulfate der Alkalien umwandeln. Es könnte vielleicht auf die bei Anglesit angegebene Methode von G. Piolti gegriffen werden; nur muß ein Überschuß von Blei vorhanden sein, um ein basisches Salz zu bilden.

Linarit.

Synonyma. Bleiglasur, Kupferbleispat, Kupferbleisulfat.

Kristallklasse. Monokin-prismatisch. $a:b:c = 1,71613:1:0,82962$.

$\beta = 77^\circ 22' 40''$ (nach N. v. Kokscharow).

Analysen.

	1.	2.	3.
PbSO_4 . .	75,4	74,8	76,41
CuO . .	18,0	19,7	17,43
H_2O . .	4,7	5,5	6,16
	98,1	100,0	100,00

1. Von Wanlockhead; anal. J. Brooke, Ann. of Phil. 1822, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 267.

2. Von ebeuda; anal. Thomson, Phil. Mag. 40, nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

3. Von Nertschinsk; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. 83, 454.

	4.	5.
PbSO_4 . .	75,3	74,42
CuO . .	19,6	20,22
H_2O . .	5,2	4,69
	100,1	99,33

4. Von Wanlockhead, Leadhills; anal. J. N. Collie, Journ. chem. Soc. 55, 93 (1889).
5. Von der Sierra Capillitas, Prov. Rioja, Argentinien; anal. A. Frenzel, N. JB. Min. etc. 1875, 605.

	6.	7.
δ	5,47	—
CuO	19,06	19,83
PbO	54,80	55,69
SO_2	20,08	19,98
H_2O	4,75	4,50
	98,69	100,00

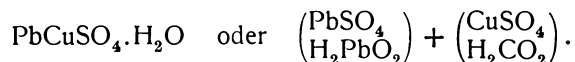
¹⁾ Kraut-Gmelin, IV, 2, 292 (1924).

²⁾ A. H. Miers, Z. Kryst. 31, 192 (1899).

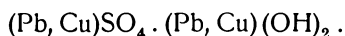
6. Von Schapbach, Schwarzwald; anal. Th. Petersen bei Fr. Sandberger, Erzgänge, nach Z. Kryst. 7, 414 (1883).

7. Zusammensetzung nach der Formel Th. Petersens $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Formel des Linarits. Es wurde bereits eine von Th. Petersen angegebene Formel oben verzeichnet. C. F. Rammelsberg hatte die Formel aufgestellt:



Man wird wohl kaum annehmen können, daß das Kupfersalz mit den Bleisalz isomorph ist, wahrscheinlicher ist wohl ein Doppelsalz von basischem Blei- und Kupfersulfat. E. S. Dana schreibt:



Dies würde aber die Frage, ob nicht isomorphe Salze vorliegen, offen lassen. Da aber die Analysen kein schwankendes Verhältnis zwischen Pb und Cu ergeben, so wird man eher an ein Doppelsalz mit dem festen Verhältnis Pb:Cu = 1 denken.

Eigenschaften.

Spaltbar nach (100) sehr vollkommen, und weniger vollkommen nach der Basis (001). Härte 2,5 bis 3. Dichte 5,3 bis 5,45. Farbe lasurblau. Bruch muschel. Glasglanz bis Diamantglanz. Strichfarbe blaßblau.

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

Gibt im Kolben etwas Wasser und entfärbt sich. Vor dem Lötrohr auf Kohle im Reduktionsfeuer erhält man ein Metallkorn, welches bei weiterem Erhitzen einen Beschlag von Bleioxyd gibt. Bei Behandlung mit Borsäure erhält man ein Kupferkorn. Mit Soda erhält man schweflige Säurereaktion.

In Salpetersäure löslich unter Hinterlassung eines Rückstandes von Bleisulfat.

Vorkommen und Genesis.

Linarit kommt auf verschiedenen Blei- und Kupferlagerstätten vor, so in der berühmten Lagerstätte von silberhaltigem Blei von Linares in Spanien, ferner in der Bleilagerstätte von Leadhills und einigen Lagerstätten von Cumberland, bei Dillenburg, dann in Schapbach, welche Lagerstätte von F. Sandberger beschrieben wurde; hier ist er eine jüngere Bildung, welche sich aber leicht wieder in Cerrussit und Malachit umwandelt.

Rézbanya ist ebenfalls durch dieses Mineral gekennzeichnet. Ferner kommt er auf der sibirischen Bleilagerstätte von Nertschinsk vor.

Was die Genesis dieses Sulfats anbelangt, so ist zu vermuten, daß es sich durch Einwirkung von Bleiglanz auf Kupfersulfat gebildet hat, man könnte an eine Analogie mit dem bei Brochantit erwähnten Versuche von St. Meunier denken, jedoch müßte bei Linarit der Prozeß viel komplizierter sein, da noch die Kohlensäure eine Rolle gespielt hat; aber da der Linarit meistens eine jüngere Bildung ist, so dürfte der Bleiglanz oder auch Anglesit das Ausgangsmaterial sein, auf welches Kupfersulfatlösungen einwirkten, wobei auch kohlenstoffhaltige Wässer eine Rolle spielten; übrigens darf man die Rolle des Carbonats nicht zu hoch einschätzen, da es ja noch nicht einmal sicher ist, ob zur Konstitution des Minerals Kohlensäure gehört.

Palmierit.

Trigonal. $a:c = 1:3761$ (F. Zambonini.¹⁾

Analysen.

	1.	2.
Na ₂ O	2,60	3,5
NaCl	2,61	—
K ₂ O	9,10	12,3
PbO	40,65	54,8
SO ₃	21,80	29,4
	76,76	100,0

Der Rest besteht in Verunreinigungen.

1. Vom Kraterrand des Vesuvs, neu gebildet im April 1906.
2. Nach Abzug des Chlornatriums auf 100 berechnet. Beides anal. F. Pisani, bei A. Lacroix, Bull. soc. min. **30**, 219 (1907).

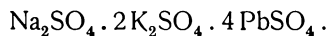
Formel. A. Lacroix²⁾ berechnete zuerst



Während er später die Formel annahm:



oder



Die theoretische Zusammensetzung dieses Salzes ist:

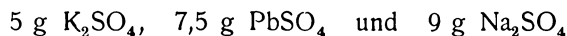
Na ₂ O	3,6
K ₂ O	11,1
PbO	52,3
SO ₃	33,0
	100,0

Diese Zusammensetzung weicht ziemlich ab von den Analysenresultaten, was sich nach A. Lacroix dadurch erklären läßt, daß der Palmierit mit Glaseritlamellen durchsetzt ist; auch war die zur Verfügung stehende Analysenmenge zu gering. Wegen der Löslichkeit des Natriumsulfates ist es möglich, daß die ursprüngliche Substanz reicher an Bleisulfat gewesen ist, als das Analysenmaterial. Die richtige Formel konnte erst durch Synthese eruiert werden.

Synthese.

F. Zambonini³⁾ hat das Studium dieses Minerals aufgenommen. Um die richtige Konstitution des Palmierits zu ermitteln, wurde das Mineral synthetisch dargestellt.

Es wurde eine Stunde lang ein Gemenge, bestehend aus



bei 100° im Schmelzflusse erhalten. In der abgekühlten Schmelze wurden

¹⁾ F. Zambonini, Boll. com. geol. ital. **49**, 1 (1920). Siehe Ref. von Millosevich, N. JB. Min. etc. 1924, II 181.

²⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **31**, 261 (1908).

³⁾ F. Zambonini, l. c.

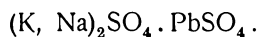
weiße Lamellen von seiden- bis perlmutterartigem Glanze beobachtet, die einachsigt negativ waren und deren Brechungsquotient nahezu 1,71 war. Dies war der künstliche Palmierit.

Die Analyse ergab

Na ₂ O	1,31
K ₂ O	17,53
PbO	47,48
SO ₃	33,62
	99,94

Die Dichte dieses Produktes beträgt 4,50.

Das Verhältnis K₂O + Na₂O : PbO : SO₃ = 0,98 : 1 : 2; daher die Formel:



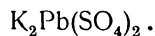
Für eine Verbindung K₂PbSO₄ wäre die Zusammensetzung:

K ₂ O	19,73
PbO	46,74
SO ₃	33,53
	100,00

Der künstliche Palmierit ist aus ungefähr 90% dieses Kaliumbleisulfats und 10% des analog zusammengesetzten Na₂PbSO₄ aufgebaut.

Bezüglich des von A. Lacroix untersuchten Palmierits ist E. Zambonini¹⁾ der Ansicht, daß dem Palmierit auf Grund der Analyse von F. Pisani eher eine andere Formel als die von A. Lacroix angenommene, zukäme.

P. Groth und K. Mieleitner hatten für Palmierit die Formel geschrieben:



Eigenschaften des Palmierits. A. Lacroix hatte gefunden, daß die Dichte größer als 3,3 ist. Leicht vor dem Lötrohr schmelzbar, in Salpetersäure leicht löslich.

F. Zambonini²⁾ fand, daß Palmierit in Wasser schnell unter Abscheidung von PbSO₄ löslich ist; die mikrochemische Analyse zeigt wenig Natrium neben viel Kalium.

Die Kristalle sind optisch einachsigt, negativ, Doppelbrechung stark. Für Natriumlicht ergab sich für *N* 1,710; dieser liegt zwischen den Brechungsquotienten des Glaserits und des Anglesits. Die künstlichen Kristalle ergaben *N* 1,71, ebenfalls negativ.

Vorkommen. Palmierit wurde bei der Eruption des Vesuvs im April 1906 als Fumarolenprodukt gefunden, zusammen mit einer Reihe von Chloriden und Sulfaten. Von Bleimineralien sind namentlich Bleiglanz, Anglesit und Cotunnit zu erwähnen.

Palmierit kommt aber namentlich mit Glaserit vor, F. Zambonini beschrieb ihn aus einer Lava von 1868 bei Novelle, später hat er ihn in einer Lava vom Jahre 1919 gefunden; er war dort von Aphthitalit begleitet, dann von Jarosit und von Ferronatriit. Palmierit hat sich durch Einwirkung von

¹⁾ F. Zambonini, Mineralogia Vesuviana, 1910.

²⁾ Derselbe, Boll. com. geol. 49, 1 (1820/21).

Schwefelsäure auf Alkalien und bereits vorhandene Bleimineralien gebildet. Es ist aber auch möglich, daß Schwefelsäure auf Dämpfe von Bleichlorid und Kaliumchlorid einwirkte.

Caracolit.

Kristallsystem. Rhombisch - prismatisch. $a : b : c = 0,5843 : 1 : 0,4213$, nach M. Websky.

Analyse. Das Mineral ist mit Percylit gemengt, welches bei der chemischen Untersuchung nicht getrennt werden konnte. Das Gemenge ergibt folgende Zahlen:

FeO	0,33
ZnO	0,29
Na ₂ O	nicht bestimmt
Cu	2,51
Pb	50,88
SO ₃	16,70
Cl	10,18
Unlös.	1,84

Das Natron wird aus der fehlenden Schwefelsäure berechnet, wobei sich 12,46% ergeben würden. Wasser wird mit 2,5% angenommen. Demnach wäre das Mineral ein Gemenge von 83,90% Caracolit mit 14,26% Percylit, wobei sich noch ein Rückstand von 1,84% ergäbe. Der Percylit wird derart berechnet, daß das Kupfer in diesem vorhanden angenommen wird und nach der Formel dieses Chlorids die Bestandteile berechnet werden. Für den Percylit ergeben sich dann die unter I. angeführten Zahlen, während die unter II. angegebenen dem Caracolit nach C. F. Rammelsberg zukommen. Unter III. befinden sich dann die auf 100 berechneten Werte des Caracolits.

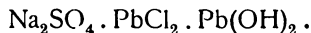
	I.	II.	III.
Unlöslich	—	—	1,84
Na ₂ O + H ₂ O + O	—	16,21	12,96 (Na ₂ O)
H ₂ O	0,73	—	2,56
FeO	—	0,34	—
ZnO	—	0,30	—
Cu	2,56	—	2,41
Pb	8,35	43,48	51,12
SO ₃	—	17,01	16,72
Cl	2,87	7,50	10,12
O—Cl	0,65	—	2,28
	15,16	84,84	100,01

Von Caracoles in Chile; anal. M. Websky, Sitz.-Ber. Berliner Akad. 1886, 1045. Ref. Z. Kryst. 14, 406 (1888).

Hierbei ist bei II. der Sauerstoff mit Wasser und Natron zusammengezogen.

Formel. Es ist schwer, aus einer so unvollständigen Analyse, in welcher weder das Natron, noch das Wasser bestimmt wurde und welche außerdem an unhomogenem Material vorgenommen wurde, Schlüsse zu ziehen, denn nicht einmal die angenommene Formel des Percylits ist ganz sicher, wenn auch wahrscheinlich.

Aus der Analyse berechnet sich [siehe bei C. F. Rammelsberg¹⁾], die Formel:



Daraus berechnet C. F. Rammelsberg die Werte IV., neben die die gefundenen unter V gesetzt sind:

	IV.	V.
2Na	15,44	—
H ₂ O	2,24	19,86
O	2,00	—
2Pb	51,56	50,25
2SO ₃	19,92	20,05
2Cl	8,84	8,84
	100,0	

Man kann die Zahlen auch schreiben:

H	0,25
Na	11,46
Pb	51,56
S.	7,97
O	19,92
Cl	8,84
	100,00

Um eine genaue Formel zu erhalten, wäre unbedingt die Bestimmung des Wassers und des Natriums notwendig.

Eigenschaften. Caracolit kommt teils in wasserhellen, teils in grauen, oder durch Percylit grün gefärbten Kristallen vor. Glasglanz. Die optischen Konstanten dieses Minerals wurden durch E. S. Larsen²⁾ in einem späteren Zeitpunkte erforscht. Er fand für die Brechungsquotienten folgende Werte:

$$N_\alpha = 1,743; \quad N_\beta = 1,754; \quad N_\gamma = 1,764.$$

Die Fehlerquelle beträgt $\pm 0,005$.

Optisch negativ. Der Winkel der optischen Achsen ist sehr groß.

Wichtig war seine Beobachtung, daß die Kristalle nicht ganz homogen sind, es sind teils polysynthetische Zwillingskristalle, von gelblicher, ziemlich großer Auslöschung, teils Aggregate, welche vielleicht aus der Zersetzung des ursprünglichen Materials stammen. Daraus geht auch hervor, daß eine neue Analyse am Platze wäre.

Caracolit ist in Wasser löslich, schmilzt leicht zu einem braunen Glase, färbt die Flamme gelb (durch den Natriumgehalt) mit einem blauen Flammenrand am Schlusse des Versuchs.

Wenn man die wäßrige Lösung verdampft, erhält man Würfel von Chlornatrium, demnach wirkt Wasser zersetzend.

In verdünnter Salzsäure löslich. Keine Spaltbarkeit.

Fr. Sandberger³⁾ vermutet ein wasserfreies Salz, was auch wahrscheinlich

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 114 (1895).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679 (1921).

³⁾ Fr. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1887, II, 76.

ist. Er glaubt, daß hier eine dem Phosgenit ähnliche Substanz in Verbindung mit Natriumsulfat vorliege. Dies ist einigermaßen wahrscheinlicher, als die Ansicht M. Webskys. Jedenfalls liegt eine Komplexverbindung vor.

Fr. Sandberger hat den Caracolit weiter untersucht, wobei er bestimmt konstatieren konnte, daß er kein Wasser enthält. Er vermutet, daß die kleinen Mengen Zinkoxyd und Eisenoxyd entweder als Oxydhydrate oder als basische Salze beigemischt seien, so daß also in der Formel des Caracolits kein Wasser einzuführen sei; aus all dem geht hervor, daß eine genaue Formel für dieses Mineral gegenwärtig nicht gegeben werden kann. Es dürfte aber ein wasserfreies Salz sein. Dichte 5,1. Wasserhell, Glasglanz. Härte $4\frac{1}{2}$. Caracolit wird von Wasser zersetzt, noch mehr von verdünnter Salpetersäure, vor dem Lötrohr schmelzbar. In der Bunsenflamme Natriumreaktion und Bleireaktion. Caracolit ist auch in erwärmter Kalilauge, sowie in Ammoniumacetat löslich.

Auf Kohle Bildung eines Bleikornes.

Vorkommen. Das Mineral ist mit blauem Percylyt gemengt, kommt auf Galenit vor. Außer in Caracoles kommt es auch in der Sierra Gorda vor. Fr. Sandberger ist der Ansicht, daß der Caracolit und seine Begleitminerale Produkte der Einwirkung der Muttersalzablagerung des chilenischen Caliche auf einen Bournonit und Galenit führenden Erzgang sind. Nach demselben Autor kommt in Caracoles auch Baryt und Chlorsilber vor.

Lamprophan.

Kristallform unbekannt.

Analyse.

Na ₂ O	}	14,02
K ₂ O			
MgO		5,26
CaO		24,65
MnO		7,90
PbO		28,00
SO ₃		11,17
H ₂ O		8,35
			99,35

Von Langban in Wermland (Schweden); anal. L. J. Igelström, Öfv, Akad. Stockholm **23**, 83 (1866).

Eine **Formel** ist bisher nicht gegeben worden; es ist zweifelhaft, ob ein homogenes Mineral vorliegt; sollte dies der Fall sein, so könnte man etwa an ein Doppelsalz zwischen PbSO₄ und einem Kalknatron-sulfat denken, also ein analoges Salz, wie es bei Kupfer im Natronchalcit und im Kröhnkit vorhanden ist.

Eigenschaften. Kommt in spaltbaren Blättchen vor. Härte 3. Dichte 3,07. Glasglanz, Farbe weiß, auch die Strichfarbe.

Das Mineral gibt im Kölbchen Wasser, vor dem Lötrohr auf Kohle erhält man ein Bleikorn.

In Säuren nicht sehr löslich.

Doppelsalze aus Bleisulfaten und Bleicarbonaten.

Caledonit.

Synonym. Bleisulfocarbonat.

Kristallklasse rhombisch-prismatisch. $a:b:c = 0,9163:1:1,4032$ (nach Brooke-Miller), oder nach A. Schrauf monoklin. $a:b:c = 1,09134:1:1,5786$; $\beta = 89^\circ 18'$.

Indessen ist von den meisten Mineralogen das erstere Verhältnis und das rhombische Kristallsystem adoptiert. Auch Eremeyer hatte sich für das monokline System entschieden. E. S. Dana hielt 1898 die Frage noch für unentschieden. N. v. Kokscharow, K. Busz und N. Ungemach entscheiden sich für das rhombische System.

Analysen.

Die ältesten Analysen waren falsch, indem darin sehr viel Bleicarbonat vorkommt.

	1.	2.
δ	6,4	5,6
PbSO ₄	55,8	52,88
PbCO ₃	32,8	31,91
CuCO ₃	11,4	—
CuO	—	13,37
Glühverl.	—	1,84
	100,0	100,00

1. Von Leadhills; anal. J. Brooke.

2. Von ebenda; anal. Thomson.

Die richtigen Analysen stammen aus neuerer Zeit.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.
CuO	9,41	9,18	9,29	10,17	10,7	9,73
PbO	69,45	69,97	69,71	68,42	67,7	69,18
CO ₂	1,43	—	1,43	—	1,9	3,16
SO ₃	15,90	15,70	15,80	17,30	15,6	14,15
H ₂ O	—	3,71	3,71	4,05	3,5	3,78
	96,19	98,56	99,94	99,94	99,4	100,00

3. Von ebenda; anal. W. Flight bei V. Story Maskelyne und W. Flight, Journ. Chem. Soc. 27, 104 (1874).

4. Von ebenda; anal. wie oben.

5. Mittel aus den zwei ersten Analysen; anal. wie oben.

6. Von E. S. Dana neu berechnet, wobei die Kohlensäure als Bleicarbonat ausgeschieden wurde.

7. Von ebenda; anal. J. N. Collie, Mittel aus zwei Analysen.

8. Von Challacollo, Chile, aus den Analysen 9 und 10 berechnet.

Die neuesten Analysen stammen von Chile.

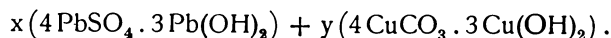
	9.	10.
CuO	9,26	9,41
PbO	66,93	65,99
SO ₃	13,89	13,69
CO ₂	3,06	2,69
H ₂ O	3,66	3,50
Rückstand	2,31	2,31
	99,11	97,59

9. u. 10. Aus den Gruben von Challacollo in der Wüste Atacama; anal. Liebert u. Brunk, bei G. Berg, Tsch. min. Mit. 20, 390 (1901).

Formel. Aus den Analysen 3, 6 und 8 berechnen sich die Proportionen der Basen, zu den Säuren

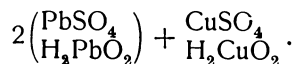
Analyse Nr. 3	0,430:0,231
„ Nr. 6	0,442:0,238
„ Nr. 8	0,433:0,249

G. Berg nimmt die letztgenannte Analyse von Liebert, bei welcher das Molekularverhältnis $\text{PbO}:\text{SO}_3$ und $\text{CuO}:\text{CO}_2$ nahezu gleich sind, nämlich 7:4 und stellt aus diesem die Formel auf:



Wenn man darin $x = 5$ und $y = 2$ setzt, so erhält man gute Übereinstimmung der Analyse mit der theoretischen Zusammensetzung.

Dagegen schreibt C. F. Rammelsberg¹⁾ auf Grund der Analyse von J. N. Collie:



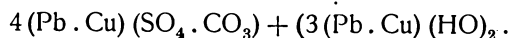
C. F. Rammelsberg berechnete dafür die Zahlen II., während unter I. die Zahlen von G. Berg berechnet sind.

	I.	II.
CuO . . .	9,91	11,80
PbO . . .	69,37	66,32
SO ₃ . . .	14,24	17,84
CO ₂ . . .	3,13	—
H ₂ O . . .	3,36	4,04
	100,01	100,00

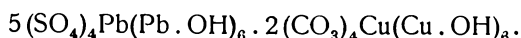
Die Frage, ob die Kohlensäure zur Konstitution des Minerals gehört, ist noch nicht ganz entschieden, obgleich die Ansicht von G. Berg wahrscheinlich ist.

Gegen die Ansicht von S. Maskelyne und W. Flight, daß die Kohlensäure des Caledonits durch ein mechanisch beigemengtes Carbonat verursacht sei, führt G. Berg an, daß sowohl der Caledonit von Chile, als auch der von Leadhills mit Salpetersäure braust, trotzdem er auf Homogenität genau untersucht war.

Er meint, daß das Verhältnis 7:4 sich auch in den anderen Analysen wiederfindet. Die Formel könnte nach ihm auch geschrieben werden:



P. Groth und K. Mieleitner schreiben:



Eigenschaften.

Spaltbarkeit nach der Basis (010) vollkommen. Wenig deutlich nach der Basis und dem Prisma. Härte 2,5—3. Dichte 6,44—6,47. Bruch uneben, fettglänzend. Farbe verschieden, der von Leadhills ist spangrün, bis

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 103 (1895).

blaßgrün oder blaugrün, während G. Berg bei dem chilenischen himmelblau als Farbe angibt; nach ihm ist auch der von Leadhills eher blaugrün. Er bringt die Verschiedenheit der verschiedenen Caledonite mit der verschiedenen Zusammensetzung in Verbindung und denkt an verschiedene isomorphe Mischungen. Es ist aber auch die Möglichkeit vorhanden, daß es sich um ein Doppelsalz oder überhaupt um eine Komplexverbindung handelt.

Optische Daten. Caledonit ist optisch negativ. Die Ebene der optischen Achsen parallel 010.

Die Achsenwinkel sind nach A. Des Cloizeaux:¹⁾

$$\begin{array}{ll} 2H_a = 112^\circ 27' \text{ (rot);} & 2H_a = 113^\circ 27\frac{1}{2}' \text{ (blau)} \\ 2H_o = 142^\circ 5\frac{1}{2}' \text{ (");} & 2H_a = 141^\circ 23' \text{ (")} \\ 2V = 82^\circ 37' \text{ (");} & 2V = 83^\circ 7' \text{ (")} \end{array}$$

Brechungsquotienten $N_a = 1,846$ (rot); $N_\beta = 1,846$ (blau).

Nach E. S. Larsen²⁾ ist bei Caledonit von Caracoles $N_a = 1,818$; $N_\beta = 1,866$; $N_\gamma = 1,909 (\pm 0,005)$.

Vor dem Lötrohr auf Kohle leicht reduzierbar, wobei ein Bleikorn entsteht. In Salpetersäure löslich unter Aufbrausen, wobei ein Rückstand von Bleisulfat sich bildet.

Vorkommen.

In Leadhills kommt das Mineral mit anderen Bleierzen vor, ein anderer Fundort ist Rézbanya. Im Ural bei Beresowsk kommt er im Goldquarz mit Cerussit und Anglesit vor. Was das Vorkommen in Chile, in der Atacama-wüste, dem Fundort so mancher Kupfersulfate anbelangt, tritt er bei dem Berge Chalcollo auf und wird dort bergmännisch gewonnen. Dieser Berg ist ein einzelner Vulkankegel, wie der Cerro Gordo. Das Gestein ist ein Quarztrachyt, welcher von einem Zuge paralleler Gänge durchsetzt wird. Die Gangfüllung besteht aus Quarz. Vereinzelt ist Baryt und Fluorit gefunden worden.

Als unmittelbarer Begleiter des Caledonits werden von da auch Azurit erwähnt, ferner Percylith. Die Gänge führen Bleisalze, außer Anglesit auch Pyromorphit und Mimetesit und eine Reihe von Kupfersulfaten, wie auch Atacamit. Bemerkenswert ist auch das Vorkommen von verschiedenen Natriumsalzen.

Was die **Entstehung** anbelangt, so wird sie der Einwirkung der Tagewässer auf die Sulfide zugeschrieben, es bildeten sich aus letzteren Sulfate, wobei das Silbersulfat seine Schwefelsäure gegen Chlor und Jod eintauschte, wodurch die dort beobachteten Silberchloride, wie auch Jodsilber und Hyantajayit entstanden. Ein großer Teil der Schwefelsäure wurde an Natron als Glaubersalz gebunden.

Zu bemerken ist auch eine unweit Chalcollo auftretende schwefelhaltige Mineralquelle.

Dazu sei noch bemerkt, daß hier ähnlich wie bei Brochantit und Chalkanthit doch vielleicht auch Solfatarentätigkeit mitgewirkt haben kann; in dieser Wüstengegend dürften wohl die Tagewässer keinen so großen Einfluß gehabt haben, als G. Berg annimmt; eher dürfte man an aufsteigende Thermen denken.

¹⁾ A. Des Cloizeaux, *Nouv. recherches* 1867.

²⁾ E. S. Larsen, *Bull. geol. Surv. US. No. 679*, 51.

Leadhillit.

Synonyma. Bleisulphotricarbonat, Sulphatotricarbonate of Lead, Ternärbleierz, Psymithit.

Varietät. Maxit. Susannit.

Kristallklasse. Monoklin-prismatisch.

$a:b:c = 1,74764:1:2,21545$; $\beta = 89^{\circ} 47' 38''$ (nach H. Laspeyres).¹⁾

$a:b:c = 1,7485:1:2,2244$; $\beta = 89^{\circ} 30' 28''$ (nach Ch. Palache und La Forge).²⁾

Analysen.

Ältere Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
PbSO ₄ . . .	27,5	29	28,7	27,3	27,43	27,05	26,91
PbCO ₃ . . .	72,5	68	71,0	72,7	72,57	74,26	72,80
	100,0	97	99,7	100,0	100,00	101,31	99,71

1. Von Leadhills; anal. J. Brooke, sog. Susannit, Edinb. New. phil. Journ. 3, 117 und 138, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 297.

2. Von ebenda; anal. Irving, ebenda, nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

3. Von ebenda; anal. J. Berzelius, nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

4. Von ebenda; anal. F. Stromeyer, Götting. geol. Anz. 1825, 113.

5. Von ebenda; anal. Thomson, Edinb. phil. Mag. 1840, 402 und Journ. prakt. Chem. 22, 418.

6. Dichte 6,00. Von Nertschinsk; anal. wie Nr. 7.

7. Von Nertschinsk, Sibirien; anal. F. Kotschubey, soll vielleicht Susannit sein. Nach N. v. Kokscharow, Mat. z. Min. Rußlands Petersburg 1853, 76.

Neuere Analysen.

	8.	9.	10.	11.	12.
PbO	82,3	81,8	81,3	82,44	82,49
SO ₃	9,2	8,0	7,3	7,33	7,53
CO ₂	8,6	9,8	11,5	8,14	8,29
H ₂ O	1,5	1,6	1,8	1,68	1,69
	101,6	101,2	101,9	99,59	100,00

8. Von Leadhills; anal. J. N. Collie, Journ. chem. Soc. 55, 9 (1889).

9. Von ebenda; anal. wie oben.

10. Von ebenda; anal. wie oben.

11. Umwandlungsprodukt von Galenit, kommt mit Cerussit vor, von Ganby, Missouri; anal. L. V. Pirsson u. L. H. Wells, Am. Journ. Sc. 48, 219 (1894); Z. Kryst. 26, 524 (1896).

12. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet.

Die Dichte des letztgenannten Vorkommens beträgt 6,54.

	13.	14.	15.
PbO	81,979	80,72	81,91
SO ₃	8,123	0,14	8,14
CO ₂	8,032	12,12	8,08
H ₂ O	1,866	—	1,87
	100,000	99,98	100,00

¹⁾ H. Laspeyres, Z. Kryst. 1, 104 (1817).

²⁾ Ch. Palache u. La Forge, Z. Kryst. 48, 129 (1910). Siehe auch Ch. Palache u. V. Goldschmidt, ebenda.

13. Von der Grube Mal-Calzetta bei Iglesias, Sardinien; anal. H. Laspeyres, Mittel aus mehreren Analysen, Z. Kryst. 1, 194 (1877).

14. Von ebenda; anal. E. Bertrand, Bull. soc. chim. 18, 19 (1876).

15. Von ebenda; C. Hintze, Pogg. Ann. 152, 259 (1874).

H. Laspeyres, welcher den sardinischen Leadhillit zuerst analysierte, glaubte darin ein neues Mineral zu erblicken, das nach dem belgischen Ingenieur Max Braun, welcher dieses Vorkommen entdeckt hatte, von ihm Maxit genannt wurde. Jedoch zeigten E. Bertrand wie C. Hintze, daß sowohl die Zusammensetzung, wie auch die Eigenschaften und die Kristallform des Maxits mit jener des Leadhillits vollkommen übereinstimmten; bei einer neuerlichen chemischen Untersuchung, deren Resultat unten angegeben ist, zog H. Laspeyres das neue Mineral Maxit wieder zurück.

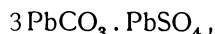
Der Maxit ist demnach nur Leadhillit.

Eine Analyse des Leadhillits von Leadhills ergab:

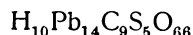
	16.
PbO	81,78
SO ₃	84,2
CO ₂	7,98
H ₂ O	1,82
	100,00

16. Anal. H. Laspeyres, wie Analyse Nr. 13.

Formel des Leadhillits. Auf Grund der alten Analysen hatte C. F. Rammelsberg die Formel aufgestellt:



jedoch waren diese alten Analysen nicht richtig und bereits H. Laspeyres hatte in seiner zweiten Arbeit über den Maxit eine Mittelzahl dieser alten Analysen gegeben, welche von den späteren abweicht. H. Laspeyres kam zu der Formel:



oder



Diese Formel erfordert:

PbO	81,908
SO ₃	8,171
CO ₂	8,083
H ₂ O	1,838
	100,000

Er macht darauf aufmerksam, daß diese Zahlen mit jenen seiner Maxitanalysen, von welchen er das Mittel gegeben hat, übereinstimmen.

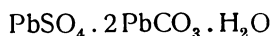
C. Hintze¹⁾ fand, daß die chemische Zusammensetzung des Leadhillits nicht PbSO₄ · 3PbCO₃ sei, sondern



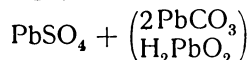
Er stellte auch die Identität des Maxits mit Leadhillit fest.

¹⁾ C. Hintze, Pogg. Ann. 152, 256 (1874).

Erst durch die Analyse von L. V. Pirsson und H. L. Wells wurde die Formel richtiggestellt; sie nehmen diese als



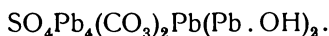
an und berechnen dafür die folgenden Werte (I); die dafür berechneten Werte von C. F. Rammelsberg,¹⁾ welcher sich später ebenfalls für die Formel



entschied, indem er das Molekularverhältnis $\text{PbO} : \text{SO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 2 : 1$ annahm, sind unter (II) angegeben.

	I	II
PbO . . .	82,49	82,74
SO ₃ . . .	7,52	7,42
CO ₂ . . .	8,29	8,17
H ₂ O . . .	1,69	1,67
	100,00	100,00

Man wird sich für die erstgenannte Formel entscheiden. P. Groth²⁾ schreibt im Einklange damit:



Eigenschaften.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis, ferner in Spuren nach (100). Bruch muschelig, sehr wenig spröde. Nach O. Mügge³⁾ zeigt Leadhillit Schlagfiguren (siehe auch O. Mügge⁴⁾ über Translationen). Härte 2,5, Dichte 6,26—6,55.

Farbe gelblichweiß, mit Stich in Grau, Grün, Braun, auch Meergrün, selten farblos. Fettglanz, auf den Spaltflächen Brechungsquotienten nach E. S. Larsen perlmutterartiger Diamantglanz, durchscheinend.

$$N_\alpha = 1,87; \quad N_\beta = 2,00; \quad N_\gamma = 2,01 (\pm 0,01).$$

Winkel der optischen Achsen. Nach A. Des Cloizeaux⁵⁾ betragen die Werte:

Bei	15°:	2E = 20° 32' (rot)
"	15°:	2E = 22° 22' (blau)
"	21,5°:	2E = 21° 5' (rot)
"	47°:	2E = 6° 46' (")
"	121°:	2E = 0°

C. Hintze⁶⁾ fand den Winkel der Einachsigkeit bei 125°.

Die Veränderungen des Leadhillits wurden besonders von O. Mügge⁷⁾ und von U. Panichi⁸⁾ untersucht. Nach dem ersteren wurde konstatiert, daß beim Erhitzen der Kristall einachsig wird und zwar tritt dies bei 300° ein.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg. II, 115 (1895).

²⁾ P. Groth, l. c.

³⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1884, I, 50.

⁴⁾ Derselbe, ebenda, Beil.-Bd. 14, 246 (1904).

⁵⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 1867, 72.

⁶⁾ C. Hintze, l. c.

⁷⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 14, 246 (1901); Z. Kryst. 10, 296 (1884).

⁸⁾ U. Panichi, Memorie R. Accad. Lincei 4, 389 (1902); Z. Kryst. 40, 88 (1904).

U. Panichi fand dagegen, daß ein Leadhillit schon bei $129\frac{1}{2}^{\circ}$ einachsig wurde. Die erkaltete Lamelle hatte einen Achsenwinkel $2E = 20\frac{1}{2}^{\circ}$. Nach weiterer Abkühlung während 4 Minuten (Temperatur 112°) war der Winkel $2E = 28\frac{1}{4}^{\circ}$, während eine weitere Abkühlung keine Veränderung erzeugte. Das Verhalten wird von U. Panichi durch den kleinen Wassergehalt erklärt.

Bezüglich der Temperatur der Einachsigkeit hatte schon A. Des Cloizeaux¹⁾ gezeigt, daß bei erhöhter Temperatur starke Verengung des Winkels der optischen Achsen eintritt. O. Mügge²⁾ fand, daß bei der Erhitzung auf 90° sich Zwillinge bildeten; Blättchen, welche längere Zeit bei $285\text{--}286^{\circ}$ erhitzt worden waren, zeigten viele einachsige Stellen, bei 300° erhitzte Kristallblättchen waren ganz einachsig. Doch beziehen sich diese Temperaturangaben nach O. Mügge nicht auf alle Leadhillite.

L. V. Pirsson und H. L. Wells³⁾ untersuchten den Leadhillit von Missouri (vgl. Analyse Nr. 11) und fanden den Punkt des Einachsigwerdens schon bei 100° ; nach einem Tage war der frühere Zustand wieder eingetreten. Für den Winkel der optischen Achsen fanden sie:

$$\begin{aligned} 2E_{Ll} &= 18^{\circ} 52', \\ 2E_{Na} &= 20^{\circ} 8', \\ 2E_{Tl} &= 20^{\circ} 27'. \end{aligned}$$

Nach K. Keilhack⁴⁾ ist der Leadhillit luminiszierend.

Umwandlung. Nach W. Haidinger⁵⁾ wandelt sich Leadhillit in Bleispat um. In der Beer Cellar Mine bei Granby Mo, kommen Pseudomorphosen von Leadhillit nach Kalkspat vor, nach M. W. Foote.⁶⁾

Vorkommen. Leadhillit kommt auf Bleilagerstätten vor, so bei Leadhills, wo er zuerst gefunden wurde, dann in Matlock (Derbyshire), Taunton in Somersethshire. Auf der Insel Sardinien auf der Grube Mal Calzettabei Jglesias, wo ihn H. Laspeyres für ein besonderes Mineral „Maxit“ hielt, dann Nertschinsk (Sibirien). Ferner in Amerika auf der erwähnten Granby Mine, dann in Cerro gordo, Californien. Interessant ist das Vorkommen von Leadhillit in alten Bleischlacken von Mendipp Hills, Grafschaft Somerset, wo schon zur Römerzeit Blei gewonnen wurde. Diese wurden von L. J. Spencer⁷⁾ beschrieben.

Über die Genesis läßt sich nur sagen, daß das Mineral sich aus Bleiglanz oder Cerussit bildet und zwar dort, wo beide Mineralien vorhanden sind; die erwähnten Pseudomorphosen nach Cerussit, der mit Galenit vergesellschaftet ist, zeigen dies.

Synthesen dieses Minerals fehlen.

Chemische Eigenschaften. Vor dem Lötrohr schwillt Leadhillit an, wobei er gelb wird; er nimmt jedoch beim Erkalten wieder seine frühere Farbe an, auf Kohle mit Soda erhält man ein Bleikorn, auch wird so die Heparreaktion deutlich.

In Salpetersäure unter Aufbrausen löslich, wobei ein Rückstand von Bleisulfat verbleibt.

¹⁾ A. Des Cloizeaux, *Nouv. Recherches* l. c.

²⁾ O. Mügge, *N. JB. Min. etc.* 1884, sowie *Beil.-Bd.* 14, 246 (1901).

³⁾ L. V. Pirsson u. H. L. Wells, l. c.

⁴⁾ K. Keilhack, *Z. Dtsch. geol. Ges.* 1898, 131.

⁵⁾ W. Haidinger u. R. Blum, *Pseud.* 186.

⁶⁾ C. H. Warren u. M. Foote, *Am. Journ. Sc.* 50, 49 (1885).

⁷⁾ L. J. Spencer, *British Assoc. Report* 1898, 875; *Z. Kryst.* 32, 286 (1900).

Vegasit.¹⁾

Von **R. Scharizer** (Graz).

Strohgelbe, wahrscheinlich hexagonale Blättchen, die sich unweit der Bossmine beim Dorfe Las Vegas in Nevada, in großen Klumpen vereinigt fanden. Die Plättchen waren isotrop. Daneben fanden sich auch doppelbrechende Fasern, die pleochroitisch waren (bräunlich und blaßgelb) und deren Brechungsexponenten: $N_\alpha = 1,82$ und $N_\gamma = 1,755$, denen des Bleijarosites sehr ähnlich sind. Nach der Analyse, die H. C. Wells ausgeführt, enthält das Mineral:

K ₂ O	0,10
Na ₂ O	0,76
CaO	0,45
MgO	0,49
PbO	18,44
Al ₂ O ₃	3,33
Fe ₂ O ₃	38,90
SO ₃	24,60
H ₂ O	11,72
SiO ₂	1,14
	99,93

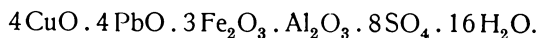
A. Knopf schlägt für dieses wahrscheinlich nicht ganz reine Mineral die Formel $\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor. Es würde demnach ein schwefelsäureärmerer Jarosit vorliegen.

Beaverit.²⁾

Auch dieses Mineral bildet mikroskopische hexagonale Plättchen von kanariengelber Farbe. Die Zusammensetzung desselben ist zufolge der Analyse von W. T. Schaller:

CuO	9,70
PbO	29,42
Al ₂ O ₃	3,64
Fe ₂ O ₃	17,28
SO ₃	21,32
H ₂ O	9,02
Unlöslich	10,05
	100,44

Das Wasser entweicht erst über 250°. W. T. Schaller schreibt die Formel des Beaverites:



Der Fundort ist die Hornsilber-Mine bei Frisco, Beaver Co. (Utah).

¹⁾ A. Knopf, Journ. of Wash. Ak. of Sc. **5**, 497—503 (1915).

²⁾ B. S. Butler u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **50**, 114 (1912).

Uransulfate.

Von **C. Doelter** (Wien).

Es gibt in der Natur eine kleine Anzahl von Sulfaten, in welchen als Basis vorwiegend neben anderen Metallen Uranoxyd vorkommt. Da aber die Aufstellung dieser Mineralien, welche größtenteils Zersetzungsprodukte von Uranpecherz sind, schon weit zurückliegt (sie stammen meistens von F. N. Vogl¹⁾), so ist ihre Kenntnis unvollkommen: namentlich ist dies in chemischer Hinsicht der Fall. Von einigen existiert nicht einmal eine quantitative Analyse, so daß eine Formel derselben nicht aufstellbar ist; diese können daher nur kurz angeführt werden.

Ich gebe hier ein Verzeichnis der Uransulfate:

Johannit,	Uranosphärit,
Gilpinit,	Uranopilit,
Voglianit,	Medjiit.
Uranochalcit,	
Uranblüte (Zippeit),	
Uraconit,	

Von den angeführten Uransulfaten sind genauer bekannt:

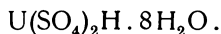
Johannit, Gilpinit und Uranopilit.

Wahrscheinlich sind Johannit und Gilpinit entweder dasselbe Mineral oder jedenfalls ganz ähnliche Mineralien.

Die übrigen Uransulfate wurden schon vor vielen Jahren untersucht und da die chemischen Untersuchungsmethoden noch nicht sehr entwickelt waren, so sind die Resultate einigermaßen unsicher.

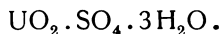
Heute unterscheiden wir verschiedene Uransulfate, je nachdem diese zweiwertiges, dreiwertiges oder vierwertiges Uran enthalten; bei den alten Analysen A. Lindackers, ist es nicht immer sicher, um welches Uransalz es sich handelt.

Wir haben in der Chemie Uransulfate, wie das basische Uransulfat:



Dieses Salz wurde von Giolitti und Bucci²⁾ dargestellt. Ein zweites enthält viel Wasser.

Von Uranylsulfaten haben wir besonders Uranylsulfat:

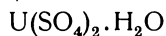


Es wird durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Uranylнитrat dargestellt.

Ein basisches, hierher gehöriges Salz wurde von Athanesco³⁾ dargestellt. Es hat die Formel:



C. Rosenheim und Löbl⁴⁾ stellten das saure Uransulfat



dar, welches dreiwertiges Uran enthält.

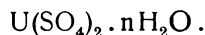
¹⁾ F. N. Vogl, Gangverhältnisse und Mineralreichtum Joachimstals, 1856.

²⁾ Giolitti und Bucci, Gazz. chim. it. **35**, II, 151 (1905).

³⁾ Athanesco, C. R. **103**, 271 (1886).

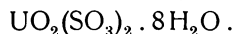
⁴⁾ C. Rosenheim u. Löbl, Z. anorg. Chem. **57**, 1238 (1908).

Salze des vierwertigen Urans sind die von der Formel:

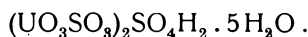


Sie können 2, 4, 8, 9 Moleküle Wasser enthalten. Das Oktohydrat geht bei 68 bis 87° in Tetrahydrat über: Das Tetrahydrat hat bereits J. Ebelmen dargestellt. Das Oktohydrat ist unter 20°, das Oktohydrat über 20° stabil.

G. Wyrouboff¹⁾ hat eine Anzahl von Sulfaten (auch Chromaten und anderen Salzen) kristallographisch untersucht, so das Salz



Dieses kristallisiert monoklin; ferner untersuchte er ein saures Salz:



Aber alle diese Salze kommen in der Natur nicht vor.

In der Natur kommen besonders Doppelsalze des Urans und des Kupfers vor, welche synthetisch nicht dargestellt sind.

Johannit.

Synonyma: Uranvitriol, Sulfate vert d'Urane.

Kristallsystem: Monoklin (nach W. Haidinger und B. Ježek, nach E. S. Larsen triklin, siehe S. 649).

Analyse.

	1.
FeO . . .	0,20
CuO . . .	5,99
UO ₃ . . .	67,72
SO ₃ . . .	20,02
H ₂ O . . .	5,59
	<hr/> 99,52

1. Von Joachimstal; anal. A. Lindacker, bei F. N. Vogl, l. c.

Eine Formel läßt sich schwer aufstellen (vgl. S. 650).

Eigenschaften. Spaltbarkeit nach (010) und (110), undeutlich. Muscheliger Bruch.

Härte 2—2½, Dichte 3,191.

Farbe grasgrün, oft prachtvoll smaragdgrün, auch apfelgrün, Glasglanz durchscheinend, Strich blaßgrün. Schmeckt bitterlich und adstringierend.

Beim Erhitzen entweicht Wasser, sowie bei starkem Erhitzen schwefelige Säure, dabei wird die Probe schwarzbraun. Vor dem Lötrohr auf Kohle bekommt man eine schwarze Schlacke, welche grünen Strich hat.

In Wasser nur teilweise löslich, dagegen in Salzsäure vollkommen löslich. Siehe auch über die Löslichkeit des Uranvitriols bei J. F. John.²⁾

Vorkommen. Kommt mit Uranpecherz und Gips vor bei Joachimstal und Johanngeorgenstadt (Sachsen) und vielleicht nach J. L. Spencer³⁾ in England. Über die Entstehung kann man annehmen, daß saure Grubenwässer auf Uranpecherz eingewirkt haben.

Radioaktivität. Es dürfte keine neuere Untersuchung vorliegen. G. Bardet⁴⁾ erwähnt bei seinen Untersuchungen über Messung der photographischen Wirkung

¹⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **32**, 340 (1909).

²⁾ J. F. John, N. JB. Min. etc. 1845, 299.

³⁾ J. L. Spencer, British. Assoc. Rep. 1898, 875.

⁴⁾ G. Bardet, Bull. soc. min. **27**, 58 (1904).

der Mineralien auch den Johannit, welchem er die radiographische Kraft 20 zuschreibt (gegenüber Uraninit 100).

Johannit ist mit dem von E. S. Larsen¹⁾ später aufgestellten Gilpinit kristallographisch ident; auch die optischen Eigenschaften stimmen bei beiden gut überein; jedoch sind die Formeln, wie unten ausgeführt, nicht genügend übereinstimmend. Es wäre eine neue Analyse des Johannits notwendig, um aufzuklären, warum der Gehalt an UO_3 so bedeutend bei den beiden Mineralien differiert. Hier die Zusammenstellung der bei den beiden Mineralien beobachteten optischen Eigenschaften:

	Gilpinit Colorado	Gilpinit Colorado	Gilpinit Cornwall	Johannit Joachimstal
Opt. Charakter . .	+	—	+	—
$2V_{Na}$	zirka 90°	zirka 90°	zirka 90°	zirka 90°
Dispersion $2V$. .	—	—	—	—
N_α	1,577	1,575	1,575	1,572
N_β	1,597	1,594	1,592	1,595
N_γ	1,616	1,611	1,612	1,614

Gilpinit.

Dieses von E. S. Larsen aufgestellte Mineral ist, wie aus den späteren Untersuchungen von E. S. Larsen und H. Berman hervorgeht, kristallographisch mit dem früher erwähnten Johannit ident. Allerdings ist zu bemerken, daß die chemischen Formeln nicht ganz übereinstimmen; wenn man aber erwägt, daß die Analysenmethoden seit 70 Jahren gerade für Uranmineralien sich geändert haben, wird man vielleicht in der wahrscheinlich ungenauen chemischen Untersuchungsmethode des Johannits die mögliche Ursache der Verschiedenheit erblicken.

Beide Mineralien sind kristallographisch ident; sie gehören dem triklinen System an. Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 1,218:1:0,6736, \alpha = 69^\circ 24', \beta = 124^\circ 56', \gamma = 132^\circ 56'.$$

B. Ježek hatte den Johannit für monoklin gehalten, was nach den oben Genannten aber nicht richtig ist.

Analysen.	1.	2.	3.	4.	5.
Na_2O	1,55	1,93	—	—	—
K_2O	0,56	0,70	—	—	—
CaO	—	—	—	0,61	—
FeO	3,84	4,77	0,20	—	—
CuO	4,67	5,80	5,99	—	5,21
PbO	0,67	0,82	—	—	—
FeO_3	—	—	—	0,17	—
SO_3	12,44	15,45	20,02	13,06	17,36
UO_3	45,67	56,72	67,72	67,86	62,04
H_2O-110°	1,50	1,66	5,59	17,69	15,23
H_2O	10,08	12,15	—	—	—
Gangart	19,64	—	—	—	—
	100,62	100,00			

¹⁾ E. S. Larsen u. G. V. Brown, Amer. Miner. 2, 85 (1917).

1. u. 2. Analysen des Gilpinit von Gilpin, County, Colorado; anal. G. V. Brown bei E. S. Larsen und G. V. Brown, Amer. Min. **2**, 75 (1917).

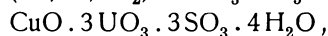
3. Werte für die Formel: $\text{CuO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4. " " " " $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

5. " " " " $\text{CuO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird als die des Johannits angenommen, während die beiden anderen Werte 4. und 5. dem Zippeit entsprechen; das stimmt jedoch nicht mit der neuen Analyse von Fr. L. Hess, siehe S. 655.

In einer zweiten Arbeit von E. S. Larsen und H. Berman wird angenommen, daß der Johannit mit dem Gilpinit ident sei; jedoch zeigen die Analysen größere Unterschiede, namentlich im Gehalt an Schwefelsäure und Urantrioxyd. Die von den Genannten gegebenen Formeln für Gilpinit und Johannit



stimmen nicht überein, so daß nur eine kristallographische Identität vorliegt.

Eigenschaften. Nach B. Ježek ist Johannit monoklin, nach E. S. Larsen und H. Berman, triklin, wie der Gilpinit.

Härte 2, Dichte 3,32.

Brechungsquotienten. E. S. Larsen fand:

$$N_\alpha = 1,577, N_\beta = 1,596, N_\gamma = 1,616.$$

Pleochroismus stark; Winkel der optischen Achsen fast 90° , etwas veränderlich. Glasglänzend, Farbe blaß grünlichgelb bis kanariengelb.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar, in Säuren leicht löslich.

Kommt in Kristallaggregaten, welche schwarze Pechblende oder Kupfererz überziehen, vor; er ist mit Gips vergesellschaftet.

Es muß aber noch betont werden, daß zwischen Johannit und Gilpinit außer den chemischen Unterschieden auch in den physikalischen Eigenschaften Unterschiede existieren, so in den Dichten, in der Farbe, Spaltbarkeit. Die vermeintliche Identität ist also bisher nicht mit Sicherheit erwiesen, wenn auch einigermaßen wahrscheinlich.

Medjdit.

Synonym: Medschidschit.

Undeutlich kristallisiert.

Eine quantitative Analyse fehlt; wahrscheinlich ähnliche Zusammensetzung wie Uranochalcit. Es ist ein wasserhaltiges Sulfat des Uraniums und des Calciums.

Der Wassergehalt wird mit $17\text{H}_2\text{O}$ angegeben.

Die von J. L. Smith angeführte Formel: $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ist natürlich rein willkürlich.

Eigenschaften. $2-2\frac{1}{2}$. Farbe dunkelbernsteingelb, Glasglanz durchsichtig.

Bruchflächen harzig glänzend.

Im Kölbchen erhitzt, gibt er reichlich Wasser. Vor dem Lötrohr wird er zuerst gelb, dann schwarz. In Wasser ist das Mineral unlöslich, dagegen in verdünnten Säuren löslich.

Vorkommen. Auf Pechblende mit Liebigit und auch Gips in Adrianopel; auch mit Pechblende in Joachimstal.

Uraconit.

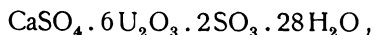
Synonyma: Uraconit, Uranocker,¹⁾ Uraconise.
 Angeblich amorph.

Analysen.

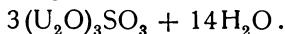
	1.	2.
CaO	2,62	—
CuO	—	0,23
Fe ₂ O ₃	0,86	0,41
UO ₃	66,05	70,94
SO ₃	10,17	7,12
H ₂ O	20,06	20,88
	99,76	99,58

1. Von Joachimstal, orangefarbig, anal. J. Lindacker, wie oben bei F. N. Vogl. Verlust 0,42 %.
2. Von ebenda, gelbe Varietät; anal. wie oben. Verlust 0,21 %.

Formel. J. N. Vogl gibt für die erste kalkhaltige Varietät die Formel:



während er für die kupferhaltige die Formel annimmt:



Das Kupfer wird vernachlässigt als Beimengung.

Ferner wurde von J. Lindacker eine dritte Varietät analysiert, welche aber von ihm selbst als die unreinste bezeichnet wird; sie ist blei- und eisenhaltig.

CaO	3,03
MnO	0,35
PbO	2,21
Fe ₂ O ₃	2,46
U ₂ O ₃	58,48
SO ₃	10,22
H ₂ O	20,58
SiO ₂	1,46
	98,79

Ein anderes Erz, welches A. Weisbach als Uranocker, bezeichnete gehört zum Uranopilit (siehe diesen).

Eigenschaften des Uranockers. J. N. Vogl begreift unter dem Namen Uranocker gelbe Zersetzungsprodukte des Uranpecherzes, welche nach dem Grade der Verwitterung verschieden sind. Über die Eigenschaften ist wenig bekannt.

Entstehung des Uranockers. Über diese hat J. N. Vogl sich etwas ausführlicher geäußert, aber seine Folgerungen und Vergleiche der Formeln sind doch ziemlich hypothetisch, so daß ein näheres Eingehen darauf sich erübrigt.

Uranopilit.

Synonym: Uranocker z. T.

Kristallform: Unbekannt, vielleicht monoklin.

¹⁾ Unter Uranocker werden verschiedene Uransulfate angeführt.

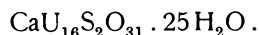
Analysen.

	1.	2.
CaO	2,08	1,96
UO ₃	77,17	77,46
SO ₃	3,18	4,56
H ₂ O	16,59	14,69
Rückstand	0,39	1,33
	99,41	100,00

1. Von Joachimstal, anal. N. Schulze, bei A. Weisbach, N. JB. Min. etc. 1882, II, 258.

2. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet.

Formel. A. Weisbach berechnet aus der Analyse:



Diese Zusammensetzung erfordert:

CaO	1,89
UO ₃	77,57
SO ₃	5,39
H ₂ O	15,15
	100,00

Eine ähnliche Verbindung hatte H. Dauber analysiert und als

Uranvitriol

benannt. Die Analyse ergab:

Uranoxyd	4,0
Schwefelsäure	79,9
Wasser	14,3
	98,2

Von Joachimstal; anal. H. Dauber, Pogg. Ann. **92**, 251.

Eigenschaften des Uranockers. Farbe zitronengelb, in kurzen zarten Kristallhaaren vorkommend, durchscheinend; spaltbar nach ihrer Längsrichtung.

Dichte nach A. Weisbach: 3,953 bei 24° C; andere Bestimmungen desselben Forschers ergaben: 3,848, 3,746 und 3,967 (bei 7° C).

$$N_\alpha = 1,621; N_\beta = 1,623; N_\gamma = 1,631 \text{ (nach E. S. Larsen).}$$

Bei Kochen in Wasser nimmt letzteres eine blaßorange gelbe Farbe an, demnach ist das Mineral nicht ganz unlöslich.

In Säuren leicht löslich.

Vorkommen. Findet sich auf der Grube „Georg Wagsfort“ bei Johanngeorgenstadt (Sachsen) und auch in Joachimstal; an dem erstgenannten Fundorte findet es sich teils auf Uranpecherz, teils als Überzug und in sphäroidalen Formen auf Glimmerschiefer. In Joachimstal kommt dasselbe Mineral mit Gips und Johannit auf Uranpecherz vor.

Basisches Uranoxydoxydulsulfat (Voglianit).

F. N. Vogl beschrieb unter ersterem Namen ein Mineral, welches in einer kalkhaltigen und einer kupferhaltigen Varietät vorkommt. J. D. Dana¹⁾ nannte es Voglianit.

¹⁾ J. D. Dana, System 1868, 668.

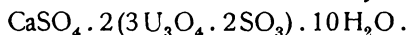
Das Mineral bildet kleintraubige und stengelige Aggregate von mattem Aussehen.

A. Kalkhaltige Varietät.

U ₃ O ₄ (U ₃ O ₈)	79,50
CaO	1,66
FeO	0,12
SO ₃	12,34
H ₂ O	5,49
Verlust	0,89
	100,00

Von Joachimstal; anal. J. Lindacker, bei F. N. Vogl, l. c.

Formel. J. Lindacker berechnet aus der Analyse die Formel:



Diese Formel verlangt nach ihm (nach den damaligen Atomgewichten berechnet):

CaO	1,76
U ₃ O ₄	80,00
SO ₃	12,58
H ₂ O	5,66
	100,00

Eigenschaften. Pistazien — bis spangrün, erdig, blaß oder apfelgrüner Strich, geringe Härte.

Auf Kohle in der Reduktionsflamme mit Soda Schwefelreaktion, mit Borax- oder Phosphorsalz Uranreaktion.

In Wasser nur unvollständig löslich, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich, in warmer Salzsäure nach und nach zu einer braungelben Masse löslich, in Salpetersäure erhält man eine gelbe Lösung.

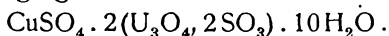
B. Basisches Kupferuransulfat.

Analyse.

CaO	0,048
FeO	0,362
CuO	2,243
U ₃ O ₄	79,691
SO ₃	12,125
H ₂ O	5,253
Verlust	0,278
	100,000

Von Joachimstal; anal. J. Lindacker, wie oben.

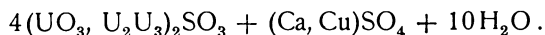
Formel. F. N. Vogl gibt die Formel:



Diese Formel verlangt, nach den damaligen Atomgewichten:

CuO	2,475
U ₃ O ₄	79,488
SO ₃	12,440
H ₂ O	5,597
	100,000

J. D. Dana, welcher das Mineral aufstellte, gab die Formel:



Eigenschaften. Das vorliegende basische Sulfat ist dem Johannit sehr ähnlich, doch ist die Löslichkeit in Wasser eine unvollständige. Er findet sich in kleintraubigen und kugeligen Aggregaten, ist erdig, Farbe spangrün, Strich blaß- bis apfelgrün. Die beiden Varietäten des basischen Uransulfates unterscheiden sich namentlich durch die Farbe.

Vor dem Lötrohr verhalten sich die zwei Varietäten sehr ähnlich.

Vorkommen. Kommt mit Uranocker und Uranblüthe, sowie mit Gipskristallen in einem alten Bau des Flutherganges, am Barbarastollen in Joachimsthal vor. Der begleitende Gips ist mitunter grün, der Uranocker hellgelb bis braun.

Das genannte Sulfat wird von N. F. Vogl als sehr selten bezeichnet.

Uranochalcit.

Synonym: Urangrün.

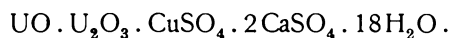
Analyse.

	1.	2.
CaO	10,13	10,08
FeO	0,12	0,16
CuO	6,61	6,50
U ₃ O ₄	36,20	36,08
SO ₃	19,88	20,18
H ₂ O	27,09	27,24
	<hr/>	<hr/>
	100,03	100,24

Von Joachimstal; anal. J. Lindacker, wie oben.

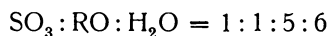
Formel.

Aus den Mittelzahlen der beiden Analysen berechnet F. N. Vogl die Formel:

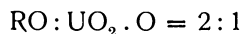


Diese ist etwas willkürlich, weil die Schwefelsäure nur als an die Sulfate des Kupfers und Calciums gebunden angenommen wird und nicht an die Uranoxyde, es ist wahrscheinlich, daß dies nicht richtig ist.

C. F. Rammelsberg hatte aus den Mittelzahlen das Verhältnis



berechnet, wobei



ist.

Er gibt aber keine Formel. Nach F. N. Vogl verlangt die obige Formel folgende Zahlen:

CaO	9,50
CuO	6,73
U ₃ O ₄	35,95
SO ₃	20,35
H ₂ O	27,47
	<hr/>
	100,00

F. N. Vogl hatte übrigens bemerkt, daß er die Oxydationsstufe des Urans hier nicht näher untersucht habe, weil „es als eine bloß zufällige Beimischung nicht mit unter die wesentlichen Bestandteile aufgenommen werden kann“.

Daraus geht wohl hervor, daß man es in dem „Urangrün“ wohl eher mit einem Gemenge zu tun hat.

Man kann hier, wie bei den meisten Uransulfaten, sagen, daß man es nicht mit einer wohldefinierten Verbindung zu tun hat.

Eigenschaften. Farbe schön grasgrün, bildet Überzüge auf verwittertem Uranerz. Im Kölbchen erhitzt, entweicht Wasser, wobei sich das Mineral grauschwarz färbt. $N_\alpha = 1,655$; $N_\gamma = 1,662$ (nach E. S. Larsen).

Auf Kohle geglüht, entwickelt sich schweflige Säure. Auf Kohle in der Reduktionsflamme, gibt es auf Silberblech die Heparreaktion.

In Wasser fast ganz unlöslich, in Salzsäure vollkommen löslich, in Schwefelsäure unter Hinterlassung von Gips löslich.

Zippeit.

Synonym: Uranblüte.

Analysen.

	1.	2.	3.
CaO . . .	0,61	—	0,97
CuO . . .	—	5,21	0,96
Fe ₂ O ₃ . . .	0,17	—	—
UO ₃ . . .	67,86	62,04	72,50
SO ₃ . . .	13,06	17,36	11,11
H ₂ O . . .	17,69	15,23	8,77
	99,39	99,84	

Von Joachimstal; anal. J. Lindacker bei F. N. Vogl, l. c.

1. Kupferfreie Varietät, 2. Kupferhaltige Varietät.

3. Von Fruita (Utah); anal. Fr. L. Hess, Bull. geol. Surv. U.S. **750**, 63 (1924).

Die Analyse weist auch auf: 1,96% Unlös. und 3,73% P₂O₅ und As₂O₅.

Formel. Nach Fr. L. Hess: 2UO₃ · SO₃ · 3H₂O.

Farbe schwefelgelb bis citronengelb, mitunter apfelgrün.

Härte 3. $N_\alpha = 1,630$; $N_\beta = 1,689$; $N_\gamma = 1,739$ (nach E. S. Larsen).

Aus dem Vorhergehenden zeigt sich, daß mit wenig Ausnahmen bei den Uransulfaten nur wenige neuere Analysen vorhanden sind, die meisten stammen von J. Lindacker und sind also sehr alte Analysen. Die Analysen mußten z. T. umgerechnet werden, da es nicht sicher ist, ob die angenommenen Oxydationsstufen des Urans richtig sind. Wir nehmen heute die Oxyde UO, UO₂, UO₃, U₃O₈ an, während F. N. Vogl in seinen Formeln U₃O₄ berechnet hat.

C. F. Rammelsberg¹⁾ hat eine Anzahl Analysen berechnet:

Johannit.

Nr. 1. SO₄:RO:H₂O = 1:1,2:1,2.

Uranblüte.

Nr. 1. SO₄:RO:H₂O = 1:1,3:4,

Nr. 2. " " " = 1:1,5:6.

Urangrün.

Nr. 1. SO₄:RO:H₂O = 1:1,5:6.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 1896, 112.

Uranocker.

- Nr. 1. $\text{SO}_4:\text{RO}:\text{H}_2\text{O} = 1:2,1:9$,
 Nr. 2. " " " = 1:2,7:13.

Uranopilit.

- Nr. 1. $\text{SO}_4:\text{RO}:\text{H}_2\text{O} = 1:5,2:14$.

Uranvitriol.

- Nr. 1. $\text{SO}_4:\text{RO}:\text{H}_2\text{O} = 1:5,6:16$.

Das Verhältnis $\text{RO}:\text{UO}_2\text{O}$ ist nach C. F. Rammelsberg bei Johannit 1:3, bei Uranblüte 2:1, bei Uranocker 1:5, bei Uranopilit 1:7.

Er bemerkt, daß es unpassend wäre, Formeln für Substanzen zu berechnen, deren einheitliche Natur nicht verbürgt ist.

Von künstlichen Uransulfaten ist bekannt das Oktohydrat $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, isomorph mit Thoriumsulfat, ferner $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ferner haben wir das basische Salz $\text{UOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches z. B. durch Kochen von mit Schwefelsäure behandeltem U_3O_8 mit viel Wasser oder durch Belichtung von einer Lösung von UO_2SO_4 entsteht.

Das Uranyl-sulfat UO_2SO_4 erhält man durch Erhitzen des entsprechenden wasserhaltigen Salzes.

Es gibt auch noch basische Salze $4\text{UO}_3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sowie $3\text{UO}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ebenso das Pyrosulfat $\text{UO}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Was nun die Doppelsalze anbelangt, so kennen wir kein Kupfer-Uranyl-sulfat, sondern nur Kaliumsalze.

Demnach scheint bisher kein den Voglschen Uranmineralien entsprechendes Sulfat hergestellt zu sein. Die Verbindungen, welche in Joachimstal vorkommen, dürften zum größten Teil nicht homogene sein; die angegebenen Formeln können daher nicht als sichere angenommen werden.

Vanadinsulfat. Ein alleinstehendes Vanadinsulfat wurde von W. T. Schaller aufgestellt.

Anhang.

Minasragrit.

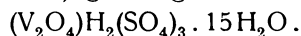
Wahrscheinlich monoklin.

Analyse.

V_2O_4	24,64
SO_3	33,17
H_2O	42,18
		99,99

Von Minas ragras (Peru), die Zahlen wurden nach Abzug von unlöslichem Rückstand und nach Abzug der für Melantherit, Morenosit und Gips berechneten Mengen angegeben; anal. von W. T. Schaller, Mitteilung an E. S. Dana, System miner., Append. III, 51 (1915).

Formel. W. T. Schaller¹⁾ gibt folgende Formel an:



Es wäre dies ein wasserhaltiges Vanadylsulfat.

Eigenschaften. Nach W. T. Schaller ist das Mineral körnig, feintraubig oder sphärolithisch. Es zeigt zwei Spaltrichtungen. Dichte nicht angegeben.

¹⁾ W. T. Schaller, Journ. Washington Acad. 5, 7 (1915).

Farbe blau, Glasglanz. Größte Auslösung 12, stark pleochroitisch. Brechungsquotienten:

$$N_{\alpha} = 1,515, \quad N_{\beta} = 1,525, \quad N_{\gamma} = 1,545.$$

E. S. Larsen¹⁾ fand

$$N_{\alpha} = 1,518, \quad N_{\beta} = 1,530, \quad N_{\gamma} = 1,542.$$

Doppelbrechung negativ.

Vor dem Lötrohr leicht schmelzbar; gibt im Kölbchen Wasser. In kaltem Wasser leicht löslich.

Kommt in Minas ragras als Ausblüfung auf Patronit vor.

Komplexe Verbindungen von Sulfaten mit Haloiden, Carbonaten, Phosphaten und Nitraten.

Wir haben bereits eine Anzahl von solchen Verbindungen behandelt, so den Kainit, eine Verbindung von Sulfat und Haloid, ebenso bei den Kupfersalzen den Connellit, den Arzrunit und den Spangolith. Diese sind Verbindungen von Sulfaten und Haloidsalzen.

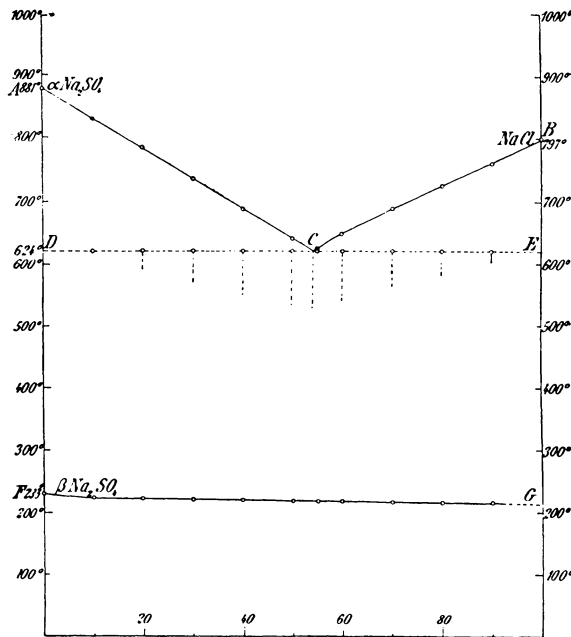


Fig. 105. Molekülprocente NaCl. Mischungen von NaCl und Na₂SO₄.

Eine Verbindung von Sulfat und Carbonat ist der Leadhillit, dann der Caledonit.

Verbindungen von Phosphaten mit Chromaten sind: Laxmannit, Vauquelinit, welche beide sich nur wenig voneinander unterscheiden, so daß sie

¹⁾ E. S. Larsen, l. c.

vielfach als ident angesehen werden, wichtig ferner sind auch die noch nicht behandelten Mineralien: Sulfohalit, Credit und der vor kurzem entdeckte Trudellit.

Von komplexen Verbindungen der Sulfate und Nitrate ist vor allem der Darapskit zu nennen, während die zweite hier noch zu nennende Verbindung der Nitroglauberit ist, welcher von vielen als Gemenge betrachtet wird.

Das System Na_2SO_4 — NaCl — NaF .

Dieses System ist wichtig für das Mineral Sulfohalit (siehe S. 660). Es wurde von A. Wolters¹⁾ untersucht. Er untersuchte zuerst die binären Systeme NaCl — NaF , dann das binäre System Na_2SO_4 — NaCl und das System Na_2SO_4 — NaF .²⁾

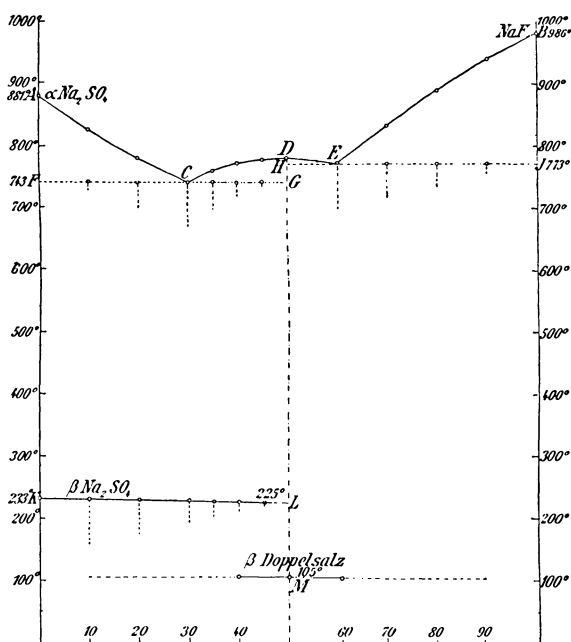


Fig. 106. Mischkristalle von Natriumsulfat und Natriumfluorid nach A. Wolters.

Schmelzen. Die Kurve FG bezeichnet die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur, die das α - Na_2SO_4 in β - Na_2SO_4 von der Konzentration der verschiedenen Gemenge darstellt.

Das binäre System Na_2SO_4 — NaF ist etwas komplizierter (Fig. 106).

Der Punkt D entspricht einer Verbindung zwischen dem Natriumsulfat und dem Natriumfluorid. ACD ist die Erstarrungskurve des Systems Natriumsulfat-Doppelsalz. Der Erstarrungspunkt des α - Na_2SO_4 wird durch den Punkt A

Über das erstere wird bei den Haloidsalzen berichtet werden. Dieses System ist übrigens sehr einfach und besteht das Diagramm aus zwei Geraden, die sich im eutektischen Punkt schneiden.

Das zweitgenannte System ist in Fig. 105 abgebildet. Der Punkt A stellt die Erstarrungstemperatur von α - Na_2SO_4 dar, der Punkt B ist der für NaCl angenommene Schmelzpunkt bei 878° . Die eutektische Gerade hat eine Temperatur von 624° . Der Punkt C entspricht der Zusammensetzung von 46 Mol.-% Natriumsulfat.

Das Gebiet ACD bezeichnet das Gleichgewichtsfeld von festem α -Natriumsulfat mit Schmelzen, das Gebiet CBE , das von festem Chlornatrium mit

¹⁾ A. Wolters, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 30, 55 (1910).

²⁾ Über Na_2SO_3 siehe auch die soeben erschienene Arbeit von R. E. Gibson, Journ. phys. Chem. 31, 496 (1927).

bei 881° dargestellt. *D* bezeichnet den Schmelzpunkt des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ bei 781°. Das Eutektikum liegt bei 743° und entspricht 30 Mol.-% NaF .

Die Felder *ACD* und *CGD* sind die Existenzgebiete von Na_2SO_4 , bzw. Doppelsalz mit Schmelzen. Längs der Kurve *KL* tritt die Umwandlung der α -Modifikation in das bei gewöhnlicher Temperatur stabile β - Na_2SO_4 ein.

Der eutektische Punkt *E* des Teilsystems Doppelsalz- NaF liegt bei 773° und entspricht 61 Mol.-% NaF .

Das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$.

Dieses wurde erhalten bei der Darstellung von Natriumfluorid unter Anwendung von schwefelsäurehaltiger Flußsäure.

Es bildet sechsseitige glänzende Blättchen; Ch. de Marniac untersuchte es kristallographisch. Es kristallisiert in Rhomboedern, optisch positiv, die optische Achse steht senkrecht zur Basis. Nach A. Wolters wäre das Salz bei Temperaturen unter 105° mimetisch hexagonal, bei höherer Temperatur wirklich hexagonal.

Das ternäre System Na_2SO_4 — NaCl — NaF .

A. Wolters hat das Temperatur-Konzentrationsdiagramm dieses Systems konstruiert. Die Temperaturen der beiden ternären Eutektika liegen bei 594 und 620°. Die Konzentration für das erste Eutektikum ist:

- 43 Mol.-% Na_2SO_4 ,
- 11 Mol.-% NaF ,
- 46 Mol.-% NaCl .

Wenn man dieses auf das Doppelsalz umrechnet, so ergibt sich:
32% Na_2SO_4 , 22% Doppelsalz und 46% NaCl .

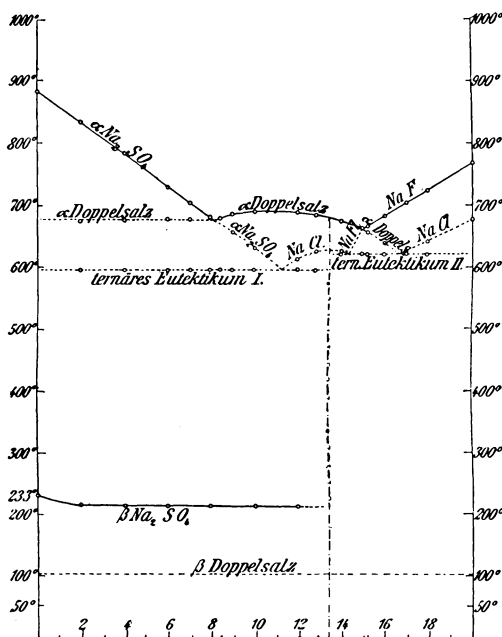


Fig. 107. Temperatur-Konzentrationsdiagramm $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaF} + \text{NaCl}$.

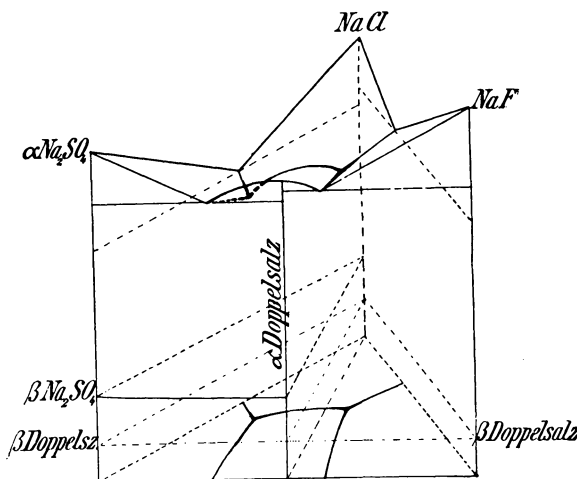


Fig. 108. Ternäres System Na_2SO_4 — NaCl — NaF nach A. Wolters.

Das zweite Eutektikum entspricht folgender Konzentration:

19% Na_2SO_4 , 30,5% NaF , 50,5% NaCl

oder umgerechnet:

38% Doppelsalz, 11,5% NaF , 50,5% NaCl .

Die Umwandlung des Natriumsulfats ist nur in dem ternären Teilsystem Na_2SO_4 —Doppelsalz— NaCl wahrzunehmen.

Nach A. Wolters¹⁾ stellt das ternäre System Natriumsulfat-Chlornatrium-Fluornatrium den Typus eines Systems dar, in dem eine binäre Verbindung auftritt, ohne daß Mischbarkeit der drei Komponenten zu konstatieren wäre.

Im ganzen ist nach A. Wolters das ternäre System sehr einfach; es treten, abgesehen von den beiden Umwandlungen, keine Komplikationen auf, weil speziell eine Mischbarkeit der vier festen Phasen untereinander nicht nachgewiesen werden konnte.

Sulfohalit.

Kristallklasse. Regulär-holoedrisch.

Analysen.

	1.	2.
Na_2O . . .	32,37	32,50
K_2O . . .	0,10	—
Na	11,60	11,35
Cl	9,10	9,19
SO_3	44,79	42,00
F	4,71	4,71
Glühverl. . .	0,15	0,25
	99,82	100,00

1. Aus dem Boraxsee von S. Bernardino, Californien, stammend; anal. S. L. Penfield, Z. Kryst. **33**, 523 (1900). Eine unvollständige Analyse stammt von J. B. Makintosh, dem Entdecker des Minerals, von demselben Fundorte. Siehe bei W. E. Hidden und J. B. Makintosh, Am. Journ. Sc. **36**, 463 (1888).

2. Von ebenda; anal. W. B. Hicks, Am. Journ. Sc. **38**, 273 (1914).

J. B. Makintosh hatte gefunden SO_3 42,48, Cl 13,12 und 1,77 Na_2CO_3 .

Formel. J. B. Makintosh berechnet aus seiner unvollständigen Analyse:

Na_2SO_4 . .	75,41
NaCl . . .	21,62
Na_2CO_3 . .	1,77

daraus berechnet sich $2\text{NaCl} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

C. F. Rammelsberg²⁾ berechnete dafür:

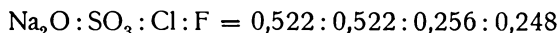
Na_2O . . .	35,67
SO_3	44,20
Cl	13,08

Die zwei ersten Zahlen stimmen mit den gefundenen ziemlich überein. Die richtige Formel konnte aber erst gefunden werden, als durch

¹⁾ A. Wolters, Es sind hier stets Mol.-% angegeben.

²⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 113 (1895).

S. L. Penfield die Bestimmung des Natrons durchgeführt worden war. Er berechnet:



oder 2 : 2 : 0,98 : 0,95.

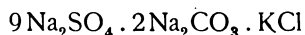
Daraus ergibt sich die Formel:



Diese verlangt folgende Werte:

Na . . .	11,97
Na ₂ O . .	32,25
SO ₃ . . .	41,61
Cl	9,23
F	4,94
	100,00

S. L. Penfield betont auch das Zusammenvorkommen mit dem Mineral Hanksit, welches nach H. Pratt die Formel



besitzt.

Synthese. J. H. van't Hoff¹⁾ stellte sich die Frage, ob der Sulfohalit wirklich die von W. E. Hidden und J. B. Makintosh berechnete Formel besitze; er suchte ihn synthetisch darzustellen, er konnte aber durch Kristallisationsversuche kein Salz von der Formel $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl}$ erhalten, daher er wohl berechtigt war, die Existenz des Sulfohalits zu bezweifeln.

Auch A. Wolters konnte aus dem Schmelzfluß kein Salz von der Zusammensetzung $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaF}$ erhalten, siehe seine Resultate bei der Betrachtung des Systems (S. 659).

Eigenschaften. Härte $3\frac{1}{2}$. Dichte 2,489. Glasglanz, Farbe grünlich-gelb. Bruch muschelrig, keine Spur von Spaltbarkeit. Durchsichtig, im Polarisationsmikroskop erweist sich Sulfohalit als isotrop. In Wasser etwas löslich.

E. S. Larsen fand $N = 1,455$.

$\delta = 2,433$ nach W. Foshag an Kristallen von Searles Lake, Californien.

Vorkommen. Kommt mit Hanksit zusammen und in diesem Mineral eingewachsen vor. Das Ganze findet sich in dem erwähnten Boraxsee, welcher nach S. L. Penfield durch Solfatarentätigkeit entstanden ist.

Nach einer Mitteilung von S. L. Penfield hatte A. de Schulten vergebens versucht, den Sulfohalit darzustellen.

Burkeit.

So wird eine Verbindung von Natriumsulfat mit Natriumcarbonat genannt.

Credit.

Monoklin. $a : b : c = 1,6199 : 1 : 1,1597$; $\beta = 85^\circ 30'$.

¹⁾ J. H. van't Hoff und O. Saunders, Min.-Ber. Berl. Akad. 1898, I, 387.

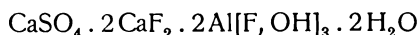
Analysen (nach Ionen).

	1.	2.
Ca	23,98	23,72
Al	11,58	11,74
SO ₄	18,32	19,10
F	30,35	30,30
H ₂ O	0,72	0,06
H ₂ O	11,08	10,72
O	3,97	4,36

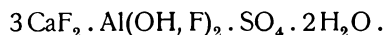
1. Kommt zusammen mit Gearsutit in einer Baryt-Fluoritader bei Wagon Wheel Cap, Colorado vor; anal. R. C. Wells, Proc. Nat. Acad. Sc. U.S. **2**, 360 (1916).

2. Von ebenda; anal. W. Poshag, Proc. Nat. Mas. **59**, 419 (1922).

Aus den Analysen wird folgende Formel berechnet:



oder



Eigenschaften. Spaltbar parallel (100); Bruch muschelig. Härte 4. Dichte nach W. F. Foshag 2,713, spröde.

Farbe weiß, auch farblos, wobei die Ränder einen purpurroten Saum zeigen. Die optische Achse tritt fast senkrecht zur Spaltfläche aus; optisch negativ. Der Winkel der optischen Achsen $2V = 64^\circ 30'$, $\pm 10'$ für Lithiumlicht, $64^\circ 22' 10''$ für Natriumlicht, $64^\circ 20' 10''$ für Thalliumlicht.

Die Brechungsquotienten sind:

$$N_\alpha = 1,461, \quad N_\beta = 1,478, \quad N_\gamma = 1,485.$$

Vorkommen. Das Mineral tritt in zwei Assoziationstypen auf; einerseits tritt es in Fluorithöhlungen, oft mit Hämatit zusammen auf oder in einem weißen Ton, welcher Halloysit sein soll.

Trudellit.

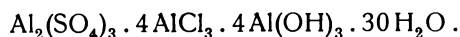
Rhomboedrisch. Achsenverhältnis unbekannt.

	Analyse	berechnet
Na ₂ O	1,58	—
MgO	0,66	—
CaO	1,56	—
Al ₂ O ₃	25,67	29,54
Fe ₂ O ₃	1,00	—
SO ₃	13,60	13,86
Cl	24,42	24,60
H ₂ O	36,60	37,54
—O	5,49	5,54
	100,17	100,00

Anal. S. G. Gordon, Proc. Acad. nat. sci. Philadelphia **77**, 317 (1925). Ref. N. J.B. Min. etc. 1926, II, 37. (SiO₂ = 0,57%.)

Dichte bernsteingelbe Massen, spaltbar trigonal, $\delta = 1,93$, Härte 2,5. Optisch einachsigt $N_\omega = 1,560$, $N_\epsilon = 1,495$, sehr zerfließlich.

S. G. Gordon gibt die ungefähre Formel:



Vorkommen mit Gips und Pickeringit in Salzablagerungen von Cerros Pintados, Tarapacá, Chile.

Natriumsulfocarbonat.

Das Salz $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCO}_3$ wurde von Austin F. Rogers untersucht: Früher erwähnen Teeple¹⁾, dann Blasdale²⁾ dasselbe.

Dieses Salz kommt in S. Bernardino, County (Californien) vor, jedoch ist es kein unmittelbares Naturprodukt, daher auch die Namen „Teepleit“, „Gauslinit“, welche man diesem Salz gegeben hat, nicht angenommen werden können. Das Salz steht dem Hanksit nahe.

Das System $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl}$ ergab die Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$. Die Kristalle wurden von A. F. Rogers³⁾ untersucht, die Verbindung ist rhombisch. Die Brechungsquotienten sind:

$$N_\alpha = 1,463, \quad N_\beta = 1,469, \quad N_\gamma = 1,480.$$

Die Doppelbrechung $N_\gamma - N_\alpha = 0,017$.

Hanksit.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Na ₂ O . . .	40,86	46,34	43,53	43,27	43,43	43,61
SO ₃ . . .	43,59	45,89	46,11	45,89	45,98	45,78
CO ₂ . . .	5,42	5,42	5,66	5,65	5,65	5,63
K	2,33	—	2,485	2,40	2,55	2,39
Cl	2,13	2,36	2,215	2,21	2,21	2,28
Unlös. . . .	4,41	—	—	0,22	0,16	0,12
Glühverl. . .	1,32	—	—	—	—	—
	100,06	100,01	100,00			

1. Von Borax Lake, S. Bernardino, Californien; anal. S. L. Penfield, bei E. S. Dana u. S. L. Penfield, Am. Journ. Sc. **30**, 137 (1885); Z. Kryst. **11**, 308 (1886).

2. Von J. B. Makintosh, Am. Journ. Sc. **30**, 134 (1885).

3. Von ebenda.

4. u. 5. Tafelförmige Kristalle; anal. J. H. Pratt, Z. Kryst. **27**, 428 (1886), Mittel aus zwei Analysen.

6. Prismatische Kristalle; anal. wie oben.

J. B. Makintosh berechnet:

Na ₂ SO ₄	81,46
Na ₂ CO ₃	13,06
NaCl	3,89
Na ₂ O	1,08
	<hr/>
	99,49

S. L. Penfield fand:

Na ₂ SO ₄	76,82
Na ₂ CO ₃	13,05
KCl	4,46
Unlös.	4,41
Glühverl.	1,32

¹⁾ Teeple, Journ. Ind. u. Eng. Chem. **13**, 249 (1921).

²⁾ Blasdale, Journ. Am. Chem. Sc. **45**, 2935 (1923).

³⁾ A. F. Rogers, Am. Journ. Sc. **11**, 473 (1926).

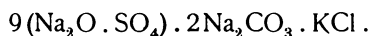
J. H. Pratt berechnet aus dem Mittel:

Na ₂ O	43,35
SO ₃	45,93
CO ₂	5,65
K	2,48
Cl	2,21
Unlös.	0,19

das Verhältnis:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{SO}_3 : \text{CO}_2 : \text{K} : \text{Cl} = 11 : 9 : 2 : 1 : 1.$$

Dies entspricht der Formel:



Ebenso gibt die Analyse von S. L. Penfield:¹⁾

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{SO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{K} : \text{Cl} = 10,89 : 9 : 2,03 : 0,92 : 0,99.$$

Auch die Zahlen von J. B. Makintosh stimmen ziemlich überein.

Die theoretische Zusammensetzung ist:

Na ₂ O	43,59
SO ₃	46,02
CO ₂	5,62
K	2,49
Cl	2,26

Synthese. Diese gelang A. de Schulten²⁾, indem er die konz. Lösungen von Natriumsulfat und Natriumcarbonat aufeinander wirken ließ. Gießt man in die heiße Lösung derselben rasch noch eine Lösung von Natronhydrat, so entsteht der kristallinische Niederschlag der Verbindung $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$. Demnach fehlt das KCl, welches die Analysen aufweisen. A. de Schulten stützt sich aber auf die kristallographische Identität der künstlichen Kristalle und der, natürlichen und ist der Meinung, daß dies die richtige Formel des Hanksits sei. Die Ansicht, daß das Chlor durch Verunreinigung mit in die Analyse komme wurde jedoch durch die optische Untersuchung von J. H. Pratt widerlegt, da dieser im Schlicke des von ihm analysierten Hanksits keine isotropen Stellen fand, welche etwa auf Sylvin oder Steinsalz deuten würden.

Immerhin ist es richtig, daß der künstliche Hanksit kein Chlorid enthält. Die von A. de Schulten erhaltenen Kristalle zeigten die Formen: $(10\bar{1}0)$, (0001) , zuweilen auch noch $(101\bar{1})$ oder $(40\bar{4}5)$. Der Winkel, den die Polkanten dieser Pyramiden mit der Basis bilden, wurde mit 49° und $42,5^\circ$ gemessen, während bei den natürlichen Kristallen derselbe mit $42,5^\circ$ bzw. 43° berechnet wurde. Die Dichte der Kristalle beträgt 2,613. Die aus heißen Lösungen entstandenen Kristalle zeigen Sektoren, während die in der Kälte sich bildenden Kristalle durch langsames Hinzufügen von Natronhydrat erzeugten Kristalle keine solche optische Anomalien zeigen.

Eigenschaften. Härte 3—3,5. Spaltbar basisch, unvollkommen, aber glatte Flächen gebend, Dichte 2,562.

Berechnungsquotienten: $N_\omega = 1,4807$, $N_e = 1,4611$, opt. negativ. Leicht in Wasser löslich, braust mit Säuren.

¹⁾ E. S. Dana und S. L. Penfield, Am. Journ. Sc. III, **30**, 136 (1885).

²⁾ A. de Schulten, C. R. **123**, 1325 (1896).

Tychit.

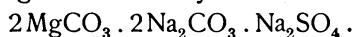
Regulär.

Analysen. An natürlichen Kristallen vom Boraxsee, Bezirk S. Bernardino (Californien), wurden bisher keine Analysen ausgeführt. Analysen künstlicher Kristalle sind folgende:

Na ₂ O	33,49	35,65
MgO	15,83	15,77
CO ₂	33,55	33,45
SO ₃	15,08	15,06
	99,95	99,93

Anal. S. L. Penfield und G. S. Jameson, Z. Kryst. **41**, 238 (1906).

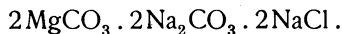
Formel. Nach den genannten Analytikern ist diese:



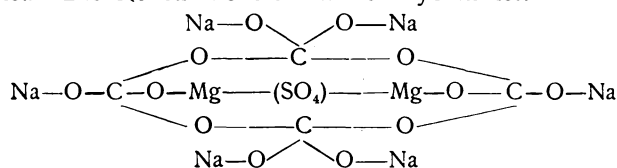
Diese verlangt (nach den damaligen Atomgewichten):

Na ₂ O	35,62
MgO	15,33
CO ₂	33,72
SO ₃	15,33
	100,00

Das Mineral zeigt analoge Konstitution, wie Northupit, welchem die Formel zukommt:



Tychit ist ein Northupit, in welchem das Natriumchlorid durch Natriumsulfat ersetzt ist. Die Konstitutionsformel des Tychits ist:



Eigenschaften. Weiße Oktaeder, isotrop. Die Dichte ist 2,456.

Brechungsquotient: $N = 1,508$.

In heißem Wasser unlöslich. Wird von Salpetersäure angegriffen.

Synthese. Die Existenz dieses Minerals steht einigermaßen auf schwachen Füßen, da nur qualitativ ein Sulfocarbonat mit Magnesium und Natrium konstatiert wurde. Ein von den obengenannten Forschern dargestelltes Salz hat Dichte und Brechungsquotienten, welche nur letztere übereinstimmen und beide kristallisieren in Oktaedern; daraus wird auf die Identität beider geschlossen, was zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher ist, besonders, da die Dichten doch etwas abweichen.

Die Darstellung erfolgte nach der von A. de Schulten befolgten Methode für den Northupit. Es wurden 8 g Na₂CO₃, 34 g Na₂SO₄ in 120 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 14 g MgSO₄ hinzugefügt. Der erhaltene Niederschlag wurde 5 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Dichte des künstlichen Produktes ist bedeutend höher als 2,588; der Brechungsquotient fast übereinstimmend, nämlich 1,510.

Ohne eine Analyse der natürlichen Kristalle läßt sich jedoch die Identität der künstlichen Kristalle mit den natürlichen nicht mit Sicherheit feststellen.

Das System Natriumsulfat–Natriumnitrat–Wasser.

Dieses System, welches für das in der Natur vorkommende Mineral „Darapskit“ wichtig ist, wurde von A. Massink¹⁾ näher geprüft, später von H. W. Foote.²⁾

Der Darapskit war bereits früher dargestellt worden, so von A. de Schulten³⁾, wie auch bereits Ch. de Marignac⁴⁾ sich damit befaßt hatte.

Hier zuerst die von H. W. Foote erhaltenen Resultate:

Tabelle nach H. W. Foote.

1. Versuchsreihe bei 35°.

Lösung		Bodenkörper		Zusammensetzung der Bodenkörper	Korrespondierender Punkt des Diagramms
% Na ₂ SO ₄	% NaNO ₃	% Na ₂ SO ₄	% NaNO ₃		
—	50,22	—	—	NaNO ₃	J
2,51	48,15	19,43	78,76	NaNO ₃ u. NaNO ₃ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O	K
2,47	48,28	47,48	47,61	" NaNO ₃ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O "	
3,32	44,79	56,06	37,22	" " " "	—
3,72	44,25	56,14	37,13	" " " "	—
5,29	40,71	55,16	37,53	" " " "	—
7,14	37,17	56,98	36,23	" " " "	—
8,93	34,06	72,81	22,38	Na ₂ SO ₄ u. Na ₂ SO ₄ · NaNO ₃ · H ₂ O	P
8,77	34,11	84,94	12,19	" Na ₂ SO ₄ " "	
11,94	28,00	—	—	" " " "	—
15,79	22,04	—	—	" " " "	—
26,89	6,89	—	—	" " " "	—
33,10	—	—	—	" " " "	D
Berechnet für NaNO ₃ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O.					
—	—	57,96	34,68		

2. Versuchsreihe bei der Temperatur von 25°.

% Na ₂ SO ₄	% NaNO ₃	% Na ₂ SO ₄	% NaNO ₃	Zusammensetzung	
—	48,10	—	—	NaNO ₃	H
3,05	45,47	16,52	81,56	NaNO ₃ u. NaNO ₃ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O	G
2,90	45,48	36,47	59,22	" NaNO ₃ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O "	
4,86	39,56	59,02	34,25	" " " "	—
10,88	30,40	58,14	35,01	" " " "	—
13,82	26,52	68,47	26,19	Na ₂ SO ₄ u. NaNO ₃ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O	F
13,97	26,19	75,57	10,99	" " " "	
14,66	25,07	84,69	4,30	" Na ₂ SO ₄ " "	—
14,91	24,59	73,67	5,22	Na ₂ SO ₄ u. Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	E
15,22	24,15	47,32	5,67	" " " "	
15,56	21,33	43,19	0,48	" Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O "	—
16,02	16,81	—	—	" " " "	—
18,74	7,08	—	—	" " " "	—
21,75	—	—	—	" " " "	B

¹⁾ A. Massink, Z. f. phys. Chem. **92**, 364 (1918).

²⁾ W. H. Foote, Am. Journ. Sc. V, **9**, 441 (1925).

³⁾ A. de Schulten, Bull. soc. min. **19**, 161 (1896).

⁴⁾ Ch. de Marignac, Ann. mines **12**, 44 (1857).

Berechnet für NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

$\% \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\% \text{NaNO}_3$	$\% \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\% \text{NaNO}_3$	Zusammensetzung	
—	—	57,96	34,68	—	—
3. Versuch bei 0° .					
—	42,02	—	—	NaNO_3	L
4,53	38,31	11,44	69,98	NaNO_3 u. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	N
4,75	37,77	30,87	17,19	" $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ "	
4,56	—	—	—	" $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ "	A

Die Übergangstemperatur, bei welcher das einfache und das Doppelsalz mit der Lösung und dem Dampf im Gleichgewicht sind, liegt nach A. Massink bei $12,8^\circ$. H. W. Foote fand $13,5^\circ$.

Das von H. W. Foote erhaltene Doppelsalz ist der Darapskit.

Zusammensetzung der Lösung bei $13,5^\circ$ nach H. W. Foote.

Feste Phasen: NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$\% \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\% \text{NaNO}_3$	Buchstabe des Diagramms
4,09	41,76	(Gleichgewicht bei fallender Temperatur)
4,26	41,58	(Gleichgewicht bei steigender Temperatur)

} O

Zusammensetzung der Lösung bei $24,5^\circ$.

Feste Phasen: Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$\% \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\% \text{NaNO}_3$	Buchstabe des Diagramms
14,24	25,83	(Gleichgewicht bei fallender Temperatur)
14,19	26,02	(Gleichgewicht bei steigender Temperatur)

} O'

In Fig. 109 sind die Resultate von H. W. Foote graphisch dargestellt.

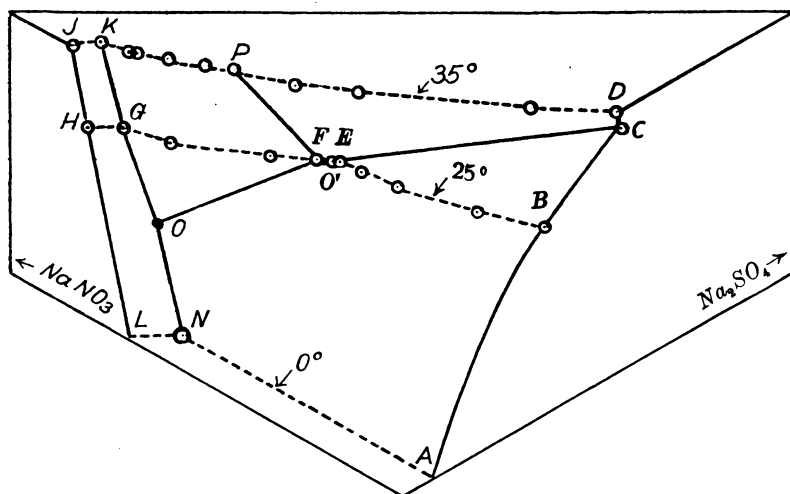


Fig. 109. System Na_2SO_4 — NaNO_3 nach H. W. Foote.

Die Punkte O bei $13,5^\circ$ und O' bei $24,5^\circ$ stellen die Lösungen bei den Übergangstemperaturen dar, bei welchen drei feste Phasen im Gleichgewicht sind.

C ist der Umwandlungspunkt von Glaubersalz in wasserfreies Natriumsulfat.

Die Resultate von H. W. Foote weichen von jenen A. Massinks ab (siehe die Originalarbeit).

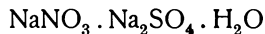
A. Massink¹⁾, welcher eine Anzahl von Doppelsalzen studierte, hat sich unter anderem auch mit den Doppelsalzen von Kupfersulfat und Kupfernitrat, sowie mit den Doppelsalzen von Natriumnitrat und Natriumsulfat beschäftigt.

Hier sei bezüglich der erstgenannten noch als Nachtrag zu Connellit gesagt, daß er das System $\text{CuSO}_4\text{—Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Wasser untersucht hat; es scheinen aber keine Doppelsalze, welche stabil sind, zu existieren. Dies macht also bei der Deutung des Connellits Schwierigkeiten, was ja dort bereits gesagt wurde.

Was das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{·NaNO}_3$ -Wasser anbelangt, so kann die Untersuchung nur kurz erwähnt werden.

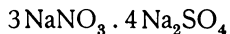
A. Massink gibt ausführliche Tabellen für die Isotherme bei 10° C, bei 20°, bei 25°, bei 30°, bei 34°, 35°. Er kommt zu folgenden Resultaten:

Das Doppelsalz

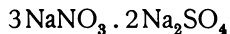


hat als niedrigste Existenztemperatur 12,8° C, bei welcher es als stabiler Bodenkörper auftritt. Bei 32° verschwindet es als stabiler Bodenkörper, wurde aber auch bei 35° als metastabiler Bodenkörper gefunden.

Es gibt nach ihm auch noch eine Verbindung:



zwischen 20° und 24,2° C stabil, dann ein Doppelsalz:



stabil zwischen 30 und 35°.

Darapskit.

Dieses interessante Doppelsalz wurde zwar bereits kurz im Band III erwähnt, bei der Besprechung der Nitate. Da über das dem Darapskit entsprechende Doppelsalz seither eine Reihe von Arbeiten erschienen ist, wodurch das Mineral eine größere Bedeutung erhalten hat, so möge er hier ausführlicher behandelt werden.

Kristallsystem. Tetragonal.

Analysen.

	1.	2.
Na_2O	38,27	37,96
SO_3	32,88	32,65
N_2O_6	22,26	22,05
H_2O	7,30	7,34
	100,71	100,00

1. Von Pampa del toro (Chile); anal. A. Dietze, Z. Kryst. 19, 445 (1891).

2. Berechnet nach der Formel: $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

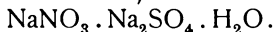
Bezüglich der Salpeterablagerungen, in welchen er vorkommt, haben E. Semper und Michels²⁾ folgende Analysen von Caliche, eines breccienartigen Gesteins, veröffentlicht, welche genetisch von Interesse sind:

¹⁾ A. Massink, Z. f. phys. Chem. 92, 366 (1918).

²⁾ E. Semper u. Michels, Salpeterindustrie Chiles 1904.

NaNO ₃ . . .	34,2	34,4	43,3
KNO ₃ . . .	1,6	—	—
Na ₂ SO ₄ . . .	8,4	1,6	25,3
MgSO ₄ . . .	2,0	5,4	—
CaSO ₄ . . .	6,3	1,6	30,9
NaCl . . .	32,0	4,0	—
NaJO ₃ . . .	0,2	—	—
Unlöslich . . .	14,0	49,69	0,4
H ₂ O . . .	1,1	—	—

Formel des Darapskits. Diese ist, wie oben bemerkt:



Da dieses Doppelsalz auch wiederholt dargestellt wurde, so ist dies die richtige Formel.

Synthese. Eine Synthese A. de Schultens siehe Bd. III. Siehe ferner die früher erwähnten Arbeiten von A. Massink, dann von W. Foote.

Eigenschaften. Spaltbar vollkommen nach (100) (A. Osann).

Wasserhell, durchsichtig. Härte 2—3. Dichte 2,203. Spaltblättchen ergeben im konvergenten Lichte den Austritt einer Bisektrix, der Achse, der kleinsten Elastizität.

Brechungsquotienten: E. S. Larsen¹⁾ fand an Darapskit von St. Catalina:

$$N_\alpha = 1,391, \quad N_\beta = 1,481, \quad N_\gamma = 1,486 (\pm 0,003).$$

$$2E = 40^\circ, \quad 2V = 26^\circ.$$

Darapskit ist in Wasser leicht löslich, Wasser erzeugt Ätzfiguren von monoklinem Charakter.

Vorkommen. Findet sich in großer Menge in der zur Officina „Lautaro“ gehörigen Pampa del toro, einer Sulfatpampa, in welcher sich viele Kristallbildungen finden, namentlich Salpeter und Anhydrit; auch Blödit findet sich dort vor, in einer dicken Schicht; auch das jodsäure Calcium, der Lautarit kommt dort vor, dann der Ditzzeit (siehe unten) bei Chromaten.²⁾ Über die Entstehung des Nitrats liegt bisher nichts Näheres vor.

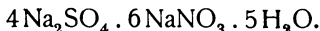
Nitroglauberit.²⁾

Amorph?

Analyse.

NaNO ₃	60,41
Na ₂ SO ₄	33,66
H ₂ O	5,93
	100,00

Dies entspricht der **Formel:**



Von Cerro Reventon bei Papos (Chile).³⁾ In Wasser löslich.

Der Nitroglauberit wird vielfach für ein Gemenge gehalten. Auch F. W. Foote ist der Ansicht, daß dieses Mineral, welchem er die Formel:



zuschreibt, ein Gemenge von Natriumnitrat und Darapskit sei.

¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679 (1921).

²⁾ J. Domeyko, Miner. 614 und App. III zu Mineralien Chiles 46 (1871).

³⁾ A. Dietze, Z. Kryst. 19, 447 (1891).

E. S. Larsen¹⁾ bestimmte jedoch in neuester Zeit die Brechungsquotienten des Nitroglauerits:

$$N_{\alpha} = 1,418, \quad N_{\beta} = 1,500, \quad N_{\gamma} = 1,543,$$

wobei der Fehler $\pm 0,003$ ist.

$$2E = 98^{\circ} \pm 10^{\circ},$$

$$2V = 61^{\circ} \pm 5^{\circ},$$

optisch negativ, $\rho < V$.

Vollkommen spaltbar nach N_{γ} .

Chromsulfate.

Die folgenden zwei Sulfate enthalten merkliche Mengen von Chrom; wobei angenommen wurde, daß das Chrom als Basis vorkommt.

Es wäre aber auch denkbar, daß es sich um Doppelsalz von Chromsulfat und Chromat handelt. Die Kenntnis dieser Verbindungen ist unvollständig. Es kann sich auch um Gemenge handeln.

Redingtonit.

Kristallsystem unbekannt. Vielleicht triklin.

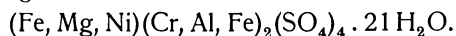
Analyse.

MgO	1,85
MnO	Spur
FeO	4,58
NiO	1,00
Al ₂ O ₃	5,14
Fe ₂ O ₃	0,19
Cr ₂ O ₃	7,51
SO ₃	35,35
H ₂ O bei 100°	27,09
H ₂ O über 100°	14,34
		97,05

Unlöslich 3,46%.

Von der Redington Mine bei Knoxville (Californien); anal. W. H. Mellville, Bull. geol. Surv. U.S. 61, 23 (1890). Siehe auch F. W. Clarke, ebenda 419, 310 (1910).

Eine Formel ist nicht gegeben worden. Doch hat P. Groth nach Mellville eine solche angeführt:



C. F. Rammelsberg hatte berechnet:

$$\text{R}:\text{R}_2:\text{S}:\text{H}_2\text{O} = 1,5:1:5,5:27.$$

Eigenschaften. Farbe blaßrot. Schwache Doppelbrechung. Gegen die Längsrichtung der Nadeln ist die Auslöschung unter einem Winkel von 13 bis 38° geneigt.

In Wasser löslich. Beim Erwärmen bildet sich ein an Wasser ärmeres Sulfat, welches vielleicht mit dem nachfolgenden Knoxvillit ident ist.

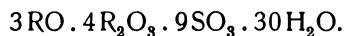
Kommt in einem von Kieselsäure durchdrungenen Serpentin vor, und soll aus Chromit unter der Einwirkung von schwefliger Säure und Wasserdämpfen entstanden sein.

¹⁾ E. S. Larsen, l. c.

Knoxvillit.**Kristallsystem** vielleicht rhombisch.

Analyse.	MgO	3,22
	FeO	3,81
	NiO	0,83
	Fe ₂ O ₃	15,36
	Al ₂ O ₃	4,83
	Cr ₂ O ₃	7,41
	SO ₃	35,91
	H ₂ O bei 100°	9,30
	H ₂ O über 100°	17,60
	Unlöslich	1,73
		100,00

Von der Redington Mine bei Knoxville; anal. wie oben.

Die **Formel** ist vielleicht:

Vorkommen wie bei Redingtonit. In Wasser löslich.

Eigenschaften. Farbe grünlichgelb, schwach pleochroitisch. Kommt als Überzug auf Redingtonit vor.E. S. Larsen¹⁾ fand folgende Daten:

$$N_\alpha = 1,507; \quad N_\beta = 1,529; \quad N_\gamma = 1,576.$$

$$2V = 67^\circ.$$

Ebene der optischen Achsen und zweite Bissextrix senkrecht zu der Tafelfläche.

Chrom.**Das Vorkommen des Chroms in der Natur.**

Von E. Dittler (Wien).

Das Chrom gehört nach V. M. Goldschmidt²⁾ zu den sogenannten lithophilen Elementen; nur bei hoher Temperatur wird eine beträchtliche Neigung des Metalles zu Schwefel bemerkbar (Chalkophilie), die jedoch in den obersten Teilen unserer Erdkruste nirgends in Erscheinung tritt, dahingegen im Meteoreisen als das Mineral Daubrélith beobachtet wird. Der geringe Chromgehalt der Meteoreisen (meist wenige 100stel Prozent) dürfte in der Regel als Daubrélith vorliegen.

Das Chrom findet sich weit verbreitet in der Erdkruste; es sammelte sich bei der Bildung derselben in den ersten Kristallisationsprodukten zusammen mit Eisen, Vanadin und Titan im Chromit, in den oxydischen Eisenerzen, im Ilmenit und Olivin an; der geringe Rest des Chroms, der noch übrig blieb, trat in andere Silikate wie Diopsid und Glimmer, auch Turmalin ein. Dazu kommt noch, daß die Schwerlöslichkeit des Chromites an und für sich zu einer sehr frühzeitigen selbständigen Ausscheidung von Chrom aus dem Silikatmagma führte. Sofern die Kristallisation im Existenzgebiet der Eklogitfazies stattfand, wurde das Chrom auch im Pyrop, besonders aber in chromreichen Pyroxenen gebunden.

¹⁾ E. S. Larsen, l. c.²⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I und II, Oslo 1923.

Das Chrom kommt in der Natur hauptsächlich als Chromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) vor, häufig isomorph beigemischt dem Spinell; insbesondere der Picotit siehe Bd. III enthält verhältnismäßig viel Chrom (bis 8%), unter den Silikaten ist es der Chromglimmer (Fuchsit, Avalit, Margarit), Uwarowit oder Chromgranat und der Chromdiopsid, in denen die Feststellung des Chroms nicht vernachlässigt werden darf. In den Gesteinen ist das Chrom fast völlig beschränkt auf basische Vorkommen, welche mit hohem Magnesia- und kleinem Kieselsäuregehalt vorwiegend Olivin führen, wie Peridotit und Dunit; hier findet es sich als Chromeisenerz und in einigen Augiten, Biotiten und Olivinen, ferner auch in Turmalinen. Seine Menge in den letzteren Mineralien kann bis zu einem halben Prozent betragen.

Weitere Chrommineralien sind das Rotbleierz oder der Krokoit PbCrO_4 , der Laxmannit, eine Doppelverbindung von Blei-Kupferphosphat mit basischem Bleichromat, der Vauquelinit, der Phosphochromit, der Phönicit (Melanochroit), der Diezeit und der Beresowit; ferner können die wegen ihrer Homogenität zweifelhaften Aluminiumsilikate Wolchonskoit, Miloschin, Alexandrolith, Selwynit Chrom enthalten; endlich gehört hierher der Chromocker, der Tarapacait (K_2CrO_4), der Knoxvillit und der Redingtonit; (S. 670).

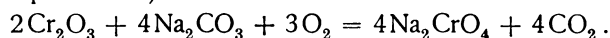
Qualitative Reaktionen des Chroms.

Alle Chromverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme smaragdgrün.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben alle Chromverbindungen eine grüne Schlacke, die nach längerem Erhitzen grünes, unschmelzbares Chromoxyd hinterläßt.

Für die Trennung von den Gruppennachbarn und für den feineren Nachweis kommt nur die Chromsäure in Betracht. Das Chrom muß aber in der sechswertigen Form vorliegen.

Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale geben alle Chromverbindungen am Platinblech eine gelbe Schmelze von Alkalichromat (Hauptreaktion!)



Löst man die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Essigsäure an und fügt Silbernitrat hinzu, so entsteht rotbraunes Silberchromat.

Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und eignet sich zum Nachweis der geringsten Spuren von Chrom.

Eine zweite sehr empfindliche Reaktion ist der Nachweis als Benzidinchromat:¹⁾

Die Lösung wird schwach sauer gemacht — bei Gegenwart von viel freier Säure einfach durch Abstumpfen mit Natriumacetat — und mit einem Körnchen salzsaurem Benzidin versetzt. Es entstehen lange feine Nadeln, meist büschlig und sternförmig gruppiert von violetter, dunkelblauer oder auch grünblauer Farbe, welche den Nachweis von noch 0,01 mg Chrom gestatten. Da sich einige andere Oxydationsmittel gegenüber Benzidin ganz so wie Chromsäure verhalten, ist die Silberreaktion verlässlicher.

¹⁾ F. Emich, Mikrochemie 100 (1911) und N. Schoorl, Z. f. anal. Chem. **48**, 219 (1909). Über weitere Reaktionen siehe A. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente Bd. V, 954 (1918) und Th. Döring, Wissensch. Forsch. B. Bd. I, Anal. Chem. (1921).

Mikrochemische Prüfung auf Chrom.

Nach F. Emich¹⁾ kann man noch etwa 0,001 mg Cr auf folgende Weise nachweisen: Das fragliche Chrommineral wird derart in Lösung gebracht, daß das Chrom als Chromion vorliegt; die Lösung wird am schmalen²⁾ Objektträger eingedampft, mit etwa der fünffachen Menge Natriumsuperoxyd bestreut und zusammengeschmolzen. Die gelbe Farbe ist ohne weiteres wahrzunehmen. Zum weiteren Chromnachweis kann man mit verdünnter Salpetersäure (10⁰/₀) übersättigen und ein Körnchen Silbernitrat zusetzen; es entsteht Silberchromat Ag₂CrO₇, prächtige, orange- bis blutrote Kristalle, Rechtecke, Rauten und Spieße, welche bis 2 mm groß werden können; der spitze Winkel der Rauten wird verschieden von 43—72⁰ wechselnd gefunden; die Kristalle sind nach N. Schoorl³⁾ schwach dichroitisch.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmungsformen des Chroms sind das Chromoxyd (Cr₂O₃) und das Bariumchromat BaCrO₄.

a) Chromverbindungen.

Liegt das Chrom als Chromion vor, so kann die Fällung desselben nach G. Rothaug⁴⁾ mittels Ammoniak erfolgen; andere Fällungsmethoden sind die mit Kalium-Jodid-Jodatlösung nach A. Stock und C. Massaciu⁵⁾ oder Fällung mit Ammoniumnitrit nach E. Schirm⁶⁾; über alle diese Methoden geben die gebräuchlichen Lehrbücher der analytischen Chemie Auskunft.

b) Chromate.

Ist das Chrom in Form von Alkalichromat in Lösung, frei von Chlor und größeren Mengen Schwefelsäure, so läßt es sich sehr genau entweder gravimetrisch mittels Merkuronitratlösung als Merkurchromat oder titrimetrisch nach einer der unten stehenden Methoden bestimmen. Enthält aber die Chromatlösung Chloride, so fallen mit dem Merkurchromat große Mengen Merkurchlorid, wodurch der Niederschlag sehr unhandlich und die Methode ungenau wird. In diesem Falle reduziert man entweder das Chromat durch Kochen mit schwelliger Säure oder Eindampfen mit konz. Salzsäure und Alkohol und verfährt wie bei a) oder ebenso genau und weit bequemer scheidet man das Chrom als Bariumchromat ab. Siehe hierüber F. P. Treadwell, Analytische Chemie II. Bd., 1921.

Analyse des Chromeisensteines.

a) Gravimetrisch.

Die Analyse dieses wichtigsten Chromerzes wird gravimetrisch immer dann erfolgen müssen, wenn es sich um eine quantitative Bestimmung auch aller übrigen Bestandteile handelt.

¹⁾ F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden (1911).

²⁾ F. Emich, Mikrochemisches Praktikum S. 88 und 104 (1924).

³⁾ N. Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse, Wiesbaden (1909).

⁴⁾ G. Rothaug, Z. anorg. Chem. **84**, 165 (1914).

⁵⁾ Berl. Ber. 467 (1901).

⁶⁾ E. Schirm, Chem.-Ztg. 1909, 877.

Der Chromeisenstein enthält nämlich, wenn man Durchschnittswerte berechnet, etwa 18—39% FeO, 0—18% MgO, 42—64% Cr₂O₃, 0—13% Al₂O₃ und 0—11% SiO₂; auch Calcium, Mangan, Kupfer, Nickel und Kobalt kommen manchmal darin vor.

Die Analysenvorschrift ist folgende:

0,5 g des auf das feinste gepulverten und gebeutelten Mineralen werden in einem schief stehenden Platintiegel mit 4 g reinem Natriumcarbonat zwei Stunden lang über einem guten Teclubrenner geschmolzen. Nach dem Erkalten laugt man mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an und beobachtet, ob nach dem Lösen ein dunkler Rückstand bleibt; sollte dies der Fall sein, so wird dieser Rückstand abfiltriert und nochmals mit Soda geschmolzen. Die salzsauren Lösungen werden gesammelt, in einer Porzellanschale zur staubigen Trockne gebracht, hernach mit konz. Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen und die Kieselsäure abfiltriert. Die Kieselsäure wird gegläht, gewogen und durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure auf ihre Reinheit geprüft.

Das Filtrat der Kieselsäure wird hierauf heiß mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der Niederschlag von Schwefel und Platinsulfid abfiltriert (das Platin stammt aus dem Tiegel). Das Filtrat bringt man in einen Erlenmeyerkolben, fügt etwa 10 ccm Ammoniumchloridlösung hinzu, dann kohlenstoffsaures Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und schließlich frisch bereitetes farbloses Ammonsulfid, verkorkt und läßt über Nacht stehen, filtriert am nächsten Morgen, wäscht zweimal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt hat, löst in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung mit Schwefelammonium. Aus dem Filtrat wird nach dem Eindampfen und Verjagen der Ammonsalze das Calcium und Magnesium in der üblichen Weise gefällt und bestimmt.

Den Schwefelammoniumniederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, filtriert von etwa ungelöst bleibendem Nickel- und Kobaltsulfid ab, trocknet, glüht im Porzellantiegel bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrom und wägt als Metall. Eine Trennung des Nickels und Kobalts auszuführen, lohnt sich meist wegen der geringen Menge nicht.

Das Filtrat von Nickel und Kobaltsulfid wird zunächst durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, dann durch Eindampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert und Eisen, Aluminium und Chrom von etwa vorhandenem Mangan nach der Bariumcarbonatmethode und von einander nach F. P. Treadwell (Quantitative Analyse II. Bd., 1921) befreit, getrennt und bestimmt.

Im Filtrat des Bariumcarbonatniederschlages kann das Mangan nach bekannten Methoden vom Barium getrennt und schließlich als Sulfid oder als Sulfat bestimmt werden.

Eine sehr ausführliche Methode zur Bestimmung des Chromeisensteines haben L. Duparc und N. Leuba¹⁾ angegeben:

Sie pulverisieren das Mineral äußerst fein, beuteln durch Seidengaze, trocknen, mischen 0,2—0,3 (nicht mehr) mit 5—6 g reinster Soda und erhitzen in einem mit Deckel verschlossenen Platintiegel 8 Stunden lang.

Zuletzt verstärkt man die Hitze und läßt den Tiegel zwecks Oxydation

¹⁾ L. Duparc u. N. Leuba, Chem.-Ztg. **28**, 518 (1904).

halb offen. Nach Beendigung der Aufschließung taucht man den Tiegel in eine 100 ccm kaltes Wasser enthaltende Porzellanschale, worin Lösung erfolgt. Der mit Wasser herausgewaschene Tiegelinhalt wird mit Salzsäure am Wasserbade erwärmt, um das suspendierte Eisenoxyd vollständig zu lösen, zur Trockne abgedampft, wieder mit Salzsäure angefeuchtet und abermals abgedampft, was man dreimal wiederholt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Zuletzt nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab, die man in bekannter Weise bestimmt.

Das Filtrat wird mit Ammoniak im gelinden Überschuß versetzt und im Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt. Der Niederschlag enthält die Oxyde des Chroms, Eisens und Aluminiums; man filtriert, wäscht, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Gemenge der drei Oxyde. Im Filtrat bestimmt man Kalk und Magnesia wie gewöhnlich. Die folgende Trennung der Metalloxyde ist nun am wichtigsten und erfordert peinliche Aufmerksamkeit. Man pulverisiert das Gemenge sehr fein, wägt einen Teil davon ab, schließt von neuem in einem Platintiegel mit Soda auf; das Eisen hinterbleibt jetzt als im Wasser unlösliches Oxyd, das Chrom und Aluminium dagegen gehen quantitativ als Chromat bzw. Aluminat in Lösung.

Man neutralisiert die Lösung ganz genau mit Salpetersäure unter Vermeidung jedes Überschusses von Säure, setzt Ammoniak in geringem Überschuß zu, verjagt den Überschuß, löst das gefällte Hydrat in Salzsäure auf, wiederholt die Fällung und Auflösung und bekommt schließlich nach dem Filtrieren des Niederschlages (Auswaschen mit natriumcarbonathaltigem Wasser) und Glühen vollkommen weiße Tonerde. Das Chrom ist nun als Chromat allein in Lösung. (Über die Einzelheiten der Trennung des Aluminiums von Chrom siehe F. P. Treadwell (Quantitative Analyse Bd. II, 1921). Im Filtrat reduziert man das Chromat zu Chromion und fällt mit Ammoniak das Chromhydroxyd aus. Man vermeide bei dieser Trennungsmethode, beim Neutralisieren der Lösung auch den geringsten Überschuß an Salpetersäure, weil diese auf das Natriumchromat derart wirkt, daß durch Ammoniak daraus ein grünes Hydrat gefällt wird, woraus eine chromhaltige Tonerde resultiert und die Resultate fehlerhaft werden.

Es ist zweckmäßig, die auf gravimetrischem Wege erhaltenen Chromzahl auf titrimetrischem Wege zu kontrollieren.

b) Titrimetrisch.

Die schwierige und lästige Trennung des Chroms auf gravimetrischem Wege von den übrigen, den Chromeisenstein verunreinigenden Beimengungen kann umgangen werden, wenn man das Chrom in einer eigenen Einwage auf titrimetrischem Wege bestimmt. Die gebräuchlichsten Verfahren, welche hier allein Erwähnung finden sollen, sind das jodometrische und die Ferrosulfat-Permanganatmethode.

Diese Verfahren sind in neuester Zeit von E. Dittler¹⁾ und anderseits von A. Franke und R. Dworzak²⁾ überprüft und gefunden worden, daß beide Methoden den Chromwert in Chromeisenstein bis auf einen Fehler von $\pm 0,2\%$ genau anzugeben imstande sind. A. Franke und R. Dworzak

¹⁾ E. Dittler, Z. f. angew. Chem. **39**, 279 (1926).

²⁾ R. Dworzak, ebendort **39**, 1642 (1926).

geben der Ferrosulfat-Permanganatmethode den Vorzug und benutzen die jodometrische Methode nur zur Kontrolle.

Beide Methoden, welche nicht nur für technische sondern auch für wissenschaftliche Zwecke bestens empfohlen werden können, sollen in ihren Grundzügen kurz mitgeteilt werden.

1. Die jodometrische Methode.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Cr}}{30} = \frac{52}{30} = 1,7333 \text{ g Cr.}$$

0,2 g der möglichst fein gepulverten und gebeutelten Durchschnittsprobe werden innig mit 4—5 g Natriumsuperoxyd in einem dickwandigen, ziemlich großen Porzellantiegel mittels eines kleinen Glasstäbchens gemischt und bei geschlossenem Deckel äußerst vorsichtig zunächst auf einem Asbestdrahtnetz, hernach über offener Flamme bis zum klaren Schmelzflusse erhitzt; jeder Tiegel kann gewöhnlich nur einmal verwendet werden. Nach etwa 15 bis 20 Minuten ist der Chromeisenstein aufgeschlossen und alles Chrom befindet sich als lösliches Natriumchromat in der Schmelze. Man läßt nun soweit erkalten, bis die Schmelze an der Oberfläche erstarrt, im Innern aber noch flüssig ist, wirft dann den Tiegel samt Deckel in ein mit 200 ccm kaltem Wasser beschicktes Becherglas und bedeckt sofort mit einem Uhrglas, um Verluste durch Herausspritzen der häufig stark siedenden Flüssigkeit zu vermeiden. Hat sich alles bis auf das Eisenhydroxyd gelöst, so filtriert man durch ein Faltenfilter in eine Porzellanschale, wäscht bis zur Entfernung der letzten Spuren Chrom und verdampft die Flüssigkeit bis zur Trockne; dieses Eindampfen ist absolut notwendig, einmal um die letzten Spuren Natriumsuperoxyd zu entfernen, dann aber um das Ferrihydroxyd, das einen Mehrverbrauch an Thiosulfat bedingt, unschädlich zu machen. Den nach der Trennung der restlichen Spuren Eisenhydroxyd mit Wasser aufgenommenen Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtriert noch ein zweites Mal, gießt die Lösung in einen etwa 1 Liter fassenden Erlenmeyerkolben, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, kühlt ab, fügt 2 g Jodkalium hinzu, schwenkt um und läßt mit einem Uhrglas bedeckt 5 Minuten stehen. Nun verdünnt man mit Wasser auf etwa 400 ccm und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung nach bekannten Vorschriften.¹⁾

Sehr zweckmäßig erweist es sich mit Einwagen von 0,5 g zu arbeiten und eine aliquote Menge der auf 500 ccm aufgefüllten Lösung — bei reichen Chromeisensteinen genügt etwa 0,1 g — zum Versuche zu bringen. Einwagen von über 0,5 g sind unstatthaft, weil dann meist der Aufschluß unvollständig bleibt.

2. Die Ferrosulfat-Permanganatmethode.

Der Aufschluß erfolgt wie unter 1.

Bei schwer aufschließbaren Erzen ist es empfehlenswert nach dem Lösen der Schmelzen und Abfiltrieren des Eisenoxydrückstandes, diesen samt dem Filter in dem vorher benutzten Tiegel zu verbrennen und ein zweites Mal mit Superoxyd aufzuschließen. Nach Zerstörung des Superoxydes durch etwa 10 Minuten langes Kochen, wird vorsichtig mit 20 ccm Schwefelsäure (1:4) angesäuert, in einen 500 ccm Meßkolben filtriert, nach dem völligen Erkalten aufgefüllt und je 0,1 g = 100 cm zu den Einzeltitrationen verwendet.

¹⁾ F. P. Treadwell, Quantitative Analyse (1921).

Die Bestimmung des Chroms nach dieser Methode gründet sich auf folgende Reaktionen:

- 1) $2\text{CrO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$,
- 2) $10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Man gibt zu der Chromsäurelösung 25 ccm einer Ferrosulfatlösung von bestimmtem Gehalt (50 g Ferrosulfat $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 800 ccm $\text{H}_2\text{O} + 200$ ccm H_2SO_4 konz.), die man unmittelbar vorher mit Kaliumpermanganat eingestellt hat. Nun verdünnt man auf etwa 400 ccm und titriert das überschüssige Ferrosulfat mit Permanganat von bekanntem Gehalt auf die erste sichtbare Farbenänderung; man titriert nicht, wie es in vielen Analysenvorschriften heißt, auf Grau oder Rötlichgrau, weil dann infolge Mehrverbrauches an Kaliumpermanganat die Werte gewöhnlich zu hoch ausfallen.

Der Titer der Permanganatlösung auf Chrom ist gleich dem Titer der Permanganatlösung auf Eisen, multipliziert mit 0,3105. Der von W. Herwig¹⁾ vorgeschlagene empirische Umrechnungsfaktor der auf Eisen eingestellten Permanganatlösung 0,3165 darf nach E. Dittler,²⁾ weil zu hoch, nicht angewendet werden.

Nach Gleichung 1 entspricht 1 Teil Chrom 3 Teilen Eisen; daraus ergibt sich die Zahl 0,3105.

Da der Farbumschlag bei der Ferrosulfat-Permanganatmethode nicht immer genau zu erkennen ist, empfiehlt A. Franke die Permanganatlösung auf Kaliumbichromat einzustellen, das vorher gewichtsanalytisch überprüft wurde: Man versetzt 25 cm reiner Bichromatlösung (9,8266 Kaliumbichromat „Kahlbaum“ mit Garantieschein bei 130° zur Gewichtskonstanz gebracht und in 2000 ccm H_2O gelöst) mit 25 ccm Ferrosulfatlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung zurück, genau so wie bei der eigentlichen Chrombestimmung; die Verwendung einer Kaliumbichromatlösung empfiehlt sich auch deshalb, weil eine solche Lösung rasch und verlässlich herzustellen und unbegrenzt lange haltbar ist.

Analyse des Rotbleierz und der übrigen basischen Bleichromate.

Krokoit oder Rotbleierz ist in heißer Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas und Abscheidung von Bleichlorid löslich, ebenso in heißer Kalilauge unter Bildung von Alkaliplumbit und Chromat. Zur Analyse ist folgende Methode empfehlenswert:

0,5—1 g Mineral, feinst gepulvert, werden in einem Becherglas mit 15—25 ccm 10%iger Kalilauge geschüttelt und schließlich nach Zusatz von 10 ccm Wasser 5 bis 10 Minuten auf offener Flamme erhitzt, bis Lösung erfolgt ist. Die alkalische Lösung wird ohne sie zu filtrieren mit konz. Salz- oder Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wodurch das Alkaliplumbit in lösliches Bleichlorid bzw. Bleinitrat und Kaliumchlorid bzw. Kaliumnitrat verwandelt wird. Dann erhitzt man nochmals, filtriert von der fallweise vorhandenen unlöslichen Gangart (Baryt) ab, wäscht mit heißem Wasser gut aus und fällt zunächst in der salz- bzw. salpetersauren Lösung das Blei und etwa vorhandenes Calciumchlorid (aus beigemengtem Kalk) mit Natriumcarbonat aus, während die Chromsäure als Alkalichromat in Lösung bleibt. Zur vollständigen

¹⁾ W. Herwig, St. u. Eisen **36**, 27, 646 (1916).

²⁾ E. Dittler, l. c.

Oxydation fügt man zu der Lösung noch einige Kubikzentimeter Bromwasser hinzu, erwärmt auf einem mäßig kochenden Wasserbad solange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht und trennt die zurückbleibenden Carbonate bzw. Oxyde von dem in Lösung befindlichen Natriumchromat durch Filtration.

Blei: Der unlösliche Rückstand bestehend aus einem Gemisch von Bleicarbonat und Bleisuperoxyd wird in Salzsäure gelöst, durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Bleisulfat verwandelt und nach bekannten Methoden bestimmt. Zweckmäßiger ist es, das Blei zunächst mit Schwefelwasserstoff zu fällen und erst dann in das Sulfat zu verwandeln: so erhält man das Blei sicher völlig rein.

Chrom: In der Lösung kann man das Chromation nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen in einer Porzellanschale und lösen in etwa 30 ccm Wasser mit Salzsäure und Alkohol (5 ccm) reduzieren und das erhaltene Chromoxyd mittels Ammoniak in bekannter Weise fällen und bestimmen.

Direkt jodometrisch läßt sich nach M. Gröger¹⁾ auch der Chromatchromgehalt von Rotbleierz und anderen bleihaltigen Chrommineralien wie folgt bestimmen: Man setzt der erkalteten Lösung von 0,2—0,3 g der betreffenden Minerale in 50 ccm 1,25 n.-Salzsäure 1 g festes Kaliumjodid zu, verdünnt nach 10 Minuten mit 100 ccm Wasser und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n. Natriumthiosulfatlösung unter Stärkezusatz, bis die braungelbe Mischfarbe in das charakteristische Goldgelb umschlägt (siehe jodometrische Methode S. 676).

Bestimmung des Chroms in Gesteinen und Silikaten.

Ist nur wenig und gar kein Vanadin vorhanden, was bei Magnesia reichen Gesteinen (Peridotiten), die gewöhnlich recht viel Chrom enthalten, meist der Fall ist, so liefert die gewichtsanalytische Bestimmung des Chroms gute und übereinstimmende Werte. Bei Anwesenheit von Vanadin, und es ist bei Gesteinen am besten von vornherein mit der Gegenwart dieses Elementes zu rechnen, sollte man das Chrom stets auf optischem Wege (kolorimetrisch) bestimmen.

Die Bestimmung des Chroms geschieht nach W. F. Hillebrand²⁾ am besten zusammen mit den Elementen Barium, Zirkonium, seltene Erden und Gesamtschwefel in einer einzigen Einwage des Gesteinspulvers von etwa 2 g; ist zugleich Vanadin vorhanden, so ist es zweckmäßiger, dieses zusammen mit Chrom in einer besonderen Einwage zu ermitteln.

Die Zersetzung des Gesteines erfolgt mit Natriumcarbonat unter Zusatz von 0,5 g Salpeter, falls auch der Schwefel bestimmt werden soll; nach Lösen der Schmelze in Wasser und Reduktion des allenfalls vorhandenen Manganates mittels Äthylalkohols wird filtriert, wobei eine gelbe Färbung Chrom anzeigt. Das Filtrat enthält Kieselsäure, Tonerde, Natriumchromat usw. mit Ausnahme des Titan, ferner eine kleine Menge Eisen; über die Behandlung des unlöslichen Rückstandes (Ba, Zr, Ag) (siehe das oben zitierte Werk S. 171). Im Filtrat kann das Chrom gewichtsanalytisch nach Trennung von der Tonerde, Phosphorsäure und etwas Eisenoxyd oder kolorimetrisch bestimmt werden.

¹⁾ M. Gröger, Z. anorg. u. allg. Chem. **108**, 267 (1919).

²⁾ W. F. Hillebrand, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks Washington (1919).

Das rascheste und bei kleinen Mengen (unter 1%) bei weitem genaueste Verfahren ist das letztere.

W. Jakob¹⁾ empfiehlt folgende Methode zur Fällung des Aluminiums, des Eisenoxys, der Titansäure, Zirkonerde und Manganoxyd und ihre Trennung von Chrom: Zu der salzsauren Lösung, HCl äquivalent etwa 0,1 bis 0,2 g Tonerde, und 20—100 ccm dem Volumen nach fassend, kommt in einem Erlenmeyerkolben von 100—300 ccm Inhalt, tropfenweise frisch hergestellte Lösung von Natriumhydroxyd (ungefähr 5%), bis das gebildete Aluminiumhydroxyd wieder gelöst ist. Ein Überschuß ist zu vermeiden! Die Lösung wird dann erhitzt und gesättigtes Bromwasser hinzugefügt, zuerst Tropfen für Tropfen, um die Temperatur der Lösung nicht zu sehr zu erniedrigen und so eine schleimige Fällung zu erzeugen. Gegen das Ende zu kann das Bromwasser rascher hinzugefügt werden, bis die rote Farbe bestehen bleibt; der Überschuß des Broms wird dann weggekocht, die Flüssigkeit filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Die am Glas etwa anhaftenden Niederschlagsreste werden durch ein wenig Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt. Einiges Chrom geht hierbei wohl in das Aluminiumhydroxyd, aber es kann wieder gewonnen werden, indem man den Niederschlag nach dem Dekantieren durch einige Minuten mit etwas Wasser, enthaltend Ammoniumnitrat und Ammoniak kocht. Die vereinigten Niederschläge werden erhitzt und gewogen.

Das Chrom kann nun wie oben angegeben nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Die Anwesenheit von Sulfaten und Boraten macht diese Methode, wie sich Verfasser überzeugen konnte, unsicher und ungenau.

Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Chrom in Gesteinen, Mineralen und Erzen.

Zur Ausführung dieses sehr genauen und bei weitem schnellsten Verfahrens, das Chrom in Gesteinen und in solchen Erzen und Mineralen, deren Chromgehalt wenige Prozent nicht übersteigt, zu bestimmen, benötigt man des wäßrigen Auszuges eines Sodaaufschlusses und einer Lösung von bekanntem Chromgehalt zur Farbvergleichung.

A. Herstellung und Stärke der Vergleichslösung.

Man bereitet die Vergleichslösung durch Auflösen von 0,25525 g oder des Doppelten dieser Menge reinsten Kaliummonochromates (K_2CrO_4) in einem Liter Wasser, das mit ein wenig Natriumcarbonat alkalisch gemacht wurde. 1 ccm entspricht dann 0,1 oder 0,2 mg Chromoxyd Cr_2O_3 . Als solches wird das Chrom in Gesteinen und Erzen vielfach angegeben. Man darf jedenfalls die Vergleichslösung nicht viel stärker als hier angegeben herstellen.

B. Bereitung der zu untersuchenden Lösung.

Vor dem Filtrieren des wäßrigen Auszuges der Sodaschmelze setzt man demselben ein paar Tropfen Äthylalkohol zu, um die Manganatfarbe zu zerstören. Ist die gelbe Farbe des Filtrats sehr schwach, so kann man sie durch Eindampfen verstärken und man kann dann noch Beträge unter 0,002 g

¹⁾ W. Jakob, Z. f. angew. Chem. 52, 651 (1913).

Chromoxyd in einem Gramm Mineral oder Gestein bestimmen. Bei Anwesenheit kleinerer Mengen verwendet man am besten von 3 bis zu 5 g Mineral oder Gesteinspulver und reichert das Chrom durch Einengen an oder besser indem man es mit Merkuronitrat fällt. Die letztere Methode ist besonders dann zweckmäßig, wenn es wegen der großen Menge vorhandenen Alkalicarbonates nicht möglich ist, das Filtrat soweit einzuengen, bis sich eine deutliche Färbung zeigt. Wurde bei der Schmelze Salpeter verwendet und ist von diesem der Tiegel irgendwie angegriffen, so kann die Gelbfärbung auch von aufgelöstem Platin herrühren, worauf man zu achten hat! (Nicht zu große Hitze der Gebläseflamme und nicht zu viel Salpeter).

C. Farbvergleichung.

Die endgültige Lösung wird in ein Meßkölbchen übergeführt, dessen Größe so gewählt ist, daß die zu untersuchende Flüssigkeit bei gleichem Volumen tiefer gefärbt ist als die Vergleichslösung, vorausgesetzt, daß man das Kolorimeter von Schmidt und Hänsch benützt. Für sehr kleine Mengen verwendet man besser Nesslerröhren, wie sie für die Bestimmung von Ammoniak verwendet werden. Über die Methode der kolorimetrischen Bestimmung selbst siehe die Handbücher der analytischen Chemie und W. F. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine, Washington 1919.

Über weitere kolorimetrische Verfahren siehe Cazenoe, Bull. soc. chim. [3], **25**, 761 (1901); Moulin, daselbst [3], **31**, 1904 und Horn, Am. chem. Journ. **35**, 253 (1906).

Chromverbindungen.

Von **C. Doelter** (Wien).

Die Chromsalze sind, soweit sie in der Natur vorkommen, wasserfrei. Es kommen vor Chromite des Eisens und Magnesiums, und Chromate der Alkalien und des Bleis.

Die wichtigsten sind der Magnesiumchromit (Picotit), der Eisenoxydulchromit (Chromit oder Chromeisenstein), dann folgen die Bleichromate. Von diesen sind Krokoit und Phönikochroit reine Bleichromate, während der Vauquelinit (Laxmannit) eine komplexe Verbindung von Chromat und Phosphat darstellt.

Eine interessante Verbindung haben wir in dem Mineral Dietzeit, welches einen Komplex von Chromat und Jodat darstellt.

Die beiden Mineralien Picotit und Chromit werden in den mineralogischen Lehrbüchern bei der Spinellgruppe betrachtet, da sie mit Spinell isomorph sind. Siehe S. 716, die Übersicht der Spinellgruppe.

Chromit.

Synonyma: Chromeisenstein, Eisenchrom, Ferrochromit, Siderochrom, Chromoferrit, Chromjermalm, Ferrochromate.

Varietät: Mitchellit, Pikrochromit, Chromhercynit, Magrochromit, Chrompicotit.

Kristallklasse: Regulär-holoedrisch.

Analyse.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . . .	—	—	5,63	—	—
FeO . . .	39,0	33,7	26,96	36,1	40,27
Al ₂ O ₃ . . .	22,6	6,1	9,48	10,3	14,54
Cr ₂ O ₃ . . .	37,9	56,7	56,82	53,2	44,20
Glühverl. . .	—	2,0	—	—	—
	99,5	98,5	98,89	99,6	99,01

Sämtliche Analysen nach Abzug der Kieselsäure von C. F. Rammelsberg umgerechnet.

1. Île à vaches, St. Domingo; anal. F. Berthier, Ann. chim. phys. **17**, 50.
2. Von Kraubath, Steiermark; anal. F. M. Klaproth nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 171.
3. Von Roraas, Norwegen; anal. A. Laugier nach C. F. Rammelsberg, s. oben.
4. Von Baltimore, Maryland; anal. F. Berthier, wie Analyse Nr. 1.
5. Von ebenda; anal. A. Seyberth, Am. Journ. Sc. **4**, 321.

	6.	7.	8.	9.	10.
MgO . . .	—	7,45	10,04	—	—
CaO . . .	2,07	—	—	—	—
FeO . . .	27,65	20,13	19,13	36,19	35,27
Al ₂ O ₃ . . .	2,00	11,85	13,97	10,01	0,93
Cr ₂ O ₃ . . .	64,80	60,04	55,37	53,10	61,22
	96,52	99,47	98,51	99,30	97,42

6. Von Baltimore, Maryland; anal. L. E. Rivot, Ann. chim. phys. Serie III, **30**, 20.
7. Von ebenda; anal. J. Abich, nach C. F. Rammelsberg, l. c. Kristallisiert.
8. Von ebenda; anal. J. Abich, wie oben. Derbe Varietät.
9. Von Unionville, Chester Co., Pennsylvanien; anal. A. Seybert, wie oben.
10. Von ebenda; anal. Starr (H. Garret, Starr); Am. Journ. Sc. II, **14**, 45.

	11.	12.	13.	14.
MgO . . .	—	9,39	18,13	15,03
FeO . . .	38,66	28,88	21,28	35,68
Al ₂ O ₃ . . .	—	5,75	11,30	3,20
Cr ₂ O ₃ . . .	63,38	55,14	49,75	45,90
NiO . . .	2,28	—	—	—
	104,32	99,16	100,46	99,81

11. Von Texas, Lancaster Co., Penns.; anal. H. Garret, wie Analyse Nr. 10.
12. Von ebenda; anal. Franke, nach C. F. Rammelsberg, wie Analyse 7.
13. Vom See Memphramagag, Canada; anal. N. St. Hunt nach C. F. Rammelsberg, wie oben.
14. Von Bolton, Canada; anal. wie oben.

	15.	16.	17.	18.
MgO . . .	—	6,74	—	14,290
FeO . . .	25,4	18,59	35,62	24,516
Al ₂ O ₃ . . .	11,1	10,93	20,83	22,454
Cr ₂ O ₃ . . .	53,5	64,76	44,23	38,742
	101,02	100,68	100,002	

15. Von Bereosowsk, Sibirien; anal. A. Laugier nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

16. Von ebenda; anal. J. Ch. Moberg, Journ. prakt. Chem. **43**, 119.

17. Von Volterra in Toscana, anal. E. Bechi, Am. Journ. Sc. Ser. II, **14**, 6A.

J. Rivot gab von den Fundorten Jhami in Kleinasien und von der Insel Skyros Schätzungen; anal. Ann. chim. phys. Ser. III, **30**, 202. Siehe bei C. F. Rammelsberg, S. 172.

18. Von Cuba; anal. J. C. Booth u. C. Lea nach C. Hintze, Min. Bd. I, 75 (1921).

Neuere Analysen.

	19.	20.	21.	22.	23.
δ . . .	4,115	4,534	4,02	4,08	—
MgO . . .	6,74	6,28	14,57	10,3	23,59
FeO . . .	18,59	43,39	15,25	24,9	14,11
Al ₂ O ₃ . . .	10,93	7,29	29,86	56,0	53,93
Cr ₂ O ₃ . . .	64,76	45,46	40,30	8,0	7,23
	101,02	102,42	99,98	99,2	98,86

19. Von Dun-Mountains, Neuseeland; anal. Th. Petersen nach C.F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 142.

20. Von Australien; anal. H. Schultze nach C. F. Rammelsberg, wie oben.

21. Von Grochau in Schlesien; M. Websky, Z. Dtsch. geol. Ges. **25**, 394.

Die beiden nächsten Analysen werden von C. F. Rammelsberg als Chromite bezeichnet, da sie jedoch so wenig Chromoxyd aufweisen, gehören sie zu den chromhaltigen Spinellen, namentlich der letzte enthält sehr viel Magnesia.

22. Vom Lherz, Pyrenäen; anal. A. Damour nach C. F. Rammelsberg, l. c., siehe bei Picotit.

23. Von Hofheim, Bayern, aus Olivineinschlüssen in Basalt; anal. A. Hilger, N. JB. Min. etc. 1866, 385.

	24.	25.	26.	27.
MgO	20,55	10,92	—	14,02
CaO	—	0,73	—	—
MnO	—	—	—	0,16
FeO	12,98	11,85	34,38	12,73
Al ₂ O ₃ . . .	20,06	9,65	6,20	12,32
Fe ₂ O ₃ . . .	—	13,57	—	3,81
Cr ₂ O ₃ . . .	46,87	51,98	59,84	56,96
SiO ₂	—	0,45	—	—
	100,46	99,15	100,42	100,00

Bei der Analyse Nr. 26 sind die Werte nach Abzug von 3,73 SiO₂, 3,40 CaO und 0,94 angegeben (Collier).

24. Vom Lützelberg (Kaiserstuhl), aus Olivin; anal. A. Knop, N. JB. Min. etc. 1877, 697.

A. Knop berechnet aus seiner Analyse:

MgCr ₂ O ₄	59,05
MgAl ₂ O ₄	27,94
FeFe ₂ O ₄	13,97
	<hr/>
	100,96

25. Aus Platinsand, von Wisimo bei Schaitansk, Ural; anal. C. F. Rammelsberg, Erg.-Heft I, 69 (1886).

26. Von Pittsburg, New York, mit Platin verwachsen; anal. Collier, N. JB. Min. etc. 1883, I, 27.

27. Von Chorro Creek, Californien; anal. H. Pemberton, Ch. N. **63**, 46 (1891); Z. Kryst. **22**, 303 (1894).

	28.	29.	30.	31.
δ	4,49	4,4	—	—
MgO	8,98	16,76	9,7	15,03
CaO	Spur	0,22	—	—
MnO	Spur	—	—	—
FeO	27,07	8,71	9,1	10,85
Al ₂ O ₃	9,76	10,83	13,7	4,51
Fe ₂ O ₃	—	10,27	—	—
Cr ₂ O ₃	51,05	53,07	56,2	66,54
CoO	—	—	6,4 ?	—
SiO ₂	—	0,35	4,3	3,54
Mg ₃ Si ₂ O ₇	2,80	—	—	—
	99,66	100,21	99,4	100,47

28. Von Ferdinandovo im Rhodope-Vorgebirge (Bulgarien); anal. F. Kovař, Abh. k. böhm. Ak. 1900, Nr. 27; nach Z. Kryst. **36**, 202 (1902).

29. Von ebenda aus dem Bach-Alluvium; anal. wie oben.

30. Von Kraubath, Steiermark; anal. A. Vambera bei F. Ryba, Z. prakt. Geol. **8**, 337 (1900).

Befremdend hoher Co-Gehalt; sollte es vielleicht Ca heißen?

31. Eisengraue unvollkommene Kristalle im Serpentin von Petit Mont d'or und anderen Orten in Neucaledonien; der genaue Fundort des analysierten Stückes ist unbekannt; anal. A. Liversidge, R. Soc. of N. S.-Wales 1880; nach Ref. Z. Kryst. **9**, 568 (1884).

	32.	33.	34.	35.
MgO	7,83	12,32	9,17	7,62
CaO	—	2,00	—	0,98
FeO	18,25	17,93	28,27	15,26
Al ₂ O ₃	8,18	9,07	0,80	14,01
Cr ₂ O ₃	59,12	49,40	59,30	52,46
SiO ₂	—	—	1,58	10,15
Unlös.	6,60	9,64	—	—
	99,98	100,36	99,12	100,48

32. Von Panke-Iyaputeushi, derb mit grasgrünem Chromocker, aus Serpentin; anal. T. Wada, Mineralien Japans Heft II.

33. Von Penkemetou, Prov. Iburi; anal. T. Wada, wie oben.

34. Von Oita Bungo, Japan, aus Serpentin; anal. E. Divers, Ch. N. **44**, 217 (1881); Z. Kryst. **9**, 631 (1884).

35. Von der Jelica-Planina bei Čačak in Serbien; anal. K. v. John u. C. F. Eichleider, J. k. k. geol. R.A. **53**, 481 (1903).

	36.	37.	38.	39.—39a.	
δ	—	—	—	4,21	
MgO	2,81	15,01	18,66	14,77	14,77
CaO	1,40	—	—	—	—
MnO	0,84	Spur	Spur	0,58	0,58
FeO	42,90	14,64	17,21	19,04	16,99
CuO	0,40	—	—	—	—
CoO (NiO)	0,16	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	2,51	13,83	7,50	24,58	24,58
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	2,28
Cr ₂ O ₃	45,94	55,90	49,23	41,23	41,23
SiO ₂	3,20	0,60	6,51	—	—
TiO ₂	0,36	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,12	—	—	—	—
	100,64	99,98	99,11	100,20	100,43

36. Von Nord-Carolina; anal. T. M. Chatard bei F. W. Clarke, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 419, 253 (1910).

37. Aus der Umgebung von Mündorff, British Columbia, wurde Chrompicotit genannt; anal. R. A. A. Johnston bei G. C. Hoffmann, Am. Journ. Sc. [4] 13, 242 (1902).

38. Vom Port von Port Bay, N.-Foundland; anal. E. Waller bei W. G. Maynard, Tr. amer. inst. min. eng. 27, 283 (1907).

39. Von der Chromerzlagstätte Tampadel im Zobtengebirge, Nieder-Schlesien; anal. v. Lasczynski bei H. Traube, Z. Dtsch. geol. Ges. 46, 58 (1894).

39a. Von ebenda; anal. wie oben.

Chromite aus Meteoriten.

Viele Meteorite enthalten Chromeisen, jedoch gibt es trotzdem nur wenig Analysen der letzteren. Hier bringe ich diese:

	40.	41.	41a.
δ	—	3,905	4,93
MgO	—	2,76	4,27
FeO	33,83	28,78	25,84
Al ₂ O ₃	—	9,67	3,78
Cr ₂ O ₃	62,71	50,31	65,63
TiO ₂	—	1,20	0,73 (NiO)
	96,54	—	100,25

Außerdem Spuren von Kobalt, Magnesia und Kieselsäure.

40. Aus den Meteoriten von Cohahuila, Konkretionen bildend, mit Daubrélith vorkommend; anal. Lawrence Smith, Am. Journ. Sc. [3] 21, 461 (1881); Z. Kryst. 6, 516 (1882).

41. Aus den Meteoriten von Thonas Hill, Allegan, isoliert; anal. H. N. Stokes bei G. P. Merrill, Wash. Acad. 2, 41. Siehe auch F. W. Clarke, l. c., S. 333.

41a. Aus dem Meteoriten von Marjalahti; anal. L. H. Borgström, Geol. För. Förh. 30, 331 (1908); Z. Kryst. 48, 540 (1911).

M. P. Melnikoff fand in einem von P. Prendel beschriebenen Meteoriten 0,23 % Eisenchromit.

Über den Gehalt der Meteorite an Chromit siehe bei G. T. Prior, Min. Mag. 18, Nr. 83, 1—25 (1916).

Analysen von Wirt Tassin an Chromeisen aus Meteoriten.

	42.	42a.	43.	44.	45.	46.	47.	48.
MgO	5,06	4,96	0,40	Spur	6,70	2,42	5,00	4,00
FeO	18,97	17,97	33,00	29,92	30,46	29,64	26,30	27,60
Al ₂ O ₃	9,95	9,85	—	Spur	1,96	2,98	5,30	12,38
Cr ₂ O ₃	65,01	64,91	65,49	56,49	61,39	56,73	63,40	56,70
Fe ₂ O ₃	—	—	—	10,20	—	—	—	—
SiO ₂	—	1,38	0,50	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	Spur

- 42. Vom Mont Vernon, Kristalle, nicht magnetisch; anal. Wirt Tassin, Proc. U.S. National Museum 34, 685 (1908). Ref. N. JB. Min. etc. 1909, I, 360.
- 42a. Von ebenda, bräunlichschwarze Körner, nicht magnetisch; anal. wie oben.
- 43. Von Admire, nicht magnetische kohlschwarze Körner; anal. wie oben.
- 44. Magnetische, bläulichbraune Partikel; anal. wie oben.
- 45. Von Marjalahti, kleine verzerrte Zwillingskristalle, nicht magnetisch; anal. wie oben.
- 46. Von Hendersonville, schwarzbraune, nicht magnetische Körner; anal. wie oben.
- 47. Von Cañon Diablo, schwarzes, nicht magnetisches Mineral aus dem Meteoritenkrater von Cañon Diablo, Entstehung als meteorisches Mineral zweifelhaft; anal. wie oben.
- 48. Von Allegan, nicht magnetische braune Körner; anal. wie oben.

Die Zusammensetzung der meisten Chromite entspricht einem Magnesium-aluminiumchromit; nur die dritte Analyse entspricht einem reinen Ferrochromit. Bei der vierten Analyse Nr. 44 spricht das magnetische Verhalten, wie auch der Eisenoxydgehalt für Beimengung von Magnetit.

Chromitanalysen von Erzen aus Rhodesia.

	49.	50.	51.
MgO	12,70	9,40	12,72
CaO	0,90	0,60	1,50
MnO	0,50	0,50	—
FeO	11,40	13,40	16,39
Al ₂ O ₃	15,20	16,44	9,40
Cr ₂ O ₃	51,10	50,80	55,40
Mn ₂ O ₃	—	—	0,10
Fe ₂ O ₃	1,40	1,63	1,78
SiO ₂	4,80	4,48	1,54
SO ₃	Spur	Spur	0,17
H ₂ O +	1,90	1,66	0,97
H ₂ O —	0,07	0,12	—
	99,97	99,07	99,97

- 49. Chromit von der Chrome Mine, Seluwke Rhodesia; bei Zeally, Trans. geol. Soc. S.-Africa 1914, 72; nach Referat von E. Kaiser in N. JB. Min. etc. 1927, I, 356.
- 50. Chromit von ebenda; anal. wie oben. Enthält auch 0,04% P₂O₅.
- 51. Chromit von Grat Dyke, Rhodesia; S.-Afric. Mining and Engin. Journal 1920, 378.

Was übrigens die eben erwähnten drei Analysen anbelangt, welche erst jetzt während der Drucklegung zu meiner Kenntnis gelangt sind, so sind sie (namentlich die zwei ersten) nicht an reinem Material ausgeführt; sie enthalten jedenfalls viel Magnesiumaluminat, wären also Magnesium-Alumochromite.

Sie sind vielleicht aus technischen Rücksichten ausgeführt, der Kieselsäuregehalt deutet auf Beimengung von Serpentin, welcher auch zum Teil dem Mg-Gehalt den Wassergehalt mit sich bringt.

Analysen von Chromiten aus den platinführenden Duniten.

Wir verdanken solche L. Duparc und S. Piña de Rubies.

	52.	53.	54.	55.	56.
MgO . . .	23,20	21,16	23,37	42,61	37,99
CaO . . .	0,34	0,27	0,24	—	0,23
FeO . . .	12,26	14,33	12,23	10,04	8,73
Al ₂ O ₃ . . .	9,68	9,63	10,56	8,57	14,78
Cr ₂ O ₃ . . .	53,60	53,19	52,67	35,88	33,10
SiO ₂ . . .	0,82	0,90	0,82	1,83	0,98
TiO ₂ . . .	0,24	0,24	0,40	—	1,14
	100,14	99,72	100,29	98,93	96,95

52. Von Alexandrowski-log, Tagil, Ural.

53. Von Krutoi-log, Tagil.

54. Von Kamenuschki, Pawdinskaja Datscha.

55. Von Jow, Pawdinskaja Datscha.

56. Von Omutnaia, Syssertschaja Datscha.

Sämtliche analysiert von L. Duparc und S. Piña de Rubies, Bull. soc. min. **36** (1913); N. JB. Min. etc. 1921, I, 296.

Titanhaltige Chromite aus den Diamantfeldern von Jagersfontain.

	57.	58.	59.	60.	61.	62.
MgO . .	13,28	15,08	13,00	13,72	6,92	7,32
FeO . .	19,07	19,71	19,02	19,27	22,14	12,70
Al ₂ O ₃ . .	7,91	7,81	—	7,86	2,10	1,14
Cr ₂ O ₃ . .	61,02	61,07	61,50	61,20	52,90	13,28
SiO ₂ . .	—	—	—	—	—	2,04
TiO ₂ . .	3,25	3,53	3,07	3,28	15,30	68,09
			96,59		99,35	104,57

57. Aus dem blauen Grund von Jagersfontain, Oktaeder von der Dichte 4,534; anal. von A. Knop, Ber. geol. oberrhein. Verein **10**, (1889); nach Z. Kryst. **20**, 299 (1892).

58. Von ebenda; anal. wie oben.

59. Von ebenda; anal. Eschenlohr bei A. Knop.

60. Mittel der drei Analysen.

61. Glänzende, schwarze Körner mit muscheligen Bruch; anal. Eschenlohr, wie oben.

62. Weniger glänzende Körner mit unebenem Bruch, von ebenda; anal. A. Cathrein, wie oben.

Zu diesen Analysen ist zu bemerken, daß die beiden letzten eine abnorme Zusammensetzung aufweisen, besonders die von A. Cathrein, ist eigentlich kaum mehr als Chromit zu bezeichnen; diese Körner sind ein Gemenge von vorwiegend Rutil mit Chromeisenstein.

Außerdem bemerkt A. Knop, daß die Tonerde dieser Analysen beträchtliche Mengen von ZrO₂ enthielt.

	63.
Cr	24,8
Fe	41,33

63. Ein als chromsäurehaltiger Magnetit bezeichnetes Vorkommen aus den basischen Nachschüben des Buschveldtgranits wurde von F. W. Voit¹⁾ analysiert:

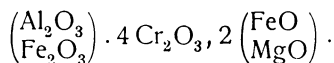
	64.	65.	66.	67.	68.
δ	—	—	—	—	4,68
MgO	2,018	21,101	17,065	3,130	7,37
CaO	—	8,300	—	0,026	0,40
MnO	0,002	—	—	5,200	—
FeO	—	—	—	—	12,99
Al ₂ O ₃	14,496	16,110	20,628	10,601	9,95
Cr ₂ O ₃	58,096	17,096	39,574	60,022	54,19
Fe ₂ O ₃	21,337	22,499	16,558	20,192	14,29
SiO ₂	3,639	14,211	4,190	—	0,43
	99,588	99,317	99,023	99,171	99,12

64.—67. Aus Serpentin von Alt-Orsowa, an der Grenze des früheren Ungarns mit Serbien und Rumänien; anal. A. Hofmann, Inaug.-Diss. Rostock, 1873, nach N. JB. Min. etc. 1873, 873.

Diese Analysen sind im Werte sehr ungleich, nur die erste und letzte Analyse, Nr. 54 und Nr. 57, scheinen wirklich sich auf Chromite zu beziehen. Die zweite Analyse Nr. 55 dürfte sich auf ein Gemenge beziehen von Chromit und Serpentin, da der Kieselsäuregehalt sehr groß ist. Die dritte Analyse Nr. 56 ist vielleicht ein Gemenge von Chromit mit Pleonast.

68. Von der Insel Borneo mit Gold, Platin und Diamant; anal. G. Tschernik, Trav. Musée Pierre le Grand, Acad. St. Pétersbourg 6, 49 (1913); nach Z. Kryst. 55, 185 (1915/20).

Daraus berechnet G. Tschernik die Formel:



	69.	70.	71.	72.
δ	—	3,43	—	4,25
MgO	8,41	20,98	13,19	16,65
CaO	Spur	1,08	—	0,78
FeO	16,99	17,62	14,51	8,51
Al ₂ O ₃	18,79	17,88	21,80	21,70
Fe ₂ O ₃	—	—	16,13	6,93
Cr ₂ O ₃	55,74	20,56	34,95	44,56
SiO ₂	—	16,42	—	0,88
H ₂ O + 110° }	0,09	6,64	—	0,09
H ₂ O - 110° }		—	—	0,02
	100,02	101,18	100,58	100,35

69. Von Cedar Mountains, Alameda Cy, Calif.; anal. H. E. Kramm, Proc. Am. Phil. Soc. 49, 315 (1910); Z. Kryst. 52, 78 (1913). Im Original falsche Summe.

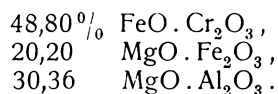
70. Chromerz mit Margarit und Serpentin durchsetzt, von der Grube Etchinson, Montgomery County, Madison; anal. E. V. Shannon, Amer. Miner. 11, 16 (1926).

71. Diese Analyse wurde umgerechnet, indem angenommen wird, daß 10,13% Margarit und 30,18% Serpentin den 58,62% Chromitspinell beigemischt waren; demnach hätte letzterer die untern berechnete Zusammensetzung.

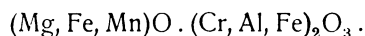
¹⁾ F. W. Voit, Z. prakt. Geol. 16, 137, 191 (1908). Vgl. S. 712.

72. In Serpentin vorkommender Chromit, von Kotschubeit begleitet, vom Berg Djétti, Bezirk Atakame (Togo); anal. H. Arsandaux, Bull. soc. min. **48**, 70 (1925); enthält 0,23% MnO.

L. V. Shannon berechnet die Formel:



Die letzte hat nach H. Arsandaux die Formel:



Chromitanalysen von A. Christomanos.

Dieser Autor hat 50 Analysen von Chromiten aus Griechenland, den griechischen Inseln und Kleinasien ausgeführt, welche hier folgen. Diese sind bisher in der Literatur fast gar nicht berücksichtigt worden und C. F. Rammelsberg brachte davon nur eine einzige. Allerdings scheint das Material sehr verschieden gewesen zu sein und einzelne der Analysen beziehen sich kaum auf Chromit, da sie nur sehr wenig Chromoxyd enthalten. Diese Analysen werden zum Schlusse gebracht.

Sämtliche Analysen siehe Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 543 (1877).

Analysen mit hohem Chromgehalt (über 40%₁₀).

	73.	74.	75.	76.	77.
MgO . . .	7,81	1,80	11,64	8,90	12,72
CaO . . .	0,41	4,80	—	—	1,13
FeO . . .	24,72	23,96	14,59	15,79	19,33
Al ₂ O ₃ . . .	13,90	14,25	22,22	21,57	22,64
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,97	—	—	—
Cr ₂ O ₃ . . .	51,80	50,50	45,10	50,06	42,80
SiO ₂ . . .	2,05	2,75	6,40	3,12	2,02
CO ₂ . . .	—	0,75	—	—	—
	100,69	99,78	99,95	99,44	100,64

73. Von dem Kloster Tanagra, unweit Theben in Bötien, Gangartiges Vorkommen in Serpentin. Dicht schwarz, glänzend.

74. Vom Kloster Sangmata, unweit Theben, gangartig im Serpentin.

75. Von Haziskos in Phtiotos, gangartig, drei Meter mächtig in Serpentin.

76. Von ebenda.

77. Von ebenda.

	78.	79.	80.	81.	82.
MgO . . .	2,19	15,25	12,85	11,89	—
CaO . . .	Spur	Spur	4,70	5,74	—
FeO . . .	28,75	21,27	20,90	21,41	40,41
Al ₂ O ₃ . . .	8,40	10,23	9,60	9,69	—
Mn ₂ O ₃ . . .	—	1,95	—	—	—
Cr ₂ O ₃ . . .	60,50	43,70	43,23	44,81	42,51
SiO ₂ . . .	0,45	5,42	6,95	5,50	—
CO ₂ . . .	—	—	0,88	1,25	—
	100,29	100,32	99,03	100,29	—

- 78. Von Haziskos, wie oben.
- 79. Von Dryope, sporadisch in Serpentin. Summe im Original falsch.
- 80. Von Troezen. Summe im Original falsch.
- 81. Aus Chloritschiefer, bröckligem Kalkstein, in Nestern, von Poros.
- 82. Von Amphissa, unweit Dremiza.

	83.	84.	85.	86.	87.
MgO . . .	7,77	7,04	6,28	14,23	12,62
CaO . . .	Spur	—	Spur	—	Spur
FeO . . .	20,92	18,08	23,97	23,17	24,72
Al ₂ O ₃ . . .	20,15	11,14	10,72	8,71	5,88
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	Spur
Cr ₂ O ₃ . . .	43,50	54,00	45,32	47,39	52,59
SiO ₂ . . .	6,92	7,30	12,42	6,20	3,90
CaCO ₃ . . .	—	2,44	—	—	—
	99,26	100,00	98,71	99,70	99,71

- 83. Von Nauplia.
- 84. Mächtige Nester im Serpentin und dichtem Kalkstein, von Tinos.
- 85. Von ebenda.
- 86. Von Limue auf Euböa.
- 87. Große Nester, von Papades auf Euböa.

	88.	89.	90.	91.	92.
MgO . . .	2,88	5,31?	7,21	15,27	9,92
CaO . . .	—	—	—	2,20	—
FeO . . .	34,87	18,95	24,80	19,62	24,88
Al ₂ O ₃ . . .	8,93	13,45	2,06	10,97	7,85
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	Spur	—
Cr ₂ O ₃ . . .	47,66	61,50	55,84	42,60	54,42
SiO ₂ . . .	5,53	0,775	9,52	9,31	4,41
	99,87	99,985	99,43	99,97	101,48

- 88. Von Mourtia auf Euböa.
- 89. Von Pissora auf Euböa.
- 90. Von Pyli auf Euböa.
- 91. Von Kerasia auf Euböa.
- 92. Von Vatandos, Euböa.

	93.	94.	95.	96.	97.
MgO . . .	3,00	3,18	0,77	17,45	15,72
CaO . . .	—	Spur	Spur	—	—
FeO . . .	31,85	30,62	31,55	16,76	15,92
Al ₂ O ₃ . . .	19,14	21,12	23,84	11,01	11,87
Cr ₂ O ₃ . . .	44,79	43,20	43,80	52,12	50,80
SiO ₂ . . .	2,06	2,31	—	2,60	4,90
	100,84	100,43	99,96	99,94	99,21

93. Von Volo.
 94. Von ebenda.
 95. Vom thessalischen Olymp.
 96. Von Polyphiron auf der Halbinsel Kassandra in Mazedonien.
 97. Aus der Umgebung von Thessalonik.

	98.	99.	100.	101.	102.
MgO . . .	6,72	2,03	6,04	12,37	10,58
CaO . . .	Spur	—	Spur	—	0,60
FeO . . .	24,27	25,60	25,75	26,90	26,25
Al ₂ O ₃ . . .	3,02	17,75	11,82	2,53	4,82
Fe ₂ O ₃ . . .	1,22	—	Spur	—	Spur
Cr ₂ O ₃ . . .	52,88	53,90	54,55	56,70	55,50
SiO ₂ . . .	12,95	0,86	1,95	2,04	2,62
	101,06	100,14	100,11	100,54	100,37

98. Von Janina, Albanien. Summe im Original falsch.
 99. Von Albanien, ohne nähere Fundortsbezeichnung.
 100. Von Brussa, Kleinasien.
 101. Von ebenda.
 102. Von Smyrna in Kleinasien.

Analysen mit mittlerem Chromgehalt.

	103.	104.	105.	106.	107.
MgO . . .	7,81	10,47	9,18	14,07	12,08
CaO . . .	1,55	—	8,80	—	2,01
FeO . . .	25,62	18,05	24,71	27,70	23,84
Al ₂ O ₃ . . .	24,71	27,83	19,81	5,92	20,50
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,85	Spur	0,75	—
Cr ₂ O ₃ . . .	35,60	39,05	33,50	39,33	32,75
SiO ₂ . . .	3,56	2,10	4,63	11,64	7,67
CO ₂ . . .	0,62	1,45	Spur	—	1,03
	99,47	99,80	100,63	99,41	99,88

103. Von Yrysi in Phtiotis, Nord-Griechenland.
 104. Großes steinbruchartiges Vorkommen, wo Serpentin von Brauneisenstein durchsetzt wird, von Lokris. Mn₂O₃ = 1,45%.
 105. Von Salamis, dem alten Eleusis gegenüber.
 106. Von Perachora, am Isthmus von Korinth.
 107. Vom SW.-Abhang des Hymettos, 1½ Stunden östlich von Athen, nesterartig im schwarzgrünen Serpentin.

	108.	109.	110.	111.	112.
MgO . . .	10,60	3,08	16,22	13,65	10,92
CaO . . .	—	—	—	2,02	—
FeO . . .	28,20	35,12	27,40	16,81	14,79
Al ₂ O ₃ . . .	20,14	17,00	7,70	22,79	0,48
Fe ₂ O ₃ . . .	—	3,80	1,06	—	27,72
Mn ₂ O ₃ . . .	—	1,12	—	—	4,18
Cr ₂ O ₃ . . .	39,50	37,31	38,12	34,75	31,20
SiO ₂ . . .	1,91	2,82	8,53	9,43	11,30
CO ₂ . . .	—	—	—	0,90	—
	100,35	100,25	99,03	100,35	100,59

108. Von Peki in Phtiotis.
 109. Von Loukissia, gegenüber Chalkis auf dem Festlande, aus Serpentin und Schiefer.

110. Von Loutraki. Summe im Original falsch.
 111. Umgegend von Korinth.
 112. Aus Serpentin von Cerigo.

	113.	114.	115.	116.
MgO . .	nicht best.	10,60	nicht best.	21,06
CaO . .	—	24,36	—	—
FeO . . .	12,92	11,10	20,15	20,56
Al ₂ O ₃ . . .	nicht best.	Spur	nicht best.	11,53
Fe ₂ O ₃ . . .	—	Spur	—	—
Cr ₂ O ₃ . . .	26,40	21,16	21,22	43,40
SiO ₂ . . .	—	12,04	—	4,87
CO ₂ . . .	—	18,14	—	—
FeCO ₃ . . .	—	—	17,95	—
H ₂ O . . .	—	3,06	—	—
		100,46		101,42

113. Aus Sphakia in Kreta, aus Serpentin.
 114. Von Gythion.
 115. Von Syra.
 116. Sporadisch im Serpentin, von Epidauros.

Analysen mit sehr geringem Chromoxydgehalt.

Diese bringen uns einen Übergang zu Spinell oder Pleonast.

	117.	118.	119.	120.
MgO . . .	25,40	6,12	11,78	17,27
CaO . . .	7,20	10,55	5,50	13,26
FeO . . .	16,81	12,05	7,00	2,30
Al ₂ O ₃ . . .	3,85	14,73	20,80	30,17
Fe ₂ O ₃ . . .	—	29,06	2,72	—
Cr ₂ O ₃ . . .	17,73	16,80	9,80	4,74
SiO ₂ . . .	26,70	6,17	4,85	26,01
FeCO ₃ . . .	—	—	37,75	—
CO ₂ . . .	2,80	2,27	—	4,45
H ₂ O . . .	—	1,90	—	—
	100,49	99,65	100,20	98,20

117. Eingesprengt in Ophicalcit, von der Insel Delos.
 118. Vom Piräus, gegenüber Salamis.
 119. Über dem Kloster Daphnis, westlich von Athen, aus Spateisenstein und dichtem Kalkstein eingeschlossen, derb.
 120. Über galenitführendem Kalkspat gelegen, in Serpentin und Chloritschiefer, aber nur in Spuren vorkommend, von Kynouria (ist kein Chromit).

Zu diesen letzten Analysen ist zu bemerken, daß sie wohl kaum als Chromite angesprochen werden können, besonders die zwei letzten. Der hohe Kalkgehalt spricht für eine Verunreinigung mit Kalkspat. Zwei davon enthalten auch so große Mengen von Kieselsäure, daß an eine Verunreinigung mit Serpentin gedacht werden kann; die vorletzte Analyse weist einen so hohen Gehalt an Eisencarbonat auf, daß man an ein Gemenge von Siderit und Chromit, wohl auch Serpentin zu denken hat.

Bei all diesen Analysen sind solche, welche größere Mengen von Kieselsäure enthalten, verdächtig, da offenbar Beimengung von Serpentin vorliegt;

man müßte daher bei einer Berechnung die kieselsaure Magnesia als Serpentin abziehen.

Bei einigen Analysen scheint auch Magnesiumcarbonat als Beimengung vorhanden gewesen zu sein.

Man wird daher zu dem Schlusse gelangen, daß viele dieser Analysen zur Berechnung nicht geeignet sind.

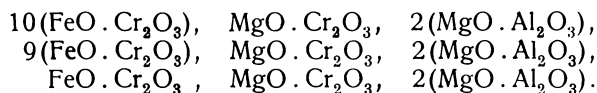
Mitchellit.

	121.	122.	123.
MgO	4,42	5,22	17,31
MnO	0,92	0,69	—
FeO	25,02	25,68	13,19
Al ₂ O ₃	7,15	7,82	29,28
Cr ₂ O ₃	59,20	57,80	39,95
SiO ₂	3,20	2,80	—
	<hr/> 99,91	<hr/> 100,01	<hr/> 99,73

111. Von Price Creek, N. Carolina; anal. C. Baskerville bei J. H. Pratt, Am. Journ. Sc. 7, 181 (1899).

122. Von Corundum Hill; anal. wie oben.

123. Von Webster, N. Carolina; anal. H. W. Foote bei J. H. Pratt, wie oben. Letzterer berechnet die drei Analysen und findet folgende Formeln:



Chrompicotit.

Während der Picotit nur wenig Chrom enthält und daher nicht zu den Chromiten gehört, ist der Chrompicotit ein Analogon zu dem Chromit; jedoch ist der Name schlecht gewählt, da dieses Mineral nur eine Varietät des Chromits ist. Unter den Analysen von A. Christomanos (siehe S. 688/690) befinden sich mehrere derartige magnesium- und aluminiumführende Chromite. Der Chrompicotit ist daher keine selbständige Spezies, um so mehr als man auch die anderen Picotite als chromhaltig ansieht.

Analyse.

	124.
MgO	14,04
MnO	0,40
FeO	12,57
Al ₂ O ₃	12,13
Cr ₂ O ₃	55,54
Fe ₂ O ₃	6,56
CoO	Spur
NiO	Spur
	<hr/> 101,24

Aus dem Dunit von Dun Mountains, Neuseeland; anal. Th. Petersen u. Senfter, Journ. prakt. Chem. 106, 137 (1869). Nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 60.

Eigenschaften. Dichte 4,115. Farbe schwarz.

Magnochromit.

Synonym: Alumisches Eisenerz (A. Breithaupt).

Diese Varietät des Chromits hat eine ähnliche Zusammensetzung wie der eben betrachtete Chrompicotit.

Analyse.

Die Zusammensetzung wird aus einem Gemenge von Magnochromit mit dem Silicat Grochaut berechnet.

Die von C. F. Rammelsberg berechnete Analyse von G. M. Bock wurde unter Nr. 21, S. 682 gebracht. Die von M. Websky angegebenen Zahlen sind folgende, welche aus der Bauschanalyse des Grochaut-Magnochromitgemenges berechnet wurden:

	125.	126.	127.
MgO	18,28	6,87	11,41
FeO	13,61	1,14	12,47
Al ₂ O ₃	29,61	5,22	24,39
Cr ₂ O ₃	33,25	—	33,24
SiO ₂	5,71	5,71	—
H ₂ O	2,19	2,57	—
	<hr/> 102,65	<hr/> 21,51	<hr/> 81,51

125. Analyse des Grochaut-Magnochromitgemenges.

126. Grochaut aus Serpentin von Grochau bei Frankenstein in Schlesien; anal. G. M. Bock, Inaug.-Diss. Breslau 1868. Berechnung der Analyse von M. Websky, Z. Dtsch. geol. Ges. **25**, 394 (1873).

127. Berechnete Zahlen für Magnochromit, wie oben.

Die Molekularverhältnisse sind:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{FeO} : \text{MgO} = 2377 : 2188 : 1732 : 2852$$

oder: 24 : 22 : 17 : 28,

$$\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 = 456 : 458, \quad \text{Mg} : \text{Fe} = 1 : 0,6.$$

Die Formel ist: $\text{Mg}_{28}\text{Fe}_{17}\text{Cr}_{44}\text{Al}_{48}\text{O}_{183} = \text{Mg}_5\text{Fe}_3\text{Al}_8\text{Cr}_8\text{O}_{32}$. Es liegt eine Mischung von MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , MgCr_2O_4 und FeCr_2O_4 vor, demnach ein Magneso-Alumochromit.

Eigenschaften. Härte unter 6, wahrscheinlich wegen Beimengung des Grochauts 6.

Dichte 4,031 bis 4,110. Farbe schwarz.

Chromohercynit.

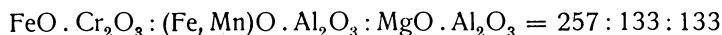
Synonym. Hercynitchromit.

Analyse.

	128.
MgO	5,33
MnO	1,10
FeO	27,00
Al ₂ O ₃	27,12
Cr ₂ O ₃	38,64
Fe ₂ O ₃	0,61
SiO ₂	0,28
H ₂ O	0,25
	<hr/> 100,33

128. Von Madagaskar, in der Gegend zwischen Farafangana und Vangaindrano; anal. F. Raoult bei A. Lacroix, Bull. soc. min. **43**, 69 (1925).

Formel. A. Lacroix berechnet aus der Analyse:



oder: 2:1:1.

Das Verhältnis $\text{FeCr}_2\text{O}_4 : (\text{Fe, Mg, Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ ist 1:1.

Eine eigene Mineralspezies ist dies wohl nicht, sondern nur eine Varietät des Chromits, welcher viel Magnesiumaluminat und Fe-Aluminat enthält; ähnliche Zusammensetzung hat mancher Chromit, z. B. die Analysen Nr. 73, 84, 85 und 95 von A. Christomanos. Der Name ist gut gewählt.

Farbe schwarz. Dichte 4,415.

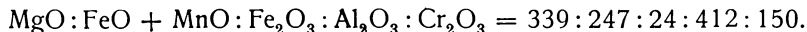
E. S. Simpson veröffentlicht noch zwei Analysen von Chromiten mit geringerem Chromgehalt, welche einen Übergang zwischen Chromit und Picotit bilden. Er bezeichnet diese Chromite als Ceylonite, worunter man aber bisher die Spinelle bezeichnete, welche viel Ferrit enthalten, was aber hier nicht der Fall ist; es handelt sich mehr um ein dem Chromhercynit nahestehendes Mineral.

	129.	130.
δ	4,12	4,04
MgO	13,65	14,10
MnO	0,26	0,28
FeO	17,45	17,77
Al_2O_3	42,09	40,35
Cr_2O_3	22,76	22,60
Fe_2O_3	3,80	3,21
SiO_2	—	1,51
H_2O	—	0,56
	100,01	100,38

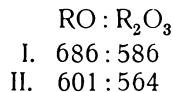
Spur von NiO.

129. u. 130. Von Nanban, Westaustralien; anal. E. S. Simpson, Min. Mag. **19**, 99 (1920).

Die Molekularverhältnisse sind für die erste Analyse:



Für die zweite Analyse ergibt sich: 350:251:20:395:149. Ich berechne daraus:



Es stimmt dies also nicht ganz mit der Formel $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$. Der Verfasser berechnet nach seiner Formel das Verhältnis x:y (siehe diese S. 717) und findet bei I. 16:47 und bei II. 16:45. Daraus zieht er den Schluß, daß diese Spinelle als Ceylonite zu bezeichnen seien. Man könnte sie besser als Chrompicotite bezeichnen, es liegt ein Zwischenglied zwischen Chromit und dem eigentlichen Picotit vor. Sie sind auch mit Chromhercynit verwandt.

Diskussion der Chromitanalysen.

Die Chromitanalysen zeigen untereinander große Unterschiede in den verschiedenen Werten. Dies hängt teilweise mit wirklichen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, da es sich ja um isomorphe Mischkristalle handelt, teilweise aber auch mit der sehr ungleichen Homogenität des zur Analyse verwendeten Materials zusammen. Man kann beispielsweise aus dem Kieselsäuregehalt der Analysen, welcher bei manchen sehr beträchtlich ist, ersehen, daß es sich um unreines Analysenmaterial gehandelt hat; denn Kieselsäure könnte nur in ganz kleinen Mengen als in fester Lösung etwa betrachtet werden, sonst aber muß man annehmen, daß es sich um Beimengung eines Silicats (selten wohl von Quarz) handelt.

Ein größerer Kieselsäuregehalt ist meistens mit einem erhöhten Magnesiumgehalt verbunden, was begreiflich ist, da ja der häufigste Begleiter, der Serpentin oder Olivin ist, welcher ja in so vielen Fällen das Muttergestein des Chromeisens ist.

Andererseits deutet ein Gehalt an Kohlensäure auf Beimengung von Magnesit, Calcit oder Siderit, welche ja auch wirklich zusammen mit Chromit vorkommen können. Man wird daher Analysen mit höherem Gehalt an Kieselsäure, Kohlensäure nicht als an reinem Material ausgeführt betrachten können.

Leider sind chalkographische Untersuchungen fast niemals gleichzeitig mit der Analyse durchgeführt worden; es empfiehlt sich, in Zukunft bei den Chromitanalysen durch eine vorhergehende chalkographische Untersuchung sich zu überzeugen, daß reines Material vorlag. Wenn es bekannt ist, welches Magnesiumsilicat als Beimengung zu Chromit vorlag, so wird es leicht sein, nach Abzug der korrespondierenden Mengen von Magnesia und Kieselsäure, die wirkliche Zusammensetzung zu eruieren.

Manche Fehler können auch, namentlich bei älteren Analysen durch verschiedene ungenügende analytische Methoden verursacht sein; die Analysen des Chromeisens sind, wie bereits früher ausgeführt, keine ganz leichten, so daß Analysenfehler wohl vorgekommen sind; namentlich dort, wo es sich um Analysen handelt, die nur technischen Zwecken dienen, kann dies der Fall sein.

Sehen wir aber ab von diesen Fehlerquellen, so werden wir noch große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung erblicken. Selbst wenn die Analyse auf die gewöhnliche Formel RQ_2O_4 führt, werden wir mehr oder wenig magnesiareiche, chromoxyd- oder eisenoxydulreiche Analysen haben. Ein Blick auf die Analysentabellen zeigt dies sofort. Wir wollen nun die verschiedenen Analysen näher betrachten.

C. F. Rammelsberg¹⁾ hat 1875 die damals vorliegenden Analysen einer Berechnung unterzogen, wobei er fand, daß bei 12 Analysen das Verhältnis der Radikale zu Sauerstoff ungefähr:

$$1 : 1,3 \text{ bis } 1 : 1,4$$

war.

Demnach ergab sich die Formel:



Doch waren auch einige Ausnahmen zu konstatieren, z. B. bei der von H. Schultz ausgeführten Analyse eines australischen Chromits (siehe S. 682,

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 143.

Nr. 20), welche übrigens keine Kieselsäure aufwies, daher nicht von vornherein als unrein zu bezeichnen ist. Diese Analyse ergibt $R:O = 1:1,15$.

Was das Atomverhältnis $(Fe, Mg):(Cr, Al)_2$ anbelangt, so findet man nach C. F. Rammelsberg sehr verschiedene Werte und zwar zwischen

$$1:0,98 \text{ oder } 1:0,76 \text{ bis } 1:2,19.$$

Er unterscheidet bei den angeführten Analysen drei Gruppen

I.	II.	III.
etwa 1:2,	1:1 bis 1,60,	1:2,5.

In die dritte Gruppe gehört einzig und allein der Chromit von Beresowsk; anal. J. Ch. Moberg, welcher annahm, daß hier sowohl Chromoxyd als auch Chromoxydul vorhanden sei.

I. In der ersten Gruppe finden sich fünf Analysen und in der zweiten die meisten Analysen; diese zeigen sehr verschiedene Verhältniszahlen, so bei der Analyse von Bolton (N. St. Hunt, Nr. 14) 1:0,76, bei der Analyse von Th. Petersen jedoch 1:1,60 für $R:R_2$, wobei $Mg:Fe = 1:0,6$ bis 1,1 sind, die extremen Werte beziehen sich auf den Chromit von Grochau, Nr. 126, und auf die Analyse von J. Abich an dem Vorkommen von Baltimore.

In der ersten Gruppe schwankt $Al:Cr$ zwischen 10,4 zu 1 (welches Verhältnis sich aber auf den Picotit von Lherz bezieht, daher nicht hierher gehört) bis 1:3,4 (Analyse von J. Abich, Baltimore).

II. Diese enthält sowohl Eisenoxydul, wie Eisenoxyd.

Die vier hierher gehörigen Analysen zeigen folgende Verhältnisse:

	Mg:Fe	Fe:Al:Cr
Dun Mountains, Th. Petersen	2:1	1:3:9
Texas, Francke	1:1,1	1,3:1:6,5
Australien, Schultz	1:2	2:1:4

Hierher rechnet C. F. Rammelsberg auch einen Picotit von Hofheim (A. Hilger).

In seinem zweiten Ergänzungshefte hat C. F. Rammelsberg¹⁾ die damals bekannten Chromitanalysen neu berechnet. Er erhielt folgende Verhältniszahlen, wobei er jene Analysen herbeizieht, welche neben Eisenoxydul auch Eisenoxyd enthalten.

	$Cr_2:Al_2:Fe_2:Fe:Mg$
Obispo	14,4:4,6:1:1:2
Dun Mountains	9:3:1:1:2
Texas	6,5:1:1,3:1:1
Memphrenagog	3:1:1:1:5,2
Lützelberg	5:5:5:1:10
Bolton	10:1:6:1:2,4
Australien	4,3:1:2:2,2:1
Zobten	6:5,5:1:1:1

Er unterscheidet wieder drei Arten von Chromiten:

1. $(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4$
2. $(Fe, Mg)(Fe, Cr, Al)_2O_4$
3. $(Fe, Mg, Cr)(Cr, Al)_2O_4$

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft II, 61 (1895).

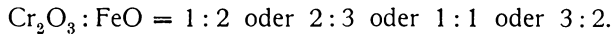
A. Christomanos, dessen Analysen von C. F. Rammelsberg nahezu ignoriert wurden, hat ebenfalls seine Analysen zur Formelaufstellung verwertet, wobei allerdings zu beachten ist, daß er sicher vielfach an unreinem Material die Analysen ausführte, was schon der bei einem Großteil derselben vorkommende hohe Kieselsäuregehalt beweist. Es könnte daher nur ein kleiner Teil derselben herangezogen werden.

Übrigens hat A. Christomanos selbst zugegeben, daß alle Analysen nicht zur Formelberechnung herangezogen werden können, wobei er aber bemerkt, daß, auch wenn die Kieselsäure nicht in Abzug gebracht wird, die Formel



resultiert. Er bemerkt ferner, daß bei manchen Analysen auch andere Verhältnisse möglich sind; so findet er bei einigen das Verhältnis 1:3,2.

Aus seinen Analysen schließt er auf folgende Formelmöglichkeiten:



Was ihr Vorkommen anbelangt, findet A. Christomanos, daß oft ganz naheliegende Vorkommen verschiedenes Verhältnis, also verschiedene Zusammensetzung zeigen können.

J. H. Pratt, welcher den Mitchellit aufstellte, gab für seine Analysen an Chromit von Nord-Carolina folgende Formeln:

Price Creek . . .	10	$FeCr_2O_4$.	$MgCr_2O_4$.	$2MgAl_2O_4$
Corundum Hill . . .	9	$FeCr_2O_4$.	$MgCr_2O_4$.	$2MgCr_2O_4$
Webster		$FeCr_2O_4$.	$MgCr_2O_4$.	$2MgAl_2O_4$

Für den letzteren schlug er den Sondernamen Mitchellit vor, entsprechend obiger Formel, welche folgende Zahlen verlangt:

MgO	17,91
FeO	10,75
Al_2O_3	30,44
Cr_2O_3	40,90

Solche Werte kommen auch bei einigen Analysen von A. Christomanos vor, so daß also derartige tonerdereiche Chromite vielleicht nicht ganz selten sind.

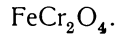
Die uralischen Chromite, welche von L. Duparc und S. Piña de Rubies analysiert wurden (S. 686), wurden von ihnen berechnet, wobei sie für die fünf Analysen folgende Molekularprocente erhielten:

$MgAl_2O_4$. . .	19,0	18,8	20,8	17,7	30,9
$MgCr_2O_4$. . .	36,6	45,9	33,2	22,1	1,5
$FeCr_2O_4$. . .	34,1	27,3	36,3	27,7	44,9
$FeFe_2O_4$. . .	10,3	11,6	9,7	32,5	22,7
		100,0	103,6	100,0	100,0	100,0

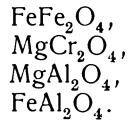
Bei der Berechnung wurde die Kieselsäure als Mg_2SiO_4 abgezogen, der Rest auf 100 berechnet, dann zuerst die Tonerde zu Magnesiumaluminat berechnet, das übrige Magnesium als Magnesiumchromat berechnet, das dann verbleibende Chromoxyd wird als Eisenoxydulchromat angesehen, schließlich verbleibendes Eisenoxydul als Ferroferrit berechnet. Kalk wird, mit Magnesia vereint, ebenso TiO_2 und SiO_2 , was nicht einwandfrei ist.

Formel der Chromspinelle.

Die eigentlichen Chromite $\kappa\alpha\tau'$ $\epsilon\xi\omicron\chi\epsilon\nu$ haben die Formel:



Solche Chromite sind aber nicht häufig, da meistens Chromite außer diesem Salz noch folgende analoge Verbindungen enthalten:



Namentlich die beiden Magnesiumverbindungen sind in sehr vielen Chromiten vorhanden und bei der Einteilung der Chromite müssen sie berücksichtigt werden. Die Ferriverbindung dem Magnetit entsprechend ist ebenfalls, wenn auch nicht immer vorhanden. C. F. Rammelsberg nimmt sie für seine zweite Gruppe an; auch L. Duparc konstatierte sie ebenfalls.

E. S. Simpson (siehe S. 717) hat die Ferrite bei seiner Einteilung nicht berücksichtigt, trotzdem in den von ihm herangezogenen Analysen mitunter merkliche Mengen von Fe_2O_3 vorhanden sind (in manchen der von ihm berechneten Chromiten, z. B. in der von ihm aufgestellten Beresowitart fehlt übrigens die Trennung der Eisenoxyde).

Von Wichtigkeit wären auch solche Chromite, welche Chromoxydul enthalten sollen, was von J. Ch. Moberg für den Chromit von Beresow (Beresowit genannt) angenommen wurde.

C. F. Rammelsberg hat diese Analyse und noch drei andere berechnet. Er erhielt:

Fundort	Analytiker	$\text{Al}_2:\text{Cr}_2$	Cr:Fe:Mg
Beresow	Moberg	1:36	1:37:2,4
Haziskos	Christomanos	1:4,7	1:20:2,7
Olymp	"	1:1	2,4:23:1
Neu-Caledonien	Liversidge	1:4,5	1:2:3

Daraus ist aber ersichtlich, daß der Chromgehalt mit Ausnahme der letztgenannten sehr klein ist, so daß er auf Analysenfehlern beruhen kann. Es ist daher nicht bewiesen, daß ein Chromoxydul-Chromit existiert.

Ältere Autoren, auch C. F. Rammelsberg, nahmen das Salz CrCr_2O_4

an; es ist aber die Existenz desselben, ebenso wie die von CrFe_2O_4 sehr zweifelhaft; so konnte ein Chromoxydul CrO enthaltendes Salz dieser Art nicht dargestellt werden; überdies ist CrO instabil, so daß die Existenz derartiger Verbindungen in den Chromiten sehr zweifelhaft ist.

Allerdings zeigen, wie erwähnt, einige Analysen, z. B. die des Beresowits von J. Abich, aber auch andere (siehe S. 719) einen Überschuß von Cr_2O_3 gegenüber den Basen, so daß C. F. Rammelsberg eine eigene Gruppe mit dem Verhältnis $\text{RO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:2,5$ aufstellte; man darf aber nicht vergessen, daß bei so alten Analysen, wie die Abichs und anderer, die Chrombestimmung sehr unsicher ist. Ich halte deshalb die Aufstellung des Beresowits, von welchem nur solche alte Analysen vorliegen, für sehr fragwürdig.

Ein wirklicher Überschuß von Chrom würde sich übrigens besser dadurch erklären lassen, daß man annimmt, es sei in FeCr_2O_4 eine kleine Menge von Cr_2O_3 beigemischt, wie dies ähnlich bei Spinell mit Al_2O_3 der Fall ist.

Nach R. Abegg¹⁾ ist $\text{CrO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ bisher nicht hergestellt worden, obgleich Versuche darüber vorliegen; dagegen sind entsprechende Salzhydrate mit einem Molekül Wasser, mit drei Molekülen sowie mit vier Molekülen dargestellt worden.

Diese Hydrosalze von $\text{CrO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ wurden aus Lösungen erhalten, sie gehen beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in Cr_2O_3 über; es ist daher nicht wahrscheinlich, daß in natürlichen Chromeisensteinen CrO vorkommt.

Einteilung der Chromspinelle.

Die Diskussion der Analysen zeigt, daß unter Chromit chemisch sehr verschiedene Dinge verstanden wurden; die Zusammensetzung dieser Mineralien ist sehr wechselnd.

Ein Glied dieser Gruppe, der Picotit, wurde stets abgetrennt, da er nur wenig Chrom enthält; er bildet ein Übergangsglied zwischen den eigentlichen chromfreien Spinellen und den Chromiten; es gibt aber, wie die Analysen zeigen, auch weitere Übergänge zwischen Picotit und dem eigentlichen Chromit, ein solcher ist der Pikrochromit (Magnesiochromit, Magnochromit).

P. Niggli²⁾ hat teilweise auf Grund der Einteilung von E. S. Simpson³⁾ eine Einteilung der Spinellgruppe gegeben, welche bereits in Band III, S. 663 wiedergegeben wurde. Speziell für die Chromspinelle unterscheidet er:

- I. Chromitgruppe,
- II. Pikrochromitgruppe.

Erstere zerfallen in Chromit, Beresowit, Hercynitchromit. Letztere enthalten den Pikrochromit und den Chrompikotit.

Für Beresowit gilt das S. 717 Gesagte, daß dieser Name allgemein für ein Bleichromat gebraucht wird und daher nicht für einen Spinell angewendet werden kann. Es müßte daher ein anderer Name für diese Varietät gewählt werden; doch scheint mir hier ein besonderer Name überflüssig, da diese Varietät ein Übergang zwischen Chromit und Pikrochromit ist: es ist ein stark magnesium- und aluminiumhaltiger Chromit (vgl. S. 717).

Was die Einteilung von E. S. Simpson anbelangt, so kann ich ihr nicht beistimmen; da es eher eine Komplikation ist, so viele Namen zu unterscheiden, wenn diese Namen nicht präzise definiert werden können, was nicht möglich ist, da zu viel Übergänge vorhanden sind.

Ich möchte die Pikrochromite nicht als gleichwertige Gruppe der Chromitgruppe gegenüberstellen, vielmehr den dazugehörigen Pikrochromit (besser Magnesiumchromit) in die Chromitgruppe einreihen, um so mehr, als manche Analysen dieser Varietät schon früher als Chromite bezeichnet wurden.

Notwendig wird es allerdings sein, die eigentlichen Ferrochromite von den Magnesiumchromiten und Aluminiumchromiten auseinanderzuhalten. Es ist daher einigermaßen berechtigt, die eigentlichen Chromite, welche im wesentlichen Ferrochromite sind, von den anderen zu unterscheiden. Diese zerfallen wieder in zwei Gruppen, in solche, welche wesentlich aus MgCr_2O_4 bestehen; diese sind am besten als Magnesiumchromite zu bezeichnen, welcher Name dem Namen „Pikrochromit“ vorzuziehen ist, da er eben bereits das Vorwiegen von MgCr_2O_4 ausdrückt (siehe N. Fedorowsky).⁴⁾

¹⁾ R. Abegg u. F. Auerbach, Handb. anorg. Chem. 4, 127 (1921).

²⁾ P. Niggli, siehe S. 716, die Einteilung der Spinelle.

³⁾ E. S. Simpson, Min. Mag. 19, 99 (1920).

⁴⁾ N. Fedorowsky, ZB. Min. etc. 1927, 76.

Diejenigen Mischungen, welche wesentlich FeAl_2O_4 enthalten, werden von P. Niggli als Hercynitchromite bezeichnet, wodurch ihre Zwischenstellung zwischen Hercynit und Chromit hervorgehoben wird. A. Lacroix nennt sie Chromohercynit. (Siehe S. 720.)

Ich vereinige diesen mit dem Beresowit, welcher Name weil anderweitig in Anspruch genommen nicht aufrechterhalten werden kann; beide Varietäten enthalten wesentlich FeAl_2O_4 , der Beresowit allerdings auch MgAl_2O_4 oder MgCr_2O_4 , doch sind die alten Analysen des Beresowits aus dem Jahre 1831 zweifelhaft.

Beresowit von den übrigen zu unterscheiden, wäre zwar nicht ganz unberechtigt, weil er außer FeCr_2O_4 und FeAl_2O_4 des Hercynitchromits noch die Verbindung des Magnesiochromits enthält; ich möchte dieses Übergangsglied als Magnesium-Aluminiumchromit (Magnesio-Alumochromit) bezeichnen. Meine Einteilung ist daher folgende:

Ferrochromit, wesentlich FeCr_2O_4 .

Ferromagnesium-Aluminiumchromit besteht aus FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , FeAl_2O_4 oder MgAl_2O_4 .

Magnesiumchromit (Pikrochromit) besteht aus MgCr_2O_4 und FeCr_2O_4 .

Was den Namen Chrompicotit anbelangt, so liegt eigentlich eine *Contradictio* vor, da man wenn auch kleinere Mengen Chrom bei Picotit angenommen hat. Der Chrompicotit ist eine Mischung von MgCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , MgAl_2O_4 , er ist mit dem Beresowit verwandt, da er dieselben Verbindungen enthält, nur daß bei ihm, umgekehrt wie bei dem ersten, mehr FeO als MgO enthalten ist.

Bemerkt sei noch, daß der Name Chromohercynit von A. Lacroix auch mit dem Begriff des Beresowits verwandt ist, ersterer aber jedenfalls vorzuziehen ist.

Was den Begriff Picotit anbelangt, so ist er bisher chemisch nicht definiert, da er sowohl auf wenig chromhaltige, als auch auf stärker chromhaltige angewandt wird, manche fallen mit dem Begriff Pleonast zusammen; der Chrompicotit ist wesentlich ein Magnesiumchromit.

Übrigens handelt es sich bei allen Chromiten um isomorphe Mischungen von vier oder fünf Verbindungen, so daß eine genaue Definition sehr schwierig ist, und eine jede Einteilung lückenhaft sein muß.

Mischbarkeit der Verbindungen der Chromite.

Die Systeme vom Typus RR_2O_4 sind nicht allgemein untersucht worden, immerhin ist durch Synthesen die Mischbarkeit von MgAl_2O_4 mit FeAl_2O_4 konstatiert worden. Mit ZnAl_2O_4 und MnAl_2O_4 sind noch keine Versuche gemacht worden, es läßt sich aber FeO durch MnO im Spinell ersetzen. Inwieweit die Mg- und Fe-Aluminate mit den entsprechenden Ferriten mischbar sind, ist noch nicht ganz klar, sie bilden Mischkristalle, welche aber eine Lücke aufzuweisen scheinen; auch in der Natur zeigen diese Mischkristalle immer ein Überwiegen eines der beiden Komponenten. Über Mischkristalle siehe namentlich die experimentellen Untersuchungen von J. Morozewicz (Bd. III, Abt. 2, S. 525).

Was speziell die Chromite anbelangt, welche hier zu behandeln sind, so zeigen die Analysen, daß FeCr_2O_4 und MgCr_2O_4 viele Mischungen bilden;

doch ist es unentschieden, ob eine bedeutendere Lücke existiert, sehr groß kann aber diese nicht sein, da die Analysen, z. B. der Magnesiochromit von Neu-Caledonien durch E. Glaser (Pikrochromit), ein Molekularverhältnis $\text{MgO}:\text{FeO}$ 275:232 zeigt; da sehr wenig Aluminium in diesem Mineral vorhanden ist, ergibt sich, daß auch bei einem Verhältnisse, welches nicht viel von 1:1 abweicht, isomorphe Mischung möglich ist; wahrscheinlich ist hier, wie bei den Aluminaten, vollständige Mischreihe vorhanden.

Über die Mischungsreihe MgAl_2O_4 — MgCr_2O_4 können wir nur sagen, daß viele Mischkristalle existieren, und zwar zeigen die Analysen des Picotits die Mischbarkeit von MgAl_2O_4 und FeAl_2O_4 mit MgCr_2O_4 ; auch FeCr_2O_4 ist mit FeAl_2O_4 mischbar. Andererseits gibt es Chromite, in welchen das vorwiegende FeCr_2O_4 mit MgAl_2O_4 oder FeAl_2O_4 gemengt ist. Ob eine Mischungslücke vorhanden ist, entzieht sich der Beurteilung, jedoch ist eine große Lücke unwahrscheinlich. Was die Mischbarkeit der Chromite mit den Ferriten MgFe_2O_4 und FeFe_2O_4 anbelangt, so dürfte sie eine beschränkte sein; es wird von dem Chromit nur eine kleinere Menge Ferrit aufgenommen.

Bemerkenswert ist es, daß MgAl_2O_4 sich auch mit Al_2O_3 mischen kann, ebenso FeFe_2O_4 mit Fe_2O_3 . R. Brauns¹⁾ hat soeben nachgewiesen, daß die künstlichen Spinelle, welche als Aquamarine im Handel kursieren, Magnesiumaluminat mit schwankender Zusammensetzung $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ bis $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ sind.

Es wäre von Interesse zu versuchen, ob die Chromite Chromoxyd aufnehmen können, wie die Aluminat. Es ist dies nicht unwahrscheinlich, möglicherweise ist dies bei jenen Analysen der Fall, bei denen ein Überschuß von Chrom vorhanden ist, der als CrO angenommen wurde, was aber unwahrscheinlich ist. (Siehe S. 698.)

Physikalische Eigenschaften des Chromits.

Härte 5,5. Bruch unvollkommen muschelig. Dichte sehr verschieden. Die äußersten Grenzen sind etwa 4,1 bis 4,9. Siehe auch bei Analysen.

Farbe bräunlichschwarz bis rein schwarz. Strich braun, Glanz halbmatt bis fett. Chromit ist nicht völlig opak, J. Thoulet²⁾ wies nach, daß er in ganz dünnen Schichten durchscheinend wird, wobei er im durchfallenden Licht eine rotgelbe bis bräunliche Färbung zeigt.

Chromit ist oft mit anderen Mineralien verwachsen, A. Knop³⁾ beobachtete Verwachsungen mit Rutil und Zirkon; der Gehalt an Zirkonium und Titan dürfte daher nicht vom Chromit selbst stammen, sondern von Beimengungen.

Der Brechungsquotient des Chromits wurde mit 2,096 berechnet. J. Königsberger⁴⁾ wies die Isotropie des Chromits nach.

E. S. Larsen⁵⁾ fand für Chromit von Nord-Carolina den Wert für $N=2,10$, für einen solchen von Nottingham (Penns.) 2,08.

A. de Gramont⁶⁾ schmolz Chromit mit Kaliumnitrat und untersuchte das Spektrum desselben, er erhielt ein helles Chromspektrum, außerdem

¹⁾ R. Brauns, ZB. Min. etc. 1927, 266.

²⁾ J. Thoulet, Bull. soc. min. 2, 34 (1879).

³⁾ A. Knop, l. c.

⁴⁾ J. Königsberger, ZB. Min. etc. 1908, 565 und 597.

⁵⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679 (1921).

⁶⁾ A. de Gramont, C. R. 126, 1513 (1898).

Magnesium- und Calciumlinien. Ein Chromit von Brussa zeigte auch die Linien von Silicium, Natrium und Aluminium.

Kristallstruktur. Die allgemeine Struktur, wie auch Symmetrie, ist die der Spinelle überhaupt. Spinelle sind kubisch-holoedrisch mit Wiederholung parallel gleich umgebener Punkte in allseitig flächenzentrierten Würfelgittern. Die Schwerpunkte der zweiwertigen Elemente sind ähnlich wie bei dem Diamanttypus angeordnet $[0|\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]''$.

Die Schwerpunkte der dreiwertigen Elemente (Al, Fe, Cr) haben die Form $[0|\frac{1}{4}\frac{1}{4}0|\frac{1}{4}0|\frac{1}{4}0\frac{1}{4}\frac{1}{4}]'''$ mit dem Nullpunkt in $[\frac{5}{8}|\frac{5}{8}\frac{5}{8}]$ des Gitters von R''.

Die Sauerstoffatome bilden die Ecken von Tetraedern um die Atome von R''. Weitere Einzelheiten siehe bei P. Niggli¹⁾ (dort auch Abbildung Fig. 520).

H. Schneiderhöhn²⁾ untersuchte den Chromit mit dem Erzmikroskop, er poliert sich infolge seiner Härte schlecht, das Reflexionsvermögen ist gering, Farbe grau; im polarisierten Licht ist er in allen Stellungen dunkelgrau; er ist von Säuren unangreifbar, auch in den anderen gebräuchlichen Ätzmitteln.

Die **Schleifhärte** des Chromits und einer Anzahl von Spinellen hat P. J. Holmquist³⁾ bestimmt; da diese Arbeit seinerzeit bei der Betrachtung der Spinelle nicht berücksichtigt werden konnte, so sollen auch die für Spinell und Gahnit angegebenen Werte angeführt werden.

Die Werte sind im Vergleiche mit der Härte des Quarzes, parallel zur Basis angegeben, welche = 1000 ist.

Edler Spinell, Ceylon	
Angenommene Dichte 3,6 . . .	1779 auf der Oktaederfläche
Spinell von Aker	
Dichte zu 3,2 angenommen . . .	1621 " " "
Schwarzer Spinell, West Chester, Penns.	
Dichte mit 3,6 angenommen . . .	1531 Mittel
Gahnit, Näverberg	
Fahlun. Dichte 4,116	1232 "
Chromspinell, Ural	
Dichte 4,283	1031 "
Chromit, Rorös	
Angenommene Dichte 4,283 . . .	806 "

Demnach ist reiner Spinell $MgAl_2O_4$ der härteste; Eisen und Zink vermindern die Härte, am meisten trifft dies aber bei Chrom zu.

Zu bemerken ist aber, daß die Schleifhärte von der Korngröße des Schleifpulvers abhängt.

Chemische Eigenschaften.

Spezifische Wärme⁴⁾ 0,159 zwischen 16—47°.

Chromit ist sehr schwer schmelzbar. Vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar und verändert sich auch nicht, dagegen ist er im Sauerstofflötrohr nach G. Spezia schmelzbar.

¹⁾ P. Niggli, Allgemeine Mineralogie 622 und Spezielle Mineralogie 135 (1926).

²⁾ H. Schneiderhöhn, Anleitung zur mikrosk. Untersuchung etc. Berlin 1922, 263.

³⁾ P. J. Holmquist, Geol. För. Förh. 42, 393 (1920). Siehe auch ebenda 44, 485 (1922).

⁴⁾ H. Kopp, Liebigs Ann. 3. Suppl.-Bd. 1864/65.

A. Brun¹⁾ bestimmte mit Segerkegeln den Schmelzpunkt und fand:

Kosswinsky Kama	1850°
Départ. Var	1670

Diese Bestimmungen dürften etwas zu hoch ausgefallen sein; nach meiner Beobachtung fängt Chromit von Kraubath bei 1450° zu schmelzen an. Flüssig wird er aber erst bei bedeutend höherer Temperatur, wohl gegen 1600°. Selbstverständlich ist der Schmelzpunkt des Chromits bei seiner schwankenden Zusammensetzung kein fixer.²⁾ Es hängt dies namentlich vom Eisengehalt ab.

Mit Borax und Phosphorsalz erhält man die Chromfärbung, doch tritt diese bei starkem Eisengehalt nicht deutlich auf. Meistens erhält man in der Hitze braune Eisenfärbung, während sich die Perle beim Abkühlen grün färbt.

Weder Salzsäure noch Schwefelsäure greifen den Chromit merklich an, auch Flußsäure hat keine Einwirkung nach E. Zalinski.³⁾ Siehe dagegen G. Piolti.⁴⁾

Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Chromit. G. Piolti⁴⁾ hat Versuche in dieser Richtung ausgeführt, er ließ in einem Glaskolben eine gesättigte wäßrige Lösung von Oxalsäure auf einen Chromit von Sacramento County einwirken, der Versuch dauerte 56 Stunden und wurde auf dem Wasserbade ausgeführt; die Lösung nahm eine deutlich grünliche Färbung an, mit einem Stich ins Bläuliche.

Nach dieser Einwirkung wurde der Kolben während der Dauer eines Jahres sich selbst überlassen, wobei die Farbe der Lösung noch tiefgrüner wurde.

Aus dieser konnte G. Piolti eine kleine Menge eines gelben Pulvers erhalten, von welchem er glaubt, daß es ein Chromoxalat sei.

Ein zweiter Versuch bezog sich auf die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chromit. Angewandt wurde ein Chomeisenerz von Baltimore. Ein Gramm desselben wurde durch sieben Tage in einem verschlossenen Glaskolben auf dem Wasserbade mit 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welcher dasselbe Volumen destillierten Wassers zugesetzt worden war, behandelt.

Als Resultat führt G. Piolti an, daß eine Menge von 13,42% des angewandten Chromits durch die Schwefelsäure zersetzt worden war.

Die Mitteilung von G. Piolti stimmt nicht ganz überein mit einem Versuche von E. Zalinski (siehe oben), dessen Resultat nach einer Einwirkung von 70 Stunden bei Chromit gänzlich negativ war bei Anwendung von Flußsäure; demnach ist es also die Schwefelsäure, welche am meisten angreift. Durch seine Unlöslichkeit in Flußsäure unterscheidet sich Chromit von Magnetit. Übrigens ist letzterer ja bereits in konz. Chlorwasserstoffsäure löslich.

Bei kurzer Versuchsdauer wird man also leicht den Chromit von Magnetit an seiner Unlöslichkeit in Säuren unterscheiden können, während aus den Versuchen von G. Piolti doch hervorgeht, daß nicht nur Schwefelsäure, sondern auch Oxalsäure den Chromit zersetzen, falls man den Versuch lange Zeit fortsetzt, dagegen greifen diese Säuren bei kurzer Einwirkung nicht an.

¹⁾ A. Brun, Arch. sc. nat. et phys. Genève **13**, 217 (1902).

²⁾ C. Doelter, Tsch. min. Mit. **22**, 316 (1903).

³⁾ E. Zalinski, ZB. Min. etc. 1902, 647.

⁴⁾ G. Piolti, Annali R. Accad. d'Agricoltura di Torino **48**, Sept. 1905; nach Ref. von F. Zambonini, Z. Kryst. **43**, 485 (1907).

Synthese.

J. Ebelmen¹⁾ hat zuerst Chromit dargestellt und zwar nicht nur den in der Natur vorkommenden Chromeisenstein, sondern auch die analogen chromsauren Salze.

J. Ebelmen ging vom Eisen- und Chromoxyd aus, welchen er Borsäure und Weinsäure beimengte. Letzteres Reagens wurde zugesetzt, um die Reduktion des Eisenoxyds in Eisenoxydul vorzunehmen. Er hat auch den Versuch dahin variiert, daß er in einem Falle etwas Magnesia, in einem anderen etwas Tonerde zusetzte.

J. Ebelmen erhielt bei seinen Versuchen Eisenoxydulchromit, welcher ebenso wie der natürliche in Oktaedern kristallisierte; die Farbe des erhaltenen Produktes war schwarz, seine Härte ist der des natürlichen Chromeisensteins gleich. Das künstliche Produkt wird vom Magneten nicht angezogen, es wird auch von konz. Salzsäure nicht angegriffen. Seine Dichte war 4,87.

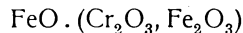
Bei den erwähnten Versuchen, bei welchen Tonerde und Magnesia zugefügt worden war, wurde gefunden, daß die Bestandteile von dem Chromit aufgenommen worden waren.

Auch hier wurden Oktaeder des regulären Systems erhalten, welche schwarze glänzende Flächen aufwiesen. Sie waren auch von Königswasser nicht angreifbar, sie waren aber, wenn man sie abwechselnd mehreremals mit konz. Schwefelsäure und Flußsäure behandelte, zum großen Teil löslich; die so erhaltene Lösung enthielt Eisen, Magnesia und Tonerde. Es scheint, daß die eisenreicheren Teile des Produktes sich zuerst lösen, wenn man in der Tat etwa 40% des ganzen erhaltenen Materials aufgelöst hat, wird der Rest nicht mehr vom Magneten angezogen, während das ursprüngliche, nicht mit Säuren behandelte Produkt zum Teil vom Magneten angezogen wurde, im Gegensatz zu dem zuerst erwähnten Versuche, bei welchem nur Eisen und Chrom angewandt worden waren. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist nicht klar, denn man hätte eher denken sollen, daß gerade bei diesem Versuch stärker magnetische Kristalle erhalten wurden.

Die Analysen des übrigen Teiles, welcher nach der Behandlung mit Säure übriggeblieben war, zeigte eine Zusammensetzung, welche einem Eisenchromit mit etwas beigemengter Tonerde und Magnesia entspricht.

Die Dichte dieses Teiles war 4,64, also bedeutend geringer als in dem früher genannten Falle.

Zu bemerken ist aber, daß bei dem ersten Versuche, bei welchem weder Magnesia noch Tonerde angewandt worden waren, die Zusammensetzung des künstlichen Chromites:



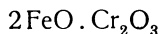
war; es war also kein reiner Chromit, sondern es war auch etwas Ferrit enthalten. Die Beobachtung J. Ebelmens, daß dieser Versuch ein vom Magneten nicht anziehbares Produkt ergab, möchte ich fast bezweifeln, denn gerade hier wäre das Gegenteil zu erwarten gewesen.

J. Ebelmen bemerkte noch, daß dieser Körper $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ einen Übergang bildet zwischen dem Chromeisenstein und dem Magnetit, während die anderen Varietäten des künstlichen Chromits, welche Magnesia und Ton-

¹⁾ J. Ebelmen, Ann. chim. phys. 33, 34 (1851).

erde enthalten, den Übergang zum Spinell bilden. Dadurch wurde die Stellung des Chromits als Glied der Spinellgruppe begründet.

Synthese von M. Clouet.¹⁾ Dieser Forscher erhielt einen Chromit, welcher jedoch von den normalen Chromiten in seiner Zusammensetzung scharf abweicht, da diese



ist. Merkwürdigerweise ist aber die Kristallform dieselbe, wie die des normalen Chromits.

Dieses Produkt wurde erhalten indem zuerst eine Mischung zweier Lösungen, nämlich Eisensulfat und Chromchlorid gemacht wurde, und die Lösung mit Ammoniak behandelt wurde, der Niederschlag wurde dann mit Borax calciniert.

Versuche von St. Meunier. Dieser Forscher hat eine Reihe von Aluminaten, wie Spinell, Gahnit und Hercynit künstlich dargestellt (siehe bei der Spinellgruppe Bd. III). Nach einer ähnlichen Methode wurde Chromit erzeugt. Es wurden Chromoxyd und Eisenchlorür in einem mit Kryolith gefütterten Tiegel erhitzt, wobei sich ein blätteriges Aggregat von kristallisiertem Chromoxyd mit kleinen schwarzen Körnchen von Chromit bildete. Daneben erscheinen auch metallglänzende in Königswasser unlösliche Nadeln, die nur Chromoxyd enthalten und die sich in Menge bilden, wenn man amorphes Chromoxyd allein mit Kryolith erhitzt.

Diese Nadeln sind ganz unlöslich sowohl in Salpetersäure als in Königswasser.

Bei einer zweiten Versuchsreihe hat St. Meunier²⁾ dann Tonerde, Kolkothar und Chromsesquioxid mit Kryolith zusammengeschmolzen. In dem Schmelzprodukt konnte Chloraluminium und Chromit mit Sicherheit erkannt werden, daneben Oktaeder von Hercynit und auch eine Art Smirgel, nämlich eisenhaltigen Korund.

Ferner hat derselbe Forscher³⁾ ein Gemenge von Kaliumbichromat, Eisencarbonat und Eisenfeilspänen, mit einer kleinen Menge von Kryolith bedeckt, durch einige Stunden in einem Koksfeuer geschmolzen, wobei er deutliche Kristalle von Chromit, sowohl Oktaeder als auch Kombinationen solcher mit Würfelflächen erhielt.⁴⁾

Weitere Chromspinelle.

Andere Chromite. J. Ebelmen⁵⁾ hat außer dem in der Natur vorkommenden Chromeisen, Chromite dargestellt, welche statt Eisenoxydul, Mangan, Zink oder Magnesia enthielten. Den Manganchromit stellte er wie bei den früher (S. 704) erwähnten Fällen her, indem er Borsäure mit den entsprechenden Oxyden und Chromoxyd zusammenschmolz, hier also mit Manganoxydul. Er erhielt reguläre Oktaeder von eisengrauer Farbe, welche Quarz ritzen, von Säuren nicht angegriffen wurden, und deren Dichte 4,87 war.

¹⁾ Clouet, C. R. **78**, 762 (1868). Siehe F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, *Synthèse des minér.* Paris 1882, 250.

²⁾ St. Meunier, Bull. soc. min. **10**, 196 (1887).

³⁾ Derselbe, C. R. **107**, 1153 (1888).

⁴⁾ Siehe auch Gerber, Bull. soc. chim. **27**, 433.

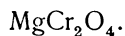
⁵⁾ J. Ebelmen, l. c.

Zinkchromit wurde von J. Ebelmen dargestellt, als er Chromoxyd und Zinkoxyd mit Borsäure zusammenschmolz; er erhielt reguläre Oktaeder, welche Quarz ritzen und deren Dichte 5,309 war; ihre Farbe war schwarzgrün, dunkler als Gahnit.

Magnesiumchromit. Diese Verbindung ist besonders wichtig, da sie ja in kleineren Mengen in manchem Chromeisenstein vorkommen dürfte, welche viel Magnesium, aber nicht viel Aluminium enthalten.

J. Ebelmen stellte diesen Chromit nach derselben Methode, wie die früher genannten, dar. Die erhaltenen Kristalle waren dunkelgrün, es sind wieder reguläre Oktaeder, die lose Aggregate bildeten. Sie sind aber minder hart, wie die anderen Spinelle, da sie wohl Glas, aber nicht Quarz ritzen. Sie waren mit einer kleinen Menge von überschüssiger Magnesia verunreinigt, welche durch Salzsäure entfernt werden konnte; die übrige Masse ist in konz. Schwefelsäure unlöslich. Die Dichte dieser Kristalle war 4,415.

Die Analyse dieses Produktes stimmt mit der Zusammensetzung:



Er bemerkte aber, daß die Dichte größer ist, als sie zu erwarten war nach der Stellung, welche dieser Magnesiumchromit in der Spinellreihe einnimmt.

Andererseits ist die Härte geringer, als bei den übrigen Spinellen.

Synthesen von Z. Weyberg.¹⁾ Dieser Forscher hat Lithiumaluminat und Lithiumchromit hergestellt. Durch Zusammenschmelzen von $\text{LiAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ mit Li_2SO_4 hat er Lithiumaluminat dargestellt, dieses ist aber rhombisch, also nicht zur Spinellgruppe gehörig.

Dagegen scheint das analoge Chromsalz Li_2CrO_4 sehr ähnlich den Spinellen zu sein. Er erhielt die Verbindung durch Schmelzen von Kaolin mit einem Überschuß von Lithiumchromat. Er erhielt ein braunes Pulver mit Metallglanz. Unter dem Mikroskop zeigt es isotrope, wenig durchsichtige Oktaeder. Die Zusammensetzung war:

Li_2O . . .	16,45	16,48
Cr_2O_3 . . .	83,55	83,52
	100,00	100,00

Das Lithion wurde aus der Differenz berechnet.

Beim Schmelzen von Lithiumchromat erhielt er Chromoxyd in nadelartigen hexagonalen Prismen.

Calciumchromit. Diesen erhielt Z. Weyberg durch Zusammenschmelzen von Kaolin, einem großen Überschuß von Kaliumchromat und Calciumoxyd.

Der Calciumchromit bildet prismatische grüne Nadeln, sie löschen nach der c -Achse gerade aus, sind stark pleochroitisch, die chemischen Eigenschaften sind die der Chromspinelle. Die Analyse ergab:

CaO . . .	27,59	26,90
Cr_2O_3 . . .	73,40	73,10
	100,99	100,00

Genesis des Chromits.

Was die **Paragenesis** anbelangt, so ist ein häufiger Begleiter (abgesehen von Olivin, welcher mehr als Muttermineral erscheint) der Magnetit; aus den

¹⁾ Z. Weyberg, ZB. Min. etc. 1906, 646.

Analysen geht hervor, daß es isomorphe Mischungen des Ferrits mit dem Chromit gibt, ebenso auch mit Spinell, bzw. Pleonast. Ferner sind zu erwähnen Enstatit und Bronzit, dann Diallag und andere Pyroxene.

Als Umwandlungsprodukte des Olivins, in welchem der Chromit sich befindet, erscheinen auch Antigorit, Talk, Brucit, Asbest, ferner kommt Chromit auch mit Glimmer vor, namentlich auch mit chromhaltigem. Seltener sind Chromgranat, Chromocker und der Stichlit (siehe darüber A. Himmelbauer.)¹⁾

Häufig ist auch das Vorkommen von Carbonaten, namentlich amorphem Magnesit, auch Dolomit. Ferner kommt das Nickelcarbonat „Nickelsmaragd“ mit Chromit vor.

Bemerkenswert ist das schon bei der Analysenzusammenstellung erwähnte Zusammenvorkommen von Chromit mit Gold, Platin und Diamant, welches mehrfach beobachtet wurde, so im südafrikanischen Diamantdistrikt, auf Borneo, im Ural usw.

Es wurde bereits das Vorkommen von Platin, Diamant und Gold mit Chromeisen bei den Analysen erwähnt (vgl. S. 685 und 686).

Auch im Tulaweengebiet in Britisch-Columbien²⁾ ist das Chromeisen im Dunit enthalten; der Diamant ist gegen den Chromitidiomorph begrenzt, ist also älter als Chromit (wobei ich die Möglichkeit, daß er ein Einschluß sei, nicht ganz außer acht lassen möchte). Ferner findet sich Diamant in Aggregaten von brauner Farbe. Die chemische Untersuchung ergab im unmagnetischen Teile (also wahrscheinlich reinem Chromit) bis 3% Diamant, im magnetischen (bei welchem Teile also wohl auch Magneteisen vorhanden war) 6% Diamant; auch Platin tritt hier mit Diamant auf.

Das Zusammenvorkommen des Chromits, sei es, daß er als kleine Oktaeder, oder aber in größeren Linsen, Schlieren usw. vorkommt, mit Olivin (eventuell daraus entstandenem Serpentin) ist schon längst bekannt. Der Chromit ist stets an Peridotit in den verschiedenen Abarten: Dunit (Lherzolith), Harzburgit, Saxonit und Wehrilit gebunden. Es werden allerdings von einigen auch Chromite außerhalb dieser Gesteine erwähnt; dies sind aber doch Ausnahmen, welche vielleicht als Kontaktprodukte betrachtet werden könnten. Natürlich ist eine Ausscheidung des Chromits aus überhitzten Lösungen nicht ausgeschlossen, wie wir es bei Magnetit kennen, jedoch dürfte dies eine seltene Ausnahme sein. Wir können behaupten, daß der Chromit aus den genannten Gesteinen als magnetisches Produkt sich ausgeschieden hat. Diese Ansicht wurde besonders von J. H. L. Vogt³⁾ begründet. Chromit ist ein Differenzierungsprodukt.

Diese Ansicht war früher nicht anerkannt. Ältere Forscher wie v. Groddeck, A. Helland, A. Cossa und A. Arzruni, und sogar A. de Launay,⁴⁾ waren der Ansicht, daß die Chromitenstehung mit der Umwandlung der chromhaltigen Peridotite in Serpentin in Zusammenhang stehe.

Heute ist wohl die Ansicht eines magmatischen Differenzierungsproduktes allgemein angenommen. Das Chrom ist wohl als Cr₂O₃ ursprünglich im Magma vorhanden, der Gehalt an diesem wird auf 0,2—0,5% geschätzt, ausnahmsweise auch sogar 1%. Chromit ist jedenfalls eines der ersten Aus-

¹⁾ A. Himmelbauer, Tsch. min. Mit. **32**, 136 (1914).

²⁾ Ch. Camzell, Econ. Geol. **6**, 604 (1911).

³⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1894, 384; 1898, 231.

⁴⁾ A. de Launay, Formation d. gites metall. Paris 1883.

scheidungsprodukte, dabei wird sich aber nicht die reine Verbindung FeCr_2O_4 ausscheiden, sondern auch die entsprechende Magnesiumverbindung, wie denn auch die isomorphen Verbindungen MgAl_2O_4 , MgFe_2O_4 sowie FeFe_2O_4 , $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ isomorphe Mischkristalle bilden.

Von den Synthesen, welche früher (S. 705 von St. Meunier) erwähnt wurden, bei welchen Kryolith verwendet wurde, dürfte keine in Betracht gezogen werden können.

Wie J. H. L. Vogt¹⁾ gezeigt hat, bildet in Hestmandö der Chromit Schlieren, welche nur durch magmatische Differentiation erklärlich sind; er vergleicht damit auch die Titaneisenlager, welche sich ganz analog gebildet haben, letztere sind Differentiationsprodukte des Gabbromagmas. Interessant ist auch das Vorkommen des Diamanten im Chromit.

Die Peridotitmassen entstehen zuerst aus dem Stammagma, namentlich Gabbro, durch neue Differentiation entstehen nach J. H. L. Vogt die Chromitmassen. Kleine Eruptivmagmen führen nur kleine Erzvorkommen, die größeren Lagerstätten finden sich nur in umfangreichen Eruptivmassen; die in kleinen Peridotitmagmen vorhandene Menge von Chromoxyd reicht eben nicht aus, um größere Lagerstätten zu bilden. Daß es aber auch Peridotitmagmen gibt, die kein Chrom führen, ist klar.

In den von J. H. L. Vogt gegebenen Abbildungen sehen wir einen Schliff von Chromit-Saxonit, welcher Schnüre des Chromits mit Fluidalstruktur zeigt; es gibt viele Übergänge zwischen Peridotit mit nur wenig Prozenten Chromit und dem Erz, welches aus 70 und mehr Prozenten Chromeisen besteht.

Der genannte Forscher hat auch den Gang der Differentiation angegeben. Das Stammagma war Olivinabbro, aus welchem durch Differentiation sich das Peridotitagma bildete, wobei es auch Zwischenstufen von Olivinabbro und Peridotit gibt; dann haben wir den Chromitdunit und schließlich den Chromerit, das Chromerz.

Auch J. H. Pratt,²⁾ welcher die Chromitlagerstätten von Nord-Carolina untersuchte, kam zu demselben Resultate, daß der Chromit das erste Ausscheidungsprodukt des peridotischen Magmas sei.

Über die Entstehung des Chromeisenvorkommens von Kraubath in Steiermark berichtete Fr. Ryba,³⁾ welcher ebenfalls den Chromit als magmatisches Differentiationsprodukt aus Olivinfels darstellt, wobei er darauf hinweist, daß die Ausscheidung nicht mit der Zersetzung des Peridotitgesteins zusammenhängt.

Wie schon früher (S. 683) bemerkt, hat R. Vambera in diesem Chromit 6,4% CoO gefunden, was meiner Ansicht wohl auf einem Irrtum beruhen dürfte, da von Kobalterzen nirgends eine Spur zu finden ist.

In Verbindung mit dem Chromit tritt häufig Bronzit auf; ein schönes Beispiel ist gerade das von Kraubath; das Gestein von Kraubath ist hauptsächlich Dunit, manchmal kann das Gestein als Harzburgit bezeichnet werden.⁴⁾

Das Vorkommen des Chromits in Dolomit ist vielleicht ein Kontakt-

¹⁾ J. H. L. Vogt in Beyschlag-Krusch-Vogt, Lagerstätten nutz. Min. Band I, 265 (1914).

²⁾ J. H. Pratt, Amer. Journ. l. c., vgl. S. 692.

³⁾ Fr. Ryba, Z. prakt. Geol. 8, 337 (1900).

⁴⁾ Siehe auch P. A. Wagner, S. 712.

produkt, oder es handelt sich um Absatz aus heißen Lösungen; dieses Vorkommen ist ein sehr seltenes.

Wir haben auch die Möglichkeit der sekundären Bildung von Chromeisen erwähnt. Eine derartige Entstehung hat Br. Baumgärtel¹⁾ aus den Lagerstätten von Dubostica in Bosnien beschrieben. Die Mineralien dieser Chromerzlagerstätte sind: Chromit, Bronzit, Chromdiopsid, Olivin, Bastit, Serpentin und Chromspinell.

Der Chromit dieses Peridotits ist teilweise primär, wie in den früher erwähnten Fällen; daneben kommt er aber auch als sekundäres Mineral vor, und zwar hat er sich durch Umwandlung von Chromdiopsid gebildet. B. Baumgärtel vergleicht seine Entstehung mit jener des Magnetits durch Umwandlung eisenreichen Olivins bei der Serpentinisierung.

Vorkommen.

Chromit kommt zumeist im Serpentin oder Dunit vor, doch kann er auch in chloritischen Schiefen, welche aus Pyroxenit oder anderen magnesia-silicatreichen Gesteinen entstanden sind, vorkommen. Auch im Pikrit und Basalt fehlt er nicht. Als Differentiationsprodukt kann man ihn auch schon außerhalb des eigentlichen eruptiven Magmas, an dessen Grenze gegen Kalksteine, treffen, doch dürfte dies selten sein. A. Christomanos erwähnt Vorkommen im Kalkstein und Siderit, auch aus Dolomit wird er erwähnt. Die Möglichkeit, daß er sich in Carbonaten sekundär aus Lösungen gebildet hat, ist nicht abzuspüren.

Chromit kommt auch in Seifen vor, welche aus der Verwitterung und Fortführung von stark zersetzten lockeren Serpentinmassen entstanden sind.

Es ist hier nicht der Ort sämtliche Fundorte von Chromeisen anzuführen, es mögen nur einzelne von großer Bedeutung angezogen werden.

In Deutschland ist namentlich das Zobtengebirge in Schlesien zu beachten, sowie das Waldheimer Serpentinegebirge.

In Steiermark liegt ein schönes Vorkommen, welches hundert Jahre lang in Betrieb war, nunmehr aber stillsteht, es liegt in der Nähe des Dorfes Kraubath in Obersteiermark, wo auch größere Massen von amorphem Magnesit gewonnen werden. Beide Mineralien liegen im Serpentin, welcher ein Zersetzungsprodukt des Olivinfelsens ist. In Verbindung damit treten schöne große Bronzite auf. Auch hier handelt es sich um eine magmatische Bildung.

Bei Alt-Orsowa an der Donau liegt ein Serpentinvorkommen, welches grobkristallines Chromit enthält, es wird dort seit 1858 Bergbau getrieben. Siehe die Analysen von A. Hofmann, S. 687.

In Italien ist Chromit jedoch selten; nachdem U. Panichi und E. Manasse einen „Chromspinell“ mit etwa 28% Chromoxyd beschrieben, hat dann A. Stella²⁾ eine Chromitlagerstätte aus dem Argentieratal bei Ziona im oberen Varatal beschrieben, sie kommt im Serpentin vor und hat sich durch magmatische Differentiation gebildet. Die Zusammensetzung wird mit 63,6% Cr₂O₃ und 27,3% Fe₂O₃ angegeben (vgl. S. 712).

Technisch sind diese Vorkommen unbedeutend.

¹⁾ Br. Baumgärtel, Tsch. min. Mit. **23**, 397 (1004).

²⁾ A. Stella, Boll. soc. geol. ital. **43**, 182 (1924); nach Ref. N. JB. Min. etc. 1926, I, 200.

Im bulgarischen Rhodopegebirge liegen Lagerstätten von Chromit (siehe die Analysen, S. 687).

Sehr reich an Chromeisenstein ist Griechenland, sowohl Alt-Griechenland, wie auch die neuen Provinzen; außer Euböa, Attika, Thessalien¹⁾ kommt Chromit auch auf den Inseln vor. Wir haben die zahlreichen Analysen griechischer Chromite von A. Christomanos ausführlich wiedergegeben.

Serbien weist eine Reihe von Vorkommen auf, welche aber zumeist nicht ausgebeutet werden; beachtenswert sind die Lagerstätten in der Nähe Čačak (Analyse Nr. 35), ferner die des früheren Vilajets Uesküb (siehe Br. Simmersbach).²⁾

Die Türkei ist reich an Chromerz, die wichtigsten Lagerstätten von Chromit liegen in Kleinasien, insbesondere im Bezirk von Brussa ist er sehr verbreitet. Chromerz ist eines der Haupterze Kleasiens. Die Zahl der Lagerstätten von Chromit beträgt über 100, die meisten sind aber noch nicht in Betrieb.³⁾ Die wichtigste Lagerstätte liegt an der Südwestküste Anatoliens, unweit der Insel Rhodos, die andere südwestlich und südlich des bythinischen Olymps, etwa 50—75 km nordwestlich von Kutahia. Ebenso liegen in den Vilajets Angora und Kastamuni wichtige Lagerstätten.

Die reichste Grube ist die von Tschardy, dort haben die Lager überall die Form flacher Linsen und unregelmäßiger Schläuche.

Die Erzlagerstätte von Tschardy wurde von O. Weiss⁴⁾ geschildert, er verweist auf große im Serpentin auftretende Linsen, von welchen eine 70 m Länge, 25 m Breite und 20 m Höhe aufweist. Der Gehalt dieser Chromlinse betrug nicht weniger als 50—56% Chromoxyd, demnach ein sehr reiches Erz. Die Grube von Degardy lieferte jährlich etwa 12000 t Erz, jene von Mirankoi 3000 t und die von Koslutscha 1250 t.

Alle diese Gruben liegen am bythinischen Olymp.

Es gibt aber noch viele andere Gruben, alle im Serpentin, in Angora, im Hochland von Davas bei Nikitu, dann im südwestlichen Karien. Der Chromerzvorrat der Türkei ist so groß, daß der ganze Weltbedarf durch denselben gedeckt werden könnte; aber der Abbau des Erzes, welches infolge seiner magmatischen Ausscheidung unregelmäßig im Serpentin eingelagert sind, macht immerhin Schwierigkeiten.

Über diese Erzlagerstätten siehe auch F. Frech.⁵⁾

Aus Europa wären namentlich die norwegischen Chromlagerstätten zu erwähnen und zwar bei Tromsöe und Råros, welche bereits bei Besprechung der Genesis erwähnt wurden.

Vorkommen im Ural. Diese sind schon seit langer Zeit bekannt und bereits G. Rose⁶⁾ hat darüber berichtet; auch hier liegt das Chromerz im Serpentin, welcher seinerseits mit Chlorit- und Talkschiefern vorkommt.

Auch im Bogoslowkschen Revier kommt er nach E. v. Fedorow und W. Nikitin⁷⁾ vor. M. P. Melnikow⁸⁾ beschrieb ihn aus verschiedenen Gegenden des Gouvernements Perm.

¹⁾ V. Hilber u. J. Ippen, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 18, 52 (1904).

²⁾ Br. Simmersbach, Bg.- u. hütt. Z. 1904, 52.

³⁾ C. Doelter, Mineralschätze der Balkanländer. Stuttgart 1916, 116.

⁴⁾ O. Weiss, Z. prakt. Geol. 9, 250 (1901).

⁵⁾ F. Frech, Bg.- u. hütt. Z. 1915.

⁶⁾ G. Rose, siehe auch A. Arzruni, Z. Dtsch. geol. Ges. 37, 865 (1885).

⁷⁾ E. v. Fedorow u. W. Nikitin, Ann. géol. et min. de Russie 3, 91 (1899).

⁸⁾ M. P. Melnikow, Verh. russ. miner. Ges. 1888, 375.

Bemerkenswert ist auch das Vorkommen auf Gold- und Platinseifen im Gouvernement Orenburg.

In Nordamerika ist Chromit an vielen Orten gefunden worden. Bei Baltimore, in den Bare Hills, ferner im Montgomery County, auch in Pennsylvanien, dann bei Texas, Lancaster Co., bei Hoboken, N. Jersey, kommen Chromitlagerstätten vor.

Californien enthält auch viele Vorkommen, so bei Monterey, von wo ihn W. Blake beschrieb; bereits früher wurden die Lager von Chorro Creek in Californien erwähnt (siehe S. 683). Ich erwähne noch die chromreichen Erze von Waymannsfarm, Virginien.

Wichtig sind auch die Vorkommen in Nord-Carolina, welche J. H. Pratt,¹⁾ ferner vom bergbaulichen Standpunkte R. Helmhacker²⁾ beschrieben haben. Neulich berichtete auch J. V. Lewis³⁾ darüber. Die Peridotite liegen in Hornblende- und Glimmerschiefern. Auf diesem Peridotitzug bauen zahlreiche Gruben neben Chromerz auch Asbest, Eisenerz und Nickelerz.

Auch hier scheinen es besonders Linsen und auch größere Massen zu sein, mitunter aber auch feine Imprägnationen.

Auch Canada hat abbauwürdige Lagerstätten im Black-Lukedistrikt, Provinz Quebec, am Kontakt eines Serpentin mit Granit. Siehe darüber bei J. H. Pratt⁴⁾ und F. Zirkel.⁵⁾

Bedeutend sind auch die Chromitlagerstätten von Australien, in N. South-Wales, welche A. Liversidge⁶⁾ (siehe Analyse Nr. 31), dann R. W. E. Mac Ivor,⁷⁾ beschrieb.

Neuseeland hat abbauwürdige Chromitvorkommen, so bei Woodded Peak, wieder in Dunitgesteinen, welche bereits F. v. Hochstetter⁸⁾ kannte (siehe auch bei R. W. E. Mac Ivor).

Wichtig sind auch die Vorkommen von Neucaledonien, ferner ist die Insel Borneo⁹⁾ zu erwähnen; hier sowie an anderen Orten, z. B. in Mesvin bei Autun (Frankreich),¹⁰⁾ bei Marentino und im Gessotal (beide in Oberitalien) kommt der Chromit in Sanden vor. Über die italienischen Vorkommen siehe L. Colomba¹¹⁾ und A. Rocati.¹²⁾

Aus den diamantführenden Tuffen Südafrikas haben wir bereits Analysen gebracht (siehe S. 686). Darüber hat auch H. S. Harger¹³⁾ berichtet.

In den letzten Jahrzehnten haben die Chromitlagerstätten von Rhodesia große Bedeutung gewonnen.

Im Selukwegebiet (Rhodesia) treten die Chromeisenlagerstätten als Differentiationsprodukte in den amphibolisierten Laven des Grundgebirges auf, welche den Mont d'Or-Granit umgeben; diese Chromlagerstätten, die auch

¹⁾ J. H. Pratt, N. JB. Min etc. 1904, I, 37.

²⁾ R. Helmhacker, Bg.- u. hütt. Z. **56**, 31 (1897).

³⁾ J. H. Lewis, Bull. geol. Surv. U.S. **725**, 101 (1922).

⁴⁾ H. J. Pratt, l. c.

⁵⁾ F. Zirkel, Z. prakt. Geol. **11**, 89 (1893).

⁶⁾ A. Liversidge, Proc. Roy. Soc. N. S.-Wales 1884 und 1887.

⁷⁾ R. W. E. Mac Ivor, Ch. N. **57**, 1 (1888).

⁸⁾ F. v. Hochstetter, Z. Dtsch. geol. Ges. **16**, 341 (1864).

⁹⁾ Gascuel, Z. prakt. Geol. 1902, 158.

¹⁰⁾ A. Mich'el-Lévy, Bull. soc. min. **1** (1878).

¹¹⁾ L. Colomba, Atti. R. Accad. Torino **31**, 593 (1895/96).

¹²⁾ A. Rocati, Boll. soc. geol. it. **20**, 124 (1901).

¹³⁾ H. S. Harger, Geol. Soc. of South Afr. (1905).

zum Teil sekundär angereichert sind, kommen in den verkieselten Serpentin vor, die aus der Umwandlung der gleichen Schichten hervorgingen (siehe S. 683). Die folgenden Analysen sind rein technische Analysen.

	1.	2.
MgO	12,70	13,53
CaO	0,90	2,24
MnO	0,50	—
FeO	11,40	11,80
Al ₂ O ₃	15,20	13,69
Cr ₂ O ₃	51,10	49,20
Fe ₂ O ₃	1,40	0,94
SiO ₂	4,80	6,50
P ₂ O ₅	0,50	1,27
S	Spur	—
H ₂ O	1,90	—
	<hr/> 100,40	<hr/> 99,17

1. Durchschnittsanalysen verschiedener Erzkörper; anal. Wallace u. Clark, Glasgow; nach N. JB. Min. etc. 1927, I, 261 (Ref. E. Kaiser). Summe falsch.

2. Durchschnittsanalyse geringwertiger Erze; anal. G. A. Pinstone, wie oben.

Die Chromitvorkommen des Eruptivkomplexes von Bushveld (Transvaal) wurden von Percy A. Wagner¹⁾ untersucht; der Chromit tritt dort im Rustenburger Gebiet und ferner auch im Lydenburggebiet auf Längen von 160 km bzw. von 140 km auf. Der Verfasser unterscheidet Chromitite und Chromite; erstere sind Gesteine, welche aus Chromit, Bronzit und Bytownit oder Anorthit gebildet werden; es zeigt Übergänge zu Norit und Bronzilit. Die Ausscheidungsfolge ist in diesen Gesteinen: Chromit, Bronzit, Kalkfeldspat; in den chromitarmen Gesteinen ist die Reihenfolge: Bronzit, Chromit, Kalkfeldspat. In beiden Fällen können sich die Ausscheidungen von Chromit und Bronzit überdecken; Feldspat ist jedoch immer das letzte Ausscheidungsprodukt.

Die Analyse eines Chromitits ergab:

Chromit	68,32	und	65,18 %
Picotit	27,12	"	18,89 "
Magnetit	0,93	"	0,69 "
Bronzit	0,33	"	8,02 "
Anorthit	0,56	"	0,83 "

Es verbleibt ein Rest Eisenoxydul, Magnesia und Wasser. Die Analysen dieser Gesteine siehe im Original.

Es ist noch zu bemerken, daß der von Percy A. Wagner aufgestellte Chromitit nicht mit dem von M. Z. Jovičić aufgestellten Chromitit, welcher eine Chromitvarietät ist, verwechselt werden kann (S. 715).

A. L. Hall bemerkt auch, daß mit dem von ihm beschriebenen Jadeitvorkommen von West-Transvaal das mit dem dort gefundenen Chromeisenvorkommen verknüpft sei.

Die erwähnten Chromitite des Bushvelddistrikts enthalten auch Spuren von Platin, Iridium, dann auch Gold und Arsenspuren.

¹⁾ Percy A. Wagner, Trans. geol. Soc. of South-Africa 26, 1 (1923); nach Ref. von E. Kaiser, N. JB. Min. etc. 1927, I, 357.

Die Bushveld-Chromitite eignen sich nicht zum Export, wie dies bei den rhodesischen der Fall ist.

Bedeutende Chromitlager finden sich auch in Indien, und haben diese in den letzten Jahren bedeutende volkswirtschaftliche Bedeutung erreicht.

Japan scheint reich an Chromitvorkommen, bereits bei der Aufzählung der Analysen wurden solche erwähnt, sie finden sich im Serpentin (vgl. S. 683).

Endlich ist zu erwähnen das Vorkommen von Chromit in manchen Meteoriten, welche bereits F. Wöhler und J. K. Hausmann erwähnten; eine Aufzählung der Fundorte würde zu weit führen, siehe darüber E. Cohen und E. Weinschenk,¹⁾ dann E. Berwerth.²⁾ (Siehe S. 684.)

Der wirtschaftlichen Bedeutung nach stehen unter den produzierenden Lagerstätten die von Rhodesia an der Spitze, da sie die größte Förderung haben, dann folgen Neucaledonien, Indien und Kleinasien, während alle übrigen, auch die Gruben der Vereinigten Staaten, wenig Bedeutung für die Weltproduktion haben, höchstens die griechischen Erzlager sind noch erwähnenswert; die Zahl der dort vorkommenden Gruben ist ja, wie wir aus den vielen Fundorten gesehen haben, sehr zahlreich, aber nur wenige davon haben nennenswerte wirtschaftliche Bedeutung, die wichtigsten liegen in Thessalien.

Ich stelle hier noch die neueste Literatur über Chromeisenstein zusammen:

Chromiterze von Washington, siehe J. T. Pardee, Bull. geol. Surv. U.S. **725**, 61 (1922).

Chromitlager in Eastern Oregon, siehe L. G. Westgate, ebenda S. 37.

Chromit von Klamath Mountains, California und Oregon, ebenda S. 1.

E. B. Knopf, Chromerz von Pennsylvania und Maryland, ebenda S. 85.

L. G. Westgate, Chromitlager in Stillwater and Sweet Grass Counties, Montana, ebenda S. 67.

S. G. Gordon, Chromitlager in den State Line Serpentin, Proc. Acad. Phil. **73**, 449 (1821).

J. S. Diller, Amerik. Chromitlager, Bull. Am. Inst. Mining Eng. 1919, 1915.

J. S. Diller, L. G. Westgate u. J. D. Pardee, Chromerze in Californien, Oregon, Washington und Montana, Bull. geol. Surv. U.S. **725A** (1921).

H. E. Williams, Chromitlager von Bahia (Brasilien), Eng. Min. Journ. **111**, 375.

Pakev Kato, Gebändertes Chromiterz von der Akaishigrube, Prov. Jyo, Japan, Journ. geol. soc. Tokyo **28**, 1 (1921).

L. F. Lubogetzky, Chromerz vorkommen in Macedonien, Metall und Erz **22**, 51 (1922).

E. V. Shannon, Chromeisen von Etchison, Montgomery Co., Am. Min. **11**, 16 (1926).

H. B. Maufe, B. Lightfoot and A. E. V. Zeally, Geol. of the Selukwe Mineral Belt, South. Rhodesia Geol. Surv. **8** (1919).

O. Stutzer, Chrom-Mine bei Selukwe in Rhodesia, Metall u. Erz **17**, 249 (1920).

C. Hütter, Chromeisen in N.-Macedonien, Z. prakt. Geol. **28**, 53 (1920).

A. C. Gill, Chromit von Kinai, Alaska, Bull. geol. Surv. U.S. 1922, 742.

¹⁾ E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. naturh. Mus. Wien **5**, 131 (1891).

²⁾ E. Berwerth, Z. Kryst. **38**, 320 (1904).

Verwendung des Chromeisensteins.

Hauptsächlich in der chemischen Industrie findet dieses Mineral Verwendung; es werden verschiedene Chromate aus ihm erzeugt. Diese finden wieder in der Färberei, Gerberei und zur Herstellung der Chromfarbe überhaupt Verwendung. Das Chromoxyd muß in Chromat übergeführt werden, wobei man entweder Kalisalpeter und Pottasche benutzt, oder aber, wie besonders in neuerer Zeit, Kalk, Luft zur Oxydation, und wieder Pottasche oder Soda verwendet.

Chromeisenstein wird auch wegen seines hohen Schmelzpunktes in der Hüttenindustrie als Gestellstein und Futter für basische Öfen verwendet. Der Schmelzpunkt des Chromits ist ein hoher; wengleich die früheren Angaben von 2180° zu hoch ausgefallen sind, ist er immerhin höher als der Quarzschmelzpunkt. Allerdings hängt dieser Schmelzpunkt von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Chromits ab; ein sehr eisenreicher und namentlich ein eisenoxydhaltiger wird leichter schmelzen und sogar unter den Quarzschmelzpunkt zu liegen kommen. Andererseits ist die geringe Angreifbarkeit durch Eisen eine schätzbare Eigenschaft. Zur Darstellung der Ziegel wird dem Chromit etwas Bauxit oder Kaolin, sowie Steinkohlenteer beigemischt. Der Teer verbrennt und es bleibt dann das Futter aus Chromeisen, mit Kaolin oder Tonerde gemengt. Natürlich dürfen Beimengungen wie Kaolin, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, nur in geringen Mengen beigelegt werden. Übrigens wird manchmal von diesen Beimengungen abgesehen und die Erzstücke in Stampfen zusammengeformt werden.

Der Vorzug der Chromite vor basischen Mitteln, wie Magnesit, ist der, daß saure Schlacken ihn, da er neutral und nicht basisch ist, nicht angreifen. Näheres darüber siehe in den Handbüchern der Technologie (siehe Stahl u. Eisen **28**, 335).

Chromit wird übrigens nicht nur in dieser Weise für die zur Stahlproduktion bestimmten Öfen verwendet, sondern auch bei der Verhüttung vieler anderer Metalle, wie Antimon, Arsen, Wismut, Blei, Zinn und Kupfer.

Die Chromerzfutter haben gegenüber den Magnesitfuttern noch den Vorzug der geringeren Abnutzbarkeit, wobei aber andererseits der höhere Preis zu berücksichtigen ist.

Zu solchen Ofenfuttern sind aber nicht alle Chromite geeignet; es hängt die Verwendbarkeit, wie schon oben bemerkt, von der chemischen Zusammensetzung ab.

Eine weitere Verwendung findet der Chromit in der Stahlindustrie als Zusatz zum Eisen bei der Darstellung des Chromstahls, welcher durch seinen größeren Widerstand gegen Stöße, namentlich bei der Herstellung von Pochstempelköpfen, aber auch bei Geschossen und Panzerplatten Verwendung findet.

Da die Chromerze, wie aus der Analysetabelle hervorgeht, sehr verschiedene Zusammensetzung haben, so ist diese grundlegend für ihre Verwendung. Als Ofenfuttermaterial wird man solche Chromite wählen, welche 40—45% Chromoxyd und etwa 10% Kieselsäureanhydrid enthalten; auch ein Magnesiagehalt ist gestattet.

Anders verhält es sich bei der chemischen Industrie und der Gerberei; hier werden hochprozentige Chromoxyde verwendet; man wird nur solche Erze nehmen, welche über 50% Chromoxyd enthalten. Es werden aufbereitete Konzentrate verwendet.

Bei der Chromgerberei wird Chromalaun oder Kaliumbichromat verwendet; hier müssen also die Erze zuerst in Salze übergeführt werden; man wird dabei möglichst hochgradige Erze benutzen.

Für die früher genannte Verwendung als Ofenfutter eignen sich gut die kleinasiatischen Erze, welche nicht sehr hochwertig sind; auch die kaledonischen werden viel verwendet. Die amerikanischen Erze werden vielfach in der Gerberei gebraucht.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß Chromit auch bei der Herstellung von Email und Glasuren gebraucht wird.

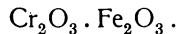
Chromitit.

Dieses Mineral stammt aus Serbien und wurde von M. Z. Jovičić aufgestellt.

Analyse.	MgO	3,89
	CaO	1,25
	Al ₂ O ₃	6,23
	Fe ₂ O ₃	30,59
	Cr ₂ O ₃	59,68
		101,64

Vom Zeljin Berg, Kapoanikgebirg in Westserbien; anal. M. Z. Jovičić, Sitzber. Wiener Akad. **117**, 823 (1908); auch Bull. soc. min. **35**, 511 (1912).

Der Autor stellt die Formel auf:



Er vergleicht das Erz mit dem Kraubather Chromit, welcher die Zusammensetzung haben soll: FeCr₂O₄, FeCr₂O₃, FeCr₂O_{4,5} (?). Diese Abweichungen sind aber wohl durch mangelhafte Chrombestimmungen verursacht.

Der „Chromitit“ ist wohl kein besonderes Mineral, vor allem ist die Formel, welche M. Z. Jovičić berechnet, nicht einwandfrei, da die Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd fehlt; wahrscheinlich handelt es sich um einen Chromit, gemengt mit Magnetit, dies um so mehr, als das analysierte Mineral als Sand vorkommt. Der Chromitit kommt mit Magnetit zusammen vor, die beiden Mineralien wurden durch Schlämmen und durch den Magneten voneinander getrennt. Die Chromitite sind hellglänzend und werden vom Magneten nur schwach angezogen; dies könnte aber leicht auf einen Chromit passen, der etwas Magnetit enthält, was den Überschuß von Eisen erklären könnte.

Andrerseits ist immerhin die Möglichkeit vorhanden, daß die Verbindung FeCr₂O₄ etwas Cr₂O₃ oder aber auch Fe₂O₃ aufnehmen könnte, analog wie bei den Spinellen Tonerde aufgenommen werden kann (vgl. S. 701).

Die Dichte ist niedriger wie bei Chromit, nämlich 3,1.

Das Mineral ist in Salzsäure nicht löslich und deshalb ist der Verfasser auch der Ansicht, daß kein Gemenge von Chromit mit Magnetit vorliegen könnte.

Der von diesem Chromit abgetrennte Teil besteht aus matten Kriställchen, welche nur geringe Mengen von Magnetit enthalten; der Rest besteht aus 43—46% Eisen und 21,5—25% Chrom, mit geringen Mengen von Aluminium und Magnesium.

Vorkommen in Oktaedern im Sand, welcher aus einem Glimmerschiefer stammt.

Einteilung der Spinellgruppe.

Da wir mit den Chromiten sämtliche Glieder der Spinellgruppe behandelt haben, können wir die Einteilung der Spinellgruppe besprechen. Diese Einteilung ist, wie namentlich neuere Arbeiten gezeigt haben, eine sehr schwierige, da es außer den präzis definierten Spinellmineralien viele Mischkristalle gibt, welche als Zwischenglieder unter verschiedenen Namen bekannt sind, wobei sie oft recht willkürlich in die eine oder die andere Gruppe gesetzt wurden.

Überdies ist die Nomenklatur einigermaßen verworren und auch durch die neueren Arbeiten ist keine Klärung eingetreten.

Die einfachen Verbindungen sind folgende:¹⁾

Magnesiumspinell	(MgAl ₂ O ₄),
Eisenspinell	(FeAl ₂ O ₄),
Zinkspinell	(ZnAl ₂ O ₄),
Manganspinell	(MnAl ₂ O ₄),
Magnesioferrit	(MgFe ₂ O ₄),
Magnetit	(FeFe ₂ O ₄),
Magnoferrit (Jacobsit)	(MnFe ₃ O ₄),
Zinkoferrit (Franklinit)	(ZnFe ₂ O ₄),
Magnesiochromit	(MgCr ₂ O ₄),
Ferrochromit	(FeCr ₂ O ₄).

Demnach wäre die Einteilung sehr einfach; sie ist es aber nicht, weil in den allermeisten Fällen die Analysen nicht diese einfachen Formeln ergeben, sondern weil es sich um Mischkristalle handelt, wobei Fe durch Mg oder umgekehrt vertreten ist, auch Zn durch Mg, ferner auch Al durch Fe oder Cr.

Was die Nomenklatur anbelangt, so haben verschiedene Namen, wie Picotit, Eisenpicotit, Chrompicotit, Chlorospinell und andere einigermaßen Verwirrung mit sich gebracht, da sie nicht genau definiert waren und daher bei verschiedenen Spinellen gebraucht wurden.

Am einfachsten liegen die Dinge bei den Ferrispinellen, bei welchen Magnetit, Franklinit gut definiert erscheinen, ebenso in der Gahnitgruppe.

In der Talkspinellgruppe ist nur der eigentliche Spinell MgAl₂O₄ gut definiert, bereits bei Ceylonit (Pleonast) tauchen Schwierigkeiten auf, oder gar bei dem niemals präzis definierten Picotit.

Es sollen nun die zwei wichtigen neuen Einteilungen von E. S. Simpson und P. Niggli besprochen werden. Letztere wurde bereits im Band III, zweite Abteilung, Seite 663 wiedergegeben.

Die Einteilung von E. S. Simpson²⁾ ist insofern zu begrüßen, als sie einen wertvollen Versuch einer rein chemischen Einteilung der Spinellmineralien darstellt. Es fehlt aber hier die Berücksichtigung der Ferrite, welche in vielen Spinellen in merklichen Mengen auftreten.

Am meisten aber ist die Nomenklatur zu bekämpfen. Dadurch, daß er die alten Namen in das Schema einzuzwängen sucht, entsteht Verwirrung; es wäre besser gewesen, eine chemische Nomenklatur anzuwenden, weil die alten Namen meistens in recht verschiedenem Sinne gebraucht wurden. Dies gilt namentlich für Picotit, Magnochromit, Pikrochromit, Ceylonit.

¹⁾ Siehe in C. Hintze, Min. I. Die Benennungen dort sind meistens sehr gute.

²⁾ E. S. Simpson, Min. Mag. 19, 99 (1920).

Der von ihm eingeführte Name Beresofit ist allgemein in allen Lehrbüchern (E. S. Dana, F. Zirkel, G. Tschermak u. a.) für ein Bleichromat angeführt, kann also hier nicht nochmals verwendet werden; auch stammen die Analysen aus dem Jahre 1831.

Ferner bringt beispielsweise E. S. Simpson zwei von ihm neu analysierte Chromite (siehe S. 718) als Spinell oder Ceylonit, während sie doch einen so hohen Chromgehalt aufweisen, eher als Chromhercynite oder als Chrompicotite zu bezeichnen wären; ein so stark chromhaltiges Mineral kann nicht mit Ceylonit, der stets als chromfreies Mineral definiert wurde, zusammengeworfen werden, was nicht für diese Einteilungsmethode spricht.

Die Abteilung des Picrochromits ist zu begrüßen, aber der Name ist nicht gut gewählt, Magnesiumchromit paßt vielmehr. Ich bringe hier das Diagramm von E. S. Simpson, welches, da es die Ferrite nicht berücksichtigt, nicht vollständig ist.

Ferner sei hier die zu dem Diagramm gehörige Analysentabelle zur Erläuterung dieses Diagramms gebracht.

E. S. Simpson¹⁾ teilt namentlich ein nach dem Verhältnis MgO:FeO und Al₂O₃:Cr₂O₃. Ferner berechnet er auf folgende Weise die Koeffizienten *x* und *y*:

$$x = \frac{100(m - f)}{m + f}, \quad y = \frac{100(a - c)}{a + c}.$$

In diesen Formeln ist *m* die Zahl der Moleküle von MgO, *f* die Zahl für FeO, *a* die Molekülzahl für Al₂O₃ und endlich *c* die für Cr₂O₃.

Art	Subart	MgO: FeO	Al ₂ O ₃ : Cr ₂ O ₃	<i>x</i> : <i>y</i>
Spinell	Spinell	> 3:1	> 3:1	—
	Ceylonit	< 3:1 > 1:1	> 1:1	1
	Magnochromit	> 1:1	< 3:1 > 1:1	1
Hercynit	Hercynit	< 1:3	> 3:1	—
	Picotit	< 1:1 > 1:3	> 1:1	1
	Unbekannt	< 1:1	< 3:1 > 1:1	> 1
Chromit	Chromit	< 1:3	< 1:3	—
	Unbekannt	< 1:1	< 1:1 > 1:3	> 1
	Beresowit	< 1:1 > 1:3	< 1:1	1
Picrochromit	Picrochromit	> 3:1	< 1:3	—
	Chrompicotit	> 1:1 < 3:1	< 1:1	< 1
	Unbekannt	> 1:1	< 1:1 > 1:3	> 1

Nach der Berechnung von E. S. Simpson ist *x* positiv, wenn MgO gegenüber FeO vorherrscht, dagegen negativ, wenn FeO gegenüber MgO vorwiegt. In ähnlicher Weise ist *y* positiv oder negativ, je nachdem Al₂O₃ gegenüber Cr₂O₃ vorherrscht oder nicht. In der graphischen Darstellung werden *X* und $-Y$ auf den Horizontallinien, *X* und $-X$ auf den vertikeln Linien aufgetragen (siehe Fig. 110).

Für die einfachen Verbindungen haben *x* und *y* folgende Werte:

	<i>x</i>	<i>y</i>
Spinell MgAl ₂ O ₄	+ 100	+ 100,
Picrochromit MgCr ₂ O ₄	+ 100	- 100,
Hercynit FeAl ₂ O ₄	- 100	+ 100,
Chromit FeCr ₂ O ₄	- 100	- 100.

¹⁾ E. S. Simpson, Min. Mag. 19, 99 (1920).

Analysetabelle nach E. S. Simpson.

Diagramm Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Species . . .	Spinnell	Spinnell	Spinnell	Spinnell	Spinnell	Spinnell	Hercynit	Hercynit
Sub-Species . . .	Mudjee	Ceylon	Ceylon	Ceylon	Ceylon	Magnochromit	Picovit	Hercynit
Ort . . .	Mudjee	Ceylon	Peetaskill	Namban	Namban	Grochau	Lherz	Ronsberg
Analysator . . .	A. Liveridge, 1888	J. F. Gemelin, 1825	C. A. Wolfe, 1869	E. S. Simpson, 1920	E. S. Simpson, 1920	G. M. Bock, 1868	A. Damour 1862	B. Quadrant, 1845
MgO	21,95	18,24	12,84	13,65	14,10	14,00	10,30	2,92
FeO	4,49	12,04	452	21,74	17,45	15,30	24,90	35,67
MnO	—	—	168	0,26	0,28	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	9,41	59	3,80	3,21	—	—	—
Al ₂ O ₃	64,29	57,20	560	42,09	40,35	29,92	56,00	61,17
Cr ₂ O ₃	4,62	—	60,79	595	22,60	40,78	8,00	—
SiO ₂	2,75	3,15	—	22,76	1,51	—	2,00	—
	98,10	100,04	100,63	100,01	100,38	100,00	101,20	99,76
x	+ 79	+ 46	+ 3	+ 16	+ 16	+ 24	— 15	— 74
y	+ 91	+ 100	+ 100	+ 47	+ 45	+ 5	+ 82	+ 100

C. DOELTER, CHROMVERBINDUNGEN.

Diagramm Nr.	9	10	11	12	13	14	15
Species . . .	Chromit	Chromit	Chromit	Chromit	Picrochromit	Picrochromit	Picrochromit
Sub-Species . . .	Chromit	Beresoff	Beresoff	Beresoff	Chrompicovit	Chrompicovit	Picrochromit
Ort . . .	Maurer, Mis.	Baltimore	Baltimore	Beresov	Dun Mt.	New Caledonia	L. Memphrenagor
Analysator . . .	C. Chabrie, 1910	H. Abich, 1831	H. Abich, 1831	A. Moberg, 1848	T. Petersen, 1869	E. Glasser, 1904	T. S. Hunt, 1849
MgO	1,29	7,45	9,96	6,68	14,08	11,10	18,13
FeO	30,09	20,13	185	18,42	12,54	16,70	6,48
MnO	—	—	280	257	0,46	—	—
Fe ₂ O ₃	1,60	—	—	—	6,08	1,09	16,45
Al ₂ O ₃	3,72	11,85	116	10,83	12,13	3,00	11,30
Cr ₂ O ₃	61,53	60,04	395	54,91	56,54	68,00	49,75
SiO ₂	0,55	—	—	0,91	—	—	—
	99,12	99,47	98,52	101,01	101,83	99,89	102,11
x	— 86	— 20	— 3	— 22	+ 32	+ 8	+ 67
y	— 84	— 55	— 45	— 60	— 52	— 88	— 50

E. S. Simpson berechnet nunmehr 15 Analysen und zieht daraus die Quotienten x und y , auf Grund welcher er die Eintragung in das Diagramm vornimmt. In diesem bezeichnen die Ecken des Quadrates die oben angeführten Verbindungen, bei welcher x und y den Wert von 100 besitzen.

Zu der Tabelle S. 718, welche auch als Basis für die graphische Darstellung dient, ist noch zu bemerken, daß von den 15 Analysen nur 5 neueren Datums sind, die übrigen 10 stammen aus den Jahren 1825—1869, was namentlich bei den chromhaltigen Bedenken wachrufen muß, da damals die Bestimmung des Chroms noch wenig gut ausgebildet war.

Überdies fehlt bei der Hälfte der Analysen die Trennung der Eisenoxyde; ich halte daher die meisten dieser Analysen nicht für geeignet zur Formelbestimmung. Selbstverständlich können für die graphische Darstellung auch Analysen mit merklichem Eisenoxydgehalt nicht herangezogen werden, da ja bei dieser das Eisenoxyd nicht berücksichtigt wurde.

Einige seiner Analysen scheinen mir überhaupt ganz ungeeignet für eine Berechnung, z. B. die des „Magnochromits“ von Grochau, da diese ja nur aus einem Gemenge durch M. Websky herausgerechnet wurde. Dieser Magnochromit steht auf sehr schwachen Füßen, ebenso der Beresowit.

Es wäre besser, nur ganz einwandfreie Analysen zu verwenden und dann zwei Projektionen zu machen, einmal die chromfreien und dann die chromhaltigen, bei welchen die Komponenten wären: FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , MgAl_2O_4 .

P. Niggli hat bei Besprechung der Arbeit des eben Genannten eine Einteilung und Nomenklatur der Spinelle gegeben (siehe Bd. III. 2, 663). Bezüglich des Beresofits gilt das oben Gesagte, daß dieser Name für ein Bleichromat bereits in Anspruch genommen ist. Der Name Magnesiochromit wird an zwei Stellen gebracht, als eigentlicher Spinell und in der Pikrochromitgruppe, worin er E. S. Simpson folgt; meiner Ansicht ist er an der erstgenannten Stelle zu streichen; denn bereits C. F. Rammelsberg hatte ihn unter die Chromite eingereiht. Auch der Chromhercynit gehört eher zu den Chromiten als zu den Tonerdespinellen.

Im übrigen schließe ich mich mit diesen Einschränkungen der Einteilung von P. Niggli¹⁾ teilweise an, gebrauche aber eine andere Bezeichnungsweise. Noch eine Bemerkung über den Namen: Picotit.

P. Niggli hat in seiner Einteilung in der Zeitschrift für Krystallographie

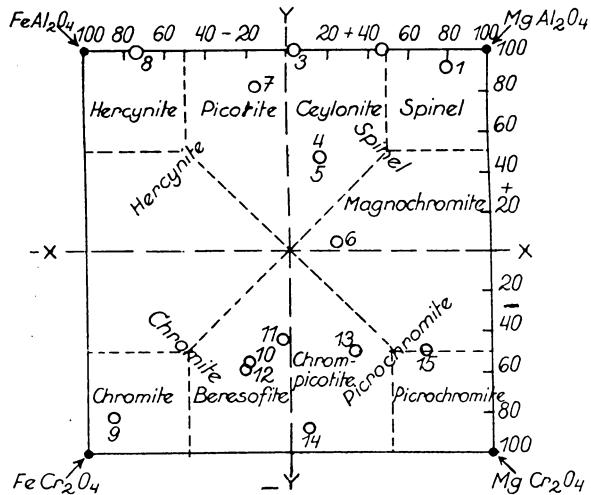


Fig. 110. Graphische Darstellung der Zusammensetzung der Spinellgruppe. Nach E. S. Simpson.

¹⁾ Siehe auch P. Niggli, Lehrb. d. Miner. Bd. I, 598 (1924).

den Picotit unter die Hercynite eingereiht, wobei er bemerkt, daß er oft chromhaltig sei; außerdem unterscheidet er den Chrompicotit, bei dem erhebliche Mengen von Magnesium in der Formel $MgCr_2O_4$ durch Fe ersetzt sind und auch das Chromoxyd durch Tonerde ersetzt sein kann.

In seiner speziellen Mineralogie bezeichnet er den Picotit als chromhaltigen Spinell; ich bin auch der Ansicht, daß man als Picotite nur chromhaltige Hercynite bezeichnen sollte; der Name Chrompicotit könnte auf Chromite, welche neben MgO , FeO außerdem Tonerde enthalten, angewandt werden.

Zum Schlusse gebe ich eine Einteilung nebst Nomenklatur.

Die regulären Spinellide, wie sie G. Tschermak nannte, lassen sich in 3 Gruppen einteilen: Aluminate, Ferrite (Ferrate), Chromite. Diese zerfallen je nachdem an die dreiwertigen Elemente: Al, Fe, Cr, Ferroeisen, Magnesium, Manganoxydul, Zinkoxyd gebunden ist, in verschiedene Untergruppen, hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß man es mit isomorphen Mischkristallen zu tun hat (siehe S. 716) und daher die reinen Komponenten nur selten vorkommen. Zu bemerken ist ferner, daß oft einem Aluminat ein Ferrit beigemischt ist; was bei der Einteilung nicht immer in Betracht gezogen werden kann.

I. Aluminate.

1. Magnesiumaluminat (Talkspinell, Magnesiumspinell).
2. Magnesiumferroaluminat (Magnesiumferrospinell, Ceylonit, Pleonast, Ferropicotit).
3. Ferroaluminat (Ferrospinell, Hercynit).
4. Magnesiumferrochromaluminat (Picotit).
5. Zinkaluminat (Zinkspinell, Gahnit, Automolit).
6. Zinkferroaluminat oder Zinkferromanganaluminat (Disluit, Kreitonit).

II. Ferrite.

7. Ferroferrit (Magnetit).
8. Magnesiumferrit (Magnoferrit).
9. Zinkferrit (Franklinit).
10. Manganoferrit (Jacobsit).

III. Chromite.

11. Ferrochromit (Chromeisen, Chromit).
12. Magnesiumchromit (Pikrochromit).
13. Ferromagnesiumaluminiumchromit (Hercynitchromit, Chromohercynit).

Anm. zu 4. Eventuell könnte man daran denken, diese Abteilung mit 13. zu vereinigen, der Unterschied ist ein quantitativer, dem Verhältnis Al:Cr nach; in der 4. Abteilung herrscht Al bedeutend vor, in der 13. umgekehrt das Chrom. Chemisch läßt sich der Name nicht richtig ausdrücken; eine Vereinigung wurde trotzdem unterlassen, weil sich der Spinell nahestehende Picotit nicht gut mit dem Chromhercynit, welcher wesentlich ein Chrommineral ist, vereinigen läßt.

Anm. zu 6. Für Kreitonit, welcher nur eine Varietät des Gahnits ist, habe ich keine eigene Abteilung für nötig gehalten.

Chromoxyd.

Diese Verbindung ist zwar in der Natur bisher noch nicht gefunden worden, aber schon wegen der Analogie von Cr_2O_3 mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 muß sie erwähnt werden.

Kristallklasse. Trigonal.

Isomorph mit Korund und Eisenglanz.

Wheeler P. Davy¹⁾ bestimmte bei Chromoxyd mit Hilfe der röntgenographischen Methode die Seite des Elementarkörpers bei den 3 Verbindungen, sowie das Achsenverhältnis und die Dichten:

Substanz	Seite des Elementarkörpers	Achsenverhältnis	Dichte aus Röntgen- daten	Direkte Dichte- bestimmung
Al ₂ O ₃	. . . 4,745	2,726	4,001	3,99
Fe ₂ O ₃	. . . 5,035	2,726	5,243	5,19—5,30
Cr ₂ O ₃	. . . 4,932	2,754	5,256	5,215

Synthese.

Das Chromsesquioxyd ist oft dargestellt worden; hier einige Synthesen. Es bildet sich leicht aus CrO₃ durch Erhitzen. Löst man Natriumdichromat im Wasserbad, so entzündet es sich, die Asche ist Chromoxyd.

Der erste, welcher dieses Oxyd darstellte, war F. Wöhler.²⁾ Er zersetzte die Chlorchromsäure durch Rotglut; es tritt Dissoziation ein, Sauerstoff und Chlor entweichen, wobei Chromoxyd in Kristallen zurückbleibt. Die erhaltenen rhomboedrischen Kristalle waren verzwillingt und zeigten rhomboedrische Spaltbarkeit. Sie sind opak, zeigen Metallglanz. Strich dunkelgrün. Dichte 5,2.

G. Strüver³⁾ hat Kristalle, welche nach derselben Methode von A. Cossa durch Zersetzung von CrO₃Cl₂ erhalten worden waren, gemessen. Es sind meistens Zwillinge mit (111) als Zwillingsachse oder mit der Zwillings-ebene (100). Es wurden sehr reiche Kombinationen beobachtet; vorherrschend ist (111), aber auch (101) ist gut ausgebildet.

J. Ebelmen⁴⁾ schmolz wie bei anderen Oxyden, das amorphe Chromoxyd mit Calciumcarbonat und Borsäure zusammen; das erhaltene Produkt wird mit Salpetersäure behandelt, wobei das Chromoxyd zurückbleibt. Er erhielt ebenfalls Rhomboeder mit einigen anderen Flächen kombiniert. Die Kristalle sind härter als Topas. Dichte 5,215. Farbe stark dunkelgrün.

A. N. Svanberg⁵⁾ erhitzte Kaliumbichromat in einem Porzellantiegel während 18 Stunden; dabei zersetzt die Kieselsäure des Porzellans das Chromat und es bilden sich die Kristalle von Chromoxyd an den Tiegelwänden.

Ähnlich wie F. Wöhler ließ Geuther⁶⁾ das Chromylchlorid in Dampfform durch ein zur Rotglut erhitztes Rohr streichen. Die Verbindung soll aber nach Geuther die Zusammensetzung Cr₅O₉ haben und merklich magnetisch sein.

Dupont und Ferrières⁷⁾ ließen Wasserdampf auf Chromsesquichlorid einwirken. Die Kristalle waren Rhomboeder von schwarzgrüner Farbe.

¹⁾ Wheeler P. Davy, Phys. Rev. **21**, 726 (1923); nach N. JB. Min. etc. 1924, II, 156.

²⁾ F. Wöhler, Pogg. Ann. **33**, 341 (1834).

³⁾ G. Strüver, Mem. Acc. Lincei **5**, 519 (1888).

⁴⁾ J. Ebelmen, Ann. phys. et chim. **33**, 34 (1851).

⁵⁾ A. N. Svanberg, Journ. prakt. Chem. **54**, 188 (1854).

⁶⁾ Geuther, Ann. chim. pharm. **118**, 61 (1861).

⁷⁾ Dupont u. Ferrières nach F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, l. c. S. 246.

Zufällige Bildung. Nach W. P. Blake¹⁾ bildete sich Chromoxyd an den Wänden eines Ofens, in welchem durch längere Zeit Kaliumchromat aus Chromeisen dargestellt worden war. Dasselbe wurde nach F. Fouqué und A. Michel-Lévy²⁾ in der Fabrik Clouet in Havre beobachtet; es hat hierbei die Kieselsäure des Ofenmaterials auf das chromsaure Kali reagiert.

Eine weitere Synthese des Chromoxyds stammt von W. Bruhns.³⁾ Er stellte Hämatit, Korund, Quarz, Tridymit und Titaneisen dar, indem er gefällte Oxyde im zugeschmolzenen Rohr erhitzte, wobei er geringe Mengen von Fluorammonium zugab.

So erhielt er aus Chromoxydhydrat Chromoxyd.

Chromoxydgel. Dieses wurde u. a. von K. Endell und R. Riecke⁴⁾ dargestellt; sie studierten an diesem Gel, wie an anderen Gelen das Verglimmen beim Erhitzen.

Hier will ich schließlich erwähnen, daß ich⁵⁾ grünes Chromoxyd Cr_2O_3 mit Radiumstrahlung untersuchte; es blieb unverändert, dagegen wurde die Lösung in Borax, als Glas ziemlich stark verändert. Auch Chromsäure CrO_3 wurde nicht verändert. Chromhydroxyd jedoch wurde violettblau.

Chromate.

Von C. Doelter (Wien).

Wir wir bereits gesehen haben, sind Chromate meistens isomorph mit Sulfaten, auch Selenaten; in der Natur kommen aber nur wenige Chromate vor, meistens Bleichromate.

Die Chromate der Alkalien finden sich dagegen nur ganz selten. A. E. H. Tutton und Mary Porter⁶⁾ haben die Doppelsulfate der Alkalien und des Magnesiums untersucht. Aber diese Salze können hier nicht behandelt werden, da sie keinerlei Analogien mit den natürlichen Chromaten haben. H. v. Foullon stellte Calciumchromate dar.⁷⁾

Nach J. W. Retgers⁸⁾ wäre Natriumchromat nicht isomorph mit Natriumsulfat; wogegen jedoch H. Traube⁹⁾ für die Isomorphie eintritt. J. W. Retgers hat dagegen die Isomorphie von K_2MO_4 mit K_2SO_4 sowie mit K_2WO_4 nachgewiesen; das Molybdat und das Wolframat sind nach ihm wahrscheinlich dimorph.

Aus den Versuchen von H. Traube ergab sich jedoch, daß sich aus wäßrigen Lösungen von Kaliumsulfat oder Chromat mit Wolframat Kristalle erzielen lassen. H. Traube stellte eine Anzahl von Doppelsalzen, die hierher gehören, dar. Solche kommen aber in der Natur nicht vor.

H. Traube hat ferner auch das Doppelsalz $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$ dargestellt.

¹⁾ W. P. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. [2] 10, 352.

²⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthese etc. 246 (1882).

³⁾ W. Bruhns, N. JB. Min. etc. 1889, II, 63.

⁴⁾ K. Endell u. R. Riecke, ZB. Min. etc. 1914, 249.

⁵⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910, S. 43.

⁶⁾ A. E. H. Tutton u. Mary Porter, Min. Mag. 16, 169 (1912); Z. Kryst. 51, 53 (1913).

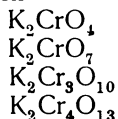
⁷⁾ H. v. Foullon, J. k. k. geol. R.A. 40, 421 (1891).

⁸⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. 8, 63 (1891).

⁹⁾ H. Traube, N. JB. Min. etc. 1894, I, 171.

Kaliumchromat.

Von den vier Kaliumchromaten:

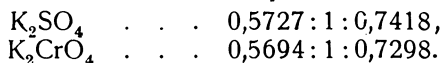


existiert nur das eine in der Natur, das Kaliummonochromat. Dieses Salz tritt in zwei Kristallarten auf; die stabile Form ist das β -Chromat, welches bei etwa 666° nach S. F. Żemczuczny und E. Groschuff in die andere α -Form übergeht. Diese Kristalle sind rhombisch-dipyramidal (pseudohexagonal). Das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,5695 : 1 : 0,7297 \quad (\text{E. Mitscherlich}).$$

Siehe darüber G. Wyrouboff,¹⁾ P. Groth,²⁾ J. W. Retgers.³⁾

B. Gossner⁴⁾ gibt folgende Vergleichszahlen des Kaliummonochromats mit dem Kaliumsulfat. Beide sind isomorph.



Die Dichten sind: 2,666 und 2,741 und die Molekularvolumina 64,92 und 70,39.

H. de Sénarmont⁵⁾ glaubte auch hexagonale Kristalle erhalten zu haben, als er diese aus natriumcarbonathaltiger Lösung herstellte; nach J. W. Retgers³⁾ handelt es sich aber um den sog. Chromglaserit $\text{NaK}_3(\text{CrO}_4)_2$.

Physikalische Eigenschaften. Dichte nach H. Schröder⁶⁾ bei 4° 2,721; nach J. W. Retgers³⁾ 2,727; 2,741 nach Br. Gossner.⁴⁾

W. Spring⁷⁾ hat die Dichten bei verschiedenen Temperaturen und daraus die kubischen Ausdehnungskoeffizienten angegeben:

θ	δ	θ	δ
0°	2,740	60°	2,723
10	2,737	70	2,717
20	2,735	80	2,711
30	2,732	90	2,7102
40	2,729	100	2,7095
50	2,726		

Daraus berechnet er den kubischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0 und 100° zu 0,0001134.

Die **spezifische Wärme** ist nach H. Kopp⁸⁾ zwischen 18 und 47°: 0,189; V. Regnault⁹⁾ fand zwischen 17 und 89°: 0,185; während F. Neumann¹⁰⁾ 0,1840 angibt.

¹⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **3**, 75 (1880).

²⁾ P. Groth, Pogg. Ann. **103**, 214 (1868).

³⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **8**, 39 (1881).

⁴⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 166 (1904).

⁵⁾ H. de Sénarmont nach C. F. Rammelsberg, l. c.

⁶⁾ H. Schröder, Ann. d. Chem. **174**, 249 (1874).

⁷⁾ W. Spring, Bull. Acad. Belgique **4**, Nr. 3; auch Berliner Ber. **15**, 1940 (1882).

⁸⁾ H. Kopp, Ann. d. Chem. Supp.-Bd. **3**, 243 (1864).

⁹⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. **1**, 129 (1840).

¹⁰⁾ F. Neumann, Pogg. Ann. **128**, 123 (1865).

Schmelzpunkt:

°	Beobachter
975 u. 940°	H. Le Chatelier, ¹⁾
984	S. F. Žemčuczny, ²⁾
971	E. Groschuff, ³⁾
978	Amadori, ⁴⁾
976	E. Flach. ⁵⁾

Die Umwandlungspunkte sind von S. F. Žemčuczny zu 679°, von E. Groschuff zu 666° bestimmt worden. E. Flach fand 669°.

Löslichkeit.

	Beobachter	
	Alluard ⁶⁾	J. Koppel u. Blumental ⁷⁾
0°	58,90	57,11
10	60,92	—
20	62,94	—
30	64,96	65,13
40	66,98	—
50	69	—
60	71,02	74,60
70	73,04	—
80	75,06	—
90	77,08	—
100	79,10	—
105,8	—	88,8

Das elektrische Leitvermögen des festen Salzes wurde von H. E. Benrath und Wainoff⁸⁾ bestimmt. Die Zahlen ergeben folgende Formeln:

$$\text{Gelbes } \beta\text{-Salz } \log \kappa = -3,35833 + 0,00766 t,$$

$$\text{Rotes } \alpha\text{-Salz } \log \kappa = -2,10113 + 0,00698 t.$$

In Alkohol ist K_2CrO_4 unlöslich, ebenso in kondensiertem Chlorwasserstoff und in flüssigem Ammoniak.

Optische Eigenschaften von Kaliumchromat.

E. Mallard⁹⁾ hat die Brechungsquotienten bestimmt und A. Des Cloizeaux¹⁰⁾ bestimmte den Winkel der optischen Achsen. F. Corio¹¹⁾ hat bei seinen Untersuchungen über isomorphe Mischungen von Kaliumsulfat mit Kaliummonochromat die Brechungsquotienten und Achsenwinkel der Mischkristalle und der Komponenten gemessen. Er fand:

	N_α	N_β	N_γ
K_2SO_4	1,4937	1,4951	1,4983
K_2CrO_4	1,7087	1,7261	1,7304

¹⁾ H. Le Chatelier, Bull. soc. chim. **47**, 300 (1887) und C. R. **118**, 350 (1894).

²⁾ S. F. Žemčuczny, Z. anorg. Chem. **57**, 267 (1906).

³⁾ E. Groschuff, ebenda **58**, 102 (1906).

⁴⁾ Amadori, Atti R. Acc. Linc. **21**, 667; **22**, 453 (1912).

⁵⁾ E. Flach, siehe S. 729. ⁶⁾ Alluard, C. R. **59**, 500 (1864).

⁷⁾ J. Koppel u. Blumental, Z. anorg. Chem. **53**, 228 (1907).

⁸⁾ H. E. Benrath u. Wainoff, Z. f. phys. Chem. **77**, 257 (1911).

⁹⁾ E. Mallard, Bull. soc. min. **3**, 3 (1880).

¹⁰⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Recherches, Paris (1867).

¹¹⁾ F. Corio, Atti Soc. Sc. Nat. Modena **16**, 75 (1898); Z. Kryst. **32**, 524 (1900).

Für die Winkel der optischen Achsen gibt F. Corio folgende Werte an:

	$2H_{a(Na)}$	$2V_{a(Na)}$	$2E_{a(Na)}$
K_2SO_4	66 50 $\frac{1}{2}$	65 24	107 42 $\frac{1}{2}$
K_2CrO_4	60 22 $\frac{1}{2}$	52 54 $\frac{1}{2}$	99 42 $\frac{1}{2}$

Diese Werte sind aus den Brechungsquotienten berechnet. A. Des Cloi-zeaux hatte kleinere Werte gefunden.

Das System K_2CrO_4 — Na_2CrO_4 .

Die Isomorphie von Kaliumchromat mit Natriumchromat wird von B. Gossner¹⁾ bestritten, in der Tat gelang es ihm nicht, isomorphe Mischkristalle aus wäßrigen Lösungen zu erhalten; dagegen wurden von R. Flach²⁾ aus Schmelzfluß Mischkristalle erhalten. Die beiden Salze bilden eine kontinuierliche Mischungsreihe.

Das Natriumchromat schmilzt bei 792°, das Kaliumchromat bei 976°.

Beide Salze bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, welche hexagonal sind. In der Schmelzkurve zeigt sich ein Minimum bei 752°.

Bei der Abkühlung der Schmelzen entstehen zunächst hexagonale Mischkristalle, die sich im Umwandlungsintervalle von 660 bis 331° meistens in einfache Kristalle und Mischkristalle von Chromglaserit und Natriumchromat abspalten. Die Verhältnisse sind ganz ähnlich, wie bei den analogen Sulfaten, welche R. Nacken untersucht hat (siehe S. 173).

Die Dichten sind: K_2CrO_4 2,749
 Na_2CrO_4 2,765
 NaK_3CrO_4 2,768

Bei 669° wandelt sich Kaliumchromat in die rhombische Form, welche pseudo-hexagonal ist; ebenso wandelt sich das Natriumchromat bei 413° in eine solche Form um.

Chromglaserit.

Es ist dies das Doppelsalz NaK_3CrO_4 , welches analog dem eigentlichen Glaserit zusammengesetzt ist. Der Name ist nicht glücklich gewählt, weil dieses Doppelsalz in der Natur nicht vorkommt, daher kein Mineral ist.

Der Chromglaserit bildet sich von 607° an als trigonaler, optisch positiver Kristall aus.

B. Gossner erhielt aus allen wäßrigen Lösungen von Kalium- und Natriumchromat nur dieses Doppelsalz, dagegen keine isomorphen Mischungen.³⁾ E. Flach erhielt es jedoch neben isomorphen Mischlingskristallen aus Schmelzfluß.

A. Johnsen⁴⁾ kam ebenfalls zu Resultaten, die mit jenen von B. Gossner übereinstimmen. Die Dichte fand er zu 2,766. Die Kristalle sind ihm zufolge monoklin, das Achsenverhältnis der Modifikation ist:

$$a : b : c = 0,58327 : 1 : 0,89229. \quad \beta = 89^\circ 14'.$$

Optischer Charakter positiv. Kleiner Achsenwinkel.

¹⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **39**, 155 (1904).

²⁾ E. Flach, l. c. S. 729.

³⁾ Bei dieser Frage ist aber die verschiedene Löslichkeit der beiden Chromate zu berücksichtigen.

⁴⁾ A. Johnsen, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **23**, 269 (1907).

Natriumchromat.

Dieses Salz ist bisher nicht in der Natur gefunden worden.

Natriumchromat kristallisiert rhombisch-dipyramidal,

$$a : b : c = 0,4643 : 1 : 7971.$$

Natriummonochromat scheidet sich oberhalb etwa 65° aus seiner wäßrigen Lösung aus.

Löslichkeit in Wasser.

Löslichkeit nach R. Abegg und Fr. Auerbach Bd. IV. 1, S. 336 (1921).

⊖	g Na ₂ CrO ₄ in 100 g H ₂ O	Bemerkung stabil:	Autor
0°	31,69	Na ₂ CrO ₄ · 10 H ₂ O	Mylius u. Funk
10	50,0	Na ₂ CrO ₄ · 10 H ₂ O	" "
18,5	71,5	stabil	" "
21	90	labil	" "
19,525	79,2	Umwandlungspunkt 10H → 6H Na ₂ CrO ₄ · 6 H ₂ O	Richards u. Churchill
25,6	85,7	Na ₂ CrO ₄ · 4 H ₂ O	Mylius u. Funk
30	87,38	4H labil	Schreinemakers
40	95,4	4H stabil	Mylius u. Funk
54,5	109,8	Umwandlungspunkt 4H → Anhydrid Na ₂ CrO ₄	" "
62,8	123,3		" "
70	122,5		" "
50	124,3		" "
100	126		" "

Tarapacáit.

So nannte J. Raimondi¹⁾ ein mit Kalisalpeter vorkommendes Kaliumchromat, welches jedoch nicht für sich allein vorkommt, sondern in dem „Caliche azufrado“. Es soll die Zusammensetzung



besitzen; jedoch noch mit Chlornatrium, Natronnitrat, Natriumsulfat und Kaliumsulfat verunreinigt sein. Vorkommen in Tarapacá (Chile) und in der Atacama-wüste.

Erst viel später hat W. Brendler²⁾ eine neue Untersuchung des Tarapacáits unternommen. Er konnte auch Kristalle untersuchen, welche dem rhombischen Kristallsystem angehören; der Vergleich der Winkel gab eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen von E. Mitscherlich, J. Brooke und F. Corio.

Die Kristalle sind pseudo-hexagonal.

Die chemische Untersuchung ergab einen Gehalt von Kaliumchromat von 99,66%, eine zweite Analyse ergab:

$$99,54\% K_2CrO_4.$$

Die untersuchten Kristalle stammen aus „Caliche“ von der Oficina alemana

¹⁾ J. Raimondi, Min. du Pérou 274 (1878). — J. Domeyko, Min. Chile 3. Aufl. S. 447.

²⁾ W. Brendler, Z. Kryst. 58, 445 (1923).

in Tarapacá. Dieser bestand aus 63,7% Natronsalpeter, 31,50 Chlornatrium und 4,1% in Wasser Unlöslichem.

Beigemengt waren dem analysierten Tarapacáit nur äußerst geringe Mengen von Natronsalpeter (weniger als 0,3%), dann Spuren von Chlor, Natrium und Schwefelsäure, letztere wahrscheinlich als Kaliumsulfat.

Das System $K_2SO_4-K_2CrO_4$.

Wie wir gesehen haben, sind das Kaliumchromat und das Kaliumsulfat isomorph; sie bilden eine Reihe von Mischkristallen. Untersuchungen über die Mischbarkeit dieser Salze sind sowohl auf dem Wege des Schmelzflusses, als auch auf nassem Wege mehrfach unternommen worden. Es ist hier nicht möglich, alle Arbeiten über diesen Gegenstand ausführlicher wiederzugeben, es mögen nur einige der wichtigeren hier erwähnt werden.

Im Schmelzflusse ist das System $K_2SO_4-K_2CrO_4$ von H. Le Chatelier,¹⁾ von E. Groschuff²⁾ und von Amadori³⁾ untersucht worden.

Ich gebe hier die Werte des letztgenannten, welche die neuesten sind.

Gew.-% K_2SO_4	Erstarrungs- beginn	Umwandlungs- beginn
0	978°	666°
10	984	661
20	984	651
50	1010	632
60	1026	623
80	1045	600
90	1056	592
100	1066	585

Daraus geht hervor, daß beide Modifikationen des Kaliumsulfates und Chromates eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden. Mischkristalle aus Lösungen stellten dar: P. Groth,⁴⁾ G. Wyrouboff,⁵⁾ C. F. Rammelsberg,⁶⁾ A. Fock⁷⁾ und W. Herz.⁸⁾

In neuerer Zeit haben sich namentlich F. Corio und L. Stibing damit beschäftigt.

F. Corio untersuchte kristallographisch und optisch folgende Mischungen:

- I. K_2SO_4 mit 0,866 Mol.-% CrO_3
- II. K_2SO_4 " 1,583 " "
- III. K_2SO_2 " 3,91 " "
- IV. K_2SO_4 " 22,246 " "
- V. K_2SO_4 " 80,68 " "

Er bestimmte für die Mischkristalle die Hauptbrechungsquotienten, die Winkel der optischen Achsen und die Kristallwinkel, aus denen er die Achsenverhältnisse berechnete.

¹⁾ H. Le Chatellier, C. R. **118**, 350 (1894).

²⁾ E. Groschuff, Z. anorg. Chem. **58**, 102 (1908).

³⁾ Amadori, Atti R. Accad. Linc. (5) **21**, 607; **22**; 453 (1912).

⁴⁾ P. Groth, l. c.

⁵⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **2**, 96 (1879).

⁶⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 324 (1854).

⁷⁾ A. Fock, Z. Kryst. **28**, 372 (1897).

⁸⁾ W. Herz, Inaug.-Diss. Berlin 1895.

Mischkristalle von K_2SO_4 und K_2CrO_4 .
Tabelle nach L. Stibing.

1 Liter Lösung enthält Gramme von	Molekularkonzentration per Liter Gramm-Moleküle				Zusammensetzung der Kristalle in Mol.-%		Molekularkonzentration der Kristalle in angewendeten Mengen				Zusammensetzung der Kristalle in Mol.-%		
	K_2SO_4	K_2CrO_4	K_2SO_4	K_2CrO_4	c_1	c_2	$\frac{c_1 \cdot 100}{c_1 + c_2} = n$	$100 - n$	e'	e	c_1	c_2	$\frac{c_1 \cdot 100}{c_1 + c_2} = m$
83,41	14,41	0,4788	0,0741	1	0,1548	86,95	13,05	1,9311	0,0053	1	0,0027	99,70	0,30
84,46	23,50	0,4848	0,1209	1	0,2493	80,00	20,00	2,0235	0,0092	1	0,0046	99,50	0,50
74,72	51,35	0,4289	0,2642	1	0,6158	62,34	37,66	2,6895	0,0237	1	0,0087	99,10	0,90
65,26	76,26	0,3746	0,3923	1	0,0471	48,22	51,78	1,9260	0,0223	1	0,0115	98,81	1,19
56,61	122,11	0,3250	0,6281	1	1,9329	34,12	65,88	1,8680	0,0394	1	0,0189	98,13	1,87
49,36	140,63	0,2834	0,7543	1	2,6619	27,32	72,68	1,5872	0,0355	1	0,0248	97,56	2,44
40,34	198,23	0,2316	1,0197	1	4,4034	18,53	71,47	1,2584	0,1603	1	0,0710	93,45	6,55
33,70	259,29	0,1935	1,3338	1	6,8946	12,67	87,33	1,4856	0,1380	1	0,0929	91,74	8,26
25,15	358,66	0,1434	1,8450	1	12,8676	7,21	92,79	0,6745	0,1892	1	0,2805	78,12	21,88
24,78	401,37	0,1421	2,0647	1	14,5590	6,42	93,58	0,6826	0,4172	1	0,6255	61,53	38,47
0,35	522,30	0,0364	2,6867	1	73,7475	1,35	98,65	0,0603	0,5795	1	9,6142	9,41	90,59

Molekulargewicht:	Zusammensetzung der Mischkristalle in Gewichts-% K_2SO_4	K_2CrO_4	Spezifisches Gewicht der Mischkristalle	Berechnet:	Gefunden:
174,3	99,4920	0,5080	2,6664	2,6664	2,666
174,4	98,7935	1,2065	2,6669	2,6669	2,667
174,7	97,2907	2,7093	2,6680	2,6680	2,668
175,9	90,6163	9,3837	2,6732	2,6732	2,673
181,9	59,4667	40,5333	2,6959	2,6959	2,696
192,5	8,4550	91,5450	2,7345	2,7345	2,735

E. Flach¹⁾ hat auch die Sulfate von Natrium und von Kalium mit den entsprechenden Chromaten verglichen, sie sind isomorph, wobei E. Flach auch die topischen Parameter der Sulfate und Chromate, sowie bei den beiden Glaseriten berechnete; bei letzteren ist die Übereinstimmung groß, weniger gut ist sie bei den Natriumsulfaten und Natriumchromaten.

Ferner hat derselbe Forscher Mischkristalle von Kaliumchromat mit Kaliumsulfat und von Natriumchromat mit Natriumsulfat hergestellt. Die Daten sind folgende:

	Schmelzpunkt	Umwandlungs- punkt
Na_2SO_4	885°	235°
Na_2CrO_4	792	413
K_2SO_4	1072	586
K_2CrO_4	971	666

Bei den Natriumsalzen findet kontinuierliche Mischbarkeit statt zwischen den β - und α -Modifikationen. Die Kurven zeigen weder ein Maximum noch ein Minimum.

Weitere Details, sowie Löslichkeitsbestimmungen in Wasser, siehe in der Originalarbeit.

Kaliumchromat bildet Mischkristalle mit dem entsprechenden Sulfat und wurden die Mischkristalle von L. Stibing untersucht. Beide Komponenten kristallisieren rhombisch-bipyramidal. Die Unterschiede der analogen Winkel erreichen 1,16'. Die Differenz der Dichten ist 0,075. Über weitere kristallographische Einzelheiten siehe G. Wyrouboff²⁾ und L. Stibing.³⁾

Letzterer hat auch die Löslichkeiten von K_2SO_4 und K_2CrO_4 in Wasser verglichen.

Hundert Gewichtsteile Wasser lösen:

	K_2SO_4	K_2CrO_4
10°	9,7	62,1
20°	10,9	—
27°	—	66,3
30°	12,3	—

Um Mischkristalle zu erhalten, wurden 10 g-Mol. von beiden Salzen so in Wasser gelöst, daß in der ersten Lösung sich von einem Salze 1 g-Mol. auf 9 des anderen sich befand, in der zweiten Lösung auf 2 g-Mol des einen 8 des zweiten und so weiter. Weitere Versuchseinzelheiten siehe bei L. Stibing.

Doppelsalze untersuchten A. E. H. Tutton und M. Porter.

Über Mischkristalle siehe auch A. Fock,⁴⁾ G. Wyrouboff,²⁾ E. Mallard⁵⁾ und andere. Isomorphe Mischungen von Kaliumsulfat und Kaliumchromat stellte B. Gossner aus Lösungen vor.

¹⁾ E. Flach, Inaug.-Diss. Leipzig 1912. Ref. Z. Kryst. **59**, 98 (1924).

²⁾ G. Wyrouboff, Bull. soc. min. **2** (1879); **13**, 281 (1890).

³⁾ L. Stibing, Z. Kryst. **41**, 611 (1906).

⁴⁾ A. Fock, Z. Kryst. **4**, 28, 378 (1881).

⁵⁾ E. Mallard, l. c.

Bleichromate.

Das System PbO—PbCrO₄.

Dieses wurde von F. M. Jaeger und H. C. Germs¹⁾ untersucht; sie bemerken eingangs, daß das System PbO—CrO₃ wegen seiner Zersetzbarkeit große Schwierigkeiten darbietet. Sowohl jene Gemische, welche reich an Chromsäure sind, als auch solche, welche viel PbCrO₄ enthalten, zersetzen sich schon unterhalb 200° C, wodurch das System den Charakter eines ternären erhält, oder wenn sämtlicher Sauerstoff abgegeben ist, den des Systems PbO—PbCrO₄.

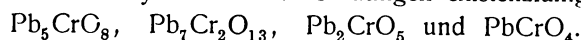
Die Verfasser haben daher die Gemenge, die aus PbO und PbCrO₄ bestehen, der Untersuchung unterworfen. Die Tabelle, welche sie gaben, soll ausführlich wiedergegeben werden; es sei auch auf die graphische Darstellung in Fig. 111 verwiesen.

Binäres System von Bleioxyd und Bleichromat.

(Nach F. M. Jaeger und H. C. Germs.)

Zusammensetzung in Mol.-% PbO	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt	Vierter Effekt
100	879°	—	—	—
94	784	840°	—	—
90	786	801	—	—
85	785	813	—	—
82,5	785	815	—	—
80	815	830	—	—
78	744	815	838°	—
75	745	815	846	—
72,5	—	815	—	—
71,5	744	854	—	—
70	744	841	850	—
66,7	744	841	865	—
62,5	744	840	896	—
60	744	841	905	—
56	744	839	913	—
50	920	—	—	—
43	700	785	817	914°
33,3	701	786	820	—
30	701	785	822	—
25	701	786	820	—
15	701	785	820	—
8	700	785	820	—
3	699	784	819	—
0	707	783	844	—

Es sind in diesem System vier Verbindungen existenzfähig:



Die erste Verbindung hat keinen reellen Schmelzpunkt und ist nur unterhalb 815° C existenzfähig; sie bildet sich aus Schmelzen, welche 89 bis 82,5 Mol.-% PbO enthalten (Kurve *XY* der Zeichnung). Bei der Temperatur von 815° C setzt sie sich in eine Flüssigkeit Y und festes β -Pb₇Cr₂O₁₃ um.

¹⁾ F. M. Jaeger u. H. C. Germs, Z. anorg. u. allgem. Chemie **119**, 154 (1921).

Enthält die betreffende Schmelze mehr als 89 Mol.-%, so scheidet sich nur festes Bleioxyd ab. Die Gemenge haben keine große Neigung zur Unterkühlung, jedoch ist die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering, so daß der Gebrauch von Abkühlungskurven zu falschen Resultaten führt. Oberhalb der Verflüssigungstemperatur setzt bald die Abspaltung von Sauerstoff ein.

Die Verbindung Pb_7CrO_{13} schmilzt bei $854^{\circ}C$ und ist in der Schmelze schwach dissoziiert. Sie zeigt bei 774° einen reversiblen Umwandlungspunkt.

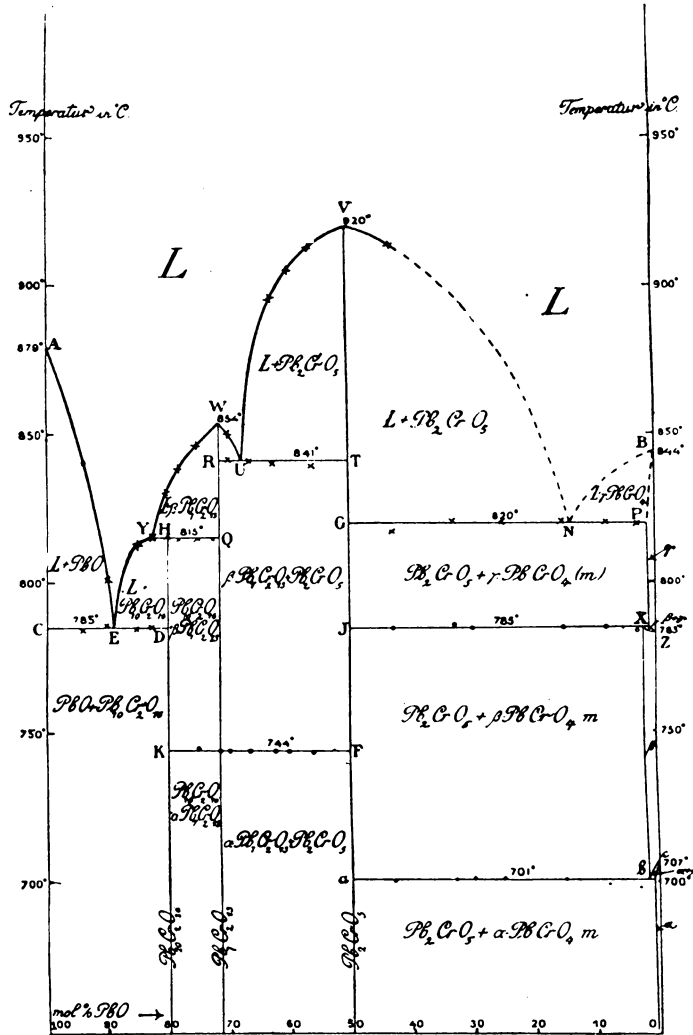


Fig. 111. Das System $PbO-PbCrO_4$. (Nach F. M. Jaeger und H. C. Germs.)

Die Umwandlungswärme ist beträchtlich. Die feste Verbindung scheidet sich ab aus Gemischen, welche 82,5–68% PbO enthalten (Kurvenstrecken YW und WU). Mit der Verbindung Pb_5CrO_8 bildet sie kein eutektisches Gemenge; sie ergibt aber mit Pb_2CrO_5 ein Eutektikum bei der Temperatur von $841^{\circ}C$, seine Zusammensetzung ist 68 Mol.-% PbO (Punkt U der Fig. 111). Die

Verbindung Pb_2CrO_5 schmilzt bei 920°C und zeigt keine polymorphe Umwandlung. Sie zeigt mit PbCrO_4 ein Eutektikum bei 820°C und der Zusammensetzung von etwa 15% PbO , welche aber wegen der Sauerstoffentwicklung nur annähernd bestimmbar ist. Die Stabilität der Verbindung Pb_2CrO_5 nimmt durch Zusatz von PbO zu. Es ist diese ident mit dem aus Lösungen erhaltenen Chromrot oder Chromorange, welche in prismatischen Nadeln kristallisiert.

Endlich kommen wir zu der Verbindung PbCrO_4 , welche mit dem Krokoit ident ist.

Von den in der Natur gefundenen Bleichromaten ist der Melanochroit nicht bei der Untersuchung im Schmelzflusse gefunden worden; nach den Autoren ist es nicht sicher, daß dieses Mineral aus einheitlicher Substanz besteht.

Das System $\text{PbSO}_4\text{—PbCrO}_4$ wurde bereits früher erwähnt (siehe S. 732).

Polymorphie des Bleimonochromats.

W. Grahmann¹⁾ ist der Ansicht, daß Bleichromat neben der monoklinen Form noch eine zweite Kristallform besitzt, welche mit dem Anglesit und Baryt, Coelestin isomorph ist, also eine rhombische.

Tatsächlich ist auch BaCrO_4 , welches in der Natur nicht vorkommt, aber künstlich hergestellt wurde, isomorph mit BaSO_4 , dem Baryt; es gibt also wahrscheinlich eine zweite Kristallart von PbCrO_4 , welche mit dem rhombischen Anglesit, PbSO_4 , isomorph ist.

P. Groth²⁾ hielt die Dimorphie von PbCrO_4 für wahrscheinlich, nicht aber die Existenz einer tetragonalen mit Wulfenit isomorphen Form; eine von ihm angeregte Untersuchung von F. Jost ergab zwar bei einem Wulfenit von der Whitley Mine einen kleinen Chromgehalt, er ist aber der Ansicht, daß es sich nicht um eine isomorphe Mischung von PbMO_4 mit PbCrO_4 handle, sondern um mechanische Mischung. Nach H. Schulze gibt es tetragonale Mischkristalle mit PbMO_4 (S. 797).

Nach den Untersuchungen von F. M. Jaeger und H. C. Germs³⁾ ist aber das Salz PbCrO_4 trimorph. Die Stabilitätsgrenzen sind:

Kristallart	Schmelzpunkt	Stabil bei
monokline α -Art	844°	unter 707°
β -Art		zwischen 707 u. 783° ,
γ -Art		oberhalb 783° .

Die Umwandlung der beiden ersteren ist von einem äußerst kleinen Wärmeeffekt begleitet; dagegen ist nach F. M. Jaeger und H. C. Germs die Umwandlung bei 783°C von einem größeren Wärmeeffekt begleitet als die vorige, zeigt aber eine etwas größere Verzögerung beim Abkühlen als die erste. Der erste Effekt wird durch Zusatz von Pb_2CrO_5 um 6° erniedrigt, der zweite dagegen um 2° erhöht.

Umwandlung bei natürlichem Bleichromat. Die genannten Autoren untersuchten zwei Krokoite von Dundas und von Beresowsk, welche letzterer von C. Baerwald analysiert wurde (siehe Analyse Nr. 5). Sie beobachteten aber nur die zweite Umwandlung bei 792°C .

¹⁾ W. Grahmann, Z. anorg. Chem. **81**, 306 (1913).

²⁾ P. Groth, Z. Kryst. **7**, 592 (1883).

³⁾ F. M. Jaeger u. H. C. Germs, Z. anorg. u. allg. Chem. **119**, 156 (1921).

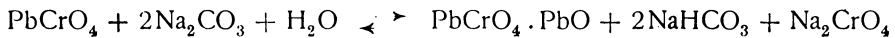
Die Schmelzpunkte waren 835° und 839° C, also etwas niedriger als bei reinem Bleichromat.

F. M. Jaeger und H. C. Germs beobachteten bei Melanochroit von Beresowsk einen Wärmeeffekt bei 745° C, während bei 830° C Zersetzung eintrat. Sie meinen, daß der Übergang bei 745° C auf das Vorhandensein der Verbindung $Pb_7Cr_2O_{13}$ schließen lasse.

Das System $PbCrO_4$ und $PbMO_4$ siehe unten.

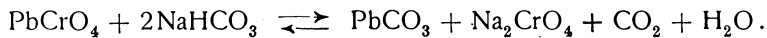
Das Bleichromat zersetzt sich bei starkem Glühen in Chromoxyd und Blei.

Alkalicarbonatlösungen zersetzten das Bleichromat; nach Fr. Auerbach und G. Pick¹⁾ soll die Zersetzung nach der Gleichung:



vor sich gehen, da sich wenigstens mit verdünnten Alkalilösungen bei der Zersetzung ein basisches Bleichromat bildet.

Nach denselben Autoren geben Natriumhydrocarbonatlösungen:



Krokoit.

Synonyma: Bleichromat, Rotbleierz, rotes Bleierz, Plomb rouge, Plomb chromaté, Chrombleispat, Kallochrom, Crocoisit, Lehmannit.

Kristallklasse. Monoklin-prismatisch:

$a:b:c = 0,960342:1:0,915856$; $\beta = 77^\circ 32,50'$ (nach A. Dauber sowie N. v. Kokscharow).

Analysen. Wir haben meistens alte Analysen zu verzeichnen.

Ältere Analysen.

	1.	2.	3.	4.
CrO ₃	36	36,40	31,72	31,5
PbO	64	63,96	67,91	68,5
	100	100,36	99,63	100,0

Sämtliche aus dem Ural.

1. Anal. J. B. Thénard.
2. Anal. L. N. Vauquelin.
3. Anal. W. F. Pfaff.
4. Anal. J. Berzelius.

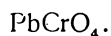
Neuere Analysen.

	5.	6.
PbO	68,82	66,86
CrO ₃	31,16	30,99
Fe ₂ O ₃	—	1,02
	99,98	98,87

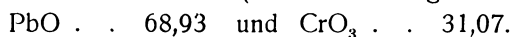
¹⁾ Fr. Auerbach u. G. Pick, siehe in R. Abegg u. Fr. Auerbach, Handb. anorg. Chem. IV, 1, S. 392.

5. Von Beresowsk (Berjosowsk); anal. C. Baerwald, Z. Kryst. **7**, 170 (1883).
 6. Von Dundas, Tasmania, große Kristalle, begleitet von Cerussit und Galenit; anal. A. Liversidge, Journal. R. Soc. N.S.-Wales, **29**, 316 (1895); Z. Kryst. **28**, 270 (1897).

Formel. Aus den Analysen berechnet sich die Formel:



Von dieser weichen die ersten Analysen allerdings einigermaßen ab. Die Theorie verlangt nach C. Baerwald (mit den damaligen Atomgewichten):



Eine Analyse von Dawson¹⁾ ergibt allerdings eine andere Formel, nämlich $\text{PbO} \cdot 3\text{CrO}_3$, jedoch stimmen auch die alten Analysen jedenfalls mehr mit der Formel PbCrO_4 , als mit der letzteren. Überdies kommt in dem Systeme $\text{PbO}-\text{CrO}_3$ eine solche Verbindung nicht vor.

Die teilweise Abweichung von den theoretischen Zahlen dürfte von der damals nicht exakten Analysenmethode herrühren.

Physikalische und chemische Eigenschaften.

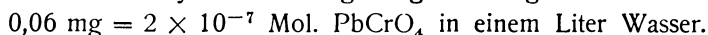
Spaltbar nach dem Prisma, ziemlich deutlich; nach dem Makro- und dem Brachpinakoid nur unvollkommen. Härte $2\frac{1}{2}-3$, mild; Bruch flachmuschelrig bis uneben.

Dichte 5,9—6; an künstlichen Kristallen fand N. S. Manross 6,118. F. W. Clarke²⁾ gibt bei gefällttem Bleichromat 5,65—6,12 an.

Den Schmelzpunkt siehe S. 732. Die spezifische Wärme ist nach H. Kopp³⁾ zwischen 19 und $50^\circ = 0,09$.

Die Löslichkeit in Wasser ist nach F. Kohlrausch⁴⁾ sehr gering, er schätzt sie bei 18° auf 0,1 mg in einem Liter Wasser.

Nach G. v. Hevesy enthält die gesättigte Lösung bei 20° :



In Säuren dagegen etwas löslich, mehr noch in Alkalien.

Kompressibilität. P. W. Bridgman⁵⁾ hat die lineare Kompressibilität vieler Mineralien untersucht. Für Krokoit ergaben sich, von der Formel für diese lineare Kompressibilität, nämlich:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = ap - bp^2$$

ausgehend für a und b folgende Werte:

bei 30°		bei 75°	
a	b	a	b
4,978	3,78	5,102	4,22

Die Orientierung der Kristallplatte war parallel der c -Achse. Die prozentischen Abweichungen der einzelnen Messungen betragen bei 30° : 20 (0) und bei 75° : 16 (0).

¹⁾ Dawson, Min. Mag. **6**, XVIII (1886).

²⁾ F. W. Clarke, nach Abegg, l. c.

³⁾ H. Kopp, l. c.

⁴⁾ F. Kohlrausch, nach Abeggs Handb., l. c. S. 390.

⁵⁾ P. W. Bridgman, Am. Journ. Sc. (5) **10**, 483 (1925); siehe auch Ref. N. JB. Min. etc. 1926, II, 160.

Die Farbe des Bleichromats verändert sich leicht; nach Jablczynski wird die Farbe des frisch gefällten allmählich rot, was aber durch einen Zusatz von Bleisulfat verhindert werden kann; es soll dies nach diesem Forscher durch Bildung von basischen Salzen verursacht sein.

Farbe des Krokoits hyazinthrot bis morgenrot, Strich orange gelb, durchscheinend, Diamantglanz. C. Baerwald¹⁾ bestimmte annähernd die Brechungsquotienten. Er fand:

Für Rot . . . 2,203 und 2,667
 „ Grün . . . 2,437 „ 2,933

E. S. Larsen fand $N_\alpha = 2,29$, $N_\beta = 2,36$, $N_\gamma = 2,66$.

Die Ebene der optischen Achsen liegt parallel der Symmetrieebene. Von den Mittellinien ist die eine fast genau parallel der Vertikalachse. Von den eben erwähnten Brechungsquotienten stimmt der eine mit dem größten fast ganz überein. Der zweite kleinere liegt zwischen dem anderen Brechungsquotienten N_α und N_β (C. Baerwald).

A. Des Cloizeaux²⁾ bestimmte den Winkel der spitzen Bisektrix mit der Vertikalachse zu $5\frac{1}{2}^\circ$. Die Achsenwinkel sind:

$2Ha = 97^\circ 33'$ und $97^\circ 6'$; der wahre Achsenwinkel ist $54,3^\circ$ (für Gelb).

A. Des Cloizeaux fand den Brechungsquotienten $N = 2,42$. Er ist also geringer, als ihn C. Baerwald angibt. E. S. Larsen gibt $2V = 57^\circ$ an.

Optisch positiv.

Vor dem Lötrohr zerknistert Krokoit und wird zunächst dunkler, dann schmilzt er. Auf Kohle schmilzt er und breitet sich aus, während ein Teil unter Detonation zu Blei reduziert wird, wobei sich Chromoxyd bildet.

Mit Soda gibt er ein Bleikorn; im geschlossenen Glasrohr dekrepitiert er und wird dunkel. Borax und Phosphorsalz geben der ersteren im Oxydationsfeuer die charakteristische Chromfärbung, während er im Reduktionsfeuer mehr dunkelgrün ist. Ähnlich ist die Färbung der Phosphorsalzperle.

Salzsäure löst Krokoit beim Erwärmen, wobei sich Chlorgas entwickelt; dabei scheidet sich Bleichlorid ab. Kalilauge gibt eine braune Lösung, welche später gelb wird.

Löslichkeit von $PbCrO_4$ siehe Fr. Auerbach und G. Pick.³⁾

Normalität der Säure	Mole $PbCrO_4$ in einem Liter $\times 10^4$			
	HNO ₃	HCl	HCl	HCl
	18°	18°	25°	37°
0,1	1,29	1,86	2,39	3,75
2	2,27	3,93	4,85	7,44
3	3,12	6,54	8,39	13,1
4	4,01	10,7	13,4	21,0
5	4,98	15,6	20,6	32,8
6	5,98	22,5	29,5	46,9

¹⁾ C. Baerwald, Z. Kryst. 7, 170 (1883).

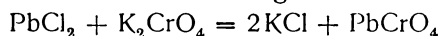
²⁾ A. Des Cloizeaux, Bull. soc. min. 5, 194 (1882).

³⁾ G. Pick, l. c. IV, 1, 391.

Synthese.

Krokoit ist einigemal künstlich dargestellt worden.

Zuerst stellte den Krokoit N. S. Manross¹⁾ dar, er schmolz Kaliumbichromat und Bleichlorid bei dunkler Rotglut zusammen. Nach der Formel



bildete sich durch doppelte Umsetzung das Bleichromat, da das Salzpaar rechts das stabile ist. Indessen wird die Reaktion nicht vollkommen durchgeführt werden, da sich durch eine Zwischenreaktion, wie L. Bourgeois bemerkt, ein Doppelsalz bildet.

Die Zusammensetzung dieses komplexen Salzes ist wahrscheinlich: $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCrO}_4$. Es kristallisiert in hexagonalen Prismen und ist durch Wasser zersetzbar.

Mit dem neutralen Bleichromat erhält man nur minimale Mengen von Krokoit, während mit dem Bleichromat im großen Überschuß eine größere Menge Bleichromat erhalten wird, aber vollständig ist die Umsetzung auch dann nicht.

Drevermann²⁾ schlug den Weg der Diffusion ein, er nahm ebenfalls Bleichlorid und Kaliumchromat; die Reaktion ist also wohl dieselbe. Nach L. Bourgeois ist auch hier keine vollständige Reaktion durchführbar; es bildet sich als Nebenprodukt der Melanochroit $3\text{PbO} \cdot 2\text{CrO}_3$.

Einen neuen Weg schlug L. Bourgeois³⁾ ein; die Methode gründet sich auf die geringe Löslichkeit des Bleichromats in Salpetersäure, welche aber größer in der Hitze, als in der Kälte ist. Er kochte Bleichromat (gefälltes, amorphes) in verdünnter Salpetersäure, wobei er ein fünf- bis sechsfaches Volumen Wasser der Salpetersäure zusetzte; aus der heißen Lösung setzen sich allmählich bei langsamer Abkühlung Kristalle des neutralen Bleichromats ab.

Man kann auch den Versuch in einer verschlossenen Glasröhre, welche bei 150° erhitzt und langsam abgekühlt wird, ausführen, wobei ein Überschuß des Chromats zu vermeiden ist.

L. Bourgeois³⁾ erhielt stark glänzende, orangefarbene bis hyazinthrote Kristalle, welche bei gelindem Erhitzen eine dunkle Purpurfarbe annehmen, aber beim Abkühlen die ursprüngliche Färbung wieder annehmen. Das Pulver zeigt eine chromgelbe Farbe.

Die Dichte ist 6,29. Die Zusammensetzung ist folgende:

PbO	68,5	68,9
CrO ₃	30,9	31,1
	99,4	100,0

Die ersten Werte sind die gefundenen, die zweiten die nach der Formel PbCrO_4 berechneten.

Die Kristalle erreichten eine Größe von mehreren Millimetern, sind durchsichtig, stark doppelbrechend. Es sind Kombinationen von (110) (011), klein ist die Fläche (010).

Die optische Achsenebene ist (010) Achsenwinkel groß, eine Schwingungsrichtung auf (110) im stumpfen Winkel gelegen, bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von $5\frac{1}{2}^\circ$.

¹⁾ N. S. Manross, Ann. d. Chem. u. Pharm. **82**, 348 (1852).

²⁾ Drevermann, ebenda **89**, 11 (1854).

³⁾ L. Bourgeois, Bull. soc. min. **10**, 187 (1887).

Eine weitere Synthese stammt von Ch. Lüdeking. Diese entspricht auch gut den natürlichen Bedingungen, wie dies auch bei der Synthese von Drevermann der Fall ist. Er stellte eine Lösung von Bleichromat in kaustischer Kalilauge her und ließ sie in einer flachen Schüssel an der Luft durch einige Monate liegen. Er erhielt Kristalle von Krokoit neben solchen von Phönicochroit. Ihre Zusammensetzung war:

	1.	2.
Pb	63,9	64,04
CrO ₄	35,2	35,96
	99,1	100,00

Die kleinen Kristalle sind sehr flächenreich. Ch. Lüdeking hat auch nach demselben Verfahren durch Stehenlassen einer Lösung während mehrerer Monate von Bleiglätte in kaustischer Kalilauge kleine Kristalle von 2PbO.H₂O erhalten.

Es muß aber bemerkt werden, daß die nach den Methoden von L. Bourgeois und Ch. Lüdeking erhaltenen Kristalle durch eine Umkristallisierung amorphes Bleichromats entstanden sind, daher keine eigentliche Synthese darstellen.

Denselben Weg wie Ch. Lüdeking¹⁾ betrat G. Cesàro.²⁾ Er stellte in Kalilauge eine Lösung von gefällttem Bleichromat her und ließ sie durch vier Monate an der Luft stehen, wobei er kleine Gruppen von Krokoitnadeln erhielt, auch stellte er Wulfenit auf ähnliche Weise dar, wie er überhaupt der Ansicht ist, daß man nach dieser Methode Pyromorphit, Mimetisit, Vanadinit und Cerussit erhalten kann.

Er ist mit Recht der Ansicht, daß die Kohlensäure der Luft, welche sich mit dem Kali verbindet, die Abscheidung der Kristalle bewirkt.

Weitere Darstellungen von Bleimonochromat sind folgende: Fällung aus Nitrat mit CrO₄'' oder Cr₂O₇'', ferner Schmelzen von Bleinitrat Pb(NO₃)₂ mit CrO₄''. Siehe darüber in R. Abegg und Fr. Auerbach.³⁾ Es ergibt sich eine dunkelrotbraune kristalline Masse. Man kann auch Kristalle erhalten, wenn man gefälltes Bleichromat in Säurelösung auskristallisieren läßt, ebenso wie aus Salpetersäure (vgl. oben S. 736).

Vorkommen und Genesis.

Krokoit wurde zuerst im Ural bei Berjosowsk gefunden, wo er in Quarzgängen in Granit und Gneis mit Galenit zusammen vorkommt; wahrscheinlich stammt er aus der Einwirkung von Chromsäurelösungen auf Bleiglanz; auch in anderen Gegenden stammt er aus Granit, so in Brasilien, bei Congonhas do Campo; nicht alle Fundorte sind näher beschrieben worden. In Arizona kommt er mit Vanadinit, Wulfenit zusammen vor. Im Ural treten als Begleiter auch Gold, Pyrit, Vauquelinit neben Bleiglanz auf.

Auch in Dundas kommt er mit Bleiglanz und anderen bleihaltigen Mineralien vor.

Was die Genesis anbelangt, so hat er sich wohl aus heißen Lösungen gebildet; von den Synthesen sind wohl nur die von Drevermann heran-

¹⁾ Ch. Lüdeking, Am. Journ. Sc. **44**, 57 (1892).

²⁾ G. Cesàro, Bull. Acad. Belgique, 1905, 327.

³⁾ R. Abegg u. Fr. Auerbach, Bd. IV, 1, 391.

zuziehen und auch die von Ch. Lüdeking; wahrscheinlich hat er sich aus Chlorblei oder einem anderen löslichen Bleisalz und Einwirkung eines Alkalichromates gebildet; die Chromsäure dürfte ursprünglich durch postvulkanische Exhalationen entstanden sein.

Jossait.

So nannte A. Breithaupt¹⁾ ein krokoitähnliches Mineral von Berjosowsk, welches aber rhombisch sein soll. Nach F. Plattner wäre es ein Blei-Zinkchromat. Eine Analyse liegt nicht vor. Dichte 5,2, Härte 3.

Melanochroit.

Synonyma: Phönicit, Phoenicochroit, Phonikokroit, Bleisesquichromat.

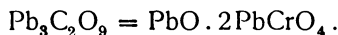
Rhombisch.

Analyse.

PbO	76,69
CrO ₃	23,31
	100,00

Aus Kalkstein von Beresowsk, Ural, zusammen mit Krokoit, Vauquelinit und Pyromorphit; anal. R. Hermann, Pogg. Ann. **28**, 162 (1833).

C. F. Rammelsberg²⁾ schreibt die Formel:



Die Formel verlangt nach C. F. Rammelsberg 76,98 PbO und 23,02% Chromsäure.

Man kann auch schreiben: $3\text{PbO} \cdot 2\text{CrO}_4$ oder $\text{Pb}(\text{Pb}_2\text{O})(\text{CrO}_4)_2$.

Es muß aber betont werden, daß für die Formelbestimmung nur eine sehr alte Analyse vorliegt.

Eigenschaften. Spaltbar nach einer Richtung sehr vollkommen. Härte 3—3½, Dichte 5,75. Fettglanz bis Diamantglanz, Kantendurchscheinend, Farbe choschenillerot bis hyazinthrot, beim Liegen wird die Farbe citronengelb. Strich ziegelrot. Brechungsquotienten nach E. S. Larsen³⁾ für Lithiumlicht $N_\alpha = 2,34$; $N_\beta = 2,38$; $N_\gamma = 2,65$.

Vor dem Lötröhr zerknistert er nicht, auch im Glaskolben nicht. Schmilzt leicht auf Kohle, dabei bildet sich ein Bleioxydbeschlag und auch daneben ein Bleikorn; das Chrom wird zu Chromoxyd. Borax und Phosphorsalz geben die grüne Chromperle.

In Salzsäure löslich unter Abscheidung von Bleichlorid.

Synthese. Dieses Mineral wurde wiederholt dargestellt. Zuerst von St. Meunier⁴⁾, welcher ein ähnliches Verfahren einschlug, wie bei Brochantit, indem er Bleiglanzkrystalle durch 6 Monate in einer Kaliumbichromatlösung hineinlegte; es bildete sich auf der Oberfläche der Krystalle ein Bleichromat, welches bald grüngelb, bald rötlich ist, je nach der Konzentration der Lösung und welches mit dem Melanochroit ident ist. Die Krystalle ähneln denen von Beresowsk.

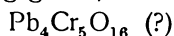
¹⁾ A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. **17**, 54 (1858).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 282.

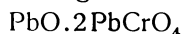
³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. **679**, 119 (1921).

⁴⁾ St. Meunier, C. R. **87**, 656 (1878).

Eine weitere Synthese stammt von M. Lachaud und C. Lepierre.¹⁾ Sie schmolzen 200 g Kochsalz in einem Perrotfen, trugen dann 20 g neutrales amorphes Bleichromat ein und erhitzen weiter durch 2 Stunden lang. Sie erhielten zwei Produkte, ein orangefelbes, dessen Analyse auf die Formel



föhren soll, ein zweites tiefrotes, dessen Kristalle den Boden des Tiegels bedeckten und dessen Zusammensetzung auf die Formel:



föhrt. Die Kristalle sind rhombisch. Die Dichte ist etwas höher als die des natürlichen Melanochroits, nämlich 5,81 statt 5,75.

Ch. Lüdeking²⁾ stellte nach derselben Methode wie Krokoit (siehe S. 737) den Melanochroit dar. Sie bilden sich zusammen aus kaustischer Bleichromatlösung. Die Zusammensetzung war:

	1.	2.
Pb	71,2	71,43
CrO ₄	25,9	26,73

Unter 2. sind die nach der Formel berechneten Werte angegeben.

Diese Zahlen stimmen aber nicht mit den oben angegebenen von C. F. Rammelsberg überein.

Beresowit.

Kristallklasse: unbekannt.

Analysen.

	1.	2.	3.
PbO	79,36	79,24	79,50
CrO ₃	17,94	17,93	17,88
CO ₂	2,46	2,46	2,62
	99,76		100,00

1. u. 2. Von Beresowsk (Ural); anal. J. Samojloff, Bull. soc. imp. natural. Moscou 11, Nr. 2, 299 (1897) nach Ref. Z. Kryst. 31, 519 (1899).

3. Berechnet nach der Formel.

Dieses Mineral wurde früher für Melanochroit gehalten. Aus der Analyse berechnet sich die Formel:



Eigenschaften. Sehr vollkommene Spaltbarkeit. Bruch eben. Dichte 6,69 bei 12° C. Farbe dunkelrot; äußerlich ist das Mineral dem Melanochroit ähnlich.

Beim Glöhren in einer Glasröhre tritt Spratzen auf und Zerspringen der Bruchstücke; dabei wird die Substanz dunkler, beim Erkalten kehrt jedoch die ursprüngliche Farbe wieder. Beresowit ist doppelbrechend, pleochroitisch.

Vorkommen. Kommt mit Krokoit, Galenit und Cerussit in Berjosow vor; wurde auch später von W. F. Petterd³⁾ im eisernen Hut der Magnetmine in Tasmanien beobachtet, wobei eine bisweilen eingetretene Umwandlung in Krokoit konstatiert wurde.

Der Name Beresowit wurde auch für eine Chromitvarietät gebraucht (vgl. S. 717).

¹⁾ M. Lachaud u. C. Lepierre, Bull. soc. chim. 6, 233 (1891).

²⁾ Ch. Lüdeking, Am. Journ. Sc. 44, 57 (1892); Z. Kryst. 23, 595 (1894).

³⁾ W. F. Petterd, Proc. Roy. Soc. Tasmania 1902, 18; Z. Kryst. 42, 392 (1907).

Vauquelinit.

Synonyma: Laxmannit, Phosphochromit.

Der **Chrom-Phosphor-Kupferbleispat** von John (N. JB. Min. etc. 1845, 67) ist wohl ein unreiner Vauquelinit.

Kristallklasse: Monoklin; $a:b:c = 0:74977:1,39083$; $\beta = 69^\circ 3'$ (nach N. v. Kokscharow).

Analyse.

	1.	2.
δ	—	6,06
CuO	10,80	9,58
PbO	60,87	62,70
CrO ₃	28,33	11,95
P ₂ O ₅	—	9,23
H ₂ O	—	3,00
	100,00	96,46

1. Von Beresowsk; anal. J. Berzelius, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 300.

2. Von ebenda; anal. P. D. Nikolajeff, Mat. Miner. Rußlands **8**, 353. Die Analyse weist noch 3,00% Wasser auf.

Formel. Die Formel dieses Minerals ist noch nicht sicher; neue Analysen wären unbedingt notwendig.

Die erste Analyse weist keine Phosphorsäure auf; nachdem jedoch N. v. Kokscharow sowie A. Des Cloizeaux auf die Formengleichheit des Laxmannits und des Vauquelinitis hingewiesen haben, fand P. D. Nikolajeff auch die Phosphorsäure; demnach ist der Vauquelinit kein reines Chromat, sondern ein Phosphochromat; auch die Analysen des Laxmannits entfernen sich nicht sehr von der des Vauquelinitis.

Analysen von Laxmannit.

	3.	4.
CuO	13,43	10,85
Fe ₂ O ₃	1,09	2,28
PbO	61,26	61,06
P ₂ O ₅	8,05	8,57
CrO ₃	15,26	16,76
H ₂ O	1,31	0,90
	99,40	99,42

3. u. 4. Beide von Beresowsk (auch Berjosowsk geschrieben); anal. A. E. Nordenskjöld, Öfv. Akad. Stockholm **24**, 655 (1867); Pogg. Ann. **137**, 299 (1869).

Analysen des Phosphochromits.

	5.	6.
Fe ₂ O ₃	2,80	—
CuO	7,36	4,57
PbO	68,33	70,60
P ₂ O ₅	9,94	9,78
CrO ₃	10,13	15,80
H ₂ O	1,16	—
	99,72	100,75

5. Von Beresowsky; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. 1 (2), 449 (1870).
 6. Von ebenda; anal. F. Pisani, Bull. soc. min. 3, 196 (1880).

C. F. Rammelsberg¹⁾ berechnete für die Analysen von A. E. Nordenskjöld und R. Hermann:

$$\begin{aligned} P : Cr : Pb : Cu(Fe) \\ 1 : 1,36 : 2,3 : 1,4 \\ 1,4 : 1 : 3 : 1,3 \\ P : Cr : R \\ 1 : 1,36 : 3,7 \\ 1,4 : 1 : 4,3 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich ungefähr: P:Cr:R = 1:1,25:3,375 und 1,5:1:4,5.
 Die Formeln sind für die Analysen von Laxmannit und Phosphochromit:

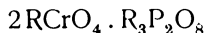


Die Analyse von F. Pisani des Phosphochromits berechnete C. F. Rammelsberg wie folgt:

$$P : Cr : Pb : Cu = 13,8 : 15,8 : 31,6 : 5,8,$$

daraus P:Cr:R = 1:1,5:2,7.

Ungefähr wäre daraus die Formel:



abzuleiten, diese würde ihm zufolge verlangen:

CuO	4,93
PbO	69,49
P ₂ O ₅	10,62
CrO ₃	14,96
		100,00

P. Groth²⁾ schreibt: [PO₄]₂(Pb, Cu)₃ · [CrO₄]Pb[Pb₂O].

Laxmannit und Vauquelinit wurden ursprünglich als zwei ganz verschiedene Mineralien betrachtet, da ja nach der ersten Analyse im Vauquelinit die Phosphorsäure übersehen worden war.³⁾

N. J. v. Kokscharow und A. Des Cloizeaux,⁴⁾ haben auf kristallographischem Wege die größte Ähnlichkeit nachgewiesen, so daß man wohl eine Identität annehmen kann. Durch die Analyse von P. Nikolajeff wurde auch die chemische Ähnlichkeit nachgewiesen.

Was den Phosphorchromit anbelangt, den R. Hermann⁵⁾ aufstellt, so wird vermutet, daß er ein Gemenge von Vauquelinit und Pyromorphit sei.

Ob ein Vauquelinit ohne Phosphorsäure existiert, wie A. E. Nordenskjöld annimmt, ist zweifelhaft.

Eigenschaften. Bruch uneben. Härte 2½ bis 3. Dichte 5,8 bis 6. Glasglanz, Farbe grün bis braun, oft apfelgrün, olivengrün, ockerbraun.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 333 (1875).

²⁾ P. Groth u. K. Mieleitner, l. c.

³⁾ A. Arzruni, Z. Dtsch. geol. Ges. 37, 892 (1885).

⁴⁾ A. Des Cloizeaux u. N. v. Kokscharow, Bull. soc. min. 5, 53 (1882).

⁵⁾ R. Hermann, Journ. prakt. Chem. 1 (2), 449 (1870).

Strich grünlich bis braun. Wenig durchscheinend.

Brechungsquotienten nach E. S. Larsen:¹⁾

$$N_{\alpha} = 2,11; N_{\beta} \text{ und } N_{\gamma} = 2,22. \text{ Optisch negativ.}$$

Vor dem Lötrohr bläht sich das Mineral auf, schmilzt zu einer grauen halbmetallischen Kugel.

Die Farbe der Borax- oder Phosphorsalzperle ist grün in der Oxydationsflamme, dagegen in der Reduktionsflamme rötlich.

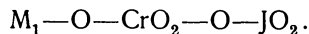
In Salpetersäure teilweise löslich.

Das **Vorkommen** wurde von G. Rose und später von A. Arzruni beschrieben. Nach letzterem tritt es in dem von ihm Beresit genannten granitischen Gesteine auf und kommt auf der Preobraschenskyschen Grube vor; Begleiter sind Krokoit, Xanthosiderit. A. Arzruni²⁾ betont die Identität des Laxmannits mit Vauquelinit, sowie mit R. Hermanns Phosphorchromit und F. Pisanis³⁾ Kupferchromphosphat.

Verbindung von Chromat und Jodat.

Wir haben bereits bei den Sulfaten Doppelsalze kennengelernt, zwischen Sulfaten, Haloiden, Carbonaten und Nitraten. Ebenso haben wir die komplexen Verbindungen von Chromaten und Phosphaten gesehen. Es gibt auch Verbindungen von Chromaten und Jodaten. Eine solche ist der Dietzeit.

Doppelsalze von Jodsäure und Chromsäure hat Berg⁴⁾ dargestellt. Er stellte saure Salze dar, deren Konstitution ist:



Diese einwertige Säure nennt er Chromjodsäure.

Dietzeit.

Synonym: Jodochromsaures Calcium.

Kristallsystem. Monoklin: $a:b:c = 1,3826:1:0,9515$; $\beta = 73^{\circ}28'$ (nach A. Osann).⁵⁾

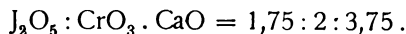
Analyse.

CaO	22,01	21,50	19,02	21,10
CrO ₃	19,00	19,90	18,94	20,28
J ₂ O ₅	58,12	58,10	55,1	58,89
	99,13	99,50	93,06	100,27

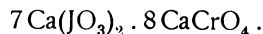
Weitere Bestimmungen betreffen Chromsäure mit folgenden Werten: 19,10 19,54 20,25%.

Aus dem Caliche der Pampa der Oficina Lautara, Atacamawüste (Chile); anal. A. Dietze, Z. Kryst. **19**, 449 (1894).

Formel. Das Atomverhältnis ist:



Daraus die Formel:



¹⁾ E. S. Larsen, l. c.

²⁾ A. Arzruni, Z. Dtsch. geol. Ges. **37**, 892 (1885).

³⁾ F. Pisani, Bull. soc. min. **3**, 196 (1880).

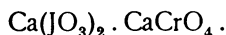
⁴⁾ Berg, C. R. **111**, 42.

⁵⁾ A. Osann, Z. Kryst. **23**, 588 (1894).

Die Formel verlangt I.:

	I.	II.
CaO . . .	21,10	20,50
CrO ₃ . . .	20,19	18,39
J ₂ O ₅ . . .	58,71	61,11

Für die unter II. angeführten Werte ergäbe sich die Formel:



Eigenschaften.

Spaltbarkeit nach (100) nicht vollkommen. Bruch muschelrig. Härte 3—4. Dichte 3,698 (nach A. Osann). Die Ebene der optischen Achsen liegt normal symmetrisch; die in der Symmetrieebene liegende Bisektrix weicht wenig von der Normalen auf (100) ab.

Der Achsenwinkel für Natriumlicht beträgt 87—88.^o

Farbe dunkel goldgelb bis schwefelgelb.

Brechungsquotienten nach E. S. Larsen:¹⁾

$$N_\alpha = 1,825; N_\beta = 1,842; N_\gamma = 1,857.$$

Optisch negativ. Großer Achsenwinkel.

In Wasser wenig löslich in der Kälte, dagegen in heißem löslich, wobei beim Erkalten aus der Lösung die Verbindung $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet.

Vorkommen in zersetztem Porphyr, der von an der Luft zerfließenden Salzen überkrustet und zersetzt wird (A. Osann²⁾). Über den „Caliche“ siehe bei A. Dietze.

Molybdän.

Von E. Dittler (Wien).

1. Die geochemische Verteilung der Elemente Wolfram und Molybdän in der Natur.

Die geochemische Stellung des Molybdäns ist nicht ganz leicht zu definieren. Technische Erfahrungen (speziell an den Eisensauen von Mansfeld) deuten auf sehr starke Verwandtschaft zum Eisen (Siderophilie), aber auch das Sulfid MoS_2 wird mit großer Intensität gebildet und weiterhin könnte die Verknüpfung des Molybdäns mit meist granitischen Silicatgesteinen zugunsten von Lithophilie gedeutet werden. V. M. Goldschmidt³⁾ möchte das Molybdän für überwiegend siderophil halten, wenn es auch nie gelungen ist, dieses Metall mit Sicherheit im Meteoreisen nachzuweisen. Der Nachweis von 0,001—0,01% Molybdän neben viel Nickel und Kobalt ist schwierig und das ist wohl der Hauptgrund, weshalb die Feststellung des Molybdäns im Meteoreisen vorläufig noch unsicher ist.

¹⁾ E. S. Larsen, l. c.

²⁾ A. Osann, Z. Kryst. **23**, 588 (1894).

³⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente II. Oslo 1924.

Das Wolfram gehört wie das Uran nach V. M. Goldschmidt zu den zweifellos lithophilen Elementen; chalkophile Neigungen sind bei beiden Elementen jedenfalls nur schwach ausgeprägt. Die siderophile Neigung ist beim Wolfram stärker entwickelt als beim Uran wie aus der Metallurgie der betreffenden Ferrolegierungen zu ersehen ist.

Das Wolfram ist wie das Molybdän ein säurebildendes Schwermetall; die Salze der Wolframsäure mit den Metallen Fe, Mn, Ca und Pb finden sich in der Natur hauptsächlich als Wolframit, Hübnerit, Ferberit, Scheelit und Stolzit.

Das Sulfid WS_2 , Tungstenit, ist hingegen sehr viel seltener.

Das Molybdän kommt in der Natur seltener als Molybdat vor, am häufigsten noch als Wulfenit ($PbMoO_4$), im geringen Maße als Powellit ($CaMoO_4$), Koechlinit $(BiO)_2MoO_4$ und Paterait ($CoMoO_4$?). Viel häufiger findet sich das Molybdän als Sulfid MoS_2 (Molybdänglanz, Molybdenit) in granitischen und pegmatitischen Gesteinen und ist dieses Sulfid ein durchaus nicht seltener Bestandteil der Eruptivgesteine.

Die nun folgende Übersicht umfaßt alle bekannten Wolfram- und Molybdänmineralien und zwar derart, daß auf die bereits in einem früheren Abschnitt dieses Handbuches (Bd. IV, S. 70) behandelten Sulfide zunächst die Oxyde und Oxydhydrate und dann die Salze der Wolfram- und Molybdänsäure folgen, wobei die Reihenfolge der Basen in der Aufstellung des periodischen Systems erfolgt. Die Gele sind den entsprechenden kristallisierten Verbindungen einfach angereiht.

Übersicht der Molybdän- und Wolframmineralien.

A. Sulfide.

a) Molybdän.

1. Molybdänit (Molybdänglanz) MoS_2 .
2. Jordisit amorph MoS_2 .

b) Wolfram.

1. Tungstenit WS_2 .

B. Oxyde und Hydrate.

a) Molybdän.

1. Molybdit (Molybdänocker) MoO_3 .
2. Ferrimolybdit $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$.
3. Ilsemannit $Mo_3O_8 \cdot xH_2O$ (SO_3 adsorb.).
4. Künstliche Molybdänoxydhydrate.

b) Wolfram.

1. Tungstit (Wolframocker) WO_3 .
2. Ferritungstit $Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 6H_2O$.
3. Meymacit $WO_3 \cdot 2H_2O$.
4. Künstliche Wolframoxydhydrate.

C. Salze.

a) Molybdän.

1. Powellit CaMoO_4 .
2. Wulfenit (Molybdänbleispat, Gelbbleierz) PbMoO_4 .
3. Eosit $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_4$.
4. Koechlinit $(\text{BiO})_2\text{MoO}_4$.
5. Paterait CoMoO_4 (?).

b) Wolfram.

1. Cuprotungstit CuWO_4 .
2. Cuproscheelit $(\text{CaCu})\text{WO}_4$.
3. Scheelit (Schwerstein, Tungstein) CaWO_4 .
4. Stolzit (Scheelbleispat) PbWO_4 .
5. Raspit PbWO_4 .
6. Chillagit $\text{Pb}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$.
7. Hübnerit MnWO_4 .
8. Ferberit FeWO_4 .
9. Reinit FeWO_4 (Pseudomorph nach Scheelit?).
10. Wolframit $(\text{MnFe})\text{WO}_4$.

2. Analytische Methoden der Molybdänmineralien.

Für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Molybdäns ist die Sauerstoffverbindung MoO_3 von Wichtigkeit. In dieser Form wird das Molybdän zumeist bestimmt.

Durch Aufschluß mit Salz-Salpetersäure oder besser alkalisch durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd und Ätzkali lassen sich alle natürlich vorkommenden Molybdänmineralien in Lösung bringen, wobei das Molybdän in die höchste Oxydationsstufe übergeht.

I. Qualitativer Nachweis des Molybdäns.

a) Einige wichtige allgemeine Reaktionen der Molybdänsäure: Kalilauge und Ammoniak bringen in einer Auflösung des Molybdänoxyds in Säuren einen schwarzbraunen, im Überschuß des Reagens unlöslichen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat hervor.

Natriumphosphat erzeugt eine weißlichbräunliche Fällung, Ferro- und Ferricyankalium geben braune Niederschläge.

Schwefelammonium bringt in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung einen gelbbraunen Niederschlag von Molybdänsulfid hervor; derselbe löst sich im Überschuß des Fällungsmittels, kann aber aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt werden. Durch Schwefelwasserstoff tritt eine Fällung erst nach und nach ein.

b) Charakteristisches Verhalten der Molybdänsäure und ihrer Salze gegen einige Reagenzien:

Sehr wichtig ist das Verhalten der Molybdänsäure gegen Mercuronitrat; Mercuronitrat bringt in Lösungen der Molybdänsäure einen gelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag hervor, der vielfach zur quantitativen Bestimmung benützt wird.

Zinnchlorür bewirkt in einer Alkalimolybdatlösung eine grünblaue Fällung, die in Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit sich löst. Durch sehr geringe Mengen Zinnchlorür erhält man eine blaue Lösung.

Organische Säuren, besonders Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure bringen selbst in konzentrierten Alkalimolybdatlösungen keine Fällungen zustande.

Über weitere Reaktionen der Molybdänsäure siehe A. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. II, Bern S. 245, (1913).

Von den zahlreichen Methoden, Molybdän qualitativ nachzuweisen, seien hier nur diejenigen erwähnt, die für den Mineralchemiker besonders in Betracht kommen und die durch besondere Empfindlichkeit ausgezeichnet sind:

c) Perleaktionen. Alle Molybdänverbindungen geben, je nach der Konzentration, mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme in der Hitze eine braungelbe bis gelbe Perle, die beim Erkalten gelbgrün und schließlich farblos wird. In der Reduktionsflamme ist die Perle in der Hitze dunkelbraun, in der Kälte grasgrün.

Die Boraxperle ist ähnlich, aber sehr viel weniger charakteristisch gefärbt.

d) Mikrochemischer Nachweis:

1. Molybdänverbindungen schmilzt man in der Platinschlinge mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes an Salpeter und Soda, löst in wenig H_2O , säuert mit HNO_3 an und fügt unter schwachem Erwärmen eine Spur von Na_2HPO_4 hinzu, worauf sich gelbe, reguläre Körnchen des Phosphormolybdates (111), (100), (110) bilden, die in NH_3 löslich sind. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß kein Überschuß von Natriumphosphat in die Flüssigkeit kommt.

Bei sorgfältiger Arbeit kann noch 0,0001 mg Molybdän auf diesem Wege nachgewiesen werden.¹⁾

2. Thallosulfat scheidet aus freies Alkali enthaltenden Lösungen von Molybdänsäure farblose, spiegelnde, hexagonale Blättchen von 30—60 μ ab, die so dünn sind, daß sich in reflektiertem Lichte lebhafte Farben von Blaugrün erster bis Grün zweiter Ordnung zeigen. Neben den Blättchen erscheinen als zierliches Netzwerk bisweilen dünne, ebenfalls spiegelnde Stäbchen.

Grenze der Reaktion: bei 0,000033 mg Molybdän, die Grenze sofortiger Fällung liegt bei 5000facher Verdünnung der Molybdänsäure.

Ausführung der Reaktion: Am besten bringt man ein Körnchen Thallosulfat in eine Lösung, die etwa 0,1% Molybdänsäure und einen kleinen Überschuß von Ätznatron enthält. Die Blättchen bilden dann zunächst einen Saum um das Reagens; sie sind in heißem Wasser löslich, Salpetersäure zerstört sie schnell. Ist Phosphorsäure zugegen, so schlägt sich gelbes Phosphormolybdat nieder. Umgekehrt wird Thallophosphormolybdat durch Ätznatron in die hier besprochene Verbindung umgesetzt.

Wolframsäure gibt mit Thallosulfat ähnliche Kristallblättchen.

Neuerdings wird zum mikrochemischen Nachweis des Molybdäns auch Urotropin²⁾ vorgeschlagen.

¹⁾ H. Behrens, Z. anorg. Chem. **30**, 168 (1891).

²⁾ Pharm. Weekbl. **54**, 157 (1917).

e) Farbenreaktionen: Für den Nachweis des Mo durch Ionenreaktionen sei auf die Blaufärbung mit Reduktionsmitteln (Metalle, Ferrosulfat usw.), sowie die Phosphorsäure-, Rhodan-, Xanthogensäure- und Wasserstoffperoxydreaktion hingewiesen.¹⁾

f) Einige besonders geeignete Reaktionen, um Molybdän nachzuweisen:

1. Erkennung des Molybdäns mittels des Jodidbeschlages: Die zu untersuchende Substanz wird mit ungefähr der gleichen Menge Jodschwefel gemischt und in der oxydierenden Flamme des Lötrohres auf dem Probiertäfelchen erhitzt, genau wie bei der gewöhnlichen Lötrohrprobe. Der Jodidbeschlag des Molybdäns ist ultramarineblau gefärbt.

2. In Substanzen, die nicht zu wenig Molybdän enthalten, kann man dieses Metall auf folgende Weise auffinden: Man schmilzt die zu prüfende Substanz im fein gepulverten Zustande, wenn sie das Molybdän als Schwefelmolybdän enthält (Molybdänglanz) mit dem 3fachen Volumen Salpeter, und wenn sie es als Säure enthält, mit einem Gemenge von Salpeter und Soda auf dem Platinblech so lange, bis alles Molybdän als Säure an die vorhandenen alkalischen Basen übergegangen ist. Die geschmolzene Masse löst man in warmem Wasser auf, gießt die klare Lösung von dem vorhandenen Rückstande in ein Porzellanschälchen ab, versetzt sie mit einigen Tropfen Salzsäure, bis sie schwach sauer reagiert, erwärmt sie und prüft mit blankem Kupferblech auf molybdänsaures Molybdänoxid (Blaufärbung). Die blaue Farbe geht bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels in ein Bräunlichrot über. Mit metallischem Zink erhält man dieselben Färbungen.²⁾

3. Spuren von Molybdänsäure oder Molybdänsalzen lassen sich nachweisen, indem man einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure auf ein konkav gebogenes Platinblech bringt, etwas von der gepulverten Substanz hinzufügt, dann bis zum lebhaften Dampfen erhitzt und nach dem Abkühlen etwas Alkohol hinzusetzt oder die Schwefelsäure wiederholt anhaucht, wonach dieselbe infolge Entstehung von Molybdänoxid sich intensiv blau färbt. Erhitzen bringt die blaue Farbe zum Verschwinden, beim Abkühlen tritt sie wieder auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie vollständig zerstört. Ist Antimonsäure oder viel Zinnoxid zugegen, so verdampft man die Substanz vorher mit etwas Phosphorsäure zur Trockne und setzt dann erst die Schwefelsäure zu.

4. Vorzüglich geeignet ist folgender Molybdännachweis: Die angesäuerte Alkalimolybdatlösung wird nach Th. Döring³⁾ mit metallischem Zink und KCNS-Lösung versetzt, wobei eine karminrote Färbung entsteht. Nach Th. Döring läßt sich auf diesem Wege noch 0,014 mg Mo in 10 ccm Flüssigkeit nachweisen.

5. Man kann nach J. Štěrba-Böhm und J. Vostřebal⁴⁾ den Mo-Nachweis auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Fe⁺⁺⁺-Ionen führen, wenn man mit einem Überschuß von SnCl₂ reduziert, wodurch Fe⁺⁺⁺ zu Fe⁺⁺ reduziert wird.

¹⁾ A. Rüdigsüle, l. c., S. 249.

²⁾ C. E. Plattner, Probierkunst mit dem Lötrohre. Leipzig 1907.

³⁾ Th. Döring, Wissensch. Forschungsber. Bd. I; Analytische Chemie 45 (1921).

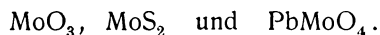
⁴⁾ J. Štěrba-Böhm und J. Vostřebal, Z. anorg. u. allg. Chem. 110, 82 (1920).

Man überschichtet zweckmäßig mit frischem reinem Äther, welcher die Farbe aufnimmt und dadurch deutlicher macht. 1 ccm einer $\frac{1}{10000}$ n. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit 15 ccm verd. SnCl_2 , 1 ccm der Rhodanidlösung (1:10) und 5 ccm Äther gemischt, gibt noch deutliche Gelbfärbung. Längeres Stehenlassen begünstigt die Reaktion. Nachdem sich in Gegenwart von größeren Mengen der Chloride von K , Na oder NH_4 die Reaktion störende kristallinische Abscheidungen bilden (Verbindungen der Chlorzinn-säure bzw. NaCl), so ist es in solchen Fällen ratsam, die auf Mo zu prüfende Lösung am Wasserbade so weit einzudampfen, daß nur einige Kubikzentimeter der Flüssigkeit übrigbleiben. Die nach dem Erkalten mit 5—10 ccm konzentrierter HCl ausgeschiedenen Chloride werden gründlich ausgelaugt, dekantiert und die Flüssigkeit auf Mo geprüft.

6. Mo gibt ferner in essigsaurer Lösung mit Hydrazinsulfat¹⁾ eine tiefblaue Färbung, doch ist diese Reaktion von geringerer Empfindlichkeit als die obengenannte.

II. Quantitative Analysenmethoden der Molybdänmineralien.

Die häufigsten quantitativen Bestimmungsformen des Molybdäns sind:



Die Bestimmungsmethoden für Molybdän finden sich in jedem größeren Lehrbuch der analytischen Chemie²⁾, hier möge nur eine kurze Unterweisung bezüglich der praktischen Zweckmäßigkeit der einzelnen Abscheidungsformen gegeben werden, wobei wieder speziell auf die Bedürfnisse des Mineralchemikers Rücksicht genommen ist.

1. Abscheidung des Mo als Trisulfid.

Die Ausfällung des Molybdäns mittels Schwefelwasserstoff findet nur dann vollständig statt, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung unter Druck erhitzt, was umständlich ist.

Man benutzt zu diesem Zwecke eine Druckflasche, d. i. eine starkwandige Flasche von etwa 1 l Inhalt, die mit sorgfältig eingeschliffenem Glasstopfen versehen ist.

Das Verfahren besteht darin, daß man die etwa 250 ccm betragende angesäuerte Lösung in der Flasche mit Schwefelwasserstoff sättigt, dieselbe mit Wasser, das vorher mit dem Gas gesättigt wurde, auf etwa 500 ccm bringt und die verschlossene Flasche etwa 3 Stunden im langsam zum Sieden gebrachten Wasser erhitzt.

Da die vollständige Ausfällung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff unter Druck unsicher ist, ist es vorteilhafter, das Molybdäntrisulfid durch Zufügen eines großen Überschusses von Ammoniumsulfid zu bilden und diese rotgelbe Lösung durch verdünnte Schwefelsäure (1:4) zu zersetzen.

J. Štěrba-Böhm und J. Vostřebal³⁾ empfehlen die Fällung des MoS_3 bei Gegenwart von Ameisensäure, bzw. die Zersetzung der alkalischen Sulfosalze durch diese Säure, weil die stark dissoziierten Mineralsäuren die

¹⁾ Engin. Min. Journ. **104**, 297 (1917).

²⁾ Siehe hierzu besonders H. Mennicke, Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadins und Wolframs usw. Berlin 1913.

³⁾ J. Štěrba-Böhm und J. Vostřebal, Z. anorg. u. allg. Chem. **110**, 101 (1920).

Ionisation des H_2S stark erniedrigen, was zur Folge hat, daß Molybdän als Sulfid unvollständig abgeschieden wird.

Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes wird dies ohne weiteres verständlich:

$$\frac{[\text{H}_2' \cdot \text{MoO}_4''] [\text{H}_2' \cdot \text{S}']^3}{[\text{MoS}_3] [\text{H}_2\text{O}]^4} = K.$$

Wird die Ionisation des H_2S erniedrigt, so steigt die Konzentration der Molybdänsäure in der Lösung und man erhält zu wenig Molybdän. Die Gegenwart der stark ionisierten Ameisensäure verhindert also die Ionisation des H_2S .

Man säuert die sulfammoniakalische Lösung mit Ameisensäure an, fügt noch 20—30 ccm der Säure hinzu, läßt 1 Stunde am siedenden Wasserbad absitzen, dekantiert durch einen Goochtiiegel oder Porzellanfiltertiegel, wäscht mit H_2S -haltigem Wasser, trocknet im trockenen CO_2 -Strom bei 100° , erhitzt dann langsam 3—4 Stunden weiter auf 250° unter ständigem Durchleiten von CO_2 und wägt als MoS_3 oder man reduziert im Wasserstoffstrom zu MoS_2 und berechnet hieraus den Molybdängehalt.

2. Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd MoO_3 .

Anstatt, wie oben angegeben, das mit Schwefel gemengte Molybdäntrisulfid auf gewogenem Filter zu sammeln und als Disulfid zu wägen, kann man dasselbe viel zweckmäßiger auch in Molybdäntrioxyd verwandeln. Zu diesem Behufe wäscht man den aus der Lösung des Sulfosalzes durch Zusatz mit Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag zunächst mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser und dann mit etwas Alkohol enthaltendem Wasser, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt, bringt Filter und Niederschlag im feuchten Zustande in einen gewogenen Porzellantiegel und trocknet bei annähernd 100° . Der bedeckte Tiegel wird vorsichtig erhitzt, bis keine Kohlenwasserstoffgase mehr entweichen, wobei das Molybdäntrisulfid in Molybdändisulfid übergeht. Dann wird bei wenig geöffnetem Tiegel zunächst die an der Tiegelwandung haftende Kohle bei möglichst niedriger Temperatur (um kein Molybdäntrioxyd zu verflüchtigen) weggebrannt und darauf unter langsamer Steigerung der Temperatur alles Sulfid in gelblich gefärbtes Trioxyd verwandelt. Sobald kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, läßt man erkalten, löst den Rückstand in Ammoniak, filtriert zurückgebliebene Kohlenteilchen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand nochmals gelinde, unter Zusatz von etwas NH_4NO_3 , bis alles Ammoniak entwichen und das Molybdäntrioxyd gleichmäßig gelb gefärbt ist. Man hat dafür zu sorgen, daß die Temperatur bei dieser Operation 425°C nicht übersteigt, weil MoO_3 oberhalb dieser Temperaturgrenze sich merklich verflüchtigt.

Das Molybdäntrisulfid kann auch im Goochtiiegel zuerst mit schwach schwefelsaurem Wasser, hernach mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet, und durch Glühen in einem Nickeltiegel in Molybdäntrioxyd übergeführt werden.

Der Goochtiiegel wird vorerst mit einem Uhrglase bedeckt und sorgfältig über kleiner Flamme erhitzt, weil die Masse sonst leicht dekrepitiert. Unter schwacher Glüherscheinung verbrennt das Trisulfid zu Trioxyd. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd aufhört, entfernt man das Uhrglas und erhitzt weiter bei offenem Tiegel, so daß der Boden des Nickeltiegels schwach glüht,

bis zu konstantem Gewicht. Das so erhaltene Molybdäntrioxyd enthält stets Spuren von SO_3 und hat infolgedessen ein etwas bläuliches Ansehen. Die Resultate sind aber nichtsdestoweniger ganz vorzüglich.

3. Bestimmung des Molybdäns als Bleimolybdat.

Die Ermittlung des Molybdängehaltes nach der Bleimolybdatmethode liefert stets zu hohe Werte und ist auf Grund meiner Erfahrungen nicht zu empfehlen.¹⁾

4. Maßanalytische Bestimmung des Molybdäns.

Von den vielen maßanalytischen Methoden, Molybdän auf titrimetrischem Wege zu bestimmen, sei nur die Permanganatmethode nach F. Pisani²⁾ als empfehlenswert mitgeteilt.

1 g des zu untersuchenden Minerals (Molybdänglanz, Wulfenit) wird in einem hohen 600 ccm Becherglas mit 20 ccm Salpetersäure (Dichte 1,4) und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und abgeraucht (man kann auch mit Na_2O_2 aufschließen). Enthält das Mineral Wolfram, so wird nach dem Verdünnen mit 100 ccm dest. Wasser filtriert, mit heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, das Filter verascht, der Rückstand in einer Platinschale mit Salpeterflußsäure gelöst und mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure nochmals abgeraucht.

Bei Gegenwart von Blei (Wulfenit) kann dieses ohne Rücksicht auf Wolfram im Rückstande nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Im Filtrat wird zunächst mit Natronlauge eventuell vorhandenes Eisen gefällt, aufgekocht und filtriert. Der Rückstand wird nochmals in heißer Schwefelsäure (1:4) gelöst und ein zweites Mal mit Natronlauge gefällt. Die ganze Lösung oder ein aliquoter Teil wird nun mit Schwefelsäure neutralisiert und 30 ccm Schwefelsäure (1:1) im Überschuß hinzugegeben.

Reduktion: Nach dem Erwärmen auf $50-70^\circ$ sind die schwefelsauren

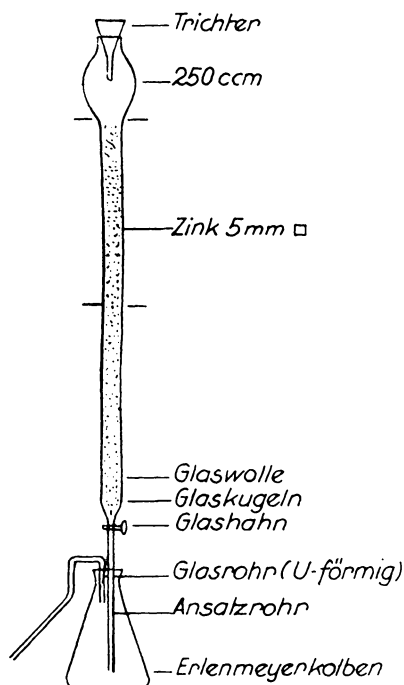


Fig. 112. Zinkreduktor.

Lösungen zur Reduktion bereit. Diese findet in einem sogenannten Zinkreduktor (Jonesreduktor) (Fig. 112) statt, wobei die Molybdänsäure MoO_3 zu Sesquioxid Mo_2O_3 reduziert wird.³⁾

¹⁾ Literatur hierüber B. Strebing, Österr. Chem.-Ztg. 23 (1917).

²⁾ F. Pisani, Mitteilungen des Chem. Fachausschusses I, S. 146, Berlin 1924 und C. R. 59, 301 (1864).

³⁾ Mitteilungen des Chem. Fachausschusses der Gesellschaft deutscher Metallhütten und Bergleute, Selbstverlag, S. 147. Berlin I (1924).

Dieser Zinkreduktor, den man sich leicht selbst herstellen kann, besteht aus einer 55 ccm langen Glasröhre von etwa 20 mm lichter Weite, die oben eine Kugel von etwa 250 ccm Inhalt und unten einen Hahn mit anschließendem 35—40 ccm langen Glasrohr besitzt. Die Röhre wird gefüllt mit Zink von etwa 5 mm Plattengröße.

Chemisch reines Zink (granuliert nach G. W. A. Kahlbaum) wird mit einem polierten Hammer platt geschlagen und zerkleinert. Über dem Hahn verhindert ein Glaswollefilter das Durchfallen von Zink. Auf die Öffnung der Glaskugel wird ein kleiner Trichter aufgesetzt, um das Herausspritzen während der Reduktion zu vermeiden. Eine Amalgamation des Zinks ist nicht notwendig.

Mit Hilfe einer Klammer wird die Röhre des Reduktors derart in einen 1,5 l Erlenmeyerkolben gestellt, daß sie fast dessen Boden berührt. Aus einer Bombe wird während des ganzen Verlaufes der Reduktion und Titration Kohlen-säure eingeleitet, so zwar, daß in einer vorgelegten Waschflasche die Blasen eben noch zu zählen sind. Die Öffnung des Erlenmeyerkolbens wird mit einem übergelegten Stück Papier verschlossen. Der Reduktor wird nun zunächst bis zur Füllinie mit heißem dest. Wasser angefüllt, so daß auch in der Ansatzröhre keine Luftblasen mehr vorhanden sind.

Berechnung. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ entsprechen 40 g Mo₂O₃ = 48 g MoO₃.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm} &= 0,0032 \text{ g Mo,} \\ 1 \text{ " } &= 0,0048 \text{ g MoO}_3, \\ 1 \text{ " } &= 0,005336 \text{ g MoS}_2. \end{aligned}$$

Erforderliche Lösungen:

- a) Dest. Wasser von 70—80° C,
- b) Washwasser von 70—80° C [70 ccm Schwefelsäure (1:1) auf 1000 ccm dest. Wasser],
- c) $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganat gegen Natriumoxalat eingestellt.

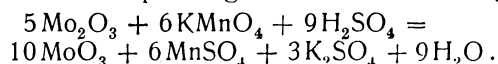
Ausführung der Reduktion.

Sind alle Vorbereitungen getroffen, wozu auch gehört, daß die Maß-flüssigkeit in einer 100-ccm-Bürette bereitgestellt ist, so wird die Kugel des Reduktors mit Washwasser gefüllt und diese bis zur Füllinie (stets 1 cm über dem Zink) abgelassen. Hierauf wird die erwähnte schwefelsaure Molybdän-lösung durch den Trichter zugegeben.

Es erweist sich als zweckmäßig, um ein zu rasches Durchlaufen zu ver-hindern, die Zinkröhre durch Markierung in 4 gleiche Teile (*a*, *b*, *c* und *d*) zu teilen. Man lasse nicht eher ab, als bis die reduzierte grüne Lösung die Röhre zur Hälfte (*b*) angefüllt hat und lasse danach nur zu einem Viertel (bis *e*) ablaufen. Durch dieses Verfahren wird eine vollständige Reduk-tion sicher erreicht. Ist alle Molybdänlösung zugegeben, so spüle man das Glas mit etwa 150 ccm Washwasser aus und gebe dieses durch den Trichter. Sobald auch dieses bis zur Füllinie abgelaufen ist, wiederhole man das Aus-spülen und spritze danach mit dest. Wasser den Trichter gründlich ab. Hier-auf gebe man noch zweimal 150 ccm dest. Wasser durch die Kugel, lasse jedoch das letztmal nur zur Hälfte ab. Nun hebe man den Reduktor aus der Flüssigkeit im Erlenmeyerkolben heraus, spritze das Ansatzrohr äußerlich ab und lasse, ohne daß das Rohr wieder eintaucht, das Wasser in der Kugel bis zur Füllinie ablaufen.

Hernach lasse man unmittelbar unter Kohlensäureeinleiten die Hauptmenge der Maßflüssigkeit, ohne umzuschütteln, an der Wandung des Kolbens herabfließen und schüttele vorsichtig um! Die intensiv grüne Färbung der Lösung geht über Dunkelbraun, Hellbraun in Farblos über. Der erste überschüssige Tropfen bewirkt bleibende Rotfärbung.

Die Titration mit Kaliumpermanganat verläuft nach folgendem Vorgang:



Cu, Fe, Ti, V, U und W stören die Titration, da sie, durch Zink mitreduziert, ebenfalls durch KMnO_4 oxydiert werden.

Der Einfluß der in den Molybdänmineralien enthaltenen geringen Spuren W und V ist aber beinahe unmerklich.

Trennungen des Molybdäns von anderen Elementen.

Die Fällbarkeit des Mo aus saurer Lösung durch H_2S ermöglicht eine leichte Trennung von allen Elementen, die nicht zur H_2S -Gruppe gehören; durch die Löslichkeit seines Sulfides in Ammoniumsulfid gelingt weiterhin die Isolierung von Ag, Pb, Cu, Hg und Bi, wobei allerdings zu beachten ist, daß in Gegenwart von Sulfomolybdaten gewisse Metallsulfide (z. B. CuS) in Ammoniumsulfid eine erhöhte Löslichkeit zeigen.¹⁾

Ein vielfach zur Abtrennung des Mo von anderen Elementen gangbarer Weg beruht auch auf der leichten Flüchtigkeit von MoO_3 im HCl-Strom.

Auch hier seien zur Orientierung nur die wichtigsten Hinweise auf jene Trennungen gegeben, welche speziell den Mineralanalytiker interessieren.

1. Trennung des Molybdäns von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

a) Von Blei, Kupfer, Cadmium und Wismut.

Man versetzt die Lösung mit Natronlauge und hierauf mit Natriumsulfid, digeriert einige Zeit in einer verschlossenen Flasche und filtriert. Das Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, während die übrigen Metalle als Sulfide ungelöst zurückbleiben. Die Molybdän enthaltende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt in einer Druckflasche, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Lösung farblos erscheint. Nun läßt man erkalten, filtriert und führt das Molybdänsulfid nach S. 749 in Molybdäntrioxyd über.

Durch Elektrolyse läßt sich besonders das Kupfer vom Molybdän aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Natriumsulfid als Depolarisator, unter Anwendung von rotierenden Elektroden und einer Klemmenspannung von 0,9 Volt trennen.²⁾

b) Von Arsen.

Die Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthalten muß, versetzt man mit Ammoniak, fällt das Arsen mit Magnesiummischung und scheidet aus dem Filtrat von Magnesium-Ammoniumarsenat das Molybdän nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mittels Schwefelwasserstoff nach S. 748 als Molybdäntrisulfid ab.

¹⁾ R. Abegg u. Fr. Auerbach, Handb. anorg. Chem. **4**, 1/2 (1921).

²⁾ W. D. Treadwell, Z. f. Elektroch. **19**, 219 (1913).

Von As kann Mo auch zweckmäßig durch Destillation aus HCl-saurer Lösung getrennt werden, wobei das Arsen als Trichlorid flüchtig ist.

2. Trennung des Molybdäns von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Man fällt das Molybdän als Sulfid am besten aus der schwefelsauren Lösung durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Druck. Enthält die Lösung Titan, so ist es besser, sie mit Ammoniak und Ammonsulfid zu versetzen, wodurch die Metalle der III. Gruppe gefällt werden, während das Molybdän als Sulfosalz in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet nun das Molybdän, wie auf S. 748 beschrieben, als Trisulfid ab.

3. Trennung des Molybdäns von Vanadin und Chrom.

Oft ist es, insbesondere bei der Analyse der Wulfenite, wünschenswert, eine Trennung des Molybdäns von Vanadin und Chrom vorzunehmen. Man verfährt zu diesem Zwecke wie folgt:

Man fällt in der sehr schwach alkalischen Flüssigkeit mit Mercuronitrat alles Chrom, Vanadin und Molybdän (wenn Arsen, Wolfram und Phosphor anwesend sind, auch diese Elemente).

Zeigt das Entstehen eines sehr starken Niederschlages, daß die Lösung zu stark alkalisch (Quecksilberamide) war, so kann man durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure etwas abstumpfen, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens Mercuronitratlösung keine Fällung mehr entsteht. Zweckmäßiger ist es vor der Fällung mit NH_3 zu neutralisieren.

Man erhitzt, filtriert und trocknet den Niederschlag. Dann trennt man ihn vom Filter, um jeden Verlust an Molybdän zu vermeiden und zu verhindern, daß durch Reduktion vielleicht vorhandenen Arsens das Platin angegriffen wird. Schließlich glüht man den Niederschlag im Platintiegel. Den Rückstand schmilzt man mit ein wenig Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus und filtriert, wenn die Lösung gelb gefärbt ist, in ein Meßkölbchen von 25 ccm oder nach Bedarf mehr Kubikzentimeter Inhalt. Das Chrom kann man dann innerhalb weniger Minuten gegen eine eingestellte alkalische Monochromatlösung kolorimetrisch bestimmen.

Vanadinsäure und Molybdänsäure lassen sich nebeneinander sehr genau wie folgt ermitteln:

Man bestimmt die Vanadinsäure nach N. Holverscheidt¹⁾ durch Destillation mit Bromkalium und konzentrierter Salzsäure, Auffangen des Broms in Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods. Den Inhalt des Destillierkolbens, welcher das Vanadin als Vanadylsalz und das Molybdän als Molybdänsäure enthält, behandelt man mit Schwefelwasserstoff in einer Druckflasche, filtriert das Molybdänsulfid durch einen Goochtiegel, verwandelt in MoO_3 und wägt.

Weitere Methoden siehe: A. Rüdigsüle, Bd. II, I. c., S. 135. Bern 1913.

4. Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden.

Die Trennung des Molybdäns von den alkalischen Erden erfolgt durch Schmelzen mit Soda, Extraktion mit Wasser und darauffolgende Filtration.

¹⁾ N. Holverscheidt, Dissertation. Berlin 1890.

Die Lösung enthält alles Molybdän als Alkalimolybdat, während die alkalischen Erden ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung des Alkalimolybdats wird das Molybdän am besten als molybdänsaures Quecksilberoxydul ermittelt. Als Mercuromolybdat bestimmt man das Molybdän auch stets, wenn es sich darum handelt, das Molybdän aus einer Alkalicarbonatschmelze abzuscheiden.¹⁾

Man neutralisiert, wie früher beschrieben, den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Hitze mit einer ganz schwachsauren Lösung von Mercuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den schwarzen, aus Mercurcarbonat und Merkuro-molybdat bestehenden Niederschlag sich völlig absetzen, filtriert und wäscht mit verdünnter Mercuronitratlösung. Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, soviel als möglich davon auf ein Uhrglas gebracht, der am Filter noch haftende Rest in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel aufgefangen, zur Trockne verdampft und nun die Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt, sehr sorgfältig über kleinem Flämmchen bis zur völligen Verjagung des Quecksilbers erhitzt und das zurückbleibende Molybdäntrioxyd gewogen.

Ein Zusatz von aufgeschlämtem Quecksilberoxyd, wie dies früher üblich war, ist überflüssig, weil das basische Mercurcarbonat vollständig genügt, um die geringe Menge freier Salpetersäure zu neutralisieren.

5. *Trennung des Molybdäns von Schwefel.*

Die Bestimmung des Schwefels bei Anwesenheit von Molybdän (etwa im Molybdänglanz) geschieht nach den Untersuchungen von J. Šterba-Böhm und J. Vostřebal²⁾, am besten folgend:

Etwa 0,2—0,5 g des Sulfides werden mit 2 g eines oxydierenden, trockenen Gemisches von 34,5 g K_2CO_3 , 26,5 g Na_2CO_3 und 10 g KNO_3 gemischt und bei möglichst tiefer Temperatur wie üblich geschmolzen, hierauf in Wasser gelöst, auf 400 ccm verdünnt, in der Kälte mit Salzsäure neutralisiert und noch 1 ccm derselben Säure zugesetzt. Die Lösung wird am Wasserbade erwärmt, wie üblich mit $BaCl_2$ gefällt, und nachher bei gelinder Wärme mehrere Stunden digeriert. Auf diese Weise gelingt es molybdän-freies Bariumsulfat zu erhalten. Die Salpetersäure darf vor der Fällung mit $BaCl_2$ nicht durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure entfernt werden, weil dadurch eine teilweise Molybdänreduktion eintritt.

6. *Trennung des Molybdäns von Phosphorsäure.*

Man scheidet aus ammoniakalischer Lösung die Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat ab und fällt in dem Filtrate das Molybdän als Trisulfid unter Druck (Seite 748), oder aus der sulfammoniakalischen Lösung durch Ansäuern.

7. *Trennung der Molybdänsäure von der Wolframsäure.*

H. Traube³⁾ fand in einer wichtigen Arbeit, daß alle Wolframminerale beträchtliche Mengen Molybdän enthalten und daß umgekehrt die Molybdate

¹⁾ F. P. Treadwell, *Analytische Chemie* 2, 242 (1923).

²⁾ J. Šterba-Böhm u. J. Vostřebal, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 110, 96 (1920).

³⁾ H. Traube, *N. JB. Min. etc. Beil.-Bd.* 7, 232 (1891).

auch wolframhaltig sind. Das Wolfram wird nämlich in den Molybdänmineralien wegen der Ähnlichkeit beider Elemente (analog Eisen und Aluminium) meist übersehen.

Die Trennung dieser beiden Elemente erfolgt entweder nach der Schwefelsäuremethode von M. Ruegenberg und Ed. F. Smith,¹⁾ oder nach der Sublimationsmethode nach N. Péchard. Die Methode von H. Rose ist wegen der zeitraubenden Zerstörung der Weinsäure zu umständlich.²⁾ Am besten eignet sich für die Trennung die erstere der hier angeführten Methoden in der von W. Hommel³⁾ gegebenen Modifikation:

α) MoO_3 und WO_3 liegen im feuchten, frisch gefällten Zustand vor:

Man übergießt das Gemenge beider Lösungen mit konz. H_2SO_4 in einer Porzellanschale und erwärmt über freier Flamme. Dabei wird meistens eine geringe Menge WO_3 zu blauem Oxyd reduziert, wodurch der gelbe Niederschlag von WO_3 einen Stich ins Grünliche erhält. Fügt man 1—2 Tropfen verdünnter HNO_3 hinzu, so verschwindet die grüne Farbe sofort und die WO_3 wird rein gelb. Nach $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion ist die Trennung beendet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum H_2O , filtriert, wäscht mit schwefelsäurehaltigem H_2O , zuletzt 2—3 mal mit Alkohol, trocknet, glüht nach dem Veraschen des Filters im Porzellantiegel und wägt als WO_3 .

Das Mo wird aus dem schwefelsäurehaltigen Filtrat durch Fällen mit H_2S in einer Druckflasche oder aus der schwefelammonhaltigen Lösung durch Ansäuern mit H_2SO_4 (1:5) als MoS_3 abgeschieden, das in bekannter Weise in MoO_3 übergeführt und gewogen wird.

Bei kleinen Mengen Mo braucht nur wenig H_2SO_4 verwendet zu werden. Man kann das Filtrat von der WO_3 in einer Platinschale verdampfen, die H_2SO_4 größtenteils abrauchen, den Eindampfrückstand mit NH_3 in einen gewogenen Platintiegel spülen, verdampfen, glühen und wägen.

Bei größeren Mengen von MoO_3 ist es immer sicherer, wie oben angegeben, das Mo als Sulfid abzuscheiden.

β) Der häufigere Fall ist der, daß WO_3 und MoO_3 als geglühte Oxyde vorliegen.

Da die geglühten Oxyde sich nicht durch Digestion mit H_2SO_4 trennen lassen, so muß man sie aufschließen. Nach W. Hommel geschieht dies leicht durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit konz. NH_3 in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur und unter häufigem Umschütteln. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Druckflasche, gleichviel ob alles gelöst ist oder nicht, in eine Porzellanschale, verdampft zur Trockne und behandelt weiter wie unter α) angegeben.

Noch sicherer ist es, die geglühten Oxyde mit der vierfachen Menge Soda zu schmelzen und die Schmelze nach α) weiter zu behandeln.

¹⁾ M. Ruegenberg u. Ed. F. Smith, Z. anorg. Chem. 4, 236 (1893) und Journ. Am. Chem. Soc. 22, 1772 (1900).

²⁾ Siehe hierzu F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie 2, 250 (1923) und H. Mennicke, Untersuchungsmethoden etc. I. c. 127 (1913).

³⁾ W. Hommel, Inaug.-Diss. Gießen 1902.

γ) Vor einiger Zeit haben J. Šterba-Böhm und J. Vostřebal,¹⁾ wie schon auf S. 754 erwähnt, ein Verfahren zur Bestimmung von Molybdän als Molybdänsulfid ausgearbeitet, das darin besteht, das Molybdän, welches vollständig als Mo^{VI} vorhanden sein muß, durch Schwefelwasserstoff in ameisensaure Lösung zu fällen. Auch für die bekannte Abscheidung des Molybdäns aus der alkalischen Sulfosalzlösung eignet sich Ameisensäure besser als Schwefelsäure. Da nun verdünnte Wolframatlösungen durch Ameisensäure durchaus nicht gefällt werden, so hat J. Koppel,²⁾ ein Verfahren angegeben nach dem man kurz folgendermaßen arbeitet: Die Lösung, welche Molybdän und Wolframsäure als MoO_3 und WO_3 enthalten muß und im allgemeinen alkalisch sein wird, versetzt man mit Ameisensäure so lange, bis sie fast neutral ist. Sodann fügt man, je nach der zu fällenden Molybdänmenge, einen oder mehrere Kubikzentimeter Ammoniumsulfidlösung zu und versetzt — bei einem Gesamtvolum von ungefähr 100 ccm — mit etwa 5 ccm 80%iger Ameisensäure. Sind erhebliche Mengen von Molybdän vorhanden, so fällt sogleich ein brauner Niederschlag aus, während bei geringen Molybdänmengen sich vorerst eine braune kolloide Lösung bildet. Man erwärmt auf dem Wasserbade längere Zeit, wobei sich das braune Molybdänsulfid gut absetzt. Es wird auf einem Gooch-Neubauertiegel abgesaugt, mit ameisen-saurem Wasser gewaschen und kann dann als Sulfid oder nach vorsichtigem Glühen in bekannter Weise als MoO_3 bestimmt werden. Bei der ganzen Arbeitsweise ist es erforderlich, daß sich keine Reduktionsprodukte von Molybdän oder Wolfram bilden, weil sie die Analysenwerte herabsetzen. Man beobachtet speziell nach meinen Erfahrungen sehr häufig nach dem Ansäuern der Sulfosalzlösung mit Ameisensäure eine schwache Reduktion von Molybdän, kenntlich an einer blau-violetten Färbung der Lösung; das bedeutet Auflösung des Molybdäns, und um dieselbe rückgängig zu machen, ist längeres Stehen auf dem Wasserbade ratsam. Aus dem Filtrat des Molybdänsulfides vertreibt J. Koppel durch Eindampfen mit etwas Schwefelsäure die Ameisensäure und bestimmt nun darin die Wolframsäure entweder direkt durch Abrauchen oder mittels Mercuronitrat.

Die Methode besitzt besonders für die Analyse der Wolframate besondere Bedeutung, weil es hier darauf ankommt, oft sehr kleine Molybdänmengen von erheblichen Mengen Wolframsäure zu trennen.

Spezielle Methoden.

1. Molybdänbestimmung in säurelöslichen Erzen.³⁾

0,5—1 g der feingepulverten Probe wird mit 25 ccm HNO_3 (Dichte 1,2) unter Zusatz von etwas HCl bis zur Lösung behandelt, vom säureunlöslichen Rückstand abfiltriert, der letztere zur Abscheidung etwa noch nicht gelösten Erzes mit etwas NaKCO_3 im Platintiegel zusammengesmolzen und die mit dem salpetersauren Filtrat vereinigten Auszüge der Schmelze mit 5 ccm konz. H_2SO_4 bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen abgeraucht (Abscheidung von Bleisulfat in Wulfenit). Die hinreichend verdünnten Lösungen neutralisiert man mit NH_3 unter Anwendung eines Indikators (Methylorange, Phenolphthalein) und fügt noch weiter 20 ccm NH_4OH bis zur starken Über-

¹⁾ J. Šterba-Böhm u. J. Vostřebal, Z. anorg. u. allg. Chemie **110**, 81 (1920).

²⁾ J. Koppel, Chem.-Ztg. **132**, 801 (1924).

³⁾ Stahl u. Eisen **40**, 857 (1920).

sättigung hinzu, hierauf verdünnt man nach zweistündigem gelinden Erwärmen auf 1 Liter. Von der durch ein trockenes Filter filtrierten Lösung behandelt man 200 ccm bei 50—60° C bis zur Dunkelrotfärbung mit H₂S-Gas, bis der Geruch nach NH₃ fast verschwunden ist. Nach 20 Minuten langem Stehen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) an. Das nach 2 Stunden abfiltrierte Molybdänsulfid MoS₃ wäscht man erst mit Schwefelsäure und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dann mit alkoholhaltigem Wasser bis zur Entfernung der H₂SO₄ aus, trocknet und röstet unter gesonderter Einäscherung des Filters im Porzellantiegel zu MoO₃, wobei die Temperatur 425° C nicht übersteigen darf. Aus dem gewogenen MoO₃ berechnet man den Mo-Gehalt.

Es empfiehlt sich erfahrungsgemäß, den Eisenhydroxydniederschlag in verdünnter H₂SO₄ zu lösen und abermals zu fällen, bis das Mo vollständig daraus entfernt ist.

Im Eisenhydroxydniederschlag kann das Eisen nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Bei der Analyse des Gelbbleierztes kann das Molybdän auch durch Schmelzen mit Soda und Schwefel in Sulfid übergeführt und aus dem wäßrigen Auszug der Schmelze durch Schwefelsäure gefällt werden. 0,5 g des bei 100° getrockneten Pulvers wird mit der etwa 6fachen Menge gleicher Gewichtsteile Soda und Schwefel im Porzellantiegel etwa 20 Minuten lang geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die zurückbleibenden Sulfide vom Blei abfiltriert, mit heißem Ammoniumsulfid ausgewaschen und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei alles Molybdän als Molybdäntrisulfid niedergeschlagen wird.

2. Technische Gehaltsbestimmung des Molybdäns im Molybdänglanz.

Zur raschen Gehaltsbestimmung wird eine Durchschnittsprobe von 5 g Gewicht mit starker HNO₃ im Kolben vollständig oxydiert, die Lösung eingekocht und nach der Abkühlung alles MoO₃ mit Ammoniak in Lösung gebracht. Nach dem Zusatze von starkem (NH₄)₂S, Einleiten von H₂S und Abfiltrieren eines aliquoten Teiles der Lösung (der 0,5 g Einwage entspricht) wird aus der tiefbraunroten Sulfosalzlösung mittels verdünnter H₂SO₄ das Mo als mit S gemischtes Sulfid wie oben beschrieben, gefällt, das schließlich nach dem Glühen im H-Strom als MoS₃ gewogen oder in MoO₃ übergeführt wird. Nach der ebenfalls bewährten Methode von A. Gilbert¹⁾ wird etwa 1 g Substanz im Porzellanschiffchen im Glasrohr geröstet, alles MoO₃ mittels Ammoniak gelöst, die Lösung in einer gewogenen Platinschale abgedampft und der Rückstand bis zur vollständigen Umwandlung in MoO₃ von konstantem Gewicht, in schwacher Dunkelrotglut erhitzt. Die ammoniakalische Lösung kann unter Umständen noch einen nicht gelösten Rest von Molybdat enthalten, der durch Soda aufgeschlossen werden muß. Diese Methode kommt aber nur in solchen Erzen in Frage, die kein Mg, Zn, Bi und Cu enthalten, was meist nicht der Fall ist. Genauere Angaben über die Methode siehe auch A. Rüdigsüle, **2**, 280 (1913); für wissenschaftliche Zwecke verwendet man folgende brauchbare und genauere Verfahren:

¹⁾ A. Gilbert, Z. f. öffentliche Chem. **14** (1906) und G. Lunge u. E. Berl, Chem. technische Untersuchungsmethoden **2**, 528. Berlin 1922.

3. *Zur Analyse des Molybdänglanzes* oxydieren P. Jannasch und G. Wasowicz¹⁾ denselben im Sauerstoffstrome. Man erhitzt das feingepulverte Mineral 1 $\frac{1}{2}$ Stunden lang im Platinschiffchen im trockenen Sauerstoffstrome, wobei die Temperatur nicht so hoch gesteigert werden darf, daß das gebildete Molybdäntrioxyd sich verflüchtigt. Man erreicht dies dadurch, daß man die Kacheln des Verbrennungsofens nicht dicht zusammenschiebt.

Die Schwefelsäure wird mittels Wasserstoffsperoxyd in einer Vorlage aufgefangen, indem man die etwa 150 ccm betragende Lösung bis auf 100 ccm verdampft, mit 2 ccm Salzsäure ansäuert und mit Bariumchlorid fällt. Aus dem weißlichgrauen Rückstand im Schiffchen wird die Molybdänsäure mit Ammoniak ausgezogen; die in Ammoniak unlöslichen Teile enthalten die Gangart, Eisenoxyd usw., die gesondert bestimmt werden. Molybdänglanz läßt sich nach v. d. Pfordten²⁾ auch durch Wasserstoff zu Metall reduzieren. Doch bekommt man erfahrungsgemäß viel zu niedrige Werte.

4. Das Mineral (1 g) kann ebenso wie der Wulfenit durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen werden. Aus dem wäßrigen Auszug der Schmelze fällt man durch Säure das Molybdäntrisulfid, das weiter in bekannter Weise in Oxyd übergeführt wird. Der erhaltene Niederschlag ist auf As und Cu zu prüfen. Sind V, W, Sb und Sn zugegen, so muß eine der früher besprochenen erweiterten Methoden angewendet werden.

Bestimmung der Fremdmetalle und Kieselsäure. Der oben erhaltene, mit kaltem H₂O, dem einige Tropfen NH₄Cl zugegeben wurden, gut ausgewaschene Rückstand, wird in verdünnter HNO₃ gelöst, die Flüssigkeit aufgeköcht und filtriert, die zurückbleibende SiO₂ (Gangart) gut ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen, das Filtrat mit NH₃ fast neutralisiert und mit H₂S gesättigt; Pb, Bi und Cu fallen als Sulfide aus; Fe, Mn, Ca und Mg bleiben gelöst. Man trennt die beiden Gruppen durch Filtration und verfährt in bekannter Weise weiter.

5. *Vollständiger Untersuchungsgang eines stark durch andere Elemente verunreinigten Erzes.*

Es werden zwei getrennte Schmelzaufschlüsse vorgenommen:

a) 3 g feinst gepulvertes Erz werden mit 20 g eines Gemisches von 8 Teilen Soda und 2 Teilen Kalisalpeter 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden geschmolzen.

b) 1 g Erz wird mit 6—10 g einer Mischung gleicher Teile calcinierter Soda und Schwefel geschmolzen. Schmelzdauer höchstens 20 Minuten über mittlerer Bunsenflamme. Der Tiegel wird bedeckt gehalten und darf eine Oxydation des Inhaltes nicht eintreten. Schmelze a) dient zur Bestimmung von W, As, S, P₂O₅, CaO, MgO, b) zur Ermittlung von Mo, Al, Fe, Cu, Bi, Pb, Mn, Sb, Sn, SiO₂. Bei a) schmilzt man im Pt-Tiegel, bei b) im Porzellantiegel.

Behandlung der Schmelze a). Der wäßrige Auszug wird mit einigen Tropfen H₂O₂ versetzt, aufgeköcht, erkalten gelassen, filtriert und der Rückstand ausgewaschen. Letzteren löst man in verdünnter warmer HCl, setzt überschüssiges NH₃, hierauf (NH₄)₂S hinzu, erwärmt, konzentriert die Lösung, läßt erkalten, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und bestimmt im Filtrat nach Zerstörung des (NH₄)₂S in bekannter Weise erst CaO, dann MgO.

¹⁾ P. Jannasch u. G. Wasowicz, Journ. prakt. Chem. [2] 45, 94 (1892).

²⁾ v. d. Pfordten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 732 (1884).

Das wäßrige, alkalische Hauptfiltrat wird samt Waschwasser auf 500 ccm aufgefüllt, in 100 ccm = 0,6 g Erz bestimmt man den S. In weiteren 150 ccm = 0,9 g Erz wird der Gehalt an P und As ermittelt. Von der Restflüssigkeit werden 200 ccm = 1,2 g Erz zur Bestimmung von W verwendet. Man scheidet Mo und W als Mercurosalze ab, nachdem vorher bereits As, P_2O_5 , SiO_2 und SnO_2 mit NH_4NO_3 und $MgNO_3$ nach der später bei Wolfram angegebenen Methode abgeschieden sind. Der Quecksilberniederschlag wird gut ausgewaschen, geglüht und mit $KHSO_4$ gereinigt.

Behandlung der Schmelze b). Man löst in warmem H_2O , setzt einige Tropfen NH_4Cl zu, läßt die Lösung erkalten, filtriert und wäscht den Rückstand mit kaltem H_2O aus, dem einige Tropfen $(NH_4)_2S$ und NH_4Cl -Lösung zugesetzt sind.

Der sulfidische Rückstand wird mit verdünnter HNO_3 behandelt, abfiltriert und ausgewaschen. Der Rückstand ist bei quantitativem Aufschluß nur SiO_2 (Quarz, Gangart); im Filtrat fällt man mit H_2S erst Cu, Bi, Pb, im Filtrat und Waschwasser hiervon, nach Verjagung des H_2S und Oxydation der Lösung erst Fe und Al nach der Acetatmethode und im Filtrat hiervon endlich das Mn.

Das sulfoalkalische Hauptfiltrat, das neben Spuren Cu noch W, Mo, As, Sn und Sb enthält, behandelt man wie folgt: Es wird H_2SO_4 bis zur eben sauren Reaktion zugesetzt, H_2S längere Zeit eingeleitet, der entstandene Niederschlag abfiltriert, in warmer, mäßig konzentrierte HCl gelöst, das Filtrat nebst Waschwasser vom ausgeschiedenen S und zurückgebliebenem As_2S_3 mit etwas Weinsäure und viel Oxalsäure versetzt und anhaltend bei mäßiger Wärme H_2S eingeleitet, bis alles Sb und Mo ausgefällt ist. Im Filtrat bestimmt man nach Zerstörung der organischen Säuren durch Fällen mit NH_4NO_3 bei Siedehitze das Sn, während die rückständigen, ausgewaschenen Sulfide durch Reduktion und Glühen im H-Strom bei mäßiger Rotglut bis zum konstanten Gewicht in $Sb_2S_3 + MoS_2$ (Rosetiegel!) übergeführt und als solche gewogen werden. Diesen Rückstand oxydiert man mit konzentrierter HNO_3 , dampft völlig trocken ein, löst den Rückstand in der Wärme mit Na_2S und scheidet aus dieser Lösung das Sb elektrolytisch in bekannter Weise als metallisches Sb ab. Dieser Befund wird auf Sb_2S_3 umgerechnet; die Differenz gegen obige Summe ergibt MoS_2 bzw. Mo.

6. Aufschluß mit Natriumsuperoxyd.

0,3 g Molybdänglanz — die Analysensubstanz braucht nicht sehr fein gepulvert zu sein, was bei der Schwierigkeit des Zerkleinerns der Erze sehr in Betracht kommt — wird mit einem Gemisch von halb Na_2O_2 und halb Na_2CO_3 , im Fe- oder Ni-Tiegel mittels eines Fe-Spatel gut gemengt, dann wird zuerst bei sehr kleiner Flamme der bedeckte Tiegel erwärmt, bis die Mischung zusammensintert und die Hauptreaktion vorüber ist. Hierauf wird 5 Minuten bis zur Rotglut weiter erhitzt; die Schmelze ist beendet, wenn die Masse ruhig fließt und hellrot ist. Die erkaltete Schmelze wird in heißem H_2O gelöst und der Niederschlag durch mehrmaliges Dekantieren und zuletzt auf dem Filter durch Auswaschen von der Lösung getrennt. Nun versetzt man das Filtrat mit genügend gelber $(NH_4)_2S$ -Lösung, erhitzt auf dem H_2O -Bad, leitet H_2S bis zur Dunkelrotfärbung ein und fällt mit verdünnter H_2SO_4 (1:4) alles Mo als Sulfid. Man vertreibt am H_2O -Bad den H_2S und filtriert nach

dreimaligem Dekantieren. Nach dem Trocknen wird das Filter vom Niederschlag möglichst befreit, für sich vorsichtig im Porzellantiegel verascht, das Sulfid hinzugegeben, über sehr kleiner Flamme geröstet und der Tiegelinhalt als MoO_3 gewogen. Mittels der Superoxydmethode umgeht man die sonst unvermeidliche und umständliche Mo-Cu-Trennung.

Analog der W-Bestimmung muß das zur Wägung gelangende MoO_3 mit KHSO_4 gereinigt werden. Man schmilzt den Rückstand mit KHSO_4 , löst in NH_4CO_3 -Lösung auf, erwärmt, filtriert Al_2O_3 und SiO_2 ab, wäscht mit ammoniakalischem, NH_4NO_3 hältigem H_2O , trocknet, verascht, glüht die Oxyde und zieht deren Gewicht vom Gewicht des unreinen MoO_3 ab.

7. Analyse von Wulfeniterzen, die zugleich Wolfram und Vanadin enthalten.

Gewisse Wulfeniterze enthalten wechselnde kleine Mengen Wolfram und Vanadin.

Zur Bestimmung von Blei, Molybdän und Vanadin¹⁾ wird zunächst aus der Lösung der Erzprobe das Blei als Sulfat abgeschieden und durch Behandlung mit Ammoniumacetat von der allenfalls mit ausgefallenen Kieselsäure getrennt. Im schwefelsauren Filtrat wird das Molybdän nebst etwa vorhandenem Kupfer mit Schwefelwasserstoff unter Druck oder nach der oben beschriebenen Methode aus ammoniakalischer Lösung ausgefällt. Der Niederschlag wird, wenn nur wenig Molybdän und kein Kupfer vorhanden ist, direkt durch Glühen in Molybdäntrioxyd, MoO_3 , übergeführt und als solches gewogen. Andernfalls löst man das Molybdänsulfid, MoS_3 , in Salpetersäure, verdampft zur Trockne und entfernt durch Erhitzen die Schwefelsäure. Den Rückstand löst man in Ammoniak (bei Anwesenheit von Kupfer in Kalilauge), filtriert, wenn nötig, säuert mit Essigsäure an und fällt in der Wärme mit Bleiacetat. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ammoniumacetatlösung und heißem Wasser ausgewaschen, gelinde geglüht und als Bleimolybdat²⁾ gewogen. Das Filtrat vom Molybdänsulfid wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und mit Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung titriert. Die verbrauchte Menge Permanganat entspricht annähernd der vorhandenen Menge an Eisen und Vanadin. Sodann reduziert man das Vanadinpentoxyd zu Tetroxyd und titriert letzteres mit Permanganat. Ist so wenig Vanadin vorhanden, daß seine Gegenwart zweifelhaft bleibt, so weist man es in der titrierten Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd nach. Wolfram und Kieselsäure werden in einer besonderen Probe bestimmt.

Bestimmung des Vd-Gehaltes: Das Filtrat vom Schwefelmolybdän-niederschlag ist blau oder grün, wenn Vd zugegen ist; man kocht auf, setzt $\frac{1}{10}$ n- KMnO_4 bis zur Rotfärbung zu, was ungefähr der Summe von Fe und Vd entspricht, dann im Überschuß, kocht 5 Minuten, fügt $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ zu, bis die Lösung klar geworden ist, kocht, kühlt auf 70°C ab, titriert mit KMnO_4 bis zur Rotfärbung und setzt abermals so viel $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ zu, bis ein Tropfen mit K_3FeCy_6 sofort eine Blaufärbung gibt. Jetzt titriert man mit KMnO_4 zurück, bis in einer halben Minute keine Blaufärbung mehr auftritt, liest die Bürette ab und titriert bis zur Rotfärbung, die eine Minute bestehen bleiben muß. Der Fe-Titer $\times 0,944$ gibt den Vd-Wert.

¹⁾ R. S. Davis, Metall. Chem. Eng. 9, 458 (1911).

²⁾ Das Bleimolybdat muß ein zweitesmal gelöst und gefällt werden.

Bestimmung der WO_3 : Man löst 1 g Erz in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure zusammen mit dem Wolframtrioxyd durch Eindampfen zur Trockne ab, entfernt durch Auswaschen mit heißem Wasser das Chlorblei und trennt Kieselsäure und Wolframoxyd durch Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Wolframtrioxyd im Platintiegel durch Eindampfen ausgeschieden, sodann zur Entfernung etwa noch beigemengter Kieselsäure mit Flußsäure behandelt, gegläht und gewogen. Die bei der Behandlung mit Ammoniak zurückgebliebene Kieselsäure bestimmt man durch Verflüchtigen mit Flußsäure.

8. Bestimmung des Molybdäns in Gesteinen nach W. F. Hillebrand.¹⁾

5 g Gesteinspulver werden über dem Gebläse mit 20 g Natriumcarbonat und 3 g Natriumnitrat völlig aufgeschlossen. Der wäßrige Auszug wird zur Reduktion eventuell vorhandenen Manganates heiß mit Alkohol reduziert, hiernach mit Salpetersäure nahezu neutralisiert und bis zur Trockne eingedampft. Man löst in Wasser und setzt zu der kalten und gerade schwach alkalischen Flüssigkeit 20 ccm Mercuronitrat (Herstellung siehe S. 766). Der Niederschlag enthält außer Mercurocarbonat und Mo noch Cr, Vd, W, P und As. Das mitgefällte Mercurocarbonat hat den Zweck, aus dem Mercuronitrat etwa abgespaltene Säure zu binden. Man erhitzt, filtriert und trocknet den Niederschlag, dann trennt man ihn vom Filter, um jeden Verlust an Mo zu vermeiden und zu verhindern, daß durch Reduktion des As das Pt angegriffen wird.

Man glüht den Niederschlag im Platintiegel, schmilzt den Rückstand mit ein wenig Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus und filtriert das eventuell vorhandene Cr als Chromat ab (Bestimmung W. F. Hillebrand, l. c., S. 151). Im Filtrat fällt man das Mo nach bekannter Methode als Schwefelmolybdän, am besten aus ammoniakalischer Lösung, wobei auf mitgefälltes As und Pt zu achten ist. Zweckmäßig ist es, den Niederschlag auch qualitativ nach einer der oben beschriebenen Methoden auf Mo zu prüfen.

Kolorimetrische Methode: E. Wendehorst²⁾ hat eine kolorimetrische Molybdänbestimmungsmethode ausgearbeitet, die sich darauf gründet, das Molybdät in kolloides Molybdänsulfid überzuführen, das dann je nach der Konzentration einen braunroten bis hellgelben Farbenton annimmt, der zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns benutzt werden kann:

Man fällt in der zu untersuchenden Lösung das Molybdän als Sulfid und oxydiert den Niederschlag mit Brom. Der Bromüberschuß wird durch Kochen vertrieben und die Lösung wieder abgekühlt. Darauf füllt man die unbekannte und die Vergleichslösung in einen 500 ccm Meßkolben, entnimmt demselben 15–20 ccm, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und versetzt mit einem geringen Überschuß an Schwefelwasserstoffwasser. Vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird diesem Wasser auf 100 ccm je 5 ccm Glycerin zugefügt, wodurch Schwefelabscheidung vermieden wird. Beide Lösungen (Vergleichslösung 0,05–0,1 g MoO_3 in Wasser unter Zusatz von wenig Ammoniak gelöst und nach dem Vertreiben des Überschusses des Ammoniak ebenso behandelt wie oben) werden darauf mit der gleichen Menge

¹⁾ W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, 2. Aufl., Leipzig 1919.

²⁾ E. Wendehorst, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **144**, 4, 319 (1925).

stark verdünnter (etwa 5 n.) Schwefelsäure unter stetem Umrühren tropfenweise versetzt, bis sich die Gelb- bzw. Rottfärbung der Lösung (bei stärkerem Molybdängehalt) nicht weiter vertieft und nun im Kolorimeter verglichen. Der günstigste Farbton ist der hellgelbe, man hat also die Lösung zweckentsprechend auf diesen Farbton zu verdünnen.

Man kann nach dieser Methode noch Lösungen sicher und genau miteinander vergleichen, die nur 0,01 g Mo im Liter enthalten. V und W stören.

I. Die analytischen Methoden der Wolframminerale.

Von E. Dittler (Wien).

Allgemeines.

Alle Wolframminerale sind in Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich unter Abscheidung gelber, in Alkalien löslicher Wolframsäure. Auch Natrium-superoxyd ist ein ausgezeichnetes Aufschlußmittel.

Das Wolfram liefert zwei Sauerstoffverbindungen: das Wolframdioxyd WO_2 von braunschwarzer Farbe und die Wolframsäure WO_3 von citrongelber Farbe.

Die Wolframsäure bildet mit Wasser und Basen zwei Reihen von Verbindungen: wolframsaure und metawolframsaure. Schmilzt man Wolframsäure mit Kaliumbisulfat und behandelt die Schmelze mit Wasser, so erhält man zunächst eine saure, keine feste Wolframsäure enthaltende Lösung; setzt man Schwefelammonium im Überschuß zu der Lösung, so fällt hellbraunes, mit Schwefel gemengtes Schwefelwolfram aus.

Sehr charakteristisch ist noch folgende Reaktion: Gibt man zu einer Alkaliwolframatlösung Zinnchlorür, so entsteht ein gelber Niederschlag, der auf Zusatz einer Säure beim Erhitzen blau wird.

Eine Ferrosulfatlösung ruft in Alkaliwolframatlösungen einen braunen Niederschlag hervor, der durch Säuren nicht blau wird (Unterschied von Molybdänsäure).

Mercuronitrat erzeugt wie bei der Molybdänsäure einen gelblichen Niederschlag von Mercurwolframat. Über weitere Reaktionen siehe A. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente Bd. II, S. 178. Bern 1913.

II. Qualitativer Nachweis des Wolframs.

a) Einige wichtige Reaktionen der Wolframsäure.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in genügend großer Menge zu einer Alkaliwolframatlösung gesetzt, bewirken weiße Niederschläge, die beim Kochen gelb werden und sich im Überschuß der Säuren nicht auflösen, in Ammoniak aber löslich sind.

Versetzt man eine Alkaliwolframatlösung mit einer geringen Menge Säure, so entsteht auf Zusatz von Ferrocyankalium eine tiefbraunrote Färbung und nach einiger Zeit tritt ein gleichgefärbter Niederschlag auf.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken in sauren Alkaliwolframatlösungen fast keine Trübung.

b) Perlenreaktionen.

Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme in der Kälte blau und wird auf Zusatz von wenig Eisensulfat blutrot. Ist zugleich Zinn vorhanden, so wird die Perle auch bei Zusatz von Eisenvitriol grün oder blau.

Die Boraxperle ist nur wenig charakteristisch.

Mit Jodschwefel auf einem Gipsblättchen in der Oxydationsflamme des Lötrohrs erhitzt, liefert Wolframsäure einen schwach grünlichblauen Niederschlag.

Da fast alle natürlichen Wolframverbindungen Fe enthalten, so werden die Perlenreaktionen durch dieses Element stark beeinflusst und es ist notwendig, die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme zu behandeln, wobei das Glas nach erfolgter Abkühlung blutrot wird.¹⁾

c) Mikrochemische Reaktionen.

Zum mikrochemischen Nachweis von WO_3 soll Urotropin²⁾ besonders geeignet sein. Wolfram kann mikrochemisch sehr gut mittels des leicht zu erhaltenden Calciumwolframate, das aus der in Wasser aufgenommenen Natriumsuperoxydschmelze der Wolframprobe mittels Calciumchlorid in Form von kleinen würfelförmlichen Körperchen, quadratischen Tafeln mit zugespitzten Prismen des tetragonalen Systems gefällt wird, nachgewiesen werden; sie sind aber erst bei 500facher Vergrößerung gut zu erkennen.³⁾

d) Farbenreaktionen.

Morphin gibt mit Wolframsäure eine Lilafärbung, die in violettbraun übergeht.

Alkaliwolframatlösungen geben mit Phenol sattrote und mit Hydrochinon amethystfarbene Töne.⁴⁾

III. Quantitative Bestimmungsmethoden der Wolframminerale.⁵⁾

Für die analytische Behandlung W-haltiger Stoffe kommt nur das Verhalten des Wolframtrioxydes, der beständigsten Oxydationsstufe, in Betracht, weil dieses Oxyd sich stets bei allen Operationen (Auflösen, Aufschließen) bildet. Charakteristisch ist die Unlöslichkeit dieses Oxyds in Säuren und seine Löslichkeit in Alkalilauge und Ammoniak.

Zu beachten ist, daß auch Wolframate sich in Alkali- und Ammoniumsulfid lösen.⁶⁾

Wenn man daher mit Alkalisulfid aufgeschlossen hat, so tritt Wolfram (als Sulfowolframat) in Lösung und fällt dann allerdings unvollständig durch Säuren als braunes WS_3 , zusammen mit Sn, As, Sb und Mo aus; auch in diesem Falle wird beim Behandeln der Sulfide mit oxydierenden Säuren WO_3 abgeschieden.

¹⁾ C. F. Plattner, Probierkunst mit dem Lötrohre. Leipzig 1907.

²⁾ Vivario u. Wagenaar, Pharm. Weekbl. 54, 157 (1917).

³⁾ K. Haushofer, Sitzber. Wiener Ak. 690 (1884).

⁴⁾ F. Defacqz, C. R. 123, 308 (1896).

⁵⁾ Für die quantitative Behandlung von W-, Mo- und Vd-Mineralien empfiehlt sich das Werk von H. Mennicke, Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Mo, Vd und W usw. Berlin 1913.

⁶⁾ R. Abegg u. Fr. Auerbach, Handb. anorg. Chem. 4, 1/2, 751 (1921).

Weinsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure verhindern die Fällung.

Zu bemerken ist noch, daß in Gegenwart von MoO_3 auch WO_3 in beträchtlichen Mengen und zwar kolloidal in Säuren löslich ist.

Die beste gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die Abscheidung der Wolframsäure als Mercurwolframat (siehe auch bei Molybdän S. 759). Diese Methode gibt zwar etwas zu hohe Werte, die Wolframsäure kann aber sehr leicht durch Schmelzen mit etwas Kaliumbisulfat gereinigt und so vollkommen richtige Werte erhalten werden.

Über die Bestimmung der Wolframsäure als Mercurwolframat siehe bei „B. Spezielle Untersuchungsmethoden“ S. 765.

A. Trennungsmethoden der Wolframsäure von den übrigen Metallen.

Die Trennungsmethoden des W von Mo, Vd, As, Sn, P_2O_5 , Ti, U usw. alle anzuführen, entspricht nicht dem Zwecke dieses Handbuchs und es sei diesbezüglich auf das früher zitierte Werk von H. Mennicke verwiesen. Die Trennung des Wolframs von Molybdän ist schon auf S. 754 besprochen worden. Da die Begleitminerale des Wolframits (Scheelit, Stolzit, Zinnstein, Arsenkies, Molybdänglanz, Apatit, Fluorit, Wismut, Kupferkies, Quarz, Glimmer usw.) die oben angeführten Elemente enthalten, so erfordert die Trennung des Wolframs von diesen Elementen besondere Aufmerksamkeit.

a) Zur Trennung des WO_3 von den Metallen.

Hierzu kann vielfach die Unlöslichkeit desselben in Säuren benutzt werden; dies gilt insbesondere für Alkali- und Erdalkalimetalle. Von den Metallen der H_2S -Gruppe gelingt die Scheidung durch H_2S in saurer Lösung, indem man die ursprünglich neutrale oder alkalische Lösung mit so viel Weinsäure versetzt, daß beim Ansäuern keine Abscheidung von WO_3 stattfindet.

Auch die Flüchtigkeit von WO_3 im HCl -Strom bei etwa 400°C läßt sich vielfach zu Trennungen ausnutzen, insbesondere auch zur Isolierung von SiO_2 ; dieses Oxyd läßt sich aber sehr viel besser mit Hilfe von HF trennen.

b) Trennung der Wolframsäure von Niob und Tantal.

Die Trennung dieser Elemente untereinander und von Zinn und Wolfram ist stets dann notwendig, wenn es sich um eine möglichst vollständige Analyse eines Wolframites handelt. Die Literatur über diesen Gegenstand findet sich ausführlich in dem Werke R. T. Meyer und O. Hauser, „Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren“, Stuttgart 1912, und es sei hier auf dieses Werk verwiesen. Das beste Verfahren ist heute noch immer die Kaliumdoppelfluoridmethode nach Ch. Marignac.¹⁾ Eisen und Mangan erschweren die Trennung der Tantalsäure von der Niobsäure.

Zur Bestimmung des Nb_2O_5 — bzw. Ta_2O_5 — muß man von einer größeren Probe der Substanz, etwa 5 g, ausgehen. Das feingepulverte Mineral wird mit HCl behandelt, der man etwa ein Viertel ihres Volumens HNO_3 zusetzt und mehrere Stunden im Wasserbade digeriert, bis der Rückstand rein gelb erscheint. Hierauf filtriert man, wäscht mit saurehaltigem H_2O bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, nimmt den Rückstand mit NH_3 auf und

¹⁾ Ch. Marignac, Ann. chim. phys. [4], 8, 5, 49, 68 (1866).

filtriert, wodurch die Wolframsäure entfernt wird. Der meist dunkel gefärbte Rückstand, bestehend aus unaufgeschlossenem Mineral, SiO_2 , SnO_2 und Nb_2O_5 (bzw. Ta_2O_5), wird wiederum mit Königswasser behandelt, mit H_2O aufgenommen, filtriert und der Rückstand abermals mit NH_3 ausgezogen. Der schließlich W-freie Rückstand wird geglüht, gewogen und durch Verdampfen mit HF und H_2SO_4 von SiO_2 befreit. Nun bringt man den aus SnO_2 und Nb_2O_5 (Ta_2O_5) bestehenden Rückstand in ein Porzellanschiffchen, glüht im H-Strom, extrahiert das entstandene metallische Sn mit Salzsäure und wägt den aus Nb_2O_5 (Ta_2O_5) bestehenden Rückstand.

c) Trennung der Wolframsäure von Scandium und Yttererden.

Das feinst gemahlene Mineral wird im Platintiegel mit Soda aufgeschlossen, aufgekocht, die Lösung filtriert, der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat mit HCl mehrmals eingedampft, der Rückstand 3 Stunden bei 120°C getrocknet, dann mit Ammoniak befeuchtet, wieder getrocknet, hierauf mit überschüssiger HCl aufgenommen, mit verdünnter kalter HCl ausgewaschen, das Filtrat mit Ammoniak abgestumpft, filtriert und der Ablauf mit Oxalsäure gefällt: Ca, Sc, Th und Yttererden. Man filtriert ab, wäscht aus, löst den Rückstand in HCl , fällt im Filtrat mit Na_2SiF_6 , filtriert wiederum, wäscht aus, löst den Niederschlag mit HCl , behandelt die Lösung mit H_2S , fällt das Scandiumoxyd mit Natriumthiosulfat, filtriert ab und wägt es, verunreinigt durch etwas ThO_2 , nach dem Glühen bis zur Konstanz.

Beide Oxyde werden dann durch Erhitzen im Glasrohr bei 500°C durch einen mit Schwefelchlorürdampf beladenen Chlorstrom in wasserfreie Chlorüre oder einfacher durch Lösen in HCl in Chloride übergeführt, diese auf dem Wasserbade eingedampft und dann in wenig H_2O gelöst. Diese konz. Lösung gießt man in eine 20% ige Sodalösung, indem auf 1 g Roh- Sc_2O_3 100 ccm dieser Lauge verwendet werden. Unter öfterem Rühren wird eine halbe Stunde gekocht und die verdampfte Wassermenge stetig ergänzt. Dann läßt man absitzen, dekantiert, erhitzt den Niederschlag dreimal je eine Viertelstunde mit 20% iger Sodalösung und gießt jedesmal von den am Boden sitzenden etwaigen Kristallen ab. Dieses Scandiumnatriumcarbonat $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird in viel kaltem Wasser gelöst und zwar bedarf 1 g Scandiumoxyd als Doppelcarbonat etwa 200 ccm. Auf diese Weise gehen die Verunreinigungen (Na_2CO_3) in Lösung. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert. Man wäscht gut aus, säuert das Filtrat mit HCl an, fällt in der Siedehitze mit Ammoniak und wäscht das $\text{Sc}_2(\text{OH})_6$ mit kochendem Wasser völlig alkalifrei aus. Diese Ammoniakfällung wird nach dem Lösen des Niederschlags in HCl wiederholt.

Schließlich löst man das Hydroxyd in möglichst wenig, kochender verdünnter HCl , filtriert, wäscht aus und fällt endgültig mit reiner sublimierter Oxalsäure; nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen glüht man das Oxalat konstant und erhält reinstes Sc_2O_3 .¹⁾

B. Spezielle Untersuchungsmethoden.

1. Die Ermittlung des Wolframs in Erzen geschieht zweckmäßig nach folgender Methode:²⁾

¹⁾ Eng. and Min. Journ. **94**, 1029 (1912).

²⁾ St. und Eisen **40**, 857 (1920).

Man schließt 0,5 g des feinerriebenen und im Platintiegel vorsichtig gerösteten Minerals durch zweimaliges Zusammenschmelzen mit je 6 g NaKCO_3 auf, erhitzt die vereinigten, wäßrigen Auszüge der beiden Schmelzkuchen zur Abscheidung von Al, Mn, SnO_2 und SiO_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und einigen Tropfen Alkohol zum Sieden und wäscht den nach zweistündigem Stehen abfiltrierten Niederschlag mit sodahaltigem Wasser aus. Dann fällt man die Wolframsäure aus dem mit verdünnter HNO_3 neutralisierten und durch Auskochen von CO_2 befreiten, ganz schwach sauren Filtrate mit HgNO_3 als Mercurwolframat (20—25 ccm einer Lösung hergestellt aus 150 g HgNO_3 in 15 ccm konz. HNO_3 gelöst und zu 750 ccm H_2O verdünnt, genügen meist). Der Niederschlag wird sorgfältig getrocknet und wegen der giftigen Quecksilberdämpfe unter dem Abzuge zu WO_3 verglüht. Zur Ermittlung des wahren Wertes der WO_3 schmilzt man den unreinen Glührückstand im selben Pt-Tiegel mit H_2O -freiem KHSO_4 , löst die erkaltete Schmelze bei etwa 70°C in kohlen-saurem Ammonium, läßt abkühlen, mindestens 12 Stunden absitzen, filtriert, wäscht mit dem verdünnten Lösungsmittel, dem man noch etwas NH_4NO_3 zugesetzt hat, um ein klares Filtrat zu erhalten, sorgfältig aus, trocknet, verascht, glüht und wägt den Niederschlag von neuem. Er besteht meist nur aus SiO_2 und Al_2O_3 . Dieses Gewicht von dem der unreinen WO_3 abgezogen, ergibt am nächsten den Wert für die wirklich vorhandene reine Wolframsäure. Das Ab-rauchen mit HF ist nach H. Mennicke in diesem Falle weniger zu empfehlen.

Manchmal enthält die WO_3 kleine Mengen Cr_2O_3 ; man schließt dann den Glührückstand zweckmäßig mit NaKCO_3 auf, titriert das Cr oder ermittelt es kolorimetrisch (siehe S. 679) und bringt es vom WO_3 -Gehalt in Abzug.

2. Analyse des Wolframit.

Der monoklin kristallisierende Wolframit enthält als isomorphe Mischung von FeWO_4 (Ferberit) und MnWO_4 (Hübnerit) vornehmlich WO_3 , Fe und Mn, ist aber häufig durch kleine Mengen Kieselsäure, Niob-, Tantal- und Zinnsäure verunreinigt und enthält außerdem Calcium- und Magnesiumoxyd. F. P. Treadwell¹⁾ gibt folgende bewährte Methode an:

a) Bestimmung der Wolframsäure.

1 g des auf das feinste pulverisierten und bei 100°C getrockneten Minerals wird in einer Meißner Porzellanschale mit Königswasser bei Wasserbadtemperatur bis zur völligen Zersetzung behandelt, was man daran erkennt, daß in der ausgeschiedenen gelben WO_3 keine dunklen Teilchen mehr vorhanden sind. Sobald dies erreicht ist, entferne man das Uhrglas, verdampfe zur Trockne, befeuchte den Eindampfrückstand mit 5 ccm konz. HCl und füge nach 10 Minuten 100 ccm heißes Wasser hinzu, koche auf, filtriere und wasche, zuerst mit heißer verdünnter HNO_3 (1:5) und schließlich mit einer 5%igen NH_4NO_3 -Lösung bis zur Entfernung der Cl-Reaktion aus. Die Wolframsäure verhält sich ähnlich wie die Kieselsäure und geht leicht kolloid durch das Filter, weshalb das Filtrat neuerdings zur Trockne verdampft wird. Den Eindampfrückstand befeuchtet man abermals mit 5 ccm konz. HCl, fügt nach 10 Minuten 100 ccm heißes Wasser hinzu, kocht, filtriert den Rest der WO_3 durch ein kleines Filter und wäscht wie oben angegeben, zuerst mit verdünnter HNO_3 und wieder mit 5%iger NH_4NO_3 -Lösung aus. Die beiden

¹⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 254 (1923).

feuchten Niederschläge, bestehend aus WO_3 , SiO_2 und eventuell Nb_2O_5 , spritzt man möglichst vollständig in eine Porzellanschale, fügt 10 ccm konz. NH_3 hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und erhitzt etwa eine halbe Stunde im Wasserbade, wobei alle WO_3 und etwas SiO_2 in Lösung gehen, während der größte Teil der SiO_2 und alle Nb_2O_5 (Ta_2O_5) ungelöst zurückbleiben. Man filtriert die noch heiße Flüssigkeit durch die zuerst benutzten Filter, auf welchen sich noch Reste der Wolframsäure befinden, fängt das Filtrat in einer gewogenen Platinschale auf und wäscht die Filter gehörig mit verdünntem heißen NH_3 nach. Den Schaleninhalt verdampft man zur Trockne, glüht schwach über einer Bunsenflamme und wägt den gelben Rückstand, bestehend aus $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$. Um die SiO_2 zu entfernen, verdampft man das Gemisch der Oxyde, nach Zusatz von 3 Tropfen konz. H_2SO_4 , mehrmals mit HF im Wasserbade, glüht schwach und wägt die zurückbleibende Wolframsäure. Die Differenz bei der Wägung gibt die Kieselsäure an. Die beiden Filter, die SiO_2 und Nb_2O_5 (Ta_2O_5) enthalten können, äschert man nach dem Trocknen in der Platinspirale ein, glüht die Asche im Platintiegel und wägt. Hierauf entfernt man die SiO_2 durch Verdampfen mit HF und 2 Tropfen verdünnter H_2SO_4 und glüht abermals. Der Rückstand ist Nb_2O_5 (Ta_2O_5) oder falls der Wolframit Zinnstein enthielt: $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) + \text{SnO}_2$, auf deren Trennung man wegen der geringen Menge dieser Stoffe verzichtet.

b) Bestimmung der Metalle.

Das Filtrat der WO_3 wird zur Trockne verdampft, hierauf mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt, abermals zur Trockne verdampft und diese Operation noch zweimal wiederholt. Den nun salpetersäurefreien Rückstand versetzt man mit 2 ccm konz. Salzsäure, fügt 50 ccm H_2O hinzu und filtriert, wenn nötig, etwa ausgeschiedene SiO_2 ab, verbrennt nun im Platintiegel und wägt. Das Filtrat verdünnt man mit heißem Wasser auf 200 ccm und leitet in die heiße Lösung bis zum völligen Erkalten desselben H_2S ein. Nach 12stündigem Stehen filtriert man den meist sehr geringen Niederschlag von Cu-, Bi-, As-Sulfid ab, wäscht mit H_2S -Wasser und verarbeitet diesen Niederschlag weiter nach bekannten Methoden. Das Filtrat befreit man durch Kochen von H_2S , fügt etwas KClO_3 hinzu, verdampft vollständig zur Trockne im Wasserbade, löst den Eindampfrückstand in H_2O auf und trennt das Fe^{+++} und Al^{+++} von Mn^{++} , Ca^{++} und Mg^{++} nach der Acetatmethode. Aus dem Filtrat der basischen Acetate fällt man das Mn^{++} als Sulfid, aus dem Filtrat des MnS das Ca als Oxalat und aus dem Filtrat des Calciumoxalates das Mg^{++} als MgNH_4PO_4 .

Bemerkung: War der Wolframit durch Zinnstein verunreinigt, was insbesondere bei derbem Material häufig vorkommt, so bleibt der größte Teil des Zinnsteins bei der Behandlung mit Königswasser unangegriffen und nur ein kleiner Teil befindet sich in dem Wolframtrioxydniederschlag. Kleinere Mengen Zinn kann man aber durch wiederholtes Glühen mit der 6—8 fachen Menge Salmiak in einem Porzellantiegel entfernen.

C. Bestimmung des Wolframs in solchen Erzen, die außer W noch beträchtliche Mengen Sn, Cu, As, P und SiO_2 enthalten.

Hierzu wird die erprobte Methode von W. Bullnheimer verwendet. Diese Methode eignet sich auch für Wolframbestimmungen in sehr armen und in unreinen Erzen.

a) *Bestimmung von Wolfram.*

1—2 g feinst gepulvertes Erz mischt man im dickwandigen Eisen- oder Nickeltiegel mit 4 g Na_2O_2 , nachdem man den Boden des Tiegels mit etwa 3 g NaOH ausgeschmolzen hat. Durch den Zusatz von NaOH wird die Schmelze dünnflüssig, wodurch verhindert wird, daß sich auf dem Boden des Tiegels feste Teile ansetzen. Läßt man letzteren Umstand außer acht, so bekommt der Tiegel sehr bald Risse, während er sonst wohl 20 mal zu gebrauchen ist. Man erhitzt zunächst über ganz kleiner Flamme am besten über dem Drahtnetz bis die ganze Masse weich geworden ist und eine gleichmäßig dunkle Farbe erhält, hiernach erhitzt man über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners unter häufigem Umrühren mit einem Eisen- oder Nickelspatel, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist und der Tiegelboden zu glühen beginnt.

Wolframit schließt sich so mit Leichtigkeit auf, während SnO_2 (Zinnstein), namentlich dann, wenn die Probe nicht sehr fein gepulvert war, häufig un- aufgeschlossen zurückbleibt. Nach dem oberflächlichen Erstarren der Schmelze bringt man den Tiegel samt Inhalt noch heiß in ein Becherglas mit dest. H_2O und spült nach erfolgter Lösung in einen 500 ccm Meßkolben über. Man muß sich durch Umschütteln des Kolbeninhaltes überzeugen, ob der Aufschluß vollständig war. Unaufgeschlossenes Erz fällt rasch zu Boden und ist an der Farbe erkenntlich. In diesem Falle ist der Aufschluß zu wiederholen.

Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter 250 ccm in einen ebenfalls trockenen Meßkolben und bringt die meist von Manganat grün gefärbte Lösung in ein 600 ccm Becherglas. Man erhitzt nun und reduziert das Manganat mit einigen Tropfen Alkohol oder H_2O_2 zu MnO_2 . Nun versetzt man mit etwa 20 g NH_4NO_3 , und läßt am besten 24 Stunden stehen, bis sich alle Kiesel- und Zinnsäure zu Boden gesetzt haben. Ein gründliches Absitzenlassen ist notwendig, bevor man durch Zusatz von MgNO_3 , P und As als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ und $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ ausfällt, da sonst der Niederschlag leicht etwas WO_3 -haltig wird. Nach mehrmaligem Umrühren läßt man zur vollständigen Ausfällung von P und As wieder 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit NH_3 -haltigem und hiernach mit reinem H_2O aus. Die ammoniakalische Lösung wird in der Kälte unter Zusatz eines Indikators (1—2 Tropfen Methylorange) gerade schwach sauer gemacht und nach sorgfältigem Neutralisieren mit Ammoniak (die Flüssigkeit muß einen Stich nach „Orange“ haben) kalt mit 20—25 ccm HgNO_3 -Lösung gefällt. Der Niederschlag muß mausgraue Farbe besitzen. Die jetzt gewöhnlich saure Lösung wird nach einigen Stunden mit NH_3 bis wieder zur gerade schwach sauren Reaktion abgestumpft und stehen gelassen, bis die überstehende Lösung vollständig klar geworden ist. Nach dem Filtrieren und Waschen des Niederschlages mit HgNO_3 -haltigem Wasser wird das Filter vorsichtig getrocknet und bei bedecktem Tiegel unter dem Abzug langsam verascht, dann bei Luftzutritt geglüht, wobei die Temperatur nicht über 900°C steigen darf, weil dann WO_3 flüchtig wird. Die Wolframsäure kann dann noch weiter, wie dies schon oben beschrieben wurde, gereinigt werden.

b) *Zinnbestimmung.* Soll auch das Zinn bestimmt werden, so kann der mit NH_4NO_3 erhaltene Niederschlag hierzu benutzt werden. Man löst den Niederschlag in etwas HCl unter Zusatz von KClO_3 zur Oxydation, kocht das Cl weg (nur SnCl_2 ist flüchtig, nicht aber SnCl_4 !), fällt nach entsprechendem Verdünnen heiß mit H_2S und führt das SnS_2 in SnO_2 über.

Nach E. Dittler und A. v. Graffenried¹⁾ kann man das Zinn in W-haltigen Erzen auch sehr rasch wie folgt bestimmen: Man schließt das Erz wie gewöhnlich mittels Na_2O_3 auf und versetzt das Filtrat im Überschuß mit 10 g gelöstem Na_2HPO_4 (Bildung komplexer Wolfram-Phosphorsäure), hierauf säuert man mit HCl an und fällt nach Zerstörung eventuell vorhandenen H_2O_2 durch Kochen das Sn als SnS_2 .

c) *Trennung und Bestimmung sehr kleiner Zinnmengen* (Hundertstel ‰). Man schließt zweckmäßig 5–10 g in einem großen Fe-Tiegel mit der ungefähr doppelten Menge Na_2O_2 auf, laugt aus, füllt auf 500 ccm auf und nimmt 250 ccm herunter, leitet eine Stunde CO_2 in die Lösung, läßt absitzen, filtriert und löst in etwas HCl und KClO_3 , in die Lösung leitet man H_2S und reinigt die ausgefallenen Sulfide noch weiter mit Na_2S nach bekannter Vorschrift, das erhaltene reine SnS_2 verglüht man zu SnO_2 und wägt.

d) *Phosphor und Arsen* bestimmt man in einer eigenen größeren Einwaage nach Aufschluß mit Na_2O_2 .

Ebenso Kupfer und Schwefel nach quantitativer Abscheidung der SiO_2 und WO_3 durch mehrmaliges Eindampfen des Aufschlußmaterials mit HCl. Siehe hierzu die Spezialliteratur.²⁾

D. Analyse des Scheelit und Stolzit.

Im allgemeinen ist die Untersuchung der beiden Mineralien ähnlich der des Wolframit, die Unterschiede in der Arbeitsweise sind folgende:

Von dem feingepulverten, bei 110°C getrockneten Mineral wird 1 g mit der 8–12fachen Menge Na_2CO_3 , bzw. NaKCO_3 $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden im Pt-Tiegel geschmolzen, die Schmelze mit H_2O ausgekocht, die Lösung filtriert und der Rückstand so lange mit H_2O oder sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, bis sich das Filtrat mit HCl nicht mehr trübt. Der Rückstand wird nochmals mit etwa 5 g Soda geschmolzen. Im vereinigten Filtrat befindet sich SnO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , SiO_2 , As_2O_5 und P_2O_5 , auf dem Filter verbleiben die Carbonate, bzw. Oxyde von Ca, Mg, Fe, Mn usw., sowie auch noch Al_2O_3 ; Mo kommt im Scheelit, wie neuere Untersuchungen zeigten, in kleinen Mengen fast immer vor. Ist neben Mo auch Sn vorhanden, schließt man zweckmäßiger mit Soda und Salpeter auf.

a) Bestimmung der Wolframsäure.

Für die Ermittlung der WO_3 und MoO_3 werden in der alkalischen Lösung vorerst Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , As_2O_5 und P_2O_5 in bekannter Weise mit $\text{NH}_4(\text{NO})_3$ oder CO_2 abgeschieden, die WO_3 und MoO_3 mit Mercuronitrat gefällt und die weitere Trennung der letzteren nach W. Hommel in den verglühten Oxyden (siehe S. 755) vorgenommen. Die Fällung mittels Säuren ist nicht quantitativ.

b) Bestimmung von CaO, PbO, FeO, MnO und Al_2O_3 .

Hierzu wird der wasserunlösliche Aufschlußrückstand von 2 g Einwaage verwendet. Man behandelt den Rückstand mit heißer verdünnter HCl bis zur völligen Lösung, sollte er noch etwas unaufgeschlossene SiO_2 enthalten,

¹⁾ E. Dittler u. A. v. Graffenried, Chem. Ztg. **40**, 681 (1916).

²⁾ G. Lunge u. E. Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden **2**, 508 (1922) u. A. Rüdüsile, l. c. **2**, 194. Bern 1913.

so muß von dieser abfiltriert werden und die in Lösung gegangene SiO_2 vor der weiteren Verarbeitung der salzsauren Flüssigkeit durch wiederholtes Eindampfen derselben mit HCl abgeschieden werden. Die Basen trennt man in bekannter Weise. Am zweckmäßigsten ist es Fe_2O_3 und Al_2O_3 nach der Acetatmethode abzuscheiden und im Filtrat davon Mn zu fällen, dann weiter CaO und MgO zu bestimmen.

Die Ermittlung der restlichen Al_2O_3 und SiO_2 erfolgt in dem ersten mit $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ oder CO_2 ausgesalzenen Filtrate. Der Niederschlag bleibt vor der weiteren Verarbeitung erst 12 Stunden stehen. Nach Auswaschen, Trocknen, Veraschen, Glühen und Wägen wird der Niederschlag mit Bisulfat geschmolzen, die Schmelze in H_2O gelöst und im Filtrat die Al_2O_3 in bekannter Weise mit NH_3 gefällt. Die SiO_2 und Al_2O_3 des Rückstandes müssen natürlich mit berücksichtigt werden.

Molybdänoxyde.

Molybdänocker.

Synonym: nicht identisch mit Molybdänsäure.

Von G. Karsten¹⁾ Wasserbleiocker, später Molybdänocker genannt. Der Name Molybdän ist nicht mehr gebräuchlich, dagegen wäre der von A. Breithaupt²⁾ eingeführte Name Molybdit für die in der Natur noch nicht aufgefundene Molybdänsäure zu reservieren.³⁾

Kristallform: wahrscheinlich rhombisch.

Meymacit ist wahrscheinlich das dem Molybdänocker entsprechende Kolloid.

Analysen.

Analysen bis zum Jahre 1898 fehlen. Die neuesten Analysen stammen von W. T. Schaller und wurden an Material von Arizona vorgenommen.

	1.	2.	3.	4.
Fe_2O_3 . . .	22,01	21,08	21,07	n. b.
MoO_3 . . .	59,42	57,02	57,49	58,55
H_2O . . .	18,57	16,98	17,95	17,93
Unlös. . . .	—	4,66	—	—
	100,00	99,74	96,41	

1. Theoretische Zusammensetzung: Molybdänocker nach der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

2.—4. Molybdänocker von Westmoreland, New Hampshire; anal. W. T. Schaller, Z. Kryst. XLIII, 4, 331 (1907).

	5.	6.	7.
Fe_2O_3 . . .	19,0	15,8	17,3
MoO_3 . . .	59,3	47,7	55,7
H_2O . . .	15,8	15,4	15,5
Unlös. . . .	5,9	24,0	9,4
	100,0	102,9	97,9

¹⁾ G. Karsten, Tab. 1800, 54, 79.

²⁾ A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. 17, 125 (1858).

³⁾ W. T. Schaller, Z. Kryst. XLIII, 4, 331 (1907).

Nach Abzug des unlöslichen Teiles und Umrechnen auf 100% ergibt sich:

	5a.	6a.	7a.
Fe ₂ O ₃	20,2	20,0	19,6
MoO ₃	63,0	60,5	62,9
H ₂ O	16,8	19,5	17,5
	100,0	100,0	100,0

5–5a. Von Telluride, Colorado; anal. wie oben. Unlös. aus der Differenz.

6–6a. Von Californien, stark gemengt mit Limonit; anal. wie oben.

7–7a. Von Renfrew, Ontario; anal. wie oben.

	8.	8a.	9.	9a.	10.
δ	2,99	—	—	—	—
		Nach Abzug d. Unlöslichen:		Nach Abzug d. Unlöslichen:	
Fe ₂ O ₃	15,95	20,30	20,88	21,84	21,18
MoO ₃	46,77	59,91	57,38	60,81	59,79
MoS ₂	5,50	—	—	—	—
SiO ₂	16,51	—	—	—	—
H ₂ O	15,87	20,19	16,83	17,35	16,61
Unlös. Rückstand	—	—	4,86	—	2,66
	100,60	100,00	99,95	100,00	100,24

8.—8a. Von Hortense, Colorado; anal. W. T. Schaller, Am. Journ. Sc. vol. XXV, 74 (1908) u. Z. Kryst. 44, 12 (1908).

9.—9a. u. 10. Von Santa Rita (Arizona); anal. F. N. Guild, Am. Journ. Sc. (4) XXIII, 138, 455 (1907).

Molybdänocker von Westmoreland, New Hampshire, soll etwas Uranoxyd enthalten.

Chemische Eigenschaften und Formel.

Selten findet sich das Mineral in solcher Reinheit, daß Analysen zu einem brauchbaren Resultate führen. Meist enthält es kleine Mengen von Limonit.

W. T. Schaller¹⁾ bezweifelt die Existenz des einfachen Molybdänoxyds MoO₃ überhaupt und vermutet, daß der bisher als Molybdit geführte Ocker ein hydratisiertes Ferrimolybdat von der Zusammensetzung Fe₂O₃.3MoO₃.7½H₂O²⁾ ist. Dieser Zusammensetzung entsprechen die Analysen.

Die Verbindung MoO₃ ist als Mineral bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Das Mineral verliert bei 110° 14,04%, bei 125° 15,50%, bei 185° 17,64% und bei 200° 17,93% Wasser. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre wird das Wasser leicht vollständig ausgetrieben. Die Temperaturen, bei welchen die einzelnen Wassermolekeln abgegeben werden, sind noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt und bleiben noch zu bestimmen.

Charakteristisch ist das Verhalten des Minerals beim Erhitzen. Die Farbe wird zuerst dunkelolivgrün, beim weiteren Erhitzen wieder heller und schließ-

¹⁾ W. T. Schaller, Am. Journ. Sc. [4] 22, 297 (1907).

²⁾ G. Gagarin beschrieb ein Molybdänoxyd pseudomorph nach Molybdänglanz auftretend aus dem Ilmgebirge, das eine von der obigen Zusammensetzung abweichende Formel aufweisen soll. Eine Analyse fehlt. Bull. de l'Acad. I d. Sc. de St. Pétersbourg 10, 287–288 (1907).

lich tief orangerot. Beim Abkühlen tritt ein Umschlag in gelb ein. Erhitzt man längere Zeit auf höhere Temperatur, dann ist nach dem Erkalten die Farbe ein bleibendes Hellgrün. Beim weiteren Erhitzen wird alles Molybdän flüchtig und das dunkelrote Eisenoxyd bleibt zurück.

Verhalten vor dem Lötrohre siehe S. 747.

Löslichkeit. Das Mineral löst sich leicht in Salzsäure, schwer in Ammoniak, wobei die Farbe braun wird (Abscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Die Löslichkeit in Wasser wurde von W. T. Schaller¹⁾ zu 1:33,000 bestimmt, das Mineral ist also ziemlich unlöslich in Wasser.

Physikalische Eigenschaften.

Der Habitus der Kristalle ist meist nadelig und radialfaserig in bündeligen oder strahligen Aggregaten oder erdig. Die Farbe ist gelb, der Glanz seidartig. Die Dichte ist 2,99. Die Fasern zeigen gerade Auslöschung. Die Doppelbrechung ist stark. Die Längsrichtung der Fasern entspricht immer einer Achse kleinster Elastizität.

Wie bei dem künstlichen Molybdänoxid findet sich ein kräftiger Pleochroismus aber etwas versteckt durch starke Absorption. Senkrecht zur Längsrichtung der Fasern erscheint das durchgehende Licht blaßgelb, parallel zu ihr ist die Farbe viel stärker gelb. Die Absorption parallel der Längsrichtung ist so stark, daß dicke Fasern häufig nahezu schwarz und undurchsichtig erscheinen.

Dieselben Eigenschaften erwähnt A. Lacroix²⁾ bei dem Molybdänocker von Corsica.

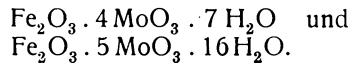
Synthese.

W. T. Schaller hat Versuche zur künstlichen Bildung des Ferrimolybdats gemacht, die zu Gemengen verschiedener Salze führten von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 + n(3\text{H}_2\text{O})$ mit freier Molybdänsäure und Wasser. Das dem natürlichen Molybdänocker entsprechende Mineral wurde bisher nicht erhalten.

Die chemische Analyse des Kunstproduktes ergab:

		Verh.
Fe_2O_3	. . . 15,9	1,0
MoO_3	. . . 61,6	4,3
H_2O	. . . 22,5	12,5
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	100,0	

Die künstlichen Verbindungen sind demnach:



Beide sind amorph.

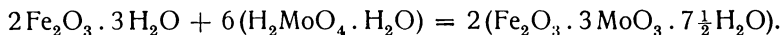
Vorkommen und Genesis.

Meist findet sich das Mineral zusammen mit Molybdänglanz, der bekanntlich als typische pneumatolytische Bildung besonders in Pegmatiten, Zinnstein- und Wolframitgängen vorkommt. Auch Quarz ist ein häufiger Begleiter, ebenso wie Limonit. Häufig findet sich das Mineral als gelber

¹⁾ W. T. Schaller, l. c.

²⁾ A. Lacroix, Min. de France Bd. 3, 8 (1901).

Überzug auf dem Molybdänglanz selbst oder in seiner unmittelbaren Nachbarschaft wohl immer als sekundäre Bildung. In Höhlungen eisenschüssigen Quarzes, im Glimmerschiefer und Granit dürfte es ebenfalls aus Molybdänglanz hervorgegangen sein. Der Vorgang der Bildung wäre nach W. T. Schaller derart, daß durch Einwirkung von aus Molybdänglanz entstandener Molybdänsäure $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf Limonit das Mineral etwa nach folgender Gleichung entstünde:



Von genetischem Interesse ist das Vorkommen von Cripple Creek, Colorado, das von W. Lindgren und F. L. Ransome¹⁾ erwähnt wird, hier findet sich das Mineral als Ausblühung in einem stark verwitterten Phonolith.

Molybdänoxyd.

Synonyma. Das künstliche Molybdänoxyd wurde bis zum Jahre 1907 mit dem Molybdänocker identifiziert und demgemäß der Molybdänocker auch als gelbes Molybdänoxyd und „unreine Molybdänsäure“ bezeichnet.²⁾

Die Kristalle sind nach den Untersuchungen von W. T. Schaller³⁾ deutlich verschieden von denen des Molybdänockers. Sie sind nicht faserig, sondern tafelig und farblos, ohne Pleochroismus und ohne Verschiedenheit der Absorption in verschiedenen Richtungen.

Die **Kristallform** ist rhombisch. $a:b:c = 0,38736:1:0,47474$,⁴⁾ gemessen an künstlichen Kristallen.

Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (430). (103), (102), (203), (1003).

Chemische Eigenschaften und Formel.

Die chemische Zusammensetzung des Kunstproduktes ist MoO_3 , entsprechend 66·68% Mo und 33·32% O.

MoO_3 schmilzt vor dem Lötrohr auf Kohle unter Bildung winziger Kriställchen. Der Beschlag ist heiß gelb, in der Kälte weiß. Der Beschlag wird durch ganz kurze Behandlung in der Reduktionsflamme tiefblau, bei fortgesetzter Behandlung dunkelrot. Sonstige Reaktionen siehe S. 747.

Das MoO_3 ist in Salzsäure leicht löslich.⁵⁾

Löslichkeit. Das Molybdäntrioxyd ist in kaltem Wasser zu etwa 1,87 g in 1000 ccm löslich und bildet mit diesem die Molybdänsäure, bei deren Neutralisation durch die Basen Calcium, Blei und Eisen die Salze Powellit CaMoO_4 , Wulfenit PbMoO_4 und vermutlich $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, der Molybdänocker, niedergeschlagen werden.

Physikalische Eigenschaften.

Der Habitus der künstlichen Kristalle ist tafelig nach der Basis oder gestreckt nach der *b*-Achse oder auch nadelig. Der Glanz der Kristalle ist

¹⁾ W. Lindgren u. F. L. Ransome, Bull. geol. Surv. U.S. 54, 124 (1906).

²⁾ C. Hintze, Handbuch der Mineralogie 1 [2], 1261.

³⁾ W. T. Schaller, l. c.

⁴⁾ A. E. Nordenskiöld, Bg. u. hütt. Z. 17, 125 (1858).

⁵⁾ R. Abegg, Handb. anorg. Chem. 4, 1, 2. Hälfte, 564 (1921).

seiden- bis diamantartig. Die Kristalle sind durchsichtig. Die Farbe der Kristalle ist weiß, grünlich- oder gelblichweiß, bisweilen auch strohgelb. Die Spaltbarkeit der künstlichen Kristalle ist nach A. Des Cloizeaux vollkommen nach (010) und (100). Dünne Blättchen sind biegsam und elastisch. Die Härte ist 2, die Dichte 4—4,5.

Die Ebene der optischen Achsen ist (100). Die Vertikale ist zweite, negative Mittellinie. Die Doppelbrechung ist wie beim Molybdänocker stark, die Dispersion sehr groß. A. Des Cloizeaux fand an künstlichen Kristallen in Öl bei 12° C folgende Werte:

$2H_0$	117° 15'	rot,
"	119° 23'	gelb,
"	127°	appr. blau.

Das **Reflexionsvermögen** R (= Bruchteil des von „Idealweiß“ reflektierten Lichtes) bei verschiedenen Wellenlängen (λ) und Temperaturen haben E. L. Nichols und F. Snow¹⁾ gemessen:

$\lambda = 0,7530$	0,6685	0,6080	0,5570 μ
R (25°)	—	0,695	0,613
R (275°)	0,720	0,596	0,465
$\lambda = 0,4920$	0,4685	0,4500	0,4340 μ
R (25°)	0,309	0,139	0,068
R (275°)	0,101	—	0,040

R. Carnelley²⁾ hat kalorimetrisch den **Schmelzpunkt** zu $759^0 \pm 2^0$ gefunden.

Der Schmelzpunkt der Molybdänsäure liegt aber nach F. M. Jäger und H. C. Germs³⁾ höher, bei 795^0 ; die Schmelzwärme ist beträchtlich.

Polymorphe Übergänge sind nicht bekannt. Bei der Abkühlung des geschmolzenen Präparates tritt beträchtliche Unterkühlung auf. Schon unterhalb des Schmelzpunktes fängt das Anhydrid merklich zu sublimieren an.

Beim Sublimieren erhält man glänzende dünne Tafeln. Künstliches Molybdänoxid ist ein Nichtleiter der Elektrizität, dagegen leitet nach H. Buff⁴⁾ die geschmolzene, flüssige Masse.

Die **spezifische Wärme** für MoO_3 wurde von H. Kopp⁵⁾ als Mittel aus 4 Versuchen zwischen 21^0 und 51^0 zu 0,154 mit einer größten Abweichung von 0,005 gefunden.

Kontraktion. Der Wert C für MoO_3 beträgt nach J. J. Saslawsky⁶⁾ 0,60—0,58 (sp. Gew. 4,4—4,5). Die Konstante C charakterisiert die Volumänderung, die bei der Entstehung der zusammengesetzten Verbindung aus den sie bildenden elementaren Bestandteilen vor sich geht.

Künstliche Darstellung.

Man erhält künstliches MoO_3 durch fortgesetztes Erhitzen des Molybdäns oder seiner niedrigen Oxyde oder des Molybdänsulfides (bei der quantitativen

¹⁾ E. L. Nichols u. F. Snow, Phil. Mag. [5] **32**, 461.

²⁾ R. Carnelley, Journ. chem. Soc. **33**, 273 (1878).

³⁾ F. M. Jäger u. H. C. Germs, Z. anorg. u. allgem. Chem. **119**, 145 (1921).

⁴⁾ H. Buff, Ann. d. Chem. **102**, 883 (1857).

⁵⁾ H. Kopp, l. c.

⁶⁾ J. J. Saslawsky, Z. Kryst. **59**, 173 (1923). Die Berechnungen dieses Autors sind teilweise auf unrichtigen Voraussetzungen aufgebaut und bedürfen der Nachprüfung.

Analyse) an der Luft als leichte poröse Masse. Die Kriställchen sind oberhalb 425° flüchtig. Am reinsten stellt man MoO₃ aus Ammoniummolybdat her, wenn man dieses Salz bis zur völligen Entfernung des NH₃ an der Luft erhitzt.

Vorkommen.

Das Vorkommen von Molybdäntrioxyd als Mineral ist noch nicht erwiesen. Das Mineral, das man bisher für MoO₃ hielt, ist nach W. T. Schaller wasserhaltiges Ferrimolybdat. Möglicherweise existiert in der Natur ein kolloides Hydrat der Zusammensetzung MoO₃.2H₂O oder eine Molybdänsäure noch unbekannter Zusammensetzung, wie es einige Vorkommen aus dem Ural wahrscheinlich machen. Die natürliche Molybdänsäure wäre als Molybdit zu bezeichnen.

Ilsemannit.

Synonym: Blaues Molybdänoxyd. Amorph (kolloid) bis kryptokristallin.

Analyse.

Eine Analyse an stark Fe-haltigem Material von Ouray in Utah wurde von W. T. Schaller ausgeführt¹⁾ und das Mineral als Salz MoO₃.SO₃.5H₂O aufgefaßt. Es liegt aber das Molybdänoxyd Mo₃O₈.xH₂O vor.²⁾

	1.	
Unlös. in H ₂ O	90,50	
Lösl. in H ₂ O {	FeO	0,99
	MoO ₃	2,37
	MoO ₂	Spur
	SO ₃	2,64
	H ₂ O	3,50
	100,00	

1. Von Ouray, Utah; wasserlöslicher Teil anal. W. T. Schaller, l. c

	2.	3.	4.
Unlös. in H ₂ O	96,13	79,21	97,33
FeO	0,04	Spur	0,07
Fe ₂ O ₃	0,86	4,44	0,59
SO ₃	1,72	9,05	1,18
MoO ₃	0,64	4,02	0,31
H ₂ O	0,65	3,28	0,52
	100,04	100,00	100,00

2.—4. Von Freiberg, Sachsen; wasserlöslicher Teil anal. E. Dittler, ZB. Min. etc. 689 (1922 ff.).

- 2. Feinste mit Quarz verwachsene tiefblaue Masse.
- 3. Blaue erdige Masse mit wenig Quarz, hinterläßt beim Lösen mit Wasser einen schwarzen aus Bleiglanz bestehenden Rückstand.
- 4. Blaue Krusten auf Gemenge von Pyrit, Arsenopyrit und Bleiglanz. Die Ilsemannitsubstanz findet sich zum Teil im Quarz eingeschlossen.

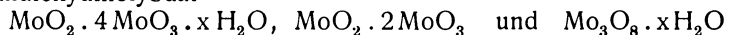
¹⁾ W. T. Schaller, Journ. of the Washington Ac. 7, 417 (1917).
²⁾ E. Dittler, ZB. Min. etc. 689 (1922).

Chemische Eigenschaften und Formel.

Die Analysen ergaben nach Abzug von FeSO_4 in Analyse 1 die von W. T. Schaller angeführte Formel, die Analysen 2—4 (E. Dittler) deuten auf ein Molybdänoxid kolloider Natur von unbestimmtem Wassergehalt, wenn sämtliches dreiwertiges Eisen als neutrales, wasserlösliches Sulfat in Abrechnung gebracht wird.

Eine stöchiometrische Verbindung liegt nicht vor. Die Schwefelsäure ist als adsorbiert anzusehen.

Der Ilsemannit wurde, solange keine Analysen vorlagen, als SO_3 -freies Molybdändioxydmolybdat



aufgefaßt.¹⁾ Die letztere Verbindung bildet sich im Laboratorium fast immer beim Behandeln in Lösung befindlicher Molybdänsäure mit reduzierenden Agenzien. Bei längerer Einwirkung oder beim Erwärmen findet gewöhnlich weitere Reduktion statt unter Bildung grüner oder blauer Niederschläge.

Die Molybdänsäure hat eine große Neigung, mit anderen anorganischen Säuren (H_2SO_4) zu Molekularkomplexen zusammenzutreten und „Halbkolloide“ oder kolloide Verbindungen zu bilden.

Ein solcher Komplex ist auch das nur bei Ouray in Utah in größerer Menge im Sandstein vorkommende und sonst sehr seltene Mineral Ilsemannit.

Auch H. F. Yancey²⁾ gab für das Mineral von Utah eine der beiden Formeln $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ oder $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Das Mineral ist in Säuren leicht löslich.

Physikalische Eigenschaften.

Das Mineral besitzt blaue Farbe, die oft in ein tiefes Schwarzblau übergeht und ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, aus welcher Lösung es bei langsamer Verdunstung als Gel wieder zurückerhalten werden kann. Es verhält sich nach F. Cornu wie ein reversibles Kolloid.³⁾ Die blaue Farbe der Lösung verstärkt sich an der Luft, nach längerem Stehen bildet sich ein blauer Niederschlag, der sich zu Boden setzt. Ein hier und da brauner Rückstand erweist sich als Schwefelmolybdän.

E. Dittler untersuchte den wasserlöslichen Anteil von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus und fand im Ultramikroskop reichliches Vorhandensein von Submikronen, Tyndalleffekt und kathodische Wanderung des adsorbierenden Eisenoxydhydrosols. Die Lösungen wurden in einem 25 cm langen und 1,5 cm weiten U-Rohr durch 40 Minuten einem Strom von 110 Volt Gleichstrom ausgesetzt, wobei das Eisenhydroxyd ausflockte und sich an der Kathode absetzte. Das Eisenoxyd enthielt nahezu alles Molybdän, obwohl dieses als negatives Kolloid an die Anode hätte wandern sollen; die Ursache liegt in der großen Konzentration an SO_4 -Ionen (kathodische Konvektion).

F. H. Bechhold⁴⁾ erhielt bei der Ultrafiltration mittels 5%igem Eisessigkollodiumfilter einen aus Eisenoxydgel und Molybdänschwefelsäure bestehenden Rückstand.

¹⁾ H. Höfer, N. JB. Min. etc. 566 (1871); Min. Kärnt. 42 (1871). Bei C. F. Rammelsberg, $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3$, Pogg. Ann. 127, 290 (1866), bei Gmelin-Kraut, Z. anorg. Chem. 26, 164 (1897), $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ H. F. Yancey, Eng. met. u. chem. 19, 186 (1918).

³⁾ F. Cornu, Z. prakt. Geol. 1909.

⁴⁾ F. H. Bechhold, l. c. bei E. Dittler, ZB. Min. etc. l. c.

Bei Bestrahlung mit Radium (0,6 g) tritt sehr rasch Ausflockung des Ilsemannitsols ein. Eine Veränderung der Farbe erfolgt nicht.¹⁾ Ultraviolettes Licht erzeugt keine Veränderung.

Synthese.

In Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie,²⁾ finden sich unter „Molybdänblau“ eine Reihe von Oxyden, die als Mischungen von $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit mehr oder weniger Molybdänsäure zu gelten haben. Es ist sicher, daß mehrere künstliche blaue Molybdänoxyde bestehen, die in ihrer Konstitution verschieden sind.

Auch Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3$ erhalten eine blaue Farbe, wenn sie in genügend konzentrierter Lösung der Reduktion unter liegen.³⁾

Dem Ilsemannit kommt am nächsten die farblose künstliche Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3$, die man nach Schultz-Sellak und K. Muthmann⁴⁾ durch Abdampfen einer Lösung von Molybdänsäure in mäßig konz. H_2SO_4 als farblose glänzende Kristallmasse erhält, die an der Luft leicht zerfließt. Die wäßrige Lösung trocknet als hornartige Masse ein, die ganz so wie der Ilsemannit in Wasser leicht löslich ist. Durch Erwärmen mit FeSO_4 wird die Lösung rasch blau, wobei sich durch Reduktion komplexe Molybdänschwefelsäuren bilden, die neben MoO_3 auch MoO_2 enthalten mit je nach dem Reduktionsgrade variablem SO_3 -Gehalt.

Molybdänblau ist also immer das erste Produkt der Reduktion von Molybdaten oder Molybdänsäure oder umgekehrt das letzte Produkt bei der Oxydation aller niedrigwertigen Molybdänverbindungen.

Von den verschiedenen Reaktionen, welche zu Molybdänblau führen, ist die gemäßigte Reduktion saurer Molybdänsäurelösungen oder saurer Molybdatlösungen die einzige, welche für die Bildung des Ilsemannits in der Natur in Betracht kommt.

Wenn man nach E. Dittler, die Vorgänge in der Oxydationszone nachahmend, im Extraktionsapparat Pyrit oder besser Markasit mit Sauerstoff und heißem Wasser von etwa 80—90° behandelt, so erhält man im Filtrate allmählich eine Lösung von hauptsächlich FeSO_4 , das mit Molybdänschwefelsäure unter Bildung eines blauen Niederschlags reagiert, der die genannten Elemente enthält und sich kolloidchemisch ganz ähnlich wie Ilsemannit verhält. Versuche haben gezeigt, daß auch Molybdänglanz im O-Strome gegenüber der extrahierenden Wirkung des Wassers nicht indifferent sich verhält und Mo^{++++} und SO_4^{--} -Ionen abgibt, die schon von Spuren Fe^{++} reduziert zu blauen Komplexen vereinigt werden. Es ist nicht möglich, in diesen Niederschlägen durch bloßes Auswaschen mit H_2O eine Trennung des Eisens von der Molybdänschwefelsäure herbeizuführen, eine Beobachtung, die sehr gut mit dem Verhalten der natürlichen Verbindung übereinstimmt und vermuten läßt, daß auf dem hier angedeuteten Wege die Bildung des Minerals in der Natur auch heute noch vor sich geht.

¹⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben 46 (1910).

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Chem. [III] 1, 894 (1917).

³⁾ W. T. Schaller, Ch. N. 116, 94 (1917); Z. f. angew. Chem. [II] 213 (1918).

⁴⁾ Schultz-Sellak u. K. Muthmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4, 14 (1871) und Ann. d. Chem. 238 (1887).

Vorkommen und Genesis.

Der Ilsemannit ist ein Zersetzungsprodukt von Molybdänglanz oder Mo-haltigen Kiesen und Glanzen, seltener von Wulfenit, als assoziierte Minerale sind Zinkblende und Pyrit bekannt.¹⁾

Das Mineral findet sich entweder im Sandstein (Ouray, Utah) oder in den Zwischenräumen ziemlich fester, putzenförmig im Triasdolomit auftretender Aggregate grauer Baryt- oder Quarzkristalle (Kreuth bei Bleiberg in Kärnten und Grube Himmelsfürst, Freiberg in Sachsen). Der Quarz umschließt häufig das Mineral und schützt es vor Auflösung.

Das Grubenwasser von Idaho Springs, Colorado, enthält $\text{MoO}_3:\text{SO}_3$ nahezu im Verhältnis 1:1. Paragenetisch von Interesse ist dort das Vorhandensein von Mo-haltigem Halotrichit und Pickeringit.

Für die Genesis des Ilsemannits ist die Analyse dieses Grubenwassers bemerkenswert, welches R. C. Wells analysierte; dieses Wasser enthielt nahezu 8 g blaues Molybdänoxid im Liter mit beträchtlichen Mengen freier Schwefelsäure und war von dunkelblauer Farbe und nur in ganz dünnen Schichten für das Licht durchlässig. Die Molybdänverbindung betrug nahezu 25% der im Wasser überhaupt enthaltenen Bestandteile. Das spezifische Gewicht des Wassers war 1,031 bei 25° C. Die Analyse des Wassers in g pro Liter war folgende:

Analyse des Grubenwassers.

Fe^{++}	2,01
Fe^{+++}	1,75
Al^{+++}	0,27
Ca^{++}	0,50
Mg^{++}	0,73
Na^+	0,26
K^+	0,14
H^+	0,13
MoO_2	Spur
MoO_3	7,98
SO_4	18,26
Cl	0,17
		32,20

Der Molybdängehalt dieses Grubenwassers stammt unzweifelhaft von der Oxydation des Molybdänglanzes.²⁾

Nach C. W. Cook,³⁾ der das neue Ilsemannitvorkommen Gibson, Sharta Co. (Californien) beschrieb, ist das Mineral aus Molybdänit entstanden: „Zuerst bildet sich durch Oxydation des Molybdänits, MoO_2 , eine braune, in Wasser unlösliche Substanz; bei fortschreitender Oxydation nimmt die Substanz eine blaue Farbe an, bleibt aber in Wasser noch unlöslich; wird der relative Gehalt an MoO_3 größer und tritt Hydratation hinzu, so entsteht das in Wasser lösliche Mineral Ilsemannit.“ Die Bildungsdauer ist sehr kurz. Auf

¹⁾ W. H. Emmons, The enrichment of ore deposits 426 (1917).

²⁾ F. W. Clarke, The Data of Geochemistry, 5. Edition, 644 (1924).

³⁾ C. W. Cook, Am. Journ. Sc. 4, 50–52 (1922).

frischem, molybdänhaltigem Erz von Sharta Co., das im Verlaufe von einigen Monaten der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte sich in ganz kurzer Zeit eine blaue Kruste gebildet.

Zusammenfassend kann also gesagt werden: Ilsemannit entsteht gelegentlich der Oxydation schwefelsaurer Ferrosulfatlösungen, die Molybdänsäure führen, durch Kondensation anfangs molekular disperser Lösungen. Reichliches Vorhandensein von Elektrolyten begünstigt die rasche Ausflockung des Sols.

Der natürliche Ilsemannit ist eine oxydische Verbindung, die Schwefelsäure adsorbiert enthält. Es ist zweckmäßig, einstweilen die alte Formel $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Molybdänblau) beizubehalten und die Schwefelsäure nicht stöchiometrisch an das Mineral zu binden.

Chemisch-kristallographische Beziehungen der Molybdat-Wolframatgruppe.

Die bekannteren Molybdate und Wolframate bilden eine tetragonale und eine monokline Reihe; wahrscheinlich sind alle Glieder dimorph, in beiden Modifikationen* bekannt ist aber nur das Bleiwolframat.

1. Tetragonale Reihe.

			<i>a : c</i>
Powellit	CaMoO_4	tetragonal-bipyramidal	1 : 1,5457
Wulfenit	PbMoO_4	tetragonal-pyramidal	1 : 1,5777
Scheelit	CaWO_4	tetragonal-bipyramidal	1 : 1,5356 (1 : 1,5268)
Stolzit	PbWO_4	tetragonal-pyramidal	1 : 1,5606

Powellit enthält häufig etwas WO_3 , Scheelit immer ein wenig MoO_3 , Wulfenit etwas CaMoO_4 . Chillagit ist $\text{Pb}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$. Der tetragonale Eosit ($a : c = 1 : 1,376$) besteht aus molybdänsaurem und vanadinsaurem Blei.¹⁾

2. Monokline Reihe.

		<i>a : b : c</i>	β
Raspit	PbWO_4 monoklin-prismat.	1,3440 : 1 : 1,1136	$107^\circ 33'$

Die Wolframate von Mn (Hübnerit) und Fe (Ferberit) sind isomorph und bilden in Mischung das wichtige Mineral Wolframit. Trotz der ähnlichen Zusammensetzung mit dem Raspit PbWO_4 , kennt man bisher keine Beziehungen zu diesem Mineral. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht:

		<i>a : b : c</i>	β
Hübnerit	MnWO_4 monoklin-prismat.	0,8351 : 1 : 0,8651	$90^\circ 22'$
Wolframit	$(\text{MnFe})\text{WO}_4$ „	0,8300 : 1 : 0,8678	$90^\circ 22'$
Ferberit	FeWO_4 „	0,8229 : 1 : 0,8463	$90^\circ 22'$

Die *a*- und *c*-Achsen sind also nicht sehr voneinander verschieden. Bei entsprechender Aufstellung ist zweifellos eine gewisse Ähnlichkeit mit der tetragonalen Reihe erkennbar. Doch ist bemerkenswert, daß auch in diesem Falle die Fe-, Mn-, Mg-, Co- und Ni-Salze von den Sr-, Ba- und Pb-Salzen

¹⁾ P. Groth u. K. Mieleitner, Min. Tabellen 49 (1921).

erheblich abweichende Kristallgestalt besitzen. Es entspricht dies den bei den entsprechenden Carbonaten gefundenen Beziehungen.

Die morphotropische Wirkung der Elemente Ca, Sr, Ba und Pb in den Molybdaten und Wolframaten macht sich nach P. Groth im Achsenverhältnis $a:c$ folgend bemerkbar:¹⁾

CaMoO ₄	$a:c = 1:1,5457$	
SrMoO ₄	" 1:1,5738	
BaMoO ₄	" 1:1,6232	
PbMoO ₄	" 1:1,5777	
CaWO ₄	$a:c = 1:1,5356$	(1,5268)
SrWO ₄	" 1:1,5582	
BaWO ₄	" 1:1,6046	
PbWO ₄	" 1:1,5606	

Man erkennt in beiden Reihen bis zum Ba hin ein regelmäßiges Fortschreiten des Verhältnisses $a:c$, beim Pb (ähnlich wie bei den Carbonaten und Sulfaten desselben Elementes) aber ein Zurückschnellen fast genau auf die Werte der Sr-Verbindungen. Der Vergleich der beiden Reihen zeigt ferner, daß der Ersatz des W durch Mo das Verhältnis $c:a$ verringert und zwar um ungefähr gleichviel; die hierbei jedenfalls stattfindende Vergrößerung der a -Achse könnte durch Berechnung der topischen Parameter festgestellt werden; da Dichtebestimmungen für die Molybdate fehlen, so sind die topischen Parameter nur für die Wolframate bekannt, für welche F. Zambonini²⁾ fand:

	Mol.-Volumen		Δ
CaWO ₄	. . 47,53	$\chi = \psi = 3,1458$	0,1199
SrWO ₄	. . 54,27	"	3,2657
BaWO ₄	. . 60,69	"	3,3567
		Δ	
	$\omega = 4,8030$		0,2156
	" 5,0886		0,2976
	" 5,3862		

Alle drei Parameter nehmen von der Ca-Verbindung gegen die Ba-Verbindung hin zu; ω ändert sich hierbei viel mehr als χ und ψ .

Für das Bleisalz, PbWO₄, sind die entsprechenden Zahlen:

$$V = 54,81, \quad \chi = \psi = 3,2718, \quad \omega = 5,1107.$$

Die Molybdate und Wolframate von Ca, Sr, Ba, Pb kristallisieren also tetragonal-bipyramidal oder pyramidal.

In beiden Reihen sind wie bei den Sulfaten und Carbonaten die Sr- und Pb-Verbindungen nahe verwandt, während die Ca- und Ba-Verbindungen stärker abweichen. Die beiden Reihen sind selbst miteinander isomorph. [WO₄] und [MoO₄] sind strukturell von gleicher Bedeutung.³⁾

Die künstlich dargestellten Verbindungen Mg[WO₄], Ni[WO₄] und Co[WO₄] sind monoklin wie Ferberit und Hübnerit.

¹⁾ P. Groth, Chem. Kryst. 2, 384 (1908).

²⁾ F. Zambonini, Z. Kryst. 41, 62 (1906).

³⁾ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie 1, 580 (1924).

Die Abweichung des Bleiwolframats von den vorhergehenden Salzen zeigt sich ferner insbesondere durch die Existenz einer zweiten monoklinen Modifikation, des seltenen Minerals Raspit.

Aus der Beobachtung H. Schultzes,¹⁾ daß PbCrO_4 (Krokoit) bis 27% PbMoO_4 in monokliner Form aufzunehmen vermag und umgekehrt PbMoO_4 mit bis 42% PbCrO_4 in der tetragonalen Form des Wulfenits kristallisiert, vermutet man, daß Raspit mit Krokoit isomorph sei. Die Bedingungen der Auskristallisation der monoklinen Form des PbWO_4 und ihre Beziehungen zu den übrigen verwandten Wolframaten müßten erst durch synthetische Versuche geklärt werden.

Molybdate.

Belonesit.

Synonyma: Belonosit, Bèlonit, Sellait.

E. S. Dana²⁾ hat für dieses Mineral die Formel MgMoO_4 angegeben; das Mineral enthält aber kein Molybdän, sondern besteht aus MgF_2 , siehe Sellait.³⁾ (Dieses Handbuch, siehe weiterer Verlauf.)

Powellit.

Kristallform: Tetragonal-bipyramidal. Achsenverhältnis 1 : 1,5457.

Die natürlichen Kristalle, welche neben Molybdänsäure stets auch Wolframsäure enthalten, zeigen vorherrschend {111} und {101}, zuweilen klein {001}.

Analysen.

	1.	2.
δ	—	4,526
MgO	—	0,16
CaO	28,00	25,55
Fe_2O_3	—	1,65
SiO_2	—	3,25
MoO_3	72,00	58,58
WO_3	—	10,28
	100,00	99,47

1. Theoretische Formel für CaMoO_4 .

2. Von Idaho; anal. W. H. Melville, *Sill. J.* (3) **41**, 138 (1890).

Die Analyse 2 entspräche unter der Annahme, daß Kieselsäure eine unreinigende Beimengung ist, der Mischung:



¹⁾ H. Schultze, *Ann. chem. pharm.* **126**, 49 (1863).

²⁾ E. S. Dana, *The system of Mineralogy*, 992 (1892). Nach A. u. E. Scacchi, *Rend. Acc. Nap.* 281 (1883).

³⁾ F. Zambonini, *Min. Ves.* **43** (1910).

Zwei Powellite russischer Herkunft gaben folgende Analysen:

	3.	4.
CaO . . .	28,85	28,11
CuO . . .	—	0,34
MoO ₃ . . .	71,14	71,67
	<u>99,99</u>	<u>100,12</u>

3. Von den Karyschgruben, Minussinsk (Rußland); anal. K. Nenadkewitsch, Trav. Mus. Géol. Acad. St. Petersburg **5**, 37 (1911); Ausz. Z. Kryst. **43**, 609 (1914).

4. Aus der Belowskygrube (Altai); anal. P. Filipenko, St. Petersburg, Min. westl. Altai. Tomsk 1915.

	5.	6.
δ . . .	4,153	4,026
CaO . . .	27,46	26,44
Fe ₂ O ₃ . . .	—	1,17
SiO ₂ . . .	0,88	6,80
MoO ₃ . . .	67,90	62,43
MoS ₂ . . .	1,50	—
Glühverlust .	2,33	2,69
	<u>100,07</u>	<u>99,53*)</u>

*) Spuren WO₃ von beigemengtem Scheelit.

5. Von Llano Co., Texas; anal. W. T. Schaller, Am. Journ. Sc. **25**, 72 (1908).

6. Aus Nye Co., Nevada; anal. W. T. Schaller, wie An. 5.

	Analyse 5 ergibt:	Analyse 6 ergibt:
Powellit . . .	95,29 ⁰ / ₁₀₀	89,34 ⁰ / ₁₀₀
Molybdänit . . .	1,50	—
Kieselsäure . . .	0,88	6,80
Wasser . . .	2,33	2,69
	<u>100,00</u>	<u>100,00*)</u>

*) Inkl. 1,17⁰/₁₀₀ Fe₂O₃.

	7.	8.
CaO . . .	25,10	28,85
Fe ₂ O ₃ . . .	} 3,45	—
Al ₂ O ₃ . . .		
SiO ₂ . . .	1,80*)	—
MoO ₃ . . .	70,05	71,14
	<u>100,40**)</u>	<u>99,99***)</u>

*) Quarzeinschlüsse.

***) WO₃ fehlt. Nach Abzug von CaMoO₄ bleibt ein Überschuß von 5,95⁰/₁₀₀ MoO₃; dieser Rest liegt vermutlich mit Fe₂O₃ als molybdänsaures Eisen (Molybdänocker) vor.

****) Der Überschuß an CaO wird Verunreinigungen zugeschrieben.

7. Transbaikalien, Nishne-Borsinskysche Goldseifen, schmutzigweiße Krusten auf Molybdänglanz; anal. S. D. Kusnezow, Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersbourg **5**, 679 (1911).

8. Karyschgruben (Kreis Minussinsk, Gouv. Jenisseisk), pseudomorph nach Molybdänglanz; anal. K. Nenadkewitsch, Trav. d. Mus. Géol. de Sc. St. Pétersbourg **5**, 37 (1911).

In einem Mineral von Houghton Co., Michigan, fanden sich 1,65⁰/₁₀₀ WO₃ gegen 67,84⁰/₁₀₀ MoO₃.

Formel. Das Mineral ist im wesentlichen CaMoO₄, meist gemischt mit etwas CaWO₄.

Chemische Eigenschaften.

Das Mineral ist löslich in Salpeter- und Salzsäure und gibt die charakteristischen, auf S. 745 erwähnten Reaktionen.

Das Mineral schmilzt schwer und gibt im geschlossenen Rohr nur Spuren Wasser.

Physikalische Eigenschaften.

Die Dichte des reinen Powellits ist von W. T. Schaller¹⁾ zu 4,25 ermittelt worden; die für Powellit vorher angegebenen Dichten sind wegen der fast stets vorhandenen Anwesenheit von WO_3 zu hoch.

Das Mineral zeigt nach (111) ziemlich vollkommene, nach (001) deutliche Spaltbarkeit. Der Bruch ist uneben. Die Härte ist 3,5. Der Glanz ist Fettglanz. Die Farbe gelblich bis olivgrün, durchscheinend. Das Mineral ist einachsig. Die Doppelbrechung ist positiv.

Synthese.

Durch Schmelzen von Calciumchlorid mit Natriummolybdat erhielt Th. Hiortdahl²⁾ nadelförmige Aggregate nach der Hauptachse aneinander gereihter Bipyramiden {111} mit schmalen Abstumpfungen durch {101} und zuweilen mit Zuspitzungen durch {113}. Nach derselben Methode, aber mit Zusatz von Na_2WO_4 und NaCl stellte H. Michel³⁾ Kristalle von Powellit mit 10% Wolframsäure her. Das Achsenverhältnis $a:c$ dieser Kristalle war 1:1,5449, das spezifische Gewicht betrug 4,61 (natürliche Kristalle 4,25).

Mischkristallbildung mit den Molybdaten der seltenen Erden.

$CaMoO_4$ bildet nach F. Zambonini⁴⁾ mit $Ce_2(MoO_4)_3$ Mischkristalle mit höchstens 59,1% $Ce_2(MoO_4)_3$, mit $Di_2(MoO_4)_3$ bis zu 38,8%, mit $La_2(MoO_4)_3$ bis zu 58%, mit $Y_2(MoO_4)_3$ bis zu 4,7%. Im System $CaMoO_4$ — $Y_2(MoO_4)_3$ — $Ce_2(MoO_4)_3$ sind Mischkristalle mit 24,7% $Y_2(MoO_4)_3$ und 21% $Ce_2(MoO_4)_3$ bekannt.

Paragenese und Vorkommen.

Powellit wird bei der Oxydation von Molybdänglanz gebildet. In der OK-Mine, San Francisco, Utah, finden sich gelb gefärbte Inkrustationen des Minerals auf Quarz, häufig in deutlichen Pseudomorphosen nach Molybdänglanz.⁵⁾ Ähnliche Paragenesen sind von Neu-Mexico, Nevada und Californien bekannt geworden.⁶⁾

Das Mineral findet sich weiter in Begleitung von Ag-haltigem Kupferkies und dunkelbraunem Granat wie in der Peacockgrube im westlichen Idaho in Michigan oder zusammen mit Scheelit, welcher letztere Fall der weitaus häufigere ist.

W. T. Schaller⁷⁾ hat aus dem Zusammenvorkommen von Powellit mit

¹⁾ W. T. Schaller, Z. Kryst. **44**, 11 (1907).

²⁾ Th. Hiortdahl, Z. Kryst. **12**, 411 (1887).

³⁾ H. Michel, Bull. soc. min. **17**, 612 (1894).

⁴⁾ F. Zambonini, Z. Kryst. **58**, 281 (1923).

⁵⁾ W. H. Emmons, l. c. 425 (1917).

⁶⁾ W. H. Melville, Bull. geol. Surv. U.S. **90**, 34 (1892).

⁷⁾ W. T. Schaller, Z. Kryst. **44**, 9 (1907).

Scheelit in Texas und Nevada die sekundäre Bildung des Powellits aus Molybdänglanz feststellen können. Das Zusammenvorkommen von Scheelit mit Molybdänglanz ist wohl bekannt; wenn sich Molybdänglanz in Powellit umwandelt, ist die Paragenese Powellit–Scheelit selbstverständlich; dieselben Agenzien, welche Molybdänsulfid in Powellit umwandelten, sind offenbar ohne Einwirkung auf Scheelit. Die Struktur des ursprünglichen Schwefelmolybdäns blieb zum Teil sogar erhalten und der Powellit erhielt eine schuppige Struktur. Das Mineral bildet bisweilen bis mehrere Zentimeter dicke Spaltenausfüllungen und besitzt ausgezeichnet pseudomorphosen Charakter.

Wulfenit.

Synonyma: Bleimolybdat, Gelbbleierz, Molybdänbleierz, Molybdänbleispat, Chrommolybdänbleierz, wenn etwas CrO_3 -haltig.¹⁾

Der Name Wulfenit rührt von dem österreichischen Mineralogen Wulfen (1728—1805) her, der 1785 eine Monographie über den Wulfenit von Kärnten veröffentlichte.

Varietäten. Eosit (wenn Vd-haltig.)²⁾

Kristallform. Tetragonal-pyramidal. $a:c = 1:1,5771$.

(001):(101) = $57^\circ 37'$. Kristalle tafelig, pyramidal oder prismatisch-pyramidal.

Die Ausbildung der Kristalle ist häufig verschieden je nach dem Fundorte. Kristalle von tafeliger Ausbildung und hellgelber Farbe finden sich z. B. in Bleiberg in Kärnten, ferner in Utah und in Yuma Co. in Arizona. Solche von gedrungen pyramidalem Charakter trifft man in Schwarzenbach in Kärnten und von spitz pyramidalem Charakter in Příbram in Böhmen. Auch derb findet sich der Wulfenit sehr häufig im Kalk (Bleiberg in Kärnten und Garmisch-Partenkirchen in Bayern) eingewachsen. Die kalkhaltigen Kristalle besitzen mehr pyramidalen Charakter und bilden den Übergang zum Powellit.

Aus den Untersuchungen von V. v. Zepharovich³⁾ ergab sich, daß die Kristallform des Wulfenits durch den Kalkgehalt morphotopisch beeinflusst wird, indem die c -Achse durch die Aufnahme von etwas über 4% Kalkmolybdat um etwa $\frac{1}{500}$ ihrer Länge abnimmt (siehe hierzu S. 779).

Strukturbestimmung des Wulfenits und Scheelits.

S. Dickinson⁴⁾ hat für verschiedene Kristallflächen von Wulfenit und Scheelit die Röntgenstrahlenspektren ausgemessen und ausgewertet. Es ergab sich, daß die Atome im Kristall nach Art des „Diamantgitters“ angeordnet sind; diese Anordnung im Kristall steht auch mit den beobachteten Dichten der Kristalle im Einklang. Die gegenseitige Lage der Pb- und Mo-Atome und der Ca- und W-Atome kann durch eine qualitative Betrachtung der relativen Intensitäten festgelegt werden.

Schwierigkeiten bereitet die Anordnung der O-Atome.

¹⁾ S. Koch, Z. Kryst. **6**, 389 (1882).

²⁾ A. Schrauf, Sitzber. Wiener Ak. **63**, 184 (1871); ist ungenügend definiert.

³⁾ V. v. Zepharovich, Z. Kryst. **8**, 587 (1884).

⁴⁾ Roscoe G. Dickinson, Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 85—93 (1920). Ref. von R. Brauns im N. JB. Min. etc. I, 6 (1922).

Nach H. Haga und F. M. Jaeger ist die Struktur für Wulfenit¹⁾ unsicher, abnorm hohe Symmetrie der Diffraktionsbilder ist wie bei Scheelit wahrscheinlich.

Die Lauediagramme von Wulfenit sind auf (001) schwach paramorph.²⁾

Analysen.

Der Wulfenit ist eines der verbreitetsten Molybdänminerale überhaupt und enthält im reinen Zustande 61,40% PbO und 38,60% MoO₃. Häufig ist besonders der rote Wulfenit chrom- und vanadinhaltig. Der Wulfenit von Arizona enthält nach A. Smith kleine variable Mengen von Arsen.

Gewisse Wulfenite, wie die von Kreuth in Kärnten, das Vorkommen von Chile und ein solches vom Altai, enthalten CaO und sind als isomorphe Mischungen von PbMoO₄ und CaMoO₄ (Powellit) gedeutet worden.

Der morgenrote Eosit von Leadville ist eine Mischung von molybdän-saurem und vanadinsaurem Blei.

	0.	1.	2.	3.	4.
CaO . . .	—	—	4,50	—	—
PbO . . .	61,40	59,23	63,50	58,00	59,00
Fe ₂ O ₃ . .	—	—	—	3,00	—
SiO ₂ . . .	—	—	4,00	—	—
MoO ₃ . . .	38,60	34,25	28,00	38,00	40,50
	100,00	93,48	100,00	99,00	99,50

0. Theoretische Zusammensetzung für PbMoO₄.

1.—4. Wulfenit von Bleiberg in Kärnten; anal. M. H. Klaproth, Macquart, Hatchett, Göbel, Melling, Parry; C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 283 (1875).

	5.	6.	7.	8.	9.
PbO . . .	60,90	60,35	60,24	62,35	60,48
MoO ₃ . . .	40,29	39,30	32,37	37,65	38,68
	101,19	99,65	92,61	100,00	99,16

5. u. 6. Wie An. 1.—4.

7. Von Bleiberg in Kärnten; anal. Brown; C. F. Rammelsberg, l. c.

8. Von Azulaques bei la Blanca, Zacatecas (Mexico); anal. L. Bergemann, wie An. 7.

9. Von Phoenixville, Pennsylvanien; anal. J. L. Smith, rote Varietät, wie An. 7.

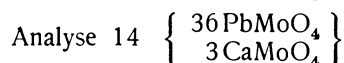
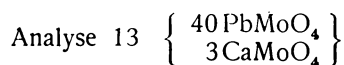
	10.	11.	12.	13.	14.	15.
δ	—	6,95	—	6,7	—	6,70
CaO	—	—	—	1,07	1,24	1,04
CuO	—	—	—	0,09	0,40	—
PbO	60,00	60,30	60,74	57,54	58,15	61,11
Al ₂ O ₃	—	—	—	} 1,96	} 0,50	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—			—
CrO ₃	0,38	—	—	—	—	—
V ₂ O ₅	—	1,28	—	—	—	—
MoO ₃	39,21	37,47	38,54	39,40	39,60	39,33
	99,59	99,05	99,28	100,06	99,89	101,86

¹⁾ H. Haga u. F. M. Jaeger, Proc. Amsterdam 18 [II], 1350 (1916). Ref. von H. E. Boeke im N. JB. Min. etc. 241 (1918).

²⁾ Siehe hierzu die Bemerkungen P. Niggli, Z. Kryst. 59, 475 (1924).

10. Wulfenit von Phoenixville, Pennsylvanien; anal. F. Jost, Z. Kryst. **7**, 592 (1883).
 11. Gelber Wulfenit von Phoenixville, Pennsylvanien; anal. J. L. Smith, Am. Journ. Sc. **20**, 245 (1885).
 12. Wulfenit von Příbram; anal. F. Jost, Z. Kryst. **7**, 592 (1883).
 13. u. 14. Wulfenit von Kreuth, Bleiberg; anal. R. Reinitzer, Z. Kryst. **8**, 587 (1884).
 15. Wulfenit von Eureka Co., Nevada; anal. C. L. Allen, Ch. N. **44**, 203 (1881).

Bei der Annahme einer isomorphen Mischung von PbMoO_4 und CaMoO_4 ist das Sauerstoff-Verhältnis von $\text{RO}:\text{MoO}_3$ für die Analyse 13 = 1:2,96, für die Analyse 14 = 1:2,91 und entsprechen die Mischungen annähernd den Ausdrücken:



Der Wulfenit von Kreuth, Bleiberg, ist demnach im Mittel:



	16.
CaO	6,88
PbO	47,00
MoO ₃	46,12
	100,00

Aus der Analyse 16 ergibt sich eine Mischung von $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{PbMoO}_4 \\ \text{CaMoO}_4 \end{array} \right\}$.

16. Wulfenit aus Chile; anal. J. Domeyko, Ann. Mines IV, Ser. 3, 15. — C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 283 (1875).

	17.	18.	19.
PbO	73,80	59,80	60,91
Al ₂ O ₃	2,20	—	—
Fe ₂ O ₃	1,70	—	—
CrO ₃	1,20	—	—
MoO ₃	10,00	39,50	38,87
P ₂ O ₅	1,30	—	—
CO ₂	2,90	—	—
Cl	1,30	—	—
	94,40(?)	99,30*)	99,78

*) WO₃ Spur.

17. Wulfenit von Paramorico, Neu-Granada; anal. J. B. Boussingault, Ann. chim. phys. **45**, 325 (1831); Pogg. Ann. **21**, 591 (1831); C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 284 (1875).

18. Chillagoe, Queensland; anal. C. D. Smith u. L. A. Cotton, Journ. and proceed. of the Royal Society of New South Wales for 1912, **46** [II], 207 (1912).

19. Von Oudida, Marokko; anal. P. Comucci, Atti R. Accad. Lincei, Roma, Cl. Sci. fis. mat. nat. ser. 6, **3**, 335 (1926).

W. Bodenbender¹⁾ fand in Córdoba, Argentinien, ein im Plumbocalcit eingeschlossenes citron- und orange gelbes Mineral, das sich gegenüber Wulfenit durch das über 7 liegende spezifische Gewicht unterschied. Neben MoO₃

¹⁾ W. Bodenbender, Z. prakt. Geol. **9**, 52 (1901).

und PbO enthält es P_2O_5 , Ca und etwas Fe. Es ist verwachsen mit kleinen nadelförmigen Kristallen, bestehend aus vanadinsaurem Blei mit Cl und geringen Mengen von MoO_3 und P_2O_5 . Eine Analyse liegt nicht vor. Wahrscheinlich handelt es sich wie in Analyse 17 um Mischungen verschiedener Mineralien.

Formel. $PbMoO_4$.

Chemische Eigenschaften.

Löslichkeit. In kohlenensäurehaltigem Wasser ist der Wulfenit in geringem Maße löslich.

E. Dittler¹⁾ brachte feinstes Wulfenitpulver (0,25 mm Körnchengröße) in Flaschen von 1 Liter Inhalt, die bei 1 at Überdruck mit CO_2 gesättigtem, destilliertem Wasser in der Kälte gefüllt waren und durch 60 Tage bei etwa 100° geschüttelt wurden. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen wurde der Rückstand gewogen und analysiert, wobei sich im Durchschnitt folgende Zahlen ergaben: von 0,5925 g eingewogener Substanz lösten sich 0,0217 g, das ist 3,66%. Der filtrierte Rückstand war zum Teil zersetzt, ein mikroskopisch bestimmbares Bleicarbonat hatte sich aber nicht gebildet.

In der Kälte scheint Wulfenit von CO_2 -haltigem Wasser nur sehr schwer angegriffen zu werden.

Verhalten gegen Säuren und Natronlauge.

Von Salpetersäure und konzentrierter Natronlauge wird der Wulfenit gelöst. Nach dem Glühen wird er von diesen Reagentien nur wenig angegriffen.

Verhalten gegen $NaHCO_3$ und NaCl.

Nach mehrwöchentlicher Behandlung des feinen Wulfenitpulvers mit zweifach normaler Sodalösung am Wasserbad enthält das stark alkalisch reagierende Filtrat Blei und Molybdän. Der Rückstand besteht aus einem wasserhaltigen Bleicarbonat, das als Hydrocerussit angesprochen werden konnte. Von konzentrierter NaCl-Lösung wird bei Wasserbadtemperatur Wulfenit nicht angegriffen. Das reziproke Salzpaar $PbMoO_4 + 2NaCl$ ist sowohl im Schmelzflusse als auch in wäßriger Lösung stabil gegen $Na_2MoO_4 + PbCl_2$. Selbst nach 14 tägiger Behandlung von Wulfenitpulver mit konzentrierter Kochsalzlösung fällt Schwefelwasserstoff weder Blei noch Molybdän.

Verhalten gegen H_2S .

Gegen Schwefelwasserstoff ist Wulfenit weder in der Wärme noch in der Kälte stabil. Das Mineral zerfällt in PbS und MoS_3 . Deshalb ist auch nicht anzunehmen, daß Wulfenit aus Molybdänglanz hervorgegangen wäre; Pseudomorphosen von Wulfenit nach Molybdänglanz sind in der Natur nicht aufgefunden worden.

Verhalten vor dem Lötrohr und chemische Reaktionen.

Dekrepiert beim Erhitzen und färbt sich dunkler. Wulfenit schmilzt vor dem Lötrohr auf Kohle und zieht sich zum Teil in dieselbe hinein, während

¹⁾ E. Dittler, Z. Kryst. 53, 2 (1913).

Bleikörner und ein Bleibeslag sich bilden. Nach längerer Einwirkung der Reduktionsflamme erhält man beim Zerreiben und Schlämmen Metallkörner, die teils aus geschmeidigem, metallischem Blei, teils aus Molybdänblei bestehen. Mit Borax gibt der Wulfenit ein klares, gelbliches bis rotes Glas, welches beim Abkühlen farblos, in der Reduktionsflamme aber schwarz wird. Mit Phosphorsalz entsteht ein gelblich-grünes Glas, welches abgekühlt blaß und in der Reduktionsflamme dunkelgrün wird. Mit Soda entstehen Bleikörner. Mit saurem, schwefelsaurem Kali geschmolzen, gibt der Wulfenit eine Masse, welche mit Wasser und etwas Zink eine blaue Flüssigkeit bildet. Konzentrierte Salzsäure zersetzt das Pulver; unter Abscheidung von Chlorblei entsteht eine grünliche Flüssigkeit. Salpetersäure hinterläßt ein gelbes Pulver, welches wesentlich aus Molybdänsäure besteht und, mit Säure und Eisen oder Zink behandelt, eine blaue Auflösung liefert. Auch in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Kali- und Natronlauge ist Wulfenit löslich.

Ätzfiguren. H. Traube¹⁾ erhielt durch Anwendung von Salpetersäure, Salzsäure, insbesondere aber durch Kali- und Natronlauge verschiedenster Konzentration auf den Basisflächen verschiedener Wulfenite Pyramiden dritter Ordnung, deren Spitze bisweilen durch eine der Basis parallele Fläche abgestumpft war. Die Ätzfiguren auf den Pyramidenflächen entsprechen der pyramidalen Hemiedrie.

Physikalische Eigenschaften.

Kontraktion. Der Wert C für Wulfenit beträgt nach J. J. Saslawsky²⁾ 0,68—0,60 (spez. Gew. 6,05—6,9).

Dichte. Das spezifische Gewicht schwankt bei verschiedenen Wulfeniten zwischen 6,7 und 7. Eine Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht und der chemischen Zusammensetzung ist noch nicht nachzuweisen versucht worden. Das spezifische Gewicht des kalkhaltigen Wulfenits scheint niedriger zu liegen.

Die **Spaltbarkeit** nach (111) ist ziemlich vollkommen, nach (001) unvollkommen; der Bruch ist muschelrig bis uneben. Das Mineral ist wenig spröde.

Die **Härte** ist nach der Mohsschen Härteskala = 2,75—3. Das Mineral zeigt Fett- und Diamantglanz.

Brechungsquotienten. A. Des Cloizeaux bestimmte die Brechungsquotienten mit

$$\left. \begin{array}{l} N_o = 2,402 \\ N_f = 2,304 \end{array} \right\} \text{Mittelwerte für Rot.}$$

P. Ites³⁾ ermittelte für das orangerote Vorkommen von Red Claude Mine, Arizona, die Brechungsquotienten, welche H. Baumhauer⁴⁾, wie folgt, korrigierte:

	N_o	N_f	$N_o - N_f$
He rot (668) . . .	2,37205	2,25671	0,11534
He gelb (588) . . .	2,40872	2,27666	0,13206
He grün (502) . . .	2,48521	2,32563	0,15958

Die stärkere Absorption der orangeroten Kristalle hat offenbar ihren Grund darin, daß die roten Kristalle durch eine chemische Beimischung intensiver gefärbt sind.

¹⁾ H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 10, 458 (1895).

²⁾ J. J. Saslawsky, l. c., S. 774.

³⁾ P. Ites, Preisschrift, Göttingen, S. 50 (1903).

⁴⁾ H. Baumhauer, Z. Kryst. 47, 7 (1910).

Das Brechungsvermögen der orangeroten Kristalle scheint ein wenig kleiner zu sein, als das der gelben, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	N_o , Krystall gelb:	N_o , Krystall rot:
He rot . . .	2,37205	2,36830
He gelb . . .	{ 2,40872	2,40658
	{ 2,41027	

Die Doppelbrechung steigt regelmäßig an. Nach P. Ites ist dagegen kein einfach regelmäßiger Verlauf der Doppelbrechung zu erkennen.

An natürlichen Wulfenitkristallen wurde für verschiedene Werte von λ folgende Dispersion der Brechungsindices bestimmt:

λ	N_o	N_e	$N_o - N_e$
687	2,3620	2,245	0,1170
656	2,3724	2,666	0,1064
589	2,4053	2,283	0,1223
527	2,4542	2,315	0,1392
518	2,4611	2,337	0,1241

Optische Anomalien und Dichroismus. Der rote Wulfenit von Arizona zeigt nach A. de Gramont vielfach optische Zweiachsigkeit mit einem Achsenwinkel $2E$ bis 8° . Die Dispersion der optischen Achsen ist anscheinend $\rho > v$. Ähnliche Erscheinungen zeigt auch der Wulfenit von Bleiberg. Platten $\perp 001$ sind merklich pleochroitisch, citronengelb bis dunkelorange. Angaben über die Orientierung der Farben fehlen.¹⁾

Die Farbe des Wulfenits und die Natur des Pigments.

Über die Ursache der gelben oder orangeroten Farbe des Wulfenits gehen die Ansichten noch auseinander.

Es gibt neben seltenen grauen (Příbram, Böhmen) meist hellgelbe Wulfenite (Bleiberg, Mies, beide in Kärnten, Grube Tecomah in Utah usw.), die alle möglichen Übergangsstufen der Farbe zum Rot (Rézbanya im Banat, Arizona, Phönixville in Pennsylvanien) zeigen. Die roten Wulfenite sind zum Teil etwas CrO_3 - und V_2O_5 -haltig und es ist von G. Rose und A. Schrauf²⁾ die Hypothese aufgestellt worden, daß die rote Farbe gewisser Wulfenite von diesen isomorph beigemengten Oxyden herrühren könnte. V. v. Zepharovich³⁾ meinte, daß CuO die Ursache der Färbung sei. H. Schultze⁴⁾ nahm Phosphorsäure, P. Smith⁵⁾ Vanadinoxid als Färbemittel an.

Bei gewissen Wulfeniten wäre an eine isomorphe Mischung von $PbMoO_4$ mit $PbCrO_4$ (dimorph) zu denken, falls man für den rotgefärbten monoklinen Krokoit eine tetragonale Modifikation annehmen würde, was nach P. Groth (S. 732) unwahrscheinlich ist.

Auch P. Gaubert hält die orangeroten Kristalle von Arizona für durch Bleichromat gefärbt.⁶⁾ Daneben glaubt P. Gaubert die rote Färbung möglicherweise auch durch ein Reduktionsprodukt der Molybdänsäure bewirkt.

S. Koch⁷⁾ hat dann festgestellt, daß auch gänzlich chromfreie Varietäten

¹⁾ A. de Gramont, Bull. soc. min. **16**, 127 (1893).
²⁾ A. Schrauf, Sitzber. Wiener Ak. **63**, 184 (1871).
³⁾ V. v. Zepharovich, Z. Kryst. **8**, 583 (1883).
⁴⁾ H. Schultze, Ann. d. Chem. **126**, 49 (1863).
⁵⁾ P. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 245 (1855).
⁶⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **25**, 223 (1902).
⁷⁾ S. Koch, Z. Kryst. **6**, 389 (1882).

rot gefärbt sein können. Weder P. Groth noch A. Lacroix¹⁾ konnte trotz sorgfältigster Untersuchung in selbst tiefrot gefärbten Wulfeniten (Beaujolaïs) eine Spur Chrom entdecken.

A. Lacroix glaubte daher, daß die rote Farbe durch längeres Liegen der Kristalle an der Luft bewirkt sei, da der Einwirkung der Luft entzogene Kristalle glänzender und gelb blieben. C. Ochsenius²⁾ beobachtete aber gerade im Gegensatz hierzu, daß rote Kristalle von Wulfenit an der Luft und im Licht verbleichen, was wohl wahrscheinlicher ist und bereits allgemein als erwiesen gilt.

Die orangefarbenen Kristalle von Utah z. B. bleichen am Lichte äußerst rasch. P. Groth hat deshalb geschlossen, daß die rote Farbe von einem Körper hervorgebracht werde, welcher zum Cr-Gehalte in keiner Beziehung steht und wahrscheinlich der Klasse der organischen Pigmente angehört. Die rote Farbe der meisten Wulfenite bleibt aber auch nach dem Glühen erhalten und E. Dittler³⁾ konnte an einem Vorkommen von Arizona zeigen, daß der Wulfenit sogar aus dem Schmelzflusse mit der ursprünglichen Farbe auskristallisiert, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Organische Substanz müßte bei so hoher Temperatur (1070°) längst zerstört sein.

Auch Vanadinsäure wurde für das Auftreten der Rotfärbung verantwortlich gemacht. Tatsächlich finden sich rotgefärbte Wulfenite von besonderer Schönheit neben Vanadinit in der „Red Cloud Mine“ von Arizona, wo sie B. Silliman⁴⁾ in einer Tiefe von 300 Fuß auffand.

Nach P. Groth kann aber wegen der verschiedenen Konstitution der Vanadin- und Molybdänsäure eine isomorphe Vertretung der letzteren durch die erstere nicht angenommen werden.

Für Vanadinsäure als Färbemittel würde aber ein anderer Umstand sprechen. Ebenso wie es nämlich gelb-, rot- und graugefärbte Varietäten von Wulfenit gibt, existiert auch der V_2O_5 -haltige Descloizit in denselben Farbtönen (z. B. rote Varietät Schäßler Alpe, schwarze Varietät Adolfstollen, Obir, beide in Kärnten). Dem steht allerdings gegenüber, daß auch in stark rotgefärbten Wulfenitvarietäten Vanadinsäure nicht einmal spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Verhalten der Farbe des Wulfenits gegen Radium und ultraviolette Strahlen.

A. Himmelbauer fand, daß Wulfenit durch Bestrahlung mit Radium keine Farbenänderung erfährt.⁵⁾

E. Dittler prüfte hellgefärbte und dunkelrote Wulfenitvarietäten auf ihr Verhalten gegen ultraviolette Strahlen und verglich den Farbenwechsel mit den von ihm hergestellten synthetischen Wulfenitproben. Es zeigte sich, daß sowohl bei den natürlichen als auch bei den künstlichen Kristallen ziemlich rasch ein Dunklerwerden eintrat, das im Tageslichte allmählich wieder verschwand. Durch Vergleich mit dem Verhalten künstlicher Bleimolybdänverbindungen anderer chemischer Zusammensetzung konnte festgestellt werden, daß die Eigenschaft, im ultravioletten Licht

¹⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **6**, 80 (1883). — P. Groth, Z. Kryst. **7**, 592 (1882).

²⁾ C. Ochsenius, Z. Kryst. **7**, 593 (1883).

³⁾ E. Dittler, l. c., S. 787.

⁴⁾ B. Silliman, Am. Journ. **22**, 198 (1881).

⁵⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

eine dunkle Farbe anzunehmen, allen Bleimolybdaten eigen ist. Die Eigenschaft der Verfärbung scheint aber nicht an das Element Blei gebunden zu sein, da beispielsweise Bleichromat im ultravioletten Lichte keine Farbänderung erfährt. Die chromhaltigen, orangegefärbten Wulfenite von Arizona sind beständiger in ihrer Farbe und werden statt schwarz mehr rot. Die hier gemachten Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten, die C. Doelter¹⁾ gelegentlich der Prüfung von Chromsäure und Molybdänsäure gegen ultraviolette Strahlen erhielt. Die Farbe der Chromverbindungen ist sehr beständig gegen das kurzwellige Licht, während Molybdänsäure rasch dunkler wird. Daraus und aus dem Umstande, daß auch chrom- und vanadinfreie Wulfenite rot gefärbt sein können, darf die Vermutung abgeleitet werden, daß die Farbe auch der roten Wulfenite eine Eigenfarbe ist, herrührend von einer schwachen Reduktion des Bleimolybdates.

Die Elemente Chrom, Vanadin, vielleicht auch Kupfer, können wohl die Eigenfarbe stark nach Rot verändern und den roten Farbenton verstärken, aber die eigentlichen Urheber der Farbe sind sie nicht.

Bezüglich des häufigen Wechsels des Farbentons von Hellgelb zu Tieforange gelb kann vielleicht auf eine ähnliche Erscheinung beim Cadmiumgelb verwiesen werden. Man hat dort aus dem verschiedenen Farbenton anfangs auf polymorphe Formen dieses Stoffes geschlossen. Es hat sich aber gezeigt, daß der Farbenunterschied durch die verschiedene Korngröße und die Oberflächenbeschaffenheit der Substanz bedingt wird. Das gelbe Cadmiumsulfid absorbiert nämlich den kurzwelligen Teil des Lichtes bis in das Grün sehr stark; infolgedessen muß das reflektierte Licht viel reicher an kurzwelligen Strahlen sein, wodurch der Farbenwechsel hinreichend erklärt wird.

Lumineszenz. K. Keilhack²⁾ untersuchte Wulfenit in bezug auf seine Fähigkeit, unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen aufzuleuchten. Um das Verhältnis der Stärke des Lichtes gegenüber anderen Mineralien bestimmen zu können, ließ K. Keilhack das von den betreffenden Mineralien ausgehende Licht durch Stanniolstreifen gehen und ermittelte nun, wieviel Streifen nötig waren, um die Strahlen zu vernichten. Beim Vergleich mit dem stark leuchtenden Scheelit fand K. Keilhack für Scheelit-Wulfenit die Zahlen 60:5 als Verhältnis der Leuchtstärke.

W. Vernadsky konnte bei Wulfenit sehr schwache Tribolumineszenz feststellen.³⁾

Schmelzpunkt und Verhalten im Schmelzflusse.

Die rotgefärbten Kristalle von Arizona schmelzen bei 1065⁰.⁴⁾ Zur Vermeidung der Oxydation muß im CO₂-Strome erhitzt werden. E. Dittler⁵⁾ fand den Wulfenit ohne Umwandlung in eine zweite Modifikation bis zu seinem Schmelzpunkte stabil.

Wulfenit von Las Cruces in Mexico schmilzt bei 1060⁰ C, künstliches, reines Bleimolybdat bei 1065⁰. Bei allen untersuchten Bleimolybdaten sind die Schmelzeffekte auf den Erhitzungskurven scharf und deutlich lokalisiert.

Die erhitzten Kristallplatten waren bis 1070⁰ noch optisch einachsrig und

¹⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

²⁾ K. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. **50**, 79 (1898).

³⁾ W. Vernadsky, Bull. Ac. Sc. St. Pétersb. 1037 (1910). Ref. N. JB. Min. etc. [I], Bd. III, 381 (1912).

⁴⁾ Nach F. M. Jaeger u. H. C. Germs, l. c.; nach E. Dittler, l. c., bei 1070⁰ C.

⁵⁾ E. Dittler, l. c.

negativ und behielten auch ihre Farbe. Oberhalb dieser Temperatur tritt merkbare Verflüchtigung der Molybdänsäure ein.

Die latente Schmelzwärme ist klein. Die Unterkühlung beim Abkühlen der geschmolzenen Masse ist gering, höchstens 2°C . Die erstarrte, strahlig kristallinische Masse ist ebenfalls lichtempfindlich, sie wird im Sonnenlicht dunkel, fast schwarz gefärbt.

Das System $\text{PbO}-\text{MoO}_3$.

Das System $\text{PbO}-\text{MoO}_3$ wurde von F. M. Jaeger und H. C. Germs¹⁾ untersucht und folgendes Diagramm erhalten.

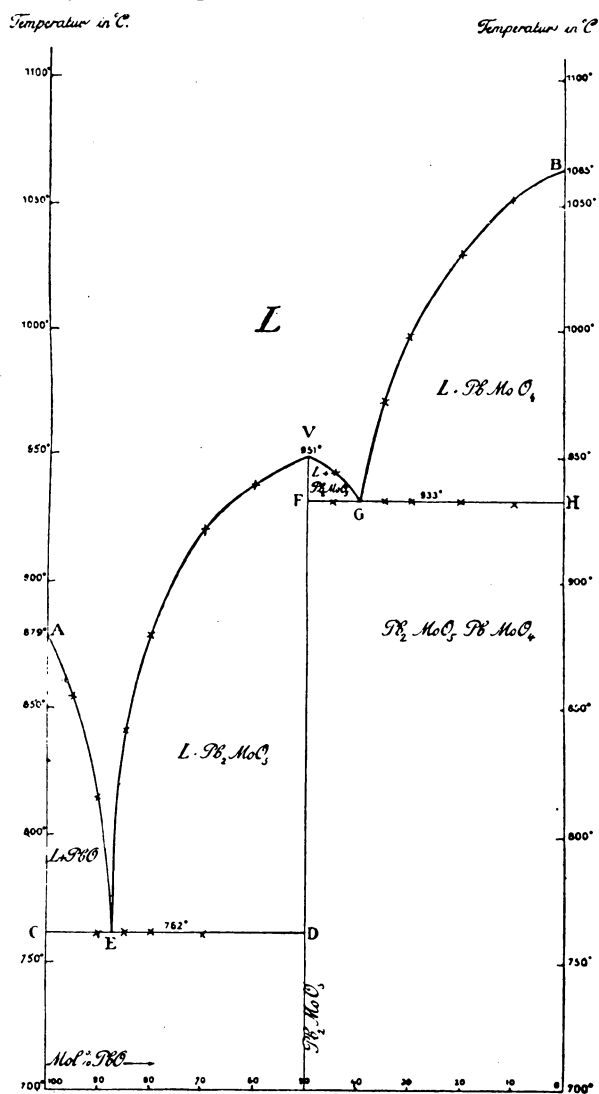


Fig. 113. Das System $\text{PbO}-\text{PbMoO}_4$.

¹⁾ F. M. Jaeger u. H. C. Germs, Z. anorg. u. allg. Chem. **119**, 158 (1921).

Die erhaltenen Daten sind folgende:

Binäres Schmelzdiagramm von Bleioxyd und Bleimolybdat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. PbO	Erster Effekt	Zweiter Effekt
100	879	—
95	751	855
90	761	815
85	762	841
80	762	879
70	761	921
60	757	939
50	951	—
45	932	944
40	933	—
35	933	972
30	933	998
20,3	933	1031
10	932	1052
0	1065	—

Es ergibt sich, daß hier nur zwei Verbindungen Pb_2MoO_5 und $PbMoO_4$ (Wulfenit) vorhanden sind.

Die Verbindung $Pb_2MoO_5(PbO \cdot PbMoO_4)$ schmilzt kongruent bei $951^\circ C$ und dissoziiert sich in der Schmelze nur relativ wenig. Mit PbO bildet diese

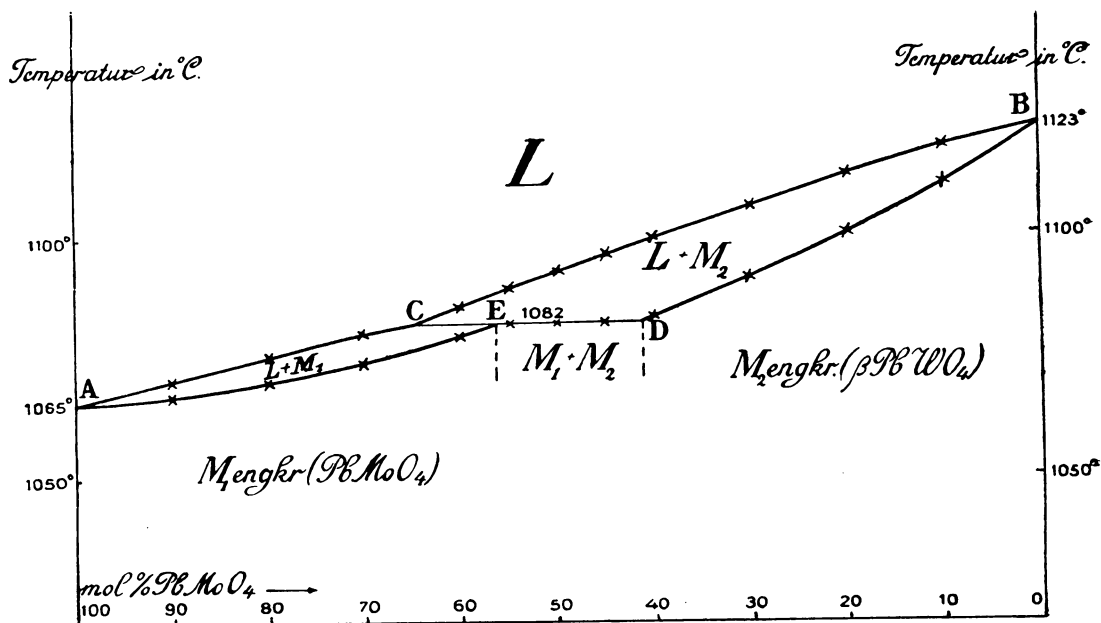


Fig. 114. Das System $PbMoO_4$ — $PbWO_4$.

Schmelze ein Eutektikum bei $762^\circ C$ und bei einer Zusammensetzung von 87,5 Mol.-Proz. PbO und 12,5 Mol.-Proz. $PbMoO_4$. Andererseits liegt das Eutektikum zwischen der Verbindung und dem Bleimolybdat bei $933^\circ C$ und

einer Zusammensetzung von 40 Mol.-Proz. PbO. Die Schmelzpunktserniedrigung des Pb_2MoO_5 durch Zusatz von PbO ist daher etwa 10 mal größer als die, welche ein Zusatz von Bleimolybdat veranlaßt. Die Wärmeeffekte sind überall klein und bei Abkühlungsversuchen treten fast ausnahmslos Unterkühlungen bis 10°C auf, ohne daß bei erfolgter Kristallisation die Temperatur nachher merklich ansteigt.

Aus Schmelzen, die mehr als $87,5\%$ PbO enthalten, scheidet sich reines Bleioxyd als primäre, feste Phase aus, während aus Schmelzen mit mehr als 60 Mol.-Proz. PbMoO_4 sich reines Bleimolybdat ausscheidet.

Von großem Interesse sind die wertvollen Untersuchungen F. M. Jaegers und H. C. Germs über die im Schmelzfluß auftretenden Gleichgewichte $\text{PbMoO}_4\text{—PbWO}_4$.

Weder das Molybdat noch das Wolframmat zersetzen sich beim Schmelzen, so daß die Gleichgewichte in diesem binären System sehr gut bestimmbar waren. Die große Ähnlichkeit der Salze ließ auch hier die isomorphe Mischung im festen Zustand erwarten. Die erhaltenen Zahlen (siehe die Tabelle) führen zu dem Diagramm, Fig. 114.

Binäres Schmelzdiagramm von Bleimolybdat und Bleiwolframmat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. PbMoO_4	Erster Effekt	Zweiter Effekt
100	1065	—
90	1067	1070
80	1070	1075
70	1074	1080
60	1079	1085
55	1082	1089
50	1082	1093
45	1083	1096
40	1083	1099
30	1091	1106
20	1100	1112
10	1111	1119
0	1123	—

Die Temperaturen konnten, weil die Wärmetönungen deutlich und die Unterkühlungen und Verzögerungserscheinungen unerheblich waren, sehr genau bestimmt werden. Die Umwandlung des $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Wolframats konnte aber selbst bei größeren Quantitäten der Mischungen nicht ermittelt werden. Aus dem Diagramm ersieht man, daß hier eine isodimorphe Mischungsreihe mit einer Übergangstemperatur von 1082°C vorliegt. Die Schmelze C, welche mit den zwei Arten von Mischkristallen koexistiert, enthält 75 Mol.-Proz. PbMoO_4 , während die beiden Grenzmischkristalle bei dieser Temperatur 56 bzw. 41 Mol.- PbMoO_4 enthalten.

Mischungen von Wulfenit mit WO_3 oder von Stolzit und Raspit mit MoO_3 sind mineralogisch unbekannt.

System $\text{PbMoO}_4 + \text{PbCrO}_4$.

F. M. Jaeger und H. C. Germs¹⁾ untersuchten ferner die Mischbarkeit des Bleimolybdates mit Bleichromat und erhielten folgendes Diagramm:

¹⁾ F. M. Jaeger u. H. C. Germs, l. c.

Die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle bei 838° C ist 48 Mol.-Proz. PbCrO_4 , während die der zweiten Art nicht genau angegeben werden kann. Bei 799° C wandeln sich die γ -Chromatmischkristalle in solche des β -Typus um, diese Umwandlung ist aber nur von einem sehr geringen Wärmeeffekt begleitet. Die letzten Mischkristalle verwandeln sich dann bei 697° C wieder

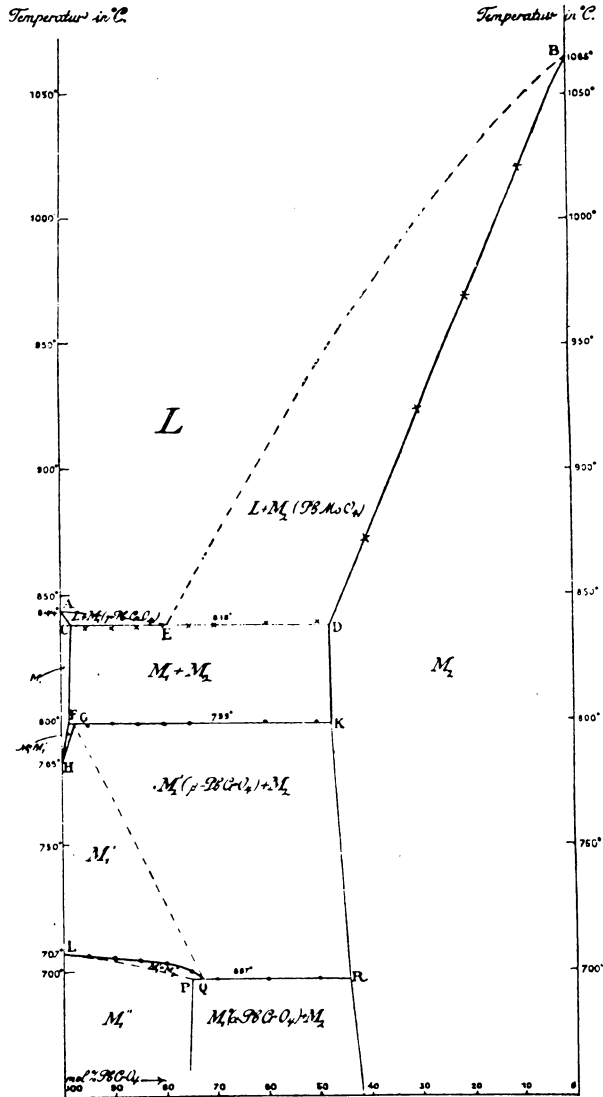


Fig. 115. Das System PbMoO_4 — PbCrO_4 .

in solche des α -Typus um, mit etwa 85 bzw. 44 Mol.-Proz. PbCrO_4 . Schon H. Schulze¹⁾ bewies, daß Bleichromat und Bleimolybdat bei Zimmertemperatur Mischkristalle bilden können, welche tetragonal waren, mit maximal 34 Mol.-Proz. PbCrO_4 und monoklin, mit in maximo 16 Mol.-Proz. des Chromats.

¹⁾ H. Schulze, Ann. d. Chem. 126, 49 (1863).

Binäres Schmelzdiagramm von Bleichromat und Bleimolybdat.

Zusammensetzung in Mol.-Proz. PbCrO_4	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	707	783	844
95	706	798	837
90	705	799	837
85	704	799	837
80	703	799	838
75	700	799	838
70	697	—	838
60	697	800	839
50	697	800	839
40	872	—	—
30	924	—	—
20	966	—	—
10	1021	—	—
0	1065	—	—

Über das System PbMoO_4 — PbSO_4 siehe C. Doelter, dieses Handbuch, Bd. IV, 2 S. 620. PbMoO_4 vermag im Schmelzfluß etwas PbSO_4 in das Kristallgitter aufzunehmen.

PbMoO_4 bildet ferner nach F. Zambonini¹⁾ Mischkristalle mit $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ [bis 78%] mit $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Di}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ vollständig, mit $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ nur in sehr geringem Maße.

Spezifische Wärme.

H. Kopp²⁾ ermittelte nach der Mischungsmethode zwischen 19° und 50° als Mittel der spezifischen Wärme die Zahl 0,0827 (Wulfenit von Bleiberg). Als Mischungsflüssigkeit diente Steinkohlennaphtha. Neuere Untersuchungen fehlen.

Thermische Leitfähigkeit.

Ed. Jannettaz³⁾ fand am Wulfenit die für die tetragonalen und hexagonalen Kristalle gültige Regel bestätigt, daß nämlich die größere Achse der erhaltenen, elliptischen, Schmelzfiguren der besten Spaltbarkeitsrichtung parallel geht; für Wulfenit stellte er auf den Säulenflächen eine nicht exzentrische Schmelzfigur fest, auf der Basis ist die Schmelzfigur stets kreisförmig.

Thermoelektrische Eigenschaften.

Mittels des Kundtschen Bestäubungsverfahrens konnte H. Traube elektrische Erregbarkeit nicht nachweisen.

Elektrische Leitfähigkeit.

E. Dittler und K. Herold⁴⁾ versuchten die elektrische Leitfähigkeit des Wulfenits von Arizona zu ermitteln. Da es schwierig ist, für die Ermittlung des elektrischen Leitungswiderstandes genügend große Platten zu erhalten und

¹⁾ F. Zambonini, Z. Kryst. **58**, 281 (1923).

²⁾ H. Kopp, Ann. d. Chem. **3**, Suppl.-Bd. 1864 u. 1865.

³⁾ Ed. Jannettaz, C. R. **114**, 1352 (1892).

⁴⁾ Unveröffentlichte Beobachtung.

nur bis Temperaturen von 900° gearbeitet wurde, dürfen die im folgenden mitgeteilten Zahlen vorläufig nur als der Größenordnung nach richtig angesehen werden; die Messungen an einer Platte $\perp c$ von 0,75 mm Dicke und 0,26 cm² Querschnitt ergaben auf eine Platte von 1 mm Dicke und 1 cm² Querschnitt reduziert folgende Werte:

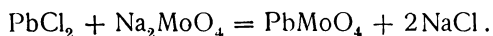
Erhitzung.	
<i>t</i>	Widerstand in Ohm
710° C	16000
800	4100
850	3
865	2,7
Abkühlung.	
<i>t</i>	Widerstand in Ohm
770° C	1530
700	1520
650	9200
600	19000
550	63000

Das Mineral wurde undurchsichtig und bröcklig, so daß eine weitere Erhitzung bis zum Schmelzpunkt (1065°) nicht durchgeführt werden konnte.

Die **Dielektrizitätskonstante** beträgt nach W. Schmidt¹⁾ nach der P. Drudeschen Methode an Platten parallel zur Achse 26,8.

Synthesen.

Die einfachste Synthese²⁾ ist die folgende aus dem trockenen Schmelzfluß:



Künstliche Kristalle dieser Zusammensetzung wurden in den Bleiöfen Bleibergs beobachtet. Diese Synthese kommt für die Bildung in der Natur nicht in Betracht.

N. S. Manross³⁾ schmolz Ammoniummolybdat, Kochsalz und Bleichlorid zusammen und erhielt kleine Wulfenitkristalle; ebenso erhielt H. Schultze⁴⁾ durch Zusammenschmelzen von molybdänsaurem Natron und Chlornatrium mit Chlorblei Wulfenit.

Eigenschaften des künstlichen PbMoO_4 : kristallisiert tetragonal wie natürliches Gelbbleierz. Das spezifische Gewicht der künstlichen Kristalle ist 6,811 (N. S. Manross), während das der natürlichen zwischen 6,48 und 6,95 schwankt.

Tetragonale Mischkristalle aus Wulfenit und Krokoid bis zu einem Maximalgehalte von 42% des letzteren Bestandteiles erhielt H. Schultze aus dem Schmelzflusse.

Interessant sind die sehr viel neueren Versuche G. Cesàros⁵⁾, der aus

¹⁾ W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919 (1902); **11**, 114 (1903).

²⁾ W. Meyerhoffer, Z. f. phys. Chem. **38**, 307 (1901).

³⁾ N. S. Manross, Ann. d. Chem. u. Pharm. **81**, 219 (1852); **82**, 358 (1852).

⁴⁾ H. Schultze, Ann. d. Chem. u. Pharm. **126**, 49 (1863).

⁵⁾ G. Cesàro, Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. 327 (1905); Ausz. Z. Kryst. **43**, 503 (1907).

alkalischen Lösungen von PbCrO_4 und PbMoO_4 innerhalb von 4 Monaten unter dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure kleine Gruppen von Krokoiitnadelchen und ein graues, metallisch glänzendes Pulver von Wulfenit erhielt.

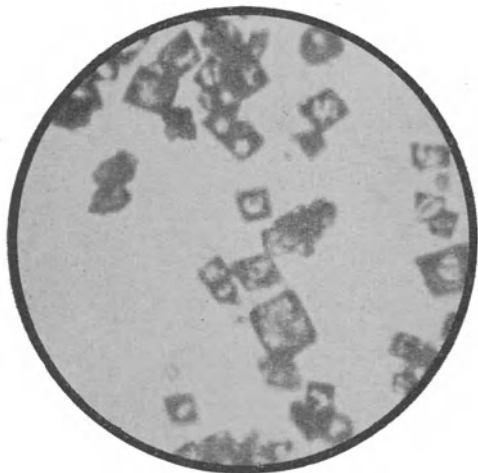


Fig. 116. Synthetischer Wulfenit nach E. Dittler (0,03—0,06 mm²).

Von zweifach normaler Natriumcarbonatlösung wird Wulfenit nach längerer Behandlung am Wasserbad in ein Bleihydroxycarbonat verwandelt, während Molybdän in Lösung geht.

Wenn man das so erhaltene basische Bleicarbonat von neuem mit verdünnter, alkalisch gemachter Molybdänlösung durch 3 Monate hindurch in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt, so erhält man kleinste Wulfenitkristalle in Form farbloser quadratischer Pyramiden, Fig. 116.¹⁾

Bleiglanz wird von Molybdänlösungen in dem kurzen, den Laboratoriumsversuchen zur Ver-

fügung stehenden Zeitraum kaum angegriffen, während basisches Bleicarbonat, aus Wulfenit hergestellt, sich schon nach kurzem Stehen mit einer gelben Rinde des Molybdänsalzes überzieht. Die Größe der so erhaltenen Kriställchen, die optisch als Wulfenit identifiziert werden konnten, ist etwa 0,03—0,06 mm².

Genesis, Vorkommen und Paragenesis.

Das Mineral kommt auf metasomatischen Blei- und Zinklagerstätten vor und stellt ein Oxydationsprodukt des primären Bleiglanzes dar, der sich offenbar unter dem Einfluß von kohlensäurehaltigen Sickerwässern in Schwarzbleierz, dann in Weißbleierz umwandelt und schließlich unter Zuführung molybdänhaltiger Wässer aus tieferen Regionen Gelbbleierz bildet. Im Gegensatz zu dieser Anschauung vertritt R. Müller²⁾ den Standpunkt, daß das Gelbbleierz ein ursprünglicher Bestandteil der Lagerstätten ist, der umgelagert wurde. Das Muttergestein des Gelbbleierzes ist in den alpinen Lagerstätten der Wettersteinkalk und die angrenzenden tonigen Schichten. Die erstere Ansicht ist wohl die richtigere.

Die wichtigsten Lagerstätten von Gelbbleierz in Europa sind die von Bleiberg, Kappel, Schwarzenbach und Miess. Neu erschlossene Fundstellen sind die von Werdenfels in der Höllentalklamm bei Garmisch in Bayern³⁾ und die von Imst und Dirstentritt in Tirol. Das Haufwerk, welches in den Lagerstätten in Kärnten gleichmäßig im Durchschnitt 0,12% MoO_3 enthält,

¹⁾ E. Dittler, Z. Kryst. **53**, 166 (1914).

²⁾ R. Müller, Edelerden u. Erze I, 3 u. 15 (1919).

³⁾ Z. f. Bergbau **33**, 439 (1920); Edelerden u. Erze I, 3, 15, 29 (1919); Österr. Bg.-u. hütt. Z. **53**, 475 (1911).

weist in Werdenfels nur einen Gehalt von 0,03% auf. Erschwerend ist bei der letzteren Lagerstätte auch für den Bergbau, daß die einzelnen haltigen Gesteinspartien räumlich oft stark voneinander getrennt sind. In den Tiroler Vorkommen bildet das Gelbbleierz einen krustenartigen Überzug auf dem dort hauptsächlich abgebauten Schwarzbleierz. Andere weniger bedeutende Fundstellen in Europa sind die von Ekersund, Arendal und Numedal in Norwegen, sowie die in der Sierra Nevada bei Granada in Spanien. Das spanische Erz enthält Vanadin. Amerika besitzt Gelbbleierzlagerstätten in Arizona (Cochise, Pima, Pinal, Yuma Counties), Californien (Inyo, Napa, San Bernardino, San Diego Counties), Massachusetts (Hampshire County), Montana (Broadwater und Madison Counties), Neu-Mexico (Dona Ana, Grant, Sierra Counties), New York (Westchester County), Pennsylvania (Chester), Lancaster (Montgomery Counties). Größere Mengen von Gelbbleierz finden sich mit anderen Bleierzen zusammen in Mexico und zwar östlich Chilmatma bei Cuchillo Pardo.

Das Mineral ist meist assoziiert mit Bleiglanz, Quarz, Limonit, Manganerzen und auch seltener mit Flußspat; es erfüllt häufig offene Hohlräume.

Die meist hellgelb bis orangerot gefärbten tetragonalen Kristalle bedecken häufig Anglesit, Cerussit und Bleiglanz, wobei das letztere Mineral oft einen Kern bildet, der von Wulfenit vollständig umwachsen ist. Diese Paragenese wiederholt sich regional in allen größeren abbauwürdigen Wulfenitlagerstätten (Österreich, Jugoslawien, Colorado, Utah, Neu-Mexico, Arizona usw.). Ferner finden sich Pyromorphit, Vanadinit, Linarit, Kieselzinkerz, Blei- und Molybdänocker vereinzelt als Begleitminerale des Wulfenits.

Hohle Perimorphosen von Quarz nach Wulfenit erwähnt V. v. Zepharovich aus Příbram.¹⁾

Wulfenit gibt nach H. Höfer²⁾ in Bleiberg, Kärnten, ganz selten und lokal, blauschwarze, meist erdige, Molybdänoxyde, „Ilsemanit“, infolge der Einwirkung von freier H_2SO_4 auf dieses Mineral.

Über die paragenetischen Verhältnisse des Wulfenits von Příbram teilt V. v. Zepharovich³⁾ interessante Beobachtungen mit. Auf rissiger Strahlenblende (Wurtzit), die Bleiglanzpartien enthält und von Sideritadern durchzogen ist, findet sich rötlichweißer Dolomit, darüber folgen Sideritlinsen und graue Wulfenitkristalle und als jüngste Bildung sind Pyritkriställchen aufgestreut. Auch kommt Wulfenit direkt auf Strahlenblende sitzend vor.

Die in hohem Grade brüchige Blende ist von Pyrit und Bleiglanzteilchen durchsetzt und auf ihrer nierenförmigen Oberfläche sitzen kleinere tafelförmige Kristalle von Wulfenit. Auch in den Sprüngen der Blende hat sich Wulfenit angesiedelt; die Erweiterung der Klüfte bei fortgeschrittener Entwicklung der Wulfenitbildung ist deutlich zu erkennen, es wurden Blendesplitter abgelöst und von Wulfenit tafeln umschlossen.

Der charakteristische Begleiter des Wulfenits von Arizona ist der sonst seltene Flußspat; die direkte Unterlage der Kristalle bildet auch hier teils Bleiglanz, teils Kalkspat.⁴⁾

¹⁾ V. v. Zepharovich, l. c.

²⁾ H. Höfer, l. c.

³⁾ V. v. Zepharovich, Sitzber. Wiener Ak. 54, 1.

⁴⁾ S. Koch, Z. Kryst. 6, 389 (1882).

W. P. Blake¹⁾ gibt ferner als Begleitminerale des Wulfenits von Arizona auch Vanadinit und Cerussit an. Auch Descloizit kommt vor und das derbe Gelbbleierz ist dort häufig mit Quarz und Rotbleierz stark verunreinigt.²⁾

M. Websky³⁾ fand Wulfenit aus Córdoba in Descloizit und Vanadinit umgewandelt.

In Bleiberg ist der Wulfenit meist von lichtbrauner Färbung und erscheint überwiegend als ein Kristallaggregat von makroskopisch gut erkennbaren Kristallen mit Vertikalprisma und Pyramide; in Miess in Jugoslawien sind die Wulfenite lichtgelb gefärbt. Nach A. Tornquists⁴⁾ neuester Untersuchung findet sich der Wulfenit in Bleiberg bis zu faustgroßen Kristallaggregaten in Klüften und Hohlräumen des Wettersteinkalkes. Ein direkter Lagerstättenzusammenhang mit Bleiglanz ist nicht bekannt. So wahrscheinlich es ist, daß das Blei des Wulfenits aus resorbiertem Bleiglanz stammt, so sicher ist es, daß seine Bildung nicht mit dem Vorgang atmosphärischer Zersetzung des Bleiglanz zusammenhängt. Wulfenit findet sich, aber immer in seltenen Mengen, in dem Bleiberger Baue ganz unabhängig von der Tiefe. A. Tornquist möchte seine Bildung in Bleiberg mit den Resorptionsprozessen in Zusammenhang bringen, welchen der Bleiglanz in der dritten Phase der Vererzung zur Zeit des Blende-Flußspatabsatzes ausgesetzt war; es besteht auch, wenigstens für Bleiberg die Wahrscheinlichkeit, daß die Mineralisatoren der dritten Phase selbst Molybdän aus der Tiefe heraufgebracht haben. Hierbei ist bemerkenswert zu erwähnen, daß die Vererzung der Bleiberg-Kreutherlagerstätte frühestens erst im Sarmaticum eingesetzt hat und möglicherweise bis ins Frühpliozän (bis in die pontische Zeit) angedauert hat. Viel reicher an Wulfenit als die Lagerstätte von Bleiberg, ist die von Miess bei Prävali, welche heute in Jugoslawien gelegen ist. In dem großen Bleierzbergbau der Central European Mines Lmt. London überwiegt der Bleiglanz bei weitem die Zinkblende. Die Lagerstätte ist viel reicher an Wulfenit als die Bleiberg-Kreutherlagerstätte, der Wulfenit ist hier aber in den oberen Teufen (150 bis 200 m unter Tag) konzentriert, was durchaus für die Entstehung aus bei der Ausscheidung von Blende und Flußspat resorbiertem Bleiglanz spricht.

Von den alpinen Erzlagerstätten ist Miess in Jugoslawien wohl die wulfenitreichste.⁵⁾ Aus den in Miess gesammelten Stücken konnte B. Granigg den Wulfenit unter folgenden Verhältnissen antreffen:

1. Tafelförmige gelbe Kristalle sitzen direkt auf unverändertem, erzführendem Kalk, der überdies noch mit dünnen, erdigen Anflügen von Manganoxiden bedeckt ist.

2. Derber Wulfenit in Stücken von 7 cm Durchmesser findet sich im Kalk eingewachsen. Relikte von erzführendem Kalk und Quarz beweisen wie bei Bleiglanz und Baryt seine Entstehung durch Metasomatose.

3. Gelbe Wulfenittafeln sitzen auf farblosen Calcitskalenoedern. An einzelnen Stellen sind Calcit und Wulfenit durch eine dünne Haut von Eisenoxyd getrennt. Manchmal sitzt der Wulfenit auf der Eisenoxydhaut selbst auf. Außerdem werden die Wulfenittafeln selbst wieder von einem feinkristallinen, etwa 1 mm dicken Calcitaggregat vollständig umhüllt und auf diesem sitzt eine jüngere Generation kleiner Wulfenitkristalle.

¹⁾ W. P. Blake, Am. Journ. Sc. **22**, 198 (1881).

²⁾ F. N. Guild, Z. Kryst. **49**, 321 (1911).

³⁾ M. Websky, Sitzber. Preuß. Ak. **96** (1885).

⁴⁾ A. Tornquist, Die Blei-Zinkerzlagerstätte von Bleiberg-Kreuth in Kärnten, Wien 1927.

⁵⁾ B. Granigg, Z. prakt. Geol. **22**, 189 (1914).

4. Genetisch am interessantesten sind die Stücke, an denen der Wulfenit den Bleiglanz, der meist löcherig und zerfressen aussieht, überkrustet. An manchen Stufen des Miesser Vorkommens lassen sich sehr deutlich die verschiedenen Stadien der Wulfenitentstehung aus dem Bleiglanz verfolgen¹⁾:

Ein Bleiglanzkerne ist meist in einem Hohlraum von molybdänsaurem Bleioxyd, das oft noch sekundär mit kleinen Kristallen dieses Minerals bedeckt ist, eingeschlossen. Man erkennt deutlich, wie die Umwandlung in der Richtung von innen nach außen fortschritt. Oft sitzt auf dem trüb gewordenen Bleiglanzkerne eine erdige Molybdänockerhülle und erst auf dieser sind die Wulfenitkristalle aufgewachsen. Die Oberfläche des metamorphosierten Bleiglanzes ist rau und matt, oft wie von Säuren angegriffen aussehend und von nierenförmiger oder schaliger Textur.

An dem zerfressenen Aussehen der Lagerstätte erkennt man, daß Auslaugungen stattgefunden haben; kristallisierte Neubildungen von Wulfenit finden sich dann zuweilen in den Hohlräumen. Nach unten zu geht die veränderte Masse allmählich oder plötzlich in die unzersetzten primären Erze über.

Die Molybdänsäure fehlt ähnlich wie die Vanadin-, Chrom- und Phosphorsäure den primären Gangfüllungen, weshalb gerade das Vorkommen so großer Massen von Gelbbleierz, wie sie in Kärnten (Österreich), und Jugoslawien im Kalk auftreten, rätselhaft erscheint.

Für eine Bildung von oben her spricht die Beobachtung, daß z. B. in Bleiberg die tiefsten von Wulfenit begleiteten Gänge bis nur 400 m unter die Talsohle hinabgehen. In größerer Tiefe ist der Wulfenit noch nicht angetroffen worden.

Durch die Einwirkung des Wassers, das neben wirksamen Sauerstoff Kohlensäure, Stickstoffsauerstoffverbindungen und Humussäure gelöst enthält und langsam in die Tiefe sickert, können sich Molybdate bilden. Die Molybdänsäure könnte aus dem Nebengestein oder von der Oberfläche her eingewandert sein.²⁾

Auch für das Vorkommen von Gelbbleierz im Höllental bei Garmisch hat C. Schmidt³⁾ aus geologischen Gründen eine Erklärung als Hutbildung angenommen, wie sie oben geschildert wurde. Andererseits ist der Wulfenit dort zum Teil sicher nicht als „Hutbildung“ aus Mo-haltigem Bleiglanz hervorgegangen, sondern verdankt seine Entstehung ebenso wie die metasomatischen und geologisch analogen Blei- und Zinkerzlagerstätten der Alpen aufsteigenden Molybdatlösungen.

Die Herkunft so großer Molybdänmengen, wie sie in den Wulfenitlagerstätten vorliegen, liegt jedenfalls noch völlig im Dunkeln. W. H. Emmons⁴⁾ faßt das Mineral als ein Produkt der gegenseitigen Umsetzung zwischen Molybdänglanz und Bleiglanz auf. Bemerkenswert ist aber, daß die Wulfenitlagerstätten durchaus keinen Molybdänglanz führen.

Sorgfältige mikroskopische und chemische Analysen, ausgeführt im Wiener Universitätslaboratorium am Bleiglanz von Schwarzenbach in Jugoslawien, haben Molybdän im assoziierten Bleiglanz bisher noch nicht auffinden lassen, obwohl der Nachweis kleinster Mengen Molybdän neben verhältnismäßig viel Blei durchaus nicht schwierig ist.

¹⁾ Siehe auch E. Dittler, Z. Kryst. **53**, 54 (1913).

²⁾ A. W. Stelzner-Bergeat, Die Erzlagerstätten. Leipzig 1905.

³⁾ C. Schmidt, Z. prakt. Geol. **23**, 102 (1915).

⁴⁾ W. H. Emmons, The Enrichment of Ore Deposits. Washington 424 (1917).

Für die Genesis kommen also vornehmlich zwei Theorien in Betracht, nämlich:

1. Entstehung als Hutbildung aus molybdänhaltigem Bleiglanz (Wulfenit im Schwarzblei).

2. Absatz von aus der Tiefe aufsteigenden Molybdatlösungen unter metasomatischer Verdrängung des Kalkes ähnlich den Blei- und Zinkerzbildungen (Wulfenit der Kalkbreccien).

Im ersten Falle hätte sich der Wulfenit durch katogene Umwandlung aus dem Bleiglanz gebildet. A. Himmelbauer¹⁾ erklärte auf Grund der G. Cesároschen Versuche die Genesis der Bleiberger Molybdänerze als eine Art Hutbildung. Da aber die Gegenwart so großer Mengen Molybdänsäure wohl nur durch Emporsteigen aus der Tiefe zu erklären sei, wird man zur Annahme eines doppelten chemischen Prozesses greifen müssen. Alkalihaltige Molybdänsäurelösungen griffen den Bleiglanz an und diese Lösungen von Bleimolybdat seien dann durch CO₂-haltige Tagewässer wieder ausgefällt worden.²⁾

Diese letztere Anschauung setzt nach B. Granigg einen komplizierten Vorgang voraus, weil die Zufuhr der alkalihaltigen Molybdänsäurelösungen in eine Zeit verlegt werden muß, in der die Lagerstätte bereits gebildet und das Schieferdach schon wieder erodiert war.

Die unter „Synthese“ angeführten Daten lassen vermuten, daß der Wulfenit als Hutbildung am ehesten dort entsteht, wo die Kohlensäure den Bleiglanz angegriffen hat. Synthetisch erhält man Wulfenit sehr viel leichter aus wasserhaltigem Bleicarbonat als aus Bleiglanz und die Paragenese von Wulfenit mit Bleiglanz und Cerussit (sogenanntes Schwarzblei) läßt sich so erklären, daß zuerst Bleicarbonat gebildet wurde, aber durch die weitere Einwirkung der Kohlensäure, der gegenüber Wulfenit sehr viel stabiler ist als Cerussit, wieder in Lösung ging, während Wulfenit ausfiel.²⁾ Nur dort, wo die Kohlensäure katogen einwirkend den Bleiglanz zersetzt hat, konnte sich Wulfenit bilden, weshalb die Molybdänbleiglanzlagerstätten in die Zone eines geologisch älteren eisernen Hutes fallen (Miess in Jugoslawien). Die Molybdänsäure kann in Form von Salzlösungen in Gängen aufgedrungen sein, auch das Vorkommen des Molybdänglanzes steht ja bekanntlich in Beziehung zu Gängen der Turmalin-Kupferformation. Daß der Bleiglanz nur in den oberen Teufen in Wulfenit umgewandelt wurde, wäre in Miess mit der Abtragung eines einstmals vorhandenen Schieferdaches, das die Triaskalke überwölbte und aus denen die Lösungen in die Tiefe sanken, zu erklären.

Möglicherweise bildet sich Wulfenit noch heute aus Bleimineralien; so hält C. Schmidt³⁾ die Wulfenite aus der Mine Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) für junge Bildungen, die erst im Laufe der letzten 50 Jahre entstanden sein sollten.

Technische Verwendung der Molybdänerze.

Der größte Teil der gewonnenen Molybdänerze dient zur Bereitung von Ferromolybdän.⁴⁾ In geringerem Maße werden molybdänsaure Salze, insbesondere Ammoniummolybdat hergestellt. Auch Farbstoffe für Töpferglasuren und für die Textilfabrikation sowie für die Färbung von Leder und Gummi werden aus Molybdänsalzen erzeugt.

¹⁾ A. Himmelbauer, Tsch. min. Mit. **26**, 491 (1907).

²⁾ G. Cesáro, l. c.

³⁾ C. Schmidt, Ecl. geol. Helvet. **7**, 139 (1901).

⁴⁾ P. Krusch, Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten, 3. Aufl., 447 (1920).

Als Platten in der drahtlosen Telegraphie hat man Molybdänglanz zur Verwendung zu bringen gesucht. Doch hat man bisher größere Platten nur in sehr beschränktem Maße herstellen können.

Näheres hierüber siehe bei B. Dammer und O. Tietze sowie bei E. Pokorny.¹⁾

Die Aufbereitung von Gelbbleierz erfolgt auf Grund seines hohen spezifischen Gewichtes durch Schlämmen im Wasser mit Hilfe von Setzmaschinen und Schüttelherden. Eine durchgängige Zerkleinerung findet zunächst nicht statt; vielmehr wird das Erz nach verschiedener Korngröße klassiert und in Setzmaschinen einer Vorscheidung unterworfen. Erst das so angereicherte Produkt wird zerkleinert und mit Hilfe von Setzmaschinen und Schüttelherden weiter konzentriert. Handelsüblich ist ein Konzentrat von etwa 25% MoO₃-Gehalt. Im Weltkriege begnügte man sich mit Gehalten von 18% Gelbbleierz; Erz, welches mit Schwarz- oder Weißbleierz, Galmei oder Baryt vergesellschaftet ist, gestattet die Anreicherung nicht einmal so weit zu bringen, da diese Mineralien sich im spezifischen Gewicht von Gelbbleierz zu wenig unterscheiden. Die Grenze der Verarbeitbarkeit auf Molybdän muß hier von Fall zu Fall festgestellt werden.

Die Molybdäneraufbereitungen der Welt vermögen jährlich etwa 2000 t Molybdän zu produzieren und zwar können verarbeiten:

U.S.A.	1250 t	Roherz im Tag,
Norwegen	250 t	" " "
Canada	250 t	" " "
Australien	200 t	" " "

In Jugoslawien ist es insbesondere Miess, das in steigendem Maße Molybdän produziert.

Produktionstabelle des Bleiglanz-Wulfenit-Bergbaues Miess in Jugoslawien.²⁾

Jahr	Erzeugte Wulfenit-Konzentrate t	mit einem Gehalt an MoO ₃ von %	und einem Wert von K	Bemerkung	
1900	} Die MoO ₃ -haltigen Schliche sind in der Bleierzzeugung enthalten			Das Hauwerk betrug im Jahre 1899 2896,7 Tonnen. Die Pb-Gehaltsangaben der Grubenerze beruhen auf Schätzungen seitens der Bergwerksunternehmung. Es dürften mit Rücksicht auf die Aufbereitungsverluste diese Werte wohl etwas zu niedrig genommen sein. —	
1901					
1902		20,2	26,00		24 240
1903		21,2	28,00		18 232
1904		1,2	30,00		720
1905		30,0	27,00		17 382
1906		67,2	28,00		54 559
1907		20,8	27,00		16 253
1908		25,1	27,27		16 842
1909		31,4	34,18		24 689
1910		122,6	29,00		83 613
1911		89,4	26,00		59 290
1912		146,0	27,00		105 777
		37,7	27,00		27 313
1913	86,2	27,00	80 915	Schlacke (molybdänhaltig).	
	15,2	13,00	6 868		

¹⁾ B. Dammer u. O. Tietze, Die nutzbaren Mineralien. Stuttgart 1927. — Ferner die ausführliche Monographie E. Pokorny, Molybdän. Halle 1927.

²⁾ Nach B. Granigg, l. c.

Im Jahre 1918 wurden in Österreich bereits 250 t Erz im Werte von 200 000 Mark, auf Mo berechnet, gewonnen.

Über weitere statistische Daten und hüttenmännische Verarbeitung des Molybdäns siehe das oben erwähnte Werk von E. Pokorny, S. 234, 1927.

Chillagit (Bleimolybdowolframmat).

Kristallform. Tetragonal (vermutlich hemimorph).

Achsenverhältnis $a:c = 1:1,5291$.

Analysen und chemische Formel.

Ein neues Glied der Reihe des Gelbbleierzes mit dem ungefähren Molarverhältnis $\text{PbMoO}_4:\text{PbWO}_4 = 1:1$ (Analyse 1) bis 5:3 (Analyse 3).

	1.	2.	3.
PbO . . .	54,25	54,0	54,5
MoO ₃ . . .	17,52	n. b.	22,0
WO ₃ . . .	28,22	23,5	21,1
	99,99	77,5	97,6

1. Von Christmas Gift North Mine, Chillagoe, anal. A. T. Ullmann, Journ. and proceed. of the Royal Soc. of New South Wales for 1912 **46** [II], 186 (1912). Ref. M. Bauer, N. JB. Min. etc. I, 391 (1914).

2 u. 3. wie 1; anal. von C. D. Smith u. L. A. Cotton, ebenda, S. 207–219.

Chemische Eigenschaften. Mit Salpetersäure und Salzsäure gelber Rückstand. Vor dem Lötrohr leicht schmelzbar. Beim Erhitzen einer kleinen Menge mit einem Tropfen Schwefelsäure auf einer Porzellanplatte die für MoO₃ charakteristische tiefblaue Färbung.

Physikalische Eigenschaften. Die Farbe ist strohgelb bis ockergelb, die Härte ist 3½; das Mineral ist sehr spröde und zerbrechlich. Das spez. Gew. ist 7,5.

Vorkommen. Im eisernen Hut der Christmas Gift North Mine, Chillagoe, Queensland, zusammen mit Weißbleierz.

Koehclinit (Wismutmonomolybdat).

Kristallform. Rhombisch. $a:b:c = 0,9774:1:1,0026$; dünne Tafeln nach (100); auf (100) nach der c -Achse gestreift. Kontakt- und Penetrationszwillinge.

Analysen.

	0.	1.	2.
	theor.		
Bi ₂ O ₃ . . .	76,36	77,10	71,9
MoO ₃ . . .	23,64	22,40	21,2
H ₂ O . . .	—	0,20	Si ₂ O 5,4
	100,00	99,70	98,5*)

*) Mit Quarz verunreinigt.

1. Von der Daniellgrube, Schneeberg, Sachsen; anal. W. T. Schaller, Journ. Wash. Acc. Sc. **4**, 354 (1914) und U. St. Geol. Surv. Bull. **610**, 10–30 (1916).

Die **Formel** ist Bi₂O₃·MoO₃ oder (BiO)₂MoO₄.

Eigenschaften. Das Mineral ist spröde, von grünlichgelber Farbe und stark glasglänzend. Es ist durchsichtig, die Achsenebene liegt parallel (001), optisch negativ, n_β für Li: 2,55, $n_a = b$, $n_\beta = c$, die Doppelbrechung ist etwa 0,1, nicht oder schwach pleochroitisch, nach (100) ist gute Spaltbarkeit vorhanden.

Das Mineral schmilzt leicht ohne Bildung eines Sublimates. Leicht löslich in Salzsäure, weniger leicht in Salpetersäure, gibt ferner die charakteristischen Reaktionen auf Mo und Bi.

Vorkommen und Paragenese. Das Mineral (< 1 mm) findet sich auf Erz-lagerstätten zusammen mit drusigem Quarz, gediegen Wismut, Smaltn und einigen anderen noch unbestimmten Mineralien in Sachsen, Grube Daniell, Schneeberg.

Künstliches Wismutmolybdat.

Kristallform der künstlichen Kristalle nach F. Zambonini¹⁾ tetragonal:

$$(111):(11\bar{1}) = 48^\circ 40',$$

$$(111):(1\bar{1}1) = 80^\circ 12\frac{1}{2}' \text{ bzw. } 80^\circ 13'.$$

Formel. $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.²⁾

Die Eigenschaften des Wismutmolybdates siehe die Tabelle auf S. 808.

Synthese. Durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 mit MoO_3 (52% Bi_2O_3); bildet keine Mischkristalle mit PbMoO_4 . Eutektikum bei 615°. Hingegen scheint es zu gelingen, aus Schmelzen, enthaltend 7 g Na_2MoO_4 , 4 g PbCl_2 , 1 g $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 1000° Bleimolybdatkristalle mit 9 Gew.-Proz. $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu erhalten. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Bleimolybdat gegen Yttrium-molybdat $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Paterait.

Synonym: Peterait. Derb, amorph.

Analyse.

	1.
CoO ₂	27,00
Fe ₂ O ₃	16,60
Bi ₂ O ₃	2,00
MoO ₃	30,00
S	12,00
H ₂ O	8,6
Unlösl.	3,8
	100,00

1. Von der Eliasgrube, Joachimstal; anal. G. Laube, Jb. geol. R.A. 7, 196 (1856); 14, 303 (1864).

Paterait wurde ein schwarz gefärbtes, derbes Mineral genannt, das stark durch Pyrit und Wismutglanz verunreinigt war und trotz der größten Sorgfalt nicht vollständig von diesen Mineralien getrennt werden konnte. Nach Abzug des Wismuts, Eisens und Schwefels in Form obiger Mineralien, verbleibt nach G. Laube ein Kobaltmolybdat von der Formel $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$ mit theoret. 43,8% Mo. Da alle bisher hergestellten künstlichen Kobaltmolybdate kom-

¹⁾ F. Zambonini, Z. Kryst. 58, 266 (1923).
²⁾ Über weitere Wismutmolybdate R. Abegg u. Fr. Auerbach Bd. IV, 1 (1921).

plexer Natur sind ($\text{FeO} \cdot \text{CoO} \cdot 2\text{MoO}_3$ mit 44,1% Mo) und sich meist als Salze komplexer Molybdänsäureionen darstellen, muß die angegebene Formel stark angezweifelt werden.

Eigenschaften. Das Mineral ist leicht löslich in Säuren, die Boraxperle ist heiß grün (Fe), in der Kälte blau (Co) und gibt im Kölbchen H_2O und ein Sublimat von MoO_3 .

Vorkommen. In Begleitung von Uranerzen.

Eosit.

Kristallform. Tetragonal. Achsenverhältnis $a:c = 1:1,376$.

Analysen fehlen.¹⁾

Aus den chemischen Reaktionen wird auf ein Bleivanadinmolybdat geschlossen.

Formel. $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{MoO}_{10} = 3\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$ mit 8,9% Mo.

Eigenschaften. Dunkelmorgenrote Farbe mit einem bräunlichroten Strich. Härte 3—4. Erwärmt wird das Mineral dunkel, gewinnt aber beim Abkühlen seine Farbe wieder zurück.

Vorkommen. Auf Pyromorphit und Cerussit von Leadhills in Schottland in winzig kleinen Oktaedern.

Achrematit.

Kryptokristallin.

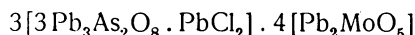
Analyse.

	1.
δ	5,96—6,17
Cl	2,15
As_2O_3	18,25
Pb an Cl	6,28
PbO	68,31
MoO_3	5,01
	100,00*)

*) Nach Abzug von 10—15% Limonit.

1. Von Guanacéré, Chilmahua, Mexico; anal. J. W. Mallet, Am. Journ. Sc. **28**, 1141 (1875).

Ob die vom Autor aufgestellte Formel



der Zusammensetzung des Minerals entspricht oder ob nicht vielmehr ein Gemenge von Mimetesit mit Bleimolybdat vorliegt, muß einstweilen dahingestellt bleiben.

Eigenschaften. Theoret. Mo-Gehalt 3,4%. Farbe schwefelgelb bis orange-rot, manchmal braun von beigemischtem Limonit. Bruch uneben bis muschelig. Härte 3—4. Strich braun. Spez. Gew. etwa 6. Glanz harz- bis diamant-ähnlich. An den Ecken durchscheinend. Gibt Reaktionen auf Pb, Mo, As und Cl. In Säuren leicht löslich.

Vorkommen. In Begleitung von Silbererzen in Chile.

¹⁾ A. Schrauf, Sitzber. Wiener Ak. **63**, 176 (1871).

Uranmolybdat.

Ein natürliches Uranmolybdat unbekannter Zusammensetzung ist von E. Spica¹⁾ angegeben worden; es findet sich in Stilo in Calabrien.

Formel. $\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4$ (theoret.).

Analysen fehlen.

Thoriummolybdat.

Kristallform. Künstliche Kristalle.²⁾ Tetragonal $a:c = 1:0,73565$.

Chemische Zusammensetzung. $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$. Bildet isomorphe Mischungen mit Ca-, Sr-, Ba-, Pb- und Bi-Molybdaten, sowie mit den Molybdaten der seltenen Erden.

Physikalische Eigenschaften. Optisch einachsig, positiv. Spez. Gew. 4,92.

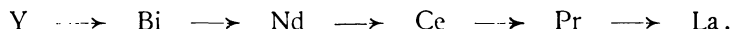
Synthese. Künstlich durch Zusammenschmelzen von Thoriumchlorid mit Natriummolybdat.

Die Molybdate dreiwertiger Elemente.

F. Zambonini³⁾ hat in einer wichtigen Arbeit die Mischkristalle der Molybdate und Wolframate des Wismuts und der seltenen Erden untersucht.

Eine Zusammenstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser synthetisch hergestellten Kristalle findet sich in der Tabelle S. 808.

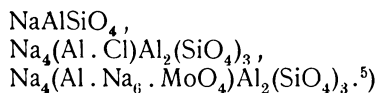
In bezug auf die tetragonalen Molybdate der dreiwertigen Elemente, ergibt sich folgende aufsteigende Reihe hinsichtlich der Molekularvolumina:



Der Unterschied zwischen den isostrukturellen Wolframat und Molybdaten⁴⁾ ist klein.

Molybdosodalith

ist ein Mo-haltiger Sodalith der Formel:



Siehe dieses Handbuch, Bd. II, 2, S. 232.

Wolframoxyde.

Wolframocker.

Synonyma: Wolframsäure, Scheelsäure, Tungstit, Wolframin.

Kristallform. Rhombisch. $a:b:c = 0,6966:1:0,4026$. Die künstlichen Kristalle sind tafelig nach der Basis oder kurz säulig nach (110). In der Natur nur pulverige oder erdige Massen.

¹⁾ E. Spica, Gazz. chim. It. **37**, 242 und C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-H. I u. II, 115 (1886).

²⁾ F. Zambonini, Gazz. chim. It. **54**, 39–45 (1924).

³⁾ Derselbe, Z. Kryst. **58**, 226 (1923).

⁴⁾ Vgl. hierzu auch P. Niggli, Z. f. Kryst. **56**, 42 (1921).

⁵⁾ F. Zambonini, Min. Vesuv. Atti R. Accad. Sc. fis. e. mat. Napoli **14** [2], 7, 214 (1910).

Einfache Molybdate dreiwertiger Elemente nach F. Zambonini.

Substanz	Formen	Spaltbarkeit	Spez. Gewicht	Mol.-Vol.	Schmelzpunkt	Farbe	Optische Verhältnisse
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5636	{111}	(001) schlecht	6,07 bei 15°	147,6	643°	—
$\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$	rhombisch 0,8075:1:1,2177	$b\{001\}, c\{010\}, m\{101\}, o\{111\}$	—	4,83 bei 20°	157,4	973°	schwarz, Pulver grünlichbraun
$\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5624	{111}	—	5,03 bei 18°	151,2	—	orangerot, Pulver citronengelb
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5480	{111}	—	5,14 bei 18°	149,5	1176°	pflirschblütenrot bis violett
$\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5439	{111}	(001) un- vollkommen	4,84 bei 16,5°	157,3	1030°	hellgrasgrün
$\text{Di}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5489	$\{111\}, \{001\}, \{h\ k\ l\}, \{h' k' l'\}$	—	4,96 bei 16,5°	—	1144 bis 1125°	rötlichviolett, Pulver hell-lila
$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5504	{111}	(001)	4,77 bei 16°	158,9	1181°	fast farblos
$\text{V}_2(\text{MoO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5422	{111}, {001}	(001) ziemlich vollkommen	4,79 bei 16°	137,4	1347°	—

667 (sehr
570 schwach
533 positiv)
2,013
2,031
2,043

n_x
B 2,008
C 2,012 (schwach
D 2,026 negativ)

667 1,990
570 negativ 2,007
533 2,016

667 2,0052 2,0038
570 2,0239 2,0218
533 2,0313 2,0293

λ ω ϵ
667 2,0185 2,0067
570 2,0403 2,0277
533 2,0512 2,0375

Analysen.

Die theoretische Zusammensetzung ist WO_3 ; doch sind die natürlich vorkommenden Verbindungen meist Hydrate.

	0.
W	79,32
O	20,68
	100,00

0. Theoret. Zusammensetzung für WO_3 .

	1.
δ	5,517
CaO	0,54
FeO	1,21
Fe_2O_3	4,14
WO_3	86,20
H_2O	7,72
	99,81

1. Von Salmo, British Columbia; anal. T. L. Walker, Am. Journ. Sc. 25, 305 (1908).

Formel. Die neueren Analysen (1) deuten die Formel $WO_3 \cdot H_2O$ an, wenn ein Teil des Wassers für Limonit in Abrechnung gebracht wird. Danach sind Tungstit (Wolframocker) und Meymacit vermutlich identisch, nur besitzt das letztere kolloide Mineral einen größeren Wassergehalt (siehe Meymacit, S. 812).

Eine Analyse des in Ammoniak unlöslichen Teiles ergab (für Analyse 2) 80,08% WO_3 .

Die Berechnung der Analyse 1 ergab:

	$WO_3 \cdot H_2O$	$FeO \cdot WO_3$	$CaO \cdot WO_3$	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
CaO	—	—	0,54	—
FeO	—	1,21	—	—
Fe_2O_3	—	—	—	4,14
WO_3	80,08	3,88	2,24	—
H_2O	6,21	—	—	0,69
	86,29	5,09	2,78	5,83
	Tungstit	Wolframit	Scheelit	Limonit

Die ältere Formel WO_3 besteht daher nicht zu Recht, sondern immer handelt es sich um ein Hydrat.

Löslichkeit der Wolframsäure (Anhydrid). In Wasser ist Wolframsäure völlig unlöslich; sie ist demnach auch ohne Geschmack oder Einwirkung auf Indicatoren. Das natürliche Mineral ist aber auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser (Alkalien) viel schwerer löslich als das Kunstprodukt und verhält sich darin wie das geglühte Anhydrid. Leicht tritt Auflösung ein in geschmolzenem Kryolith und in alkalischen Schmelzen.

Wolframsäure neigt zur Komplexbildung und bildet dementsprechend leicht Polysalze.

Bemerkenswert ist auch, daß WO_3 sich im Salzsäurestrom bei etwa 500° verflüchtigen läßt.

Chemische und physikalische Eigenschaften der natürlichen H₂O-haltigen Verbindung. Harzartige oder erdige Massen von gelber oder graugelber Farbe, oft in der Struktur des Scheelits kompakt oder bei vollständiger Umwandlung dieses Minerals in Meymacit zwischen den Fingern zerreiblich. Dichte 3,80—4,54 (unreines Material). Vor dem Lötrohr auf Kohle unter Schwarzwerden sintern. Die Phosphorsalzperle gibt Fe- und W-Reaktion. Im Kölbchen H₂O gebend. In NH₃ teilweise löslich.

T. L. Walker beschreibt einen Tungstit (Analyse 1) von goldgelber Farbe; kleinste Kristalle besitzen eine Dichte von 5,517 und eine Härte von 2,5. Der Glanz ist harzig, auf der vollkommenen Spaltungsfläche perlmutterartig. Licht- und Doppelbrechung sind schwach. Spaltungsplatten lassen eine Interferenzfigur mit einer spitzen Bisektrix senkrecht zu ihrer Ebene erkennen. Die Kristalle dürften dem rhombischen System angehören.

Chemische und physikalische Eigenschaften der künstlichen H₂O-freien Verbindung. Während die künstlichen Kristalle durchsichtig wasserklar sind, ist die natürliche Verbindung matt hellgelb oder gelblichgrün und weich.

Das künstliche Wolframsäureanhydrid WO₃ kristallisiert nach E. Nordenskjöld wie MoO₃ rhombisch. Das künstliche Produkt ist citronengelb, die geschmolzene Masse grün; sie ist in der Nähe des Schmelzpunktes noch flüchtiger als das MoO₃. Bei 1200° sublimieren 35% der Kristalle innerhalb von 10 Minuten. Der wahrscheinlichste Wert der Schmelztemperatur ist 1473°. Bei der Abkühlung des geschmolzenen Präparates treten große Unterkühlungen ein, die sich bis zu 80° C steigern können, worauf aber spontane und schnelle Kristallisation einzutreten pflegt. Wie bei der Molybdänsäure fehlen auch hier polymorphe Übergänge.

Die älteren Angaben für die Dichte sind alle zu niedrig. Für amorphes WO₃ fand E. Karsten die Dichte 7,13, N. Jettnow¹⁾ bei 17° 7,16, E. Smith und F. Exner²⁾ 7,157.

Siehe auch Meymacit, S. 812.

Die spezifische Wärme für WO₃ (künstlich) beträgt nach H. Kopp³⁾ zwischen 21—52° 0,0894 mit einer größten Abweichung von 0,0026 als Mittel aus 4 Versuchen.

V. Regnault⁴⁾ fand für den Temperaturbereich von 5—98° im Wasser-calorimeter 0,07983.

A. S. Russel⁵⁾ fand für reine, geglühte WO₃ im Kupfercalorimeter zwischen:

	Spez. Wärme	Molarwärme
(-189,4°) bis (-80,9°)	0,0442	10,25
(-75 °) bis (0 °)	0,0678	15,73
(+ 2,3°) bis (+46,6°)	0,0783	18,16

Die Bildungswärme der Verbindung WO₃ nach der Reaktion:



¹⁾ N. Jettnow, Pogg. Ann. **130**, 16 u. 241 (1867).

²⁾ E. Smith u. F. Exner, Ch. N. **90**, 66 (1904).

³⁾ H. Kopp, l. c.

⁴⁾ V. Regnault, l. c.

⁵⁾ A. S. Russel, Z. f. Phys. **13**, 159 (1912).

ist nach H. Delépine und N. Hallopeard¹⁾ + 195410 cal, nach E. Weiss²⁾ + 196146 cal.

Die magnetische Suszeptibilität von WO_3 ist nach W. Wedekind und H. Horst³⁾ bei $15^\circ k \cdot 10^6 = 0,808$.

WO_3 ist nach F. Beijerinck⁴⁾ ein Nichtleiter der Elektrizität.

Nach H. L. Wells⁵⁾ hat die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung das spezifische Leitvermögen $k = 10,3 \cdot 10^{-6}$.

Über das Verhalten von WO_3 im Lichte vgl. N. Benrath.⁶⁾

WO_3 zeigt bisweilen Tribolumineszenz.⁷⁾

Synthese.

Das höchste Oxyd des Wolframs WO_3 kann in äußerlich sehr verschiedenen Formen auftreten. Bald sind es hellgelbe, ziemlich große Kristalle, bald bildet es lange, dünne, dunkelblaue oder grüne Nadeln, deren Farbe durch sehr kleine Mengen niedriger Oxyde verursacht wird. Das natürliche Oxyd ist immer wasserhaltig, chemisch wird dem wasserhaltigen Oxyd die Formel $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben, ohne daß man mit Sicherheit entscheiden kann, ob hier eine chemische Bindung oder eine Absorption von Wasser vorliegt. Es besteht noch ein zweites Hydrat des Wolframtrioxydes, die weiße Wolframsäure, welche eine größere Menge Wasser enthält als H_2WO_4 . Der Wassergehalt scheint auf die Formel H_4WO_5 zu deuten. Die Röntgenanalyse, ausgeführt durch H. C. Burger⁸⁾, gibt bei beiden Hydraten die Sicherheit, daß es sich nicht um Gemische, sondern um chemische Verbindungen handelt. Ebenso wie MoO_3 und H_2MoO_4 , existieren auch WO_3 und H_2WO_4 als chemische Verbindungen mit verschiedenen Kristallstrukturen.

WO_3 in kristallinischer Form bildet sich beim Entwässern der Wolframsäurehydrate durch starkes Glühen, ferner beim starken Erhitzen von W-Metall, Oxyden, Sulfiden und allen anderen Verbindungen mit flüchtigen Bestandteilen an der Luft. Kristallisiertes WO_3 entsteht nach E. Nordenskjöld⁹⁾ auch beim Schmelzen des Hydrats mit Borax oder in dunkelolivgrünen, rechtwinkeligen Prismen bei starkem Erhitzen eines Gemisches von Na_2WO_4 und Na_2CO_3 im HCl-Strom.¹⁰⁾ Die Grünfärbung der Kristalle ist wohl auf eine geringfügige Reduktion oder auf einen Alkaligehalt¹¹⁾ zurückzuführen. Bemerkenswert für die Beurteilung genetischer Vorgänge ist, daß WO_3 im HCl-Strom schon bei 500° vollständig flüchtig ist.

Vorkommen. Das natürliche Mineral findet sich als gelber, erdiger Überzug als Umwandlungsprodukt von Wolframit. Oft in Höhlungen anderer

¹⁾ H. Delépine u. Hallopeard, C. R. **129**, 600 (1899).

²⁾ E. Weiss, Z. anorg. Chem. **65**, 279 (1910).

³⁾ W. Wedekind u. H. Horst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 1167 (1915).

⁴⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **2**, 460 (1897).

⁵⁾ H. L. Wells, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 112 (1907).

⁶⁾ N. Benrath, Z. f. wiss. Photogr. **16**, 253 (1917).

⁷⁾ K. Karl, C. R. **146**, 1104 (1908).

⁸⁾ H. C. Burger, Z. anorg. u. allg. Chem. **121**, 240 (1922).

⁹⁾ E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. **130**, 614, 412 (1867).

¹⁰⁾ R. Abegg u. Fr. Auerbach, Handb. organ. Chem. [IV] **1**, 2, 788 (1921).

¹¹⁾ H. Debray, C. R. **55**, 287 (1862).

Wolframminerale, insbesondere Wolframit, auch mit Scheelit und Quarz, sehr selten in kristallinischer Form, zumeist amorph. An einigen Fundorten dürfte wohl Verwechslung mit anderen ähnlichen Verbindungen vorliegen, insbesondere mit dem wasserhaltigen Meymacit.¹⁾

Meymacit.

Kolloid wie Molybdit.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	—	3,80	3,80	4,54
CaO	—	2,50	4,65	7,00
Mn ₂ O ₃	—	0,75	0,65	0,32
Fe ₂ O ₃	—	6,00	6,10	6,25
Ta ₂ O ₅	—	1,00	1,05	0,70
WO ₃	86,57	71,85	74,25	75,12
H ₂ O	13,43	12,93	11,75	6,85
Gangart	—	4,50	1,85	2,55
	100,00	99,53	100,30	98,79

1. Theor. für WO₃ · 2H₂O.

2.—4. Von Meymac im Dép. Corrèze (Frankreich); anal. A. Carnot, C. R. **79**, 638 (1874). 2., 3. zerreiblich, gelb bis braune Farbe, 4. fest, blättrig.

	5.		6.
δ	4,59		4,46
CaO	2,37		1,55
Fe ₂ O ₃	1,03	} 16,58% in Ammoniak unlöslich	6,79
WO ₃	11,74		23,08
Gangart	1,44		—
WO ₃	75,37	} 83,42% in Ammoniak löslich	58,33
H ₂ O	8,05		10,28
	100,00		100,03

5. Von Genua Gurèn, Cagliari, orangegelbe Varietät; anal. C. Rimatori, R. Acc. d. Linc., Rom **16**, 632 (1907); Ausz. Z. Kryst. **46**, 395 (1909).

6. Grünlichgelbe Varietät; anal. C. Rimatori, l. c.

Dem Mineral kann nicht einfach die Formel des künstlichen Hydrates „WO₃ · 2H₂O“ gegeben werden. Dieses weiße Hydrat entsteht bei der Zersetzung von Wolframatlösungen durch Säuren in der Kälte, wobei stets erhebliche Mengen Metawolframsäure mitgebildet werden.²⁾

WO₃ · 2H₂O ist in Wasser etwas löslich und bildet leicht kolloide Lösungen. Wahrscheinlich ist es eine Adsorptionsverbindung im Sinne J. M. van Bemmelen und die natürlichen Vorkommen entsprechen offenbar verschiedenen Hydratationsstufen. Die großen Schwankungen im Wassergehalt der Analysen des Meymacits von 6,85—12,93% lassen eine solche Annahme durchaus als gerechtfertigt erscheinen.³⁾

¹⁾ Siehe hierüber T. L. Walker, A Review of the Minerals Tungstite and Meymacite, Am. Journ. Sc. **25**, 123 (1908).

²⁾ A. Lottermoser, Koll.-Z. **15**, 145 (1914).

³⁾ Siehe hierzu T. L. Walker, Am. Journ. Sc. **25**, 305 (1908).

Chemische Eigenschaften. In Salzsäure unter Hinterlassung von Wolframsäure löslich.

Vorkommen. Bisher gefunden als Zersetzungsprodukt von Scheelit; wenn das Mineral von Wolframit begleitet wird, dann findet es sich von Eisenoxyd imprägniert und von dunkler und unreiner Farbe. Als Meymacit bezeichnete G. Chr. Hoffmann¹⁾ auch einen matt- bis hellgelben Ocker, der den Scheelit von Marlow in Canada begleitet. Dieses Mineral enthielt 7,2% H₂O.

Ferritungstit (Ferriwolframathexahydrat).

Hexagonal, erdig, ockerartig.

Analysen.

	0.	1.	2.
Fe ₂ O ₃	32,0	32,3	32,5
WO ₃	46,4	45,1	42,6
H ₂ O	21,6	22,6	24,9
	100,0	100,0	100,0

0. Theor. Zusammensetzung für Fe₂O₃ · WO₃ · 6H₂O.

1.—2. Von der Germania-Wolframgrube, Deer Trail Distrikt (Washington); anal. W. T. Schaller, Journ. Wash. Acad. Sc. 1, 24 (1911); Z. Kryst. 50, 112 (1912).

Formel. Fe₂O₃ · WO₃ · 6H₂O.

Chemische Eigenschaften. Das Mineral ist gelb bis bräunlichgelb gefärbt, gibt im Kölbchen Wasser und löst sich leicht in Säuren unter Hinterlassung von WO₃.

Physikalische Eigenschaften. Nach E. S. Larsen²⁾ besteht das gelbe Pulver aus Fasern mit positiver Hauptzone. Vermutlich optisch einachsig, negativ, ω = 1,80, ε = 1,72.

Vorkommen und Paragenese. Als Oxydationsprodukt von Wolframit in Begleitung von derbem Quarz, in dem es eingebettet vorkommt, Germania Mine, Deer Trail Distrikt, Wash.

Wolframate.

Scheelit (Calciumwolframat).

Synonyma: Tungstein, Scheelerz, Scheelspat, Scheelstein.

Kristallform. Tetragonal-bipyramidal (P. Groth).

$$a : c = 1 : 1,5268 \quad (111) : (\bar{1}\bar{1}1) \quad 79^{\circ} 49', \quad (101) : (001) \quad 56^{\circ} 47';$$

die tetragonale Bipyramide ist oktaederähnlich.

Große oktaederähnliche Kristalle sind aus dem Berner Oberland (Kammegg bei Guttannen) bekannt, dem Fundorte, der schon im Jahre 1887 einen 932 g wiegenden Riesenscheelit geliefert hat. E. Hugi³⁾ beschrieb neuerdings einen etwa 6 cm langen und 5 cm breiten Kristall im Gewichte von 259 g. Die in ungleichmäßiger Verteilung scharfen, millimetergroßen Ätzfiguren auf

¹⁾ G. Chr. Hoffmann, Ann. Geol. Surv. Can. 7, 14 R (1896).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. N. S. C. Survey 679, 74 (1921).

³⁾ E. Hugi, Naturforsch. Ges. Bern XII (1919).

den Kristallflächen liefern den unbedingten Nachweis der tetragonal-pyramidal-hemiedrischen Klasse.

Je größer der Mo-Gehalt im Scheelit ist, desto mehr soll sich nach H. Traube sein Achsenverhältnis dem des molybdänsauren Kalkes $a:c = 1:1,5457$ (Powellit $a:c = 1:1,5445$)¹⁾ nähern, was von C. Schmidt²⁾ bestritten wird. Wenigstens zeigten die von C. Schmidt untersuchten Scheelitkristalle aus dem Maderanertal keine von dem Molybdängehalt abhängende Gesetzmäßigkeit. L. Colomba³⁾ konnte am Scheelit von Traversella die Beobachtungen H. Traubes bestätigen, doch ändert sich die Achse c nicht genau mit dem Molybdängehalte. Neue Untersuchungen sind notwendig.

Röntgenographische Untersuchung. Strukturbestimmung wie bei Wulfenit, S. 784.

Scheelit,⁴⁾ der nach der Kristallform der Stufe II des tetragonalen Systems angehört, ergibt bei den verschiedensten Vorkommen immer vier vertikale Symmetrieebenen im Diffraktionsbilde der Basis. Die Verfasser vermuten eine polysynthetische Zwillingsbildung von l - und r -Formen, trotz der deutlichen Hemiedrie in der äußeren Kristallform. Die Frage muß noch geklärt werden.

Analysen.

Alle Scheelite enthalten Molybdän. Die Scheelitanalysen sind daher eingeteilt in solche, die das Molybdän nicht berücksichtigen (Analysen Nr. 1—24a) und jene, in denen eine Molybdänbestimmung durchgeführt wurde. Der Molybdängehalt kann bis zu 8% betragen, wobei das Molybdän das Wolfram vertritt. Auch kann Scheelit Kupfer aufnehmen (Übergänge in Cuprotungst St Cuproscheelit siehe S. 823).

I. Analysen ohne Mo.

W. K. Scheele entdeckte 1781 in dem grauen Tungstein von Bisberg die Wolframsäure.

	0.	1.	2.
CaO	19,45	18,50	19,30
WO ₃	80,55	81,50	80,10
	100,00	100,00	99,40

0. Theoretisch für CaWO₄.

1. Scheelit von Schlaggenwald; anal. M. H. Klaproth u. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1886.

2. Riesengrund im Riesengebirge; anal. R. Himmelbach u. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1886.

	3.	4.
δ	6,05	—
CaO	19,40	19,40
WO ₃	80,35	80,42
	99,75	99,82

3. Von Framont; anal. A. Delesse, Bull. Soc. géol. [2] 10, 17. — C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1886.

¹⁾ H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 7, 222 (1891).

²⁾ C. Schmidt, Z. Kryst. 36, 161 (1902).

³⁾ L. Colomba, R. Acc. d. Linc. 1. Sem. 15, 281 (1906).

⁴⁾ H. Haga u. F. M. Jaeger, Die Symmetrie der Röntgenogramme tetragonaler Kristalle (Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1916) 24, 1403—1409.

4. Von Österstorgrufva, Wernmland (Schweden); anal. J. J. Berzelius, Afhandl. i. Fis. 4, 305; l. c. wie An. 3.

	5.	6.	7.	8.
δ	—	—	6,06	—
MgO	—	0,07	—	—
CaO	19,31	19,21	19,39	19,37
CuO	0,08	—	0,99	—
Al ₂ O ₃	—	0,58	—	—
Fe ₂ O ₃	0,18	—	—	0,70
SnO ₂	0,13	—	—	—
WO ₃	79,52	79,53	79,90	79,90
	99,22	99,68*)	100,28	100,22**)

*) Inkl. 0,29 SiO₂.

**) Inkl. 0,25 Glühverlust.

5. Von der Banghgrube, N.-Carolina; anal. F. A. Genth u. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1886.

6. Von N. S.-Wales (England); anal. H. Helms, Z. Kryst. 8, 86 (1884).

7. Von Quebec; anal. A. A. Johnston, Z. Kryst. 23, 507 (1894).

8. Wie An. 7.

	9.	10.
CaO	17,05	16,06
FeO	0,47	3,18
SiO ₂ *)	9,02	4,18
WO ₃	72,52	74,78
	99,06	98,20

*) SiO₂ als Verunreinigung.

9. Von Otomejaka (Japan); anal. T. Wada, Z. Kryst. 43, 286 (1907).

10. Von Kanayama (Japan); anal. T. Wada, wie An. 28.

	11.	12.	13.	14.
δ	—	—	—	5,896
CaO	29,33	18,50	19,43	19,84
FeO	0,66	—	0,14	—
WO ₃	69,76	78,05	79,99	79,75
	99,75	99,24*)	99,56	99,61**)

*) Inkl. Fe₂O₃ 2,01, Al₂O₃ 0,18, Mn₂O₃ 0,50.

**) Inkl. 0,02 MgO.

11.—14. Von Sannotake (Japan); anal. T. Wada, Z. Kryst. 43, 287 (1907).

14. Von Marianna de Itacolumy, Minas Geraës (Brasilien); anal. W. Florence, ZB. Min. etc. 725 (1903), kein MoO₃.

	15.	16.	17.
δ	—	5,987	6,00
MgO	0,20	Spur	—
CaO	18,98	19,60	19,80
FeO	0,24	—	—
WO ₃	80,58	80,42	79,01
	100,00*)	100,09**)	99,63***)

*) Nach Abzug von Quarz auf 100 umgerechnet.

**) Inkl. 0,07 Fe₂O₃ und Spur SiO₂.

***) Inkl. 0,71 CO₂ und 0,11 Unlös.

15. Von Otago; anal. A. M. Finlayson, Trans. New Zeal. Inst. **40**, 110 (1907). Ausz. Z. Kryst. **50**, 277 (1912), derb, von Gold und Quarz begleitet.

16. Von Cagliari, Genua Gurén; anal. C. Rimatori, Z. Kryst. **46**, 395 (1909). Die Analyse ergibt Abwesenheit von Ce und Mo.

17. Aus den goldführenden Quarzgängen von Malaga, Old America Mine, Canada; anal. G. C. Hoffmann, Ann. Rept. Geol. Surv. of Canada **8**, P.R., 1897.

	18.	19.	20.
δ	—	—	6,07
CaO	17,95	17,55	19,63
Fe ₂ O ₃	0,11	0,09	—
SiO ₂	2,23	3,93	—
WO ₃	79,62	78,34	80,45
	99,91	99,91	100,08*)

*) Mit Spuren FeO und CuO.

18. u. 19. Von Los Condores, Grube Argentina, Argentinien; anal. F. A. Mazza, Bol. de la direccion gen. de min., geol. e hidrol. Nr. 12 Ser. B. 1916.

20. Aus der Zmycinogorskygrube, Altai; anal. P. P. Filipenko, Bull. Imp. Tomsk Univers. **63** (1915).

	21.	22.	23.
CaO	19,73	19,54	19,81
FeO	—	—	Spur
WO ₃	80,15	80,22	80,17
	99,88	99,76	99,99

21. Umgebung von Málaga (Spanien); anal. C. Granell, Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. **9**, 85 (1909).

22. Von Ponferrada (Spanien); anal. C. Granell, wie An. 21.

23. Von Marmolejo (Spanien); anal. C. Granell, wie An. 21.

	23a.	24.	24a.	25.
		Aus dem Muttergestein	Aus der Seife	
δ	—	—	5,94	5,9
CaO	19,60	19,16	19,06	19,60
MgO	—	—	—	0,04
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,01
MnO	—	Spur	0,26	—
Fe ₂ O ₃	—	2,34	0,68	—
WO ₃	79,56	65,27	78,70	79,56
SiO ₂	—	10,50	1,20	—
CO ₂	—	2,70	—	0,52
H ₂ O	0,52*)	0,50	—	—
	99,73	100,47	99,90	99,73

*) Als Glühverlust inkl. 0,04 MgO, 0,01 Al₂O₃.

23a. Von Chara Nor, Transbaikalien; anal. L. D. Nardanjang, P. Sustschinsky, Bull. Acad. Scienc. Petersburg **587**, 1917.

24. u. 24a. Aus Kharga, Transbaikalien; wie Analyse 23a, Bull. Comm. géol. Petersburg **36**, 671 (1917).

25. Kharanorlagerstätte, Transbaikalien; anal. L. A. Wardaulanz, Ann. d. Inst. Polyt. du Don **9**, Novotcherkask 133—161 (1925).

II. Analysen mit Mo.

H. Traube und einige jüngere Analytiker haben sich der Mühe unterzogen, den Gehalt an MoO₃ des Scheelits festzustellen, wobei sich zeigte, daß der Gehalt an dieser Säure ein so wesentlicher ist, daß sämtliche ältere Analysen einer Neuuntersuchung auf diese Säure unterzogen werden müßten. Diese Analysen sind folgende:

	25.	26.	27.	28.
δ	6,01	6,09	5,96	5,96
CaO	19,44	19,65	20,51	20,05
MoO ₃	Spur	Spur	7,63	8,09
WO ₃	80,29	79,77	71,59	70,56
	99,73	99,42	99,73	99,04*)

*) 0,34 CuO.

- 25. Neu-Seeland; anal. H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 7, 232 (1891).
- 26. Mt. Ramsay, Tasmanien; anal. wie An. 25.
- 27. Pot. M., S.-Afrika; anal. wie An. 25.
- 28. Pot. M., S.-Afrika; anal. wie An. 25.

	29.	30.	31.	32.
δ	6,01	6,04	6,06	6,14
CaO	19,27	19,29	19,37	19,65
MoO ₃	0,35	0,76	1,62	Spur
WO ₃	79,97	79,68	78,57	80,16
	99,59	99,73*)	99,56**)	99,81

*) Spur Ce₂(Di, La)₂O₃.

**) Spur Ce₂(Di, La)₂O₃.

- 29. Carrock Fells; anal. wie An. 25.
- 30. Traversella; anal. wie An. 25.
- 31. Wie An. 14.
- 32. Haslital; anal. wie An. 25.

	33.	34.	35.	36.
δ	6,13	6,02	6,12	6,07
CaO	19,67	19,49	19,57	19,91
MoO ₃	Spur	0,07	Spur	2,03
WO ₃	79,76	80,17	79,94	77,54
	99,43	99,83*)	99,51**)	99,48

*) Spur MgO.

**) Spur MgO.

- 33. Schlaggenwald; anal. wie An. 25.
- 34. Schwarzenberg; anal. A. Frenzel, l. c.
- 35. Wie An. 34.
- 36. Altenberg; anal. wie An. 25.

	37.	38.	39.	40.	41.
δ	6,06	6,03	6,01	6,03	5,88
CaO	19,57	19,48	19,86	20,34	20,33
MoO ₃	1,92	2,23	3,69	3,98	8,23
WO ₃	78,04	77,84	76,78	75,29	71,08
	99,53	99,55	100,33	99,61	99,64

37. Zinnwald, Erzgebirge, grauweiße Varietät; anal. wie An. 25.
38.—41. Zinnwald, Erzgebirge; anal. wie An. 25.

	42.	43.	44.
δ	6,059	6,10	6,090
CaO	19,37	19,45	18,11
MoO ₃	—	0,49	2,39
WO ₃	79,90	79,53	79,90
	100,26*)	99,47	100,40

*) 0,29 SiO₂, 0,70 Fe₂O₃.

42. Von Marlow Beance County, Quebec; anal. A. Johnstone u. E. S. Dana, Min. 1892.

43. Vom Maderanertal, Schweiz; anal. D. Hinden, Z. Kryst. **36**, 160 (1902). Die Mischung entspricht 99,32% CaWO₄ und 0,68% CaMoO₄.

44. Von Frankford (Pennsylvanien); anal. J. Eyermann, Über die Mineralien Pennsylvaniens I. Teil (1889), II. Teil (1911); Auszug Z. Kryst. **54**, 100 (1915).

	45.	46.	47.	48.
MgO	—	1,67	0,55	Spur
CaO	19,73	18,33	19,23	19,43
MoO ₃	3,15	2,46	1,47	0,72
WO ₃	77,03	77,35	78,75	79,68
	99,91	99,81	100,00	99,83

45.—48. Von Traversella; anal. L. Colomba, R. Acc. d. Linc. **15**, 281 (1906); Auszug Z. Kryst. **44**, 622 (1907); 45. farblose, 46. rötlichbraune, 47. grünlichbraune, 48. orangegelbe Varietät.

	49.	50.
δ	—	6,09
MgO	0,05	—
CaO	19,57	18,11
SrO	Spur	—
BaO	Spur	—
Ce ₂ O ₃	0,03	—
La ₂ O ₃ }	0,05	—
Nd ₂ O ₃ }		
Pr ₄ O ₇ }		
MoO ₃	0,58	2,39
WO ₃	79,51	79,50
H ₂ O	0,01	—
	99,96*)	100,40

*) Inkl. 0,06 Yttererden.

49. Von Traversella, Piemont; anal. G. Carobbi, Atti R. Accad. Lincei, Roma, Cl. Sci. fis. mat. nat. ser. 5, vol. 32, sem. 2, 79—83 (1923). Ref. Min. Mag. **21**, 113, 104 (1926).

50. Hoffmanns Steinbruch, Frankford (Pennsylvanien); anal. J. Eyermann, Über die Mineralien Pennsylvaniens I. Teil (1889), II. Teil (1911).

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Gehalt an MoO₃ im Zusammenhang mit der Dichte des Minerals.

Scheelit von	δ	MoO ₃
Zinnwald, rotbraun	5,88	8,23
„ gelbbraun	6,03	3,98
„ hellgelb	6,01	3,69
„ hellgelbbraun	6,03	2,23
„ grau	6,06	1,92
Schwarzenberg, weißer Kern	6,12	Spur
„ braune Hülle	—	—
Schlaggenwald, weiß und grau	6,13	Spur
Riesengrund, weiß und grau	—	Spur
Rothlauri	6,14	Spur
Traversella, hellgrau	6,03	1,62
„ gelb	6,04	0,76
Cumberland, weiß und gelblich	6,01	0,35
Potmine, Südafrika, derb, grau	5,96	8,09
Ramsay, Tasmanien, gelblich	6,09	Spur
Neuseeland, weiß	6,01	Spur

Die weißen und lichtgelben Varietäten scheinen ärmer an MoO₃, die dunkelgefärbten viel MoO₃ zu enthalten.

Kristalle ein und derselben Lokalität variieren hierbei sehr weit im Gehalt an MoO₃.

Die Analysen 36, 37 und 38 entsprechen einer Mischung von 40 Mol. CaWO₄ und 1 Mol. CaMoO₄, Analysen 39 und 40 einer solchen von 20 Mol. CaWO₄ und 1 Mol. CaMoO₄, Analyse 41 einer Mischung von 8 Mol. CaWO₄ und 1 Mol. CaMoO₄ ebenso die Analysen 27 und 28.

Das Maximum an Mo (Mo:8W) entspricht den Scheeliten von Zinnwald und Potmine, Südafrika. Auch der Scheelit von Yxsjö enthält Mo.¹⁾

Seltene Elemente im Scheelit.

An Scheelit von sieben Fundorten konnte Ch. de Rohden²⁾ spektroskopisch seltene Erden nachweisen:

Erkannte Elemente	Unbekannter Fundort	Unbekannter Fundort	Unbekannter Fundort	Marmolejo Córdoba	Walpori Otago	Gangtal Salzburg	Marmolejo	
Sa	× × × ³⁾	intensives kontinuierl. Spektrum	× × ×	× × ×	× ×	× × ×	× ×	
Dy	× ×		× × × ×	× × ×	× ×	× × ×	× ×	
Er	×		—	—	—	—	—	
Tb	—		×	× × ×	×	× × ×	×	
Eu	—		—	—	× × ×	—	—	× × ×
Nd	—		—	—	× ×	—	—	—
Pr	—	× ×	× ×	—	—	—	—	

¹⁾ L. J. Igelström, Geol. För. Stockh. Förh. **13**, 122 (1891).

²⁾ Ch. de Rohden, C. R. Paris **159**, 318—320 (1914).

³⁾ Die Zahl der Kreuze gibt Anhaltspunkte über die relative Intensität der Linien; auch nicht identifizierte Linien wurden beobachtet.

Scheelit aus Meymac, Corrège (Frankreich), enthält etwas Ta_2O_5 . SiO_2 und Fe ist oft vorhanden. Scheelit aus dem Erzgebirge ist oft F- und Cl-haltig.¹⁾ Der Scheelit von Traversella und von Cumberland enthält spektral-analytisch nachweisbar Didym.²⁾ CuO verleiht dem Mineral eine grüne Farbe.

In Scheeliten aus Skarnen des Yxsjöfalletgebiets konnten G. F. Lindroth und R. Mauzelius³⁾ Cu, MoO_3 und besonders Bi_2O_3 nachweisen.

Chemische Eigenschaften.

Das Mineral schmilzt vor dem Lötrohr sehr schwierig zu durchscheinendem, mit Borax leicht zu klarem Glase, welches bei vollkommener Sättigung nach dem Erkalten milchweiß und kristallinisch wird. Die Phosphorsalzperle siehe S. 763. Von Salzsäure unter Hinterlassung von Wolframsäure zersetzlich. Die letztere ist in Alkalien löslich. Die Lösung mit Zinn erwärmt wird blau.

Physikalische Eigenschaften.

Das Mineral ist gut spaltbar nach (101), weniger gut nach (111) und (001).

Die **Dichte** schwankt zwischen 5,8—6,2 und ist um so höher, je weniger Mo das Mineral enthält (siehe die Tabelle auf S. 819).

Die **Härte** ist 4,5—5. Der Glanz Fettglanz bis Diamantglanz. Die Farbe weiß, auch grau, braun, gelb und rot. Die grüne Farbe ist selten.

Das Mineral ist **optisch** positiv, das schwarze Kreuz öffnet sich nicht selten infolge optischer Anomalien.

$$\begin{aligned} N_o &= 1,9124, & N_e &= 1,9281 \text{ für die C-Linie } \varepsilon - \omega = 0,0157, \\ N_o &= 1,9200, & N_e &= 1,9365 \text{ für die D-Linie } \varepsilon - \omega = 0,0165, \\ N_o &= 1,9298, & N_e &= 1,9368 \text{ für die E-Linie } \varepsilon - \omega = 0,0170. \end{aligned}$$

Wärmeleitfähigkeit. Die Leitfähigkeit des Scheelits wurde von E. Jannetaz⁴⁾ bestimmt. Wenn K_y die Wärmeleitfähigkeit in der Richtung der Hauptachse und K_a in der Richtung der Basis liegt, so ergibt sich für $\sqrt{\frac{K_a}{K_y}}$ der Wert 0,95, d. h. die große Achse der Wärmeleitfähigkeit ist parallel zur Hauptachse gerichtet.

In bezug auf die thermische Leitfähigkeit ist Scheelit also positiv.

Elektrische Leitfähigkeit. P. Jannetaz⁵⁾ fand nach dem Verfahren von G. Wiedemann für Scheelit die große Achse der elektrischen Leitfähigkeitseellipse parallel der c -Achse. Auch in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit ist Scheelit positiv.

Die **spezifische Wärme** des Scheelits (Zinnwald) wurde von K. Kopp⁶⁾ ermittelt. Als Mittel von vier Versuchen wurde in einem Temperaturbereiche von 19—50° der Wert 0,967 mit einer größten Abweichung von 0,0013 gefunden. Als Flüssigkeit diente Steinkohlennaphta.⁷⁾

¹⁾ A. Breithaupt, Schweigg. Journ. **54**, 130.

²⁾ Ch. N. **28**, 182.

³⁾ G. T. Lindroth u. R. Mauzelius, Geol. För. Stockh. Förh. **44**, 110 (1922).

⁴⁾ E. Jannetaz, C. R. **114**, 1352 (1892).

⁵⁾ Derselbe, ebenda **116**, 317 (1893).

⁶⁾ H. Kopp, Ann. d. Chem. 3. Suppl.-Bd. 1864—1865.

⁷⁾ Siehe hierzu die Fortschr. Krist., Min. und Petr. **19**, 272 (1912).

Lumineszenz. K. Keilhack¹⁾ hat die Lumineszenz des Scheelits unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen geprüft und fand, daß die Leuchtstärke des Scheelits nur von der des wasserhellen Flußspats von Rabenstein (Sarntheim) übertroffen wird. Scheelit ist demnach eines der am stärksten lumineszierenden Minerale. Scheelit zeigt im gepulverten Zustande sogar höhere Lumineszenz als Bariumplatincyamid. Die Lumineszenzfarbe ist wie beim Diamanten blau. Die Stärke der Lumineszenz wechselt mit dem Vorkommen.

Zum Vergleich sei folgende Tabelle angeführt, wenn Diopsid mit der niedrigsten Lumineszenzziffer = 1 gesetzt wird.

Diopsid	1
Wulfenit	5
Diamant	12—18
Zirkon	8—39
Cerussit	32
Flußspat	4—64
Scheelit	60

Auch A. Pochettino²⁾ fand den Scheelit von Traversella, mit Röntgenstrahlen betrachtet, blau lumineszierend, ebenso mit Radiumstrahlen (β - und γ -Strahlen). Die Lumineszenz hängt bis zu einer gewissen Grenze von der Dauer der Exposition gegenüber den Radiumstrahlen ab. Oberhalb dieser Grenze bleibt die Dauer der Lumineszenz unverändert, unabhängig von der Aussetzungszeit.

Scheelit leuchtet nach K. Přibram³⁾ auch unter der Einwirkung von β - und γ -Strahlen blau. Die zuerst an Kunzit bemerkte Eigenschaft, daß mit Radiumstrahlen vorbehandelte Stücke durch gewöhnliches Licht zu stärkerer und viel länger dauernder Phosphoreszenz angeregt werden als unbeeinflusste Stücke, zeigt auch, wenn auch weniger glänzend, der Scheelit und zwar ein Stück aus Schlaggenwald in geringem, ein Kristall von Traversella in wesentlich stärkerem Grade.

H. Hirschi⁴⁾ hat den Scheelit von Kammegg (Guttannen), Berner Oberland, auf seine Lumineszenz untersucht; es erwies sich, daß hinsichtlich der Intensität der Lumineszenz unter dem Einfluß der γ - und β -Strahlen radioaktiver Elemente die der Mineralien Willemit und Kunzit wesentlich übertroffen wird.

Synthese.

In Kristallen erhält man nach N. S. Manross⁵⁾ Scheelit durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit überschüssigem CaCl_2 auch unter Zusatz von NaCl (H. Michel).⁶⁾ Nach H. Debray⁷⁾ auch durch Erhitzen von amorphem CaWO_4 mit CaO im HCl -Strom und Ausziehen der Masse in Wasser. Die

¹⁾ K. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. **79**, 131 (1898).

²⁾ A. Pochettino, Rendic. R. Accad. Lincei, Rom 1. Serie (5) **14** (1905) und 2. Serie **14** (1905). Ref. Z. Kryst. **43**, 411 (1907). Sie auch St. Meyer-E. Schweidler, Radioaktivität 2. Aufl., IV, 243 (1926). Über den Polarisationsgrad der Lumineszenz, siehe A. Pochettino, Z. Kryst. **51**, 127 (1913).

³⁾ K. Přibram, Verh. Dtsch. phys. Ges. GV. Wien 10, I, 1922.

⁴⁾ H. Hirschi, Schweiz. min. petr. Mitt. III, 160, 1923.

⁵⁾ N. S. Manross, Ann. d. Chem. **81**, 243; **82**, 348 (1852).

⁶⁾ H. Michel, Bull. soc. min. **2**, 142 (1879).

⁷⁾ H. Debray, C. R. **55**, 287 (1862).

künstlichen Kristalle stimmen mit denen des Scheelits überein; sie sind tetragonal-bipyramidal (Achsenverhältnis 1:1,5356), Dichte 6,076, für die Kristalle aus wäßrigen Lösungen ist die Dichte 5,542.¹⁾

Auf nassem Wege wurde Scheelit von A. de Schulten²⁾ aus einer Lösung von 10 g wasserfreiem CaCl_2 und 1 ccm konz. HCl in 3 Liter H_2O , welche Lösung auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 3,5 g Na_2WO_4 in 1 Liter Wasser versetzt wurde, hergestellt: 0,6 mm große Kriställchen, begrenzt von Pyramide und Basis, optisch positiv, Dichte 5,542, die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel CaWO_4 .

Mischkristalle mit $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

CaWO_4 bildet nach F. Zambonini³⁾ mit $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ in geschmolzenen Mischungen von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, CaCl_2 und Na_2WO_4 Mischkristalle mit 10,3% $\text{Ce}(\text{WO}_4)_3$.

Vorkommen und Genese.

Für das Vorkommen des Scheelits gilt im wesentlichen das bei Wolframit Gesagte. Hauptsächlich in Graniten und Gneisen, begleitet immer von Quarz, Zinnstein, Fluorit, Topas, Apatit, Wolframit, Molybdänglanz. Als Pegmatitbestandteil oder in Erzgängen, aber auch in anderen Mineralgängen, welche von Granit und Gneis begleitet werden, besonders dort, wo diese Gänge Gold führen, wie in den Alpen (Schellgaden), ist Scheelit wohl pneumatolytisch gebildet worden. Scheelit ist ferner, aber seltener, nach C. Schmidt⁴⁾ ein charakteristisches Mineral alpiner Hornblendegesteinsdrusen (alpine Titanformation) in Paragenese mit Asbest, Chlorit, Epidot, Titanit, Axinit, Prehnit, Calcit u. a. Die Scheelite der Drusen zeigen hierbei einen einfachen pyramidalen Habitus, ohne Flächenreichtum und Zwillingsbildung, während die der Zinnsteinlagerstätten flächenreicher und verzwilligt sind.

Scheelit ist meist aus der Umwandlung von Wolframit durch kalkhaltige Wässer hervorgegangen. Während der Wolframit immer pneumatolytisch gebildet ist, gehört der Scheelit schon der pneumatolytisch-hydrothermalen Phase an (siehe hierüber Wolframit S. 852).

Die fast ständige Begleitung des Zinnsteins durch Scheelit führte zu dem alten bergmännischen Namen „weiße Zinngrauen“. Über die Fundorte des Scheelits siehe E. S. Dana,⁵⁾ E. Reuning,⁶⁾ und L. v. z. Mühlen.⁷⁾

Umwandlung des Scheelits.

Scheelit wandelt sich in Wolframit, Ferberit und Hübnerit um, wie auch der umgekehrte Vorgang bekannt ist.

Pseudomorphosen von Wolframit nach Scheelit sind aus Cornwall bekannt. Vermutlich ist auch der Reinit eine derartige Pseudomorphose. Es wirken hierbei Lösungen, die CO_2 und Fe oder Mn führen oder auch FeSO_4 -Lösungen aus der Zerstörung des Pyrites mit. Auch Umwandlung zu Kaolin (Ehrenfriedersdorf) ist beobachtet.

¹⁾ Weitere Synthesen siehe R. Abegg, Handbuch der anorg. Chem. [IV] 1, 2, 816 (1921).

²⁾ A. de Schulten, Bull. soc. min. **26**, 111 (1903).

³⁾ F. Zambonini, l. c.

⁴⁾ C. Schmidt, Z. Kryst. **24**, 137 (1895).

⁵⁾ E. S. Dana, The System of Mineralogy I, 987 (1892).

⁶⁾ E. Reuning, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **52**, 152 (1925).

⁷⁾ L. v. z. Mühlen, l. c., S. 857 (1926).

Umwandlung des Scheelits in Wolframocker beobachtete A. N. Winchell¹⁾ an einem Vorkommen in Montana.

Technische Verwendung des Scheelits.

Im Vergleich zu dem weit häufigeren Wolframit besitzt der Scheelit nur eine untergeordnete wirtschaftliche Bedeutung.

Das wichtigste technische Vorkommen liegt in Kalifornien im San Bernardino County. Daneben wird er in größerem Umfange auf einigen Lagerstätten in N.S.-Wales, sowie in Cornwall und Natasmine, S.W.-Afrika, gewonnen. Die technische Verwendung siehe bei Wolframit²⁾, S. 857. Besonders erwähnt sei die Verwendung des Scheelites in der röntgenphotographischen Technik.

Calciumwolframit wird als Fluoreszenzmaterial in der Radioskopie angewandt; das Salz fluoresziert blau und ist besser und wirksamer als Bariumplatincyranür, das es deswegen und aus wirtschaftlichen Gründen fast ganz verdrängt hat.

Cuproscheelit.

Varietät. Cuprotungstit für die Ca-arme bzw. Ca-freie Verbindung.

Kristallform. Cuproscheelit tetragonal-bipyramidal wie Scheelit; Cuprotungstit ist nur kristallinisch, derb bekannt.

Analysen.

Es folgen zuerst die Cuproscheelitanalysen mit bis zu etwa 10% CuO, dann die Cuprotungstitanalysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
MgO	—	—	—	—	—	1,05	—
CaO	10,91	18,20	18,05	15,25	10,95	12,91	2,00
CuO	2,57	3,31	3,30	5,10	6,77	9,71	30,63
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1,10	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	1,55	—	0,40	2,53
WO ₃	78,69	76,32	75,75	76,00	79,69	55,50	56,48
SiO ₂	7,91	—	0,75	0,40	—	—	3,87
CO ₂	—	—	—	—	—	7,60	—
H ₂ O	1,24*)	—	—	1,70	1,40	13,65	4,62
	101,35**)	97,83	97,85	100,00	99,12***)	101,92†)	100,13

*) Als Glühverlust.

***) Inkl. Spuren Li₂O, K₂O, Al₂O₃, SO₃, SiO₂ als Quarz, ferner 0,03 FeO.

†) Inkl. 0,31 FeO.

‡) Inkl. 0,003 As; Spur Sb.

1. Sorpresa, Montoro (Spanien); anal. Conr. Granell, Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. Febr. **9**, 81 (1909). Das Verhältnis WO₃:CaO + CuO = 1,5:1.

2. Von der Grube Llamuco, Coquimbo (Chile), grün; anal. F. Domeyko, Ann. Min. [4] **3**, 15; C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. (1886).

II
Isomorphe Mischung: W:R = 1:1,08. Verhältnis Ca:Cu = 8:1.

3. Von Chile; anal. F. Domeyko, Ann. Min. **3**, 15 (1843).

4. Ebenda; anal. Derselbe, Ann. Min. **16**, 537 (1869).

¹⁾ A. N. Winchell, Econ. Geol. **5**, 158 (1910); Z. Kryst **42**, 80 (1913).

²⁾ B. Dammer u. O. Tietze, Die nutzbaren Mineralien II, 2, 1928 und weitere Literatur bei Wolframit, S. 857.

5. Von La Paz (Californien); anal. J. D. Withney, wie An. 4.
 6. Das Material ist innig verwachsen mit Calcit und Quarz. Von Villa Salto, Sardinien; G. B. Traverso, Z. Kryst. **37**, 396 (1903).
 7. Wie An. 4.

Das Mineral Cuprotungstit ist CuWO_4 , meist aber eine isomorphe Mischung $(\text{CuCa})\text{WO}_4$ mit durchschnittlich 76—80% WO_3 . Der ersteren Formel entspricht der pistaziengrüne Cuprotungstit aus den Kupfergruben von Llamuco bei Santiago in Chile (An. 7), die übrigen sind Mischungen.

Eigenschaften. Die Farbe ist pistaziengrün und geht durch Olivgrün zu Lauchgrün. Spaltbarkeit in einer Richtung ausgeprägt. Härte 4,5—5, Glasglanz. Strich gelblichgrün bis graugelb.

Das Mineral gibt im Kölbchen Wasser; es wird beim Erhitzen schwarz und schmilzt zu einem schwarzen Glase. Die grüne Flammenfärbung weist auf Cu. Leicht löslich in HCl unter Abscheidung von WO_3 . Die Lösung gibt die charakteristischen Wolframreaktionen.

Vorkommen. Das reine Kupferwolframit bildet meist die Hülle von Mischungsgliedern aus CaWO_4 und CuWO_4 . Das Mineral dürfte demnach durch Umwandlung aus Scheelit hervorgegangen sein. Das Mineral findet sich in metamorph veränderten Gesteinen, häufiger Begleiter ist schwarzer Turmalin. Vielleicht verwandt mit diesem Mineral ist ein künstliches, basisches Cupriwolframit, das H. Schultze¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Cuprichlorid, Natriumwolframit und Natriumchlorid in hellgrünen Prismen erhalten hat.

Wolframit.

Synonym: Wolfram (Breithaupt).

Varietäten. Hübnerit, Ferberit, Reinit.²⁾

Geschichtliches. Von deutschen Hüttenarbeitern war bereits vor langer Zeit (etwa im 17. Jahrhundert) ein die Zinnerze begleitendes Mineral beobachtet worden, das nicht nur selbst unschmelzbar war, sondern auch die Schlackenbildung des zu gewinnenden Metalls vermehrte, das „Zinn fraß“, weshalb sie es als Wolf, Wolfert oder Wolfart bezeichneten. Daraus entwickelte sich der Name Wolfram für das Mineral, das wir jetzt Wolframit benennen.

Kristallform. Monoklin prismatisch nach A. Des Cloizeaux. Winkel (110) = $79^\circ 23'$. Die Winkel schwanken etwas mit der chemischen Zusammensetzung. Kristallographisch läßt sich in bezug auf die Winkelverhältnisse keine bestimmte Abhängigkeit vom Chemismus erkennen. Die Goldschmidtschen Werte:

$$a : b : c = 0,8255 : 1 : 0,8664; \quad \beta = 89^\circ 32',$$

können für die ganze Gruppe als typisch gelten.

49 Formen sind für die Gruppe bekannt, davon 12 neu an den Ferberiten von Colorado.

Kristalle groß, dicktafelig nach (100) oder nach (110) prismatisch gestreckt; auch dünnadelige strahlige Kristalle kommen vor. Starke Vertikalstreifung und Neigung zur schaligen Aggregation.

¹⁾ H. Schultze, Ann. Chem. **126**, 56 (1863).

²⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieser Mineralgruppe enthält F. L. Hess u. W. T. Schaller: Colorado Ferberite and the Wolframite Series, Bull. geol. Surv. U.S. **30**, 583 (1914).

Wolframitkristalle zeigen mitunter auf allen Flächen ein doppeltes System feiner Streifen nach (010) und (100); auf frischen Spaltflächen \perp (100) fehlen diese. Nach dem optischen Verhalten handelt es sich um Translationsstreifen.

Röntgenographische Strukturbestimmungen fehlen derzeit noch.

Analysen.

Da das Verhältnis $\text{FeWO}_4 : \text{MnWO}_4$ im Wolframit ein wechselndes ist, so wurde eine künstliche Einteilung der Analysen getroffen. Den Mischungen voran und zu Ende gestellt sind die beiden Glieder Hübnerit und Ferberit.

Die Wolframitanalysen sind folgend eingeteilt:

1. Mn-reiche Mischungen mit einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 20% MnO und etwa 0—5% FeO.
2. Mittlere Mischungen mit durchschnittlich etwa 14% MnO und etwa 5—15% FeO.
3. Fe-reiche Mischungen von durchschnittlich etwa 2—8% MnO und etwa 15—25% FeO.

Die letzteren sind die häufigsten.

Folgende Tabelle¹⁾ gibt einen Überblick über jene Verhältnisse MnO:FeO, die in der Natur am häufigsten vorkommen.

MnO : FeO	WO ₃	MnO	FeO		
0 : 1	76,3	—	23,7 = 100		
1 : 5	76,4	3,9	19,7 = 100		
1 : 4	76,4	4,7	18,9 = 100		
1 : 1	76,4	11,7	11,9 = 100		
3 : 2	76,5	14,0	9,5 = 100		
1 : 0	76,6	23,4	— = 100		

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	—	7,9	7,177	6,97	—
MgO . . .	—	—	—	0,86	—
CaO . . .	—	—	0,13	0,02	—
MnO . . .	25,00	23,40	23,40	22,73	23,15
FeO . . .	0,06	—	0,24	0,47	0,82
Nb ₂ O ₅ . . .	—	—	0,05	—	—
MoO ₃ . . .	—	—	—	Spur	—
WO ₃ . . .	74,82	76,40	75,58	74,28	76,13
SiO ₂ . . .	—	—	0,62	1,33	—
	99,88	99,80	100,02	99,69	100,10*)

*) Nach Abzug von 1,10% SiO₂.

1. Von Phillippsburg (Montana); anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 117 (1886).
2. Von Riotte im Mammouthdistrikt (Nevada); anal. H. Credner, N. JB. Min. etc. 87 (1866).
3. Von Royal Albertgrube, Omay (Colorado); anal. W. F. Hillebrand, Am. Journ. Sc. [3] 27, 349.

¹⁾ E. S. Dana, Syst. Min. (1892).

4. Von Margarec Forks, Inverness County (Canada); anal. A. Johnston, Ann. Rept. Geol. Surv. of Canada II (1898).

5. Von Dragoon (Arizona); anal. S. V. Peppel, Am. Geol. [3] **36**, 179 (1906); Auszug Z. Kryst. **43**, 494 (1907).

	6.	7.	8.	9.	10.
δ . . .	—	—	—	6,45	6,8
MgO . . .	0,08	—	—	—	—
CaO . . .	0,14	0,32	0,37	—	1,04
MnO . . .	23,87	23,31	21,72	23,10	20,54
FeO . . .	0,56	0,55	2,03	5,40	3,01
SiO ₂ . . .	—	0,48	4,91	—	—
WO ₃ . . .	74,88	75,45	70,21	71,50	75,12
	99,75*)	100,51	99,80**)	100,00	99,71

*) Inkl. 0,22% CuO.

**) Inkl. 0,56% Al₂O₃.

6. Vom Mammothdistrikt (Nevada); anal. F. A. Genth, Am. Journ. Sc. [3] **43**, 184 (1892).

7. Von White Oaks (Neumexico); anal. J. G. Dimoiddie, Dep. of the Int. U.S. Geol. Surv. **24**, 583 (1914).

8. Von Silverton Colo; anal. J. B. Ekeley, wie An. 7.

9. Von Schlaggenwald (Böhmen); wie An. 1.

10. Von Lawrence County (S.-Dakota); anal. W. E. Headden, wie An. 7.

F. L. Hess und W. T. Schaller¹⁾ haben für die Analysen 7—12 folgendes FeWO₄:MnWO₄-Verhältnis berechnet:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
7	—	100,00	—
8	—	100,00	1,9
9	—	100,00	—
10	6,00	94,00	5,4
11	6,90	93,10	—
12	7,20	92,80	4,4

	11.	12.	13.
MgO . . .	—	—	Spur
CaO . . .	—	1,05	1,01
MnO . . .	21,57	19,90	20,84
FeO . . .	2,38	3,29	3,18
SiO ₂ . . .	—	0,42	—
WO ₃ . . .	75,94	74,46	74,25
	99,90*)	99,82**)	99,28

*) Inkl. 0,01% S.

**) Inkl. 0,7% Rückstand.

11. Von Patterson Creek (Idaho); anal. J. E. Talmadge u. J. G. Lind, wie An. 7.

12. Von Sunday Gulch (S.-Dakota); anal. W. P. Headden, wie An. 7.

13. Von der Nishizawa Goldmine aus der Provinz Shimotsuke; anal. K. Jimbo, Beitr. Min. Japan No. 5, S. 256—259 (1915).

¹⁾ F. L. Hess u. W. T. Schaller, Dep. of Int. U.S. Geol. Surv. Bull. **21**, 583 (1914).

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
δ	7,36	—	6,71	6,89	6,78	7,09
CaO	1,31	—	0,11	0,09	—	0,13
MnO	20,96	22,24	21,93	21,78	21,63	19,72
FeO	2,12	3,74	2,91	1,61	2,11	3,82
CuO	—	—	0,11	0,09	0,12	0,13
WO ₃	74,53	73,60	74,76	76,63	76,14	76,33
	99,20*)	99,58	99,82	100,20	100,00	100,13

*) Mit 0,28% SiO₂.

14. Von Bajewka bei Jekatharinburg (Rußland); anal. K. Kulibin bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 286 (1875).

15. Von Schlaggenwald (Böhmen), kristallisiert; anal. C. Phillipp bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 286 (1875); Pogg. Ann. 84, 154.

Analyse 14: Atomverhältnis Zusammensetzung

Fe: Mn . . 1:9,8 }
 Ca: Fe . . 4:5 }
 FeWO₄ }
 10MnWO₄ }

Analyse 15:

Fe: Mn . . 1:6 }
 FeWO₄ }
 6MnWO₄ }

16. Von North Star Gr. S. Juan Co. (Colorado); anal. E. A. Genth, Am. Journ. Sc. [3], 43, 184 (1892).

17. Von Cement Creek (Colorado); anal. wie An. 16.

18. Von ebenda; anal. A. Keller, Frankl. Inst. T. 1889.

19. Bonita Mountain, Lincoln Co. (Neumexico); anal. wie An. 18.

	20.	21.	22.
δ	—	7,267	7,357
CaO	—	0,17	1,30
MnO	23,21	18,59	20,90
FeO	1,42	4,64	2,11
WO ₃	75,12	76,61	74,32
	99,75	100,21*)	98,91**)

*) Inkl. 0,20 MgO.

**) Inkl. 0,28 SiO₂.

20. Von Morochocha (Peru); anal. H. Pfluecker y Rico, C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. I, 267 (1886).

21. Von Bayevka, Ural (Rußland); anal. W. Beck u. N. Teich, C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. I, 315 (1875).

22. Wie 14; anal. Ver. Min. Ges. Petersburg 3, 1 (1868).

	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.
δ	—	7,20	7,267	—	—	—	—
MgO	—	—	0,20	—	—	Spur	—
CaO	—	0,20	0,17	—	—	1,10	—
MnO	19,50	18,50	18,59	18,09	17,94	12,20	16,80
FeO	2,66	4,40	4,64	5,15	5,60	10,30	6,44
SiO ₂	1,70	0,70	—	1,95	—	—	0,33
WO ₃	75,36	76,50	76,61	74,20	76,20	76,50	76,18
	100,00*)	100,30	100,21	99,39	99,74	100,10**)	99,75

*) Inkl. 0,78 Rückstand.

**) Inkl. Spur Zinn.

Das Verhältnis $\text{FeWO}_4 : \text{MnWO}_4$ (auf 100 berechnet) ist:

Analyse	FeWO_4	MnWO_4	CaWO_4
	auf 100 berechnet		
23	11,6	88,4	4,1
24	19,1	80,9	1,0
25	19,8	80,2	1,0
26	20,3	79,7	—
27	23,0	77,0	—
28	27,1	72,9	5,7

23. Von Dragoon Mountains (Ariz.); anal. F. N. Guild, The mineralogy of Arizona 92 (1910).
 24. Von Groville (Wash.); anal. R. C. Wells, Dep. of the Int. U. S. geol. Surv. Bull. 583, 26 (1914).
 25. Von Bayevka (Rußl.); anal. W. Beck u. N. Teich, Russ. K. min. Ges. St. Petersburg [4], 315 (1869).
 26. Von Whetstone Mountains (Ariz.); anal. J. W. Ruthrauff, wie An. 23.
 27. Von Zinnwald; anal. F. A. Bernoulli, Pogg. Ann., 4. Ser., 21, 604 (1860).
 28. Von Zinnwald; anal. R. Helmhacker, Eng. and Min. Journ. 62, 154 (1896).
 29. Aus Oldonda (Transbaikalien); nach persönlicher Mitteilung von P. v. Tschirwinsky, Nowotscherkassk.

	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.
δ	7,017	—	—	—	—	—	7,272
MgO	—	—	—	—	—	—	0,12
CaO	—	—	0,48	—	2,27	1,18	0,80
MnO	15,75	15,35	13,96	14,21	12,17	11,44	12,55
FeO	11,20	9,05	9,62	9,61	8,73	12,08	10,81
SiO_2	—	0,20	—	—	—	2,36	0,30
WO_3	73,60	73,45	75,99	76,34	75,62	72,80	74,84
	100,55	100,00*)	100,05	100,16	100,99**)	100,00***)	99,42 †)

*) Inkl. $1,95 \text{ Nb}_2\text{O}_5$. **) Inkl. TiO_2 1,89, H_2O 0,31. ***) Inkl. 0,14 Verlust.
 †) $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ 0,26.

30. Von Zinnwald; anal. T. Richardson, Thomson's Record of gen. sci. 1, 451 (1835).
 31. Von Lake Conchiching (Ontario); anal. T. S. Hunt, wie An. 24.
 32. Von Zinnwald; anal. J. J. Ebelmen, Ann. des min. 4. ser. 4, 407 (1894).
 33. Von Zinnwald; anal. T. Nernst, Journ. prakt. Chem. 42, 96 (1847).
 34. Von Zinnwald; anal. G. Weidinger, Ztschr. Pharm. 7, 73 (1855).
 35. Von Tenasserim, Burma; anal. Radcliff u. Co., Rangoon, Burma, wie An. 24.
 36. Von Cornwall (England); anal. E. T. Wherry, wie An. 24.

Das Verhältnis $\text{FeWO}_4 : \text{MnWO}_4$ (auf 100 berechnet): CaWO_4 ist:

Analyse	FeWO_4	MnWO_4	CaWO_4
	auf 100 berechnet		
30	30,1	69,9	—
31	31,5	68,5	—
32	38,4	61,6	2,5
33	39,2	60,8	—
34	39,8	60,2	11,7
35	41,9	58,1	6,1
36	42,7	57,3	4,1

	37.	38.	39.	40.
δ	7,19	7,23	—	—
CaO	—	—	1,19	—
MnO	14,98	14,85	13,90	13,48
FeO	9,52	9,55	9,81	10,06
WO ₃	75,50	75,62	76,01	76,08
	100,00	100,02	100,91	99,62

37.—40. Von Zinnwald (Böhmen); Analyse 37. anal. F. Schaffgotsch, 38. anal. T. Kerndt, 39. anal. A. Schneider, 40. Anal. M. Reuter in C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. I, 286 (1875).

	41.	42.	43.	44.
δ	7,20	7,48—7,53	7,23	7,24
MnO	14,90	14,30	14,56	14,50
FeO	9,65	9,56	9,21	9,54
WO ₃	75,43	75,68	75,83	75,96
	99,98	99,54	99,60	100,00

41. Altenberg (Erzgebirge); anal. T. Kerndt u. C. F. Rammelsberg, l. c.

42. Schlaggenwald (Erzgebirge); anal. T. Kerndt, wie An. 41.

43. Grube Neubescheert Glück (Freiberg), derb; wie An. 41.

44. Lockfell (Cumberland), derb; wie An. 41.

	45.	46.	47.	48.	49.
δ	—	7,45	7,25	7,45	—
MnO	16,80	14,26	14,49	15,67	14,75
FeO	6,44	9,53	9,75	8,34	11,20
WO ₃	76,18	75,47	75,76	76,14	74,05
SiO ₂	0,33	—	—	—	—
	99,75	99,26	100,00	100,15	100,00

45. Von Oldonda, Transbaikalien (Rußland); nach privater Mitteilung von P. v. Tschirwinsky 1919.

46. Von Huntingdon, Connecticut; faserig, stengelig; anal. T. Kerndt in C. F. Rammelsberg, l. c.

47. Von Trumbull, Connecticut, derb; anal. T. Kerndt, wie An. 46.

48. Von Felsöbanya (Ungarn); anal. L. Sipöcz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 97 (1886).

49. Vom Münz Erbstollen, Freiberg (Sachsen); anal. A. Richardson, Phil. Mag. (1835).

Einen beträchtlichen Scandiumgehalt zeigt folgende Analyse:

	50.	51.
CaO	0,55	0,54
FeO	9,34	15,13
MnO	14,00	9,81
PbO }	0,18	0,47
SnO ₂ }		
TiO ₂ }	0,50	0,63**)
Ta ₂ O ₅ }		
WO ₃	75,41	73,47
Seltene Erden	0,15	0,20***)
	100,13*)	100,25

*) Mit 0,1—0,2% Sc in den seltenen Erden.

***) Statt Ta₂O₅: Niobsäure Nb₂O₅.

*) Mit 0,2% Sc.

50. Aus dem sächsischen Erzgebirge; anal. R. J. Meyer u. H. Winter, Z. anorg. Chem. **67**, 398 (1910).

51. Aus Sadisdorf im sächsischen Erzgebirge; anal. R. T. Meyer u. H. Winter, Z. anorg. Chem. **57**, 398 (1910).

	52.	53.	54.	55.	56.	57.
CaO	—	0,70	0,47	7,30	—	—
MnO	11,02	14,09	13,70	8,40	11,00	14,41
FeO	13,45	9,29	9,56	8,08	13,16	10,45
CuO	—	Spur	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	3,52	—	Spur
Nb ₂ O ₆	1,22	—	—	—	—	—
WO ₃	74,86	75,43	74,99	66,80	75,31	75,12
SiO ₂	—	0,29	1,35	4,70	—	—
	100,55	99,80	100,07*)	98,80	99,47	99,98

*) 0,66% H₂O.

52. Aus Argentinien, Sierra Cordoba Calamuchita; anal. G. Bodenbender, Z. prakt. Geol. 409 (1894); Fe: Mn = 4:3.

53. u. 54. Aus der Kolywangrube (Rußland); anal. P. P. Filipenko, nach Mitteilung von P. v. Tschirwinsky, St. Petersburg, Min. westl. Altai, Tomsk 1915.

55. Aus der Kolywangrube (Altai); anal. P. P. Filipenko, nach Mitteilung von P. v. Tschirwinsky, St. Petersburg, Min. westl. Altai, Bull. Imp. Univers. Tomsk. **63**, (1915).

56. Von Kukuka (Transbaikalien); anal. P. Sustschinski, Bull. comm. geol. XXXVI, St. Petersburg 671 (1917).

57. Von Carbajales (Spanien); anal. wie An. 51.

	58.	59.	60.	61.
MnO	13,65	11,00	11,10	16,80
FeO	15,90	13,16	12,62	6,44
SiO ₂	—	—	—	0,33
WO ₃	70,08	75,31	75,73	76,18
	100,05*)	99,47	99,45	99,75

*) Spur SnO₂, inkl. 0,42% Al₂O₃.

58. Von Flor del Espinar (Spanien); anal. C. Granell, Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. IX, 84 (1909).

59.—61. Von L'Osson-Borgia (Transbaikalien); anal. M. M. Tetjaev, Comité géologique, Mat. pour la géolog. generale et appliquée **32**, 128 (1918).

	62.	63.	64.	65.	66.
δ	7,000	—	—	—	—
MgO	Spur	—	—	—	—
CaO	0,30	—	—	0,70	—
MnO	12,80	11,60	10,64	10,20	11,02
FeO	10,60	12,97	15,29	14,30	13,45
SiO ₂	0,90	—	1,02	2,90	—
WO ₃	74,90	73,93	71,00	71,00	74,86
	99,50*)	99,53**)	99,10***)	99,40†)	100,55††)

*) Spur Pb.

***) Inkl. 1,03% Ta₂O₅.

***) Inkl. 1,15% unbest.

†) Inkl. 0,30% H₂O.

††) Inkl. 1,22% Nb₂O₆.

Das Verhältnis $\text{FeWO}_4 : \text{MnWO}_4$ (auf 100 berechnet) : CaWO_4 ist:

Analyse	FeWO_4	MnWO_4	CaWO_4
	auf 100 berechnet		
62	43,3	56,7	1,5
63	48,8	51,2	—
64	50,9	49,1	—
65	51,1	48,9	3,6
66	51,9	48,1	—

62. Von Lost River (Alaska); anal. R. C. Wells, l. c. wie An. 24.
 63. Von Chanteloube; anal. A. Damour, Soc. géol. France Bull. 2d ser. 5, 108 (1898).
 64. Von Takatori mine, Hitachi (Japan); anal. S. Katsuno, l. c. wie An. 24.
 65. Von Black Metal claims, Hill City (S.-Dokota); anal. R. C. Wells, l. c. wie An. 24.
 66. Von der Sierra Córdoba (Argentinien); anal. G. Bodenbender, Z. prakt. Geol. 409 (1894).

	67.
MnO	11,00
FeO	13,16
WO ₃	75,31
	99,47

67. Aus Kukuka (Transbaikalien); nach persönlicher Mitteilung von P. v. Tschirwinsky, Nowotscherkassk.

	68.	69.	70.	71.
CaO	—	0,29	0,31	0,15
MnO	9,86	11,08	11,25	12,41
FeO	14,31	12,41	12,37	11,24
Al ₂ O ₃	Spur	Spur	Spur	Spur
SnO ₂	Spur	Spur	Spur	Spur
WO ₃	75,47	75,46	75,93	75,83
	99,64	99,24	99,86	99,63

68. Von Cindad Rodrigo (Spanien); anal. C. Granell, Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. IX, 84 (1909).

69. Von Buitrago (Spanien); anal. wie An. 68.
 70. Von Hoyo de Manzanares; anal. wie An. 68.
 71. Von Navasfrias (Spanien); anal. wie An. 68.

	71a.	71b.
δ	—	7,07
CaO	0,14	0,70
MnO	12,95	14,09
FeO	9,82	9,29
Al ₂ O ₃	0,17	—
SiO ₂	0,73	0,29
WO ₃	76,02	75,43
	100,17*)	99,80**)

*) Inkl. 0,29% TiO₂, 0,04% P₂O₅ und 0,01% S. **) CuO Spur.

71a. Von Chara Nor (Transbaikalien); anal. Lab. des Berginstitutes Petrograd P. Sutschinsky, Skizze der Wolfram- und Zinnerze Rußlands 1916.

71b. Von der Kolyvangrube (Rußland); anal. P. P. Filipenko, Bull. Imp. Tomsk, Univers. **63**, 1915.

	72.	73.	74.
CaO	1,05	1,14	0,96
MnO	10,74	10,67	10,54
FeO	11,30	11,36	11,31
Fe ₂ O ₃	4,36	4,04	4,75
Ta ₂ O ₅ }	0,63	0,57	0,60
Nb ₂ O ₅ }			
SiO ₂	1,70	2,46	2,12
WO ₃	69,98	69,65	69,53
	99,76	99,89	99,81

72.—74. Von Los Condores, Sierra de Córdoba (Argentinien); anal. A. Mazza bei R. Beder, Rep. Arg. Minist. Agricult. **5**, Serie F, 1922; Serie B 12, 1916.

	75.	76.
CaO	0,30	—
MnO	7,60	8,25
FeO	17,43	15,30
SiO ₂	0,20	0,40
WO ₃	74,62	75,57
	100,15	99,52

75. Aus Uschirnski Goletz (Transbaikalien); Bull. de Cons. géol. XXXVI, Nr. 1, 671. Petrograd 1917.

76. Aus Belucka (Transbaikalien); nach persönlicher Mitteilung von P. Tschirwinsky, Nowotscherkassk.

	77.	78.
K ₂ O }	0,08	—
Na ₂ O }		
Li ₂ O }		
MgO	—	0,31
CaO	0,93	0,52
SrO	0,02	—
BaO	0,04	—
MnO	8,21	8,24
FeO	9,18	15,61
Al ₂ O ₃	0,52	—
Fe ₂ O ₃	3,85	—
SiO ₂	12,87	—
Nb ₂ O ₅	—	1,12
WO ₃	61,50	75,07
H ₂ O (105°)	0,20	—
H ₂ O (über 105°)	0,87	—
	99,76 *)	100,87

*) Inkl. 1,25% As₂O₅, 0,12% P₂O₅, 0,12% V₂O₅, Spur SO₃.

77. Von den Black Hills (Süd-Dakota); anal. J. D. Irving, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **31**, 572 (1902); schwarz, derb mit Baryt, Scheelit und Quarz.

78. Von Quebrada de la Vinda (Argentinien); anal. G. Bodenbender, Bolet. de la direccion gen. de min. geol. e hydrol. 12 Serie B, 1916. Die Wolframminerale der Sierra von Córdoba in der Argentinischen Republik. Die Analyse ergibt ein Verhältnis: 2FeWO₄:MnWO₄.

	79.	80.	81.	82.	83.	84.	85.
CaO	—	0,54	Spur	1,21	1,58	—	—
MnO	10,52	9,81	9,36	6,42	7,15	8,34	6,97
FeO	12,87	15,13	13,80	10,88	20,01	15,67	16,90
SiO ₂	0,15	—	0,30	7,71	—	—	2,69
WO ₃	76,21	73,47	74,78	74,13	71,27	76,14	73,46
	99,75	98,95*)	98,44**)	101,03***)	100,01	100,15	100,02

*) Nach Abzug von Calciumphosphat, siehe unten.

***) Inkl. 0,20% Nb₂O₅.

***) Inkl. 0,68% SnO₂.

Das Verhältnis FeWO₄:MnWO₄ (auf 100 berechnet): CaWO₄ wurde von F. L. Hess und W. T. Schaller wie folgt berechnet:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
79	54,8	45,2	—
80	56,4	43,6	2,8
81	59,2	40,8	—
82	61,8	37,2	6,2
83	63,8	36,2	8,1
84	64,3	35,7	—
85	69,0	31,0	—

79. Von Montebelleux, Brittany (France); anal. F. Bourion, Ann. chim. phys. 8. Ser. 21, 193 (1910).

80. Von der Kupfergrube Sadisdorf (Deutschland); anal. H. Winter, Inaug.-Diss. Berlin 23 (1911). Die Analyse zeigt außerdem: PO₄ 2,23%, MoO₃ Spur, seltene Erden (TaO₂, TiO₂) 2,07% (bei der Wolframsäure), PbO 0,46%, Sc 0,2%.

81. Vom Tavoydistrikt (Lower Burma); anal. C. S. Fawcitt u. A. W. G. Bleck, India Geol. Surv. Rec. 43, 67 (1913).

82. Von Nordwest-Spanien; anal. O. J. Steinhart, Min. Industry 17, 830 (1909).

83. Von Quebrada de la Viuda (Argentinien); anal. G. Bodenbender, Z. prakt. Geol., 409 (1894).

84. Von Felsöbánya (Ungarn); anal. L. Sipöcz, Min. petr. Mitt. Neue Serie 7, 270 (1886).

85. Von Perchão (Portugal); anal. F. Bourion, Ann. chim. phys. 8, 21, 104 (1910).

	86.	87.	88.
CaO	—	0,30	—
MnO	8,25	7,60	4,07
FeO	15,30	17,43	19,50
WO ₃	75,57	74,62	73,27
SiO ₂	0,40	0,20	1,58
	99,52	100,15	99,53*)

*) 1,11% IrO₂.

86. Von Belucka (Transbaikalien); l. c. wie An. 71a.

87. Von Uschurunski Goletz (Transbaikalien); l. c. wie An. 71a.

88. Von Maly Soktni (Transbaikalien); l. c. wie An. 71a.

	89.	90.
δ	—	6,96
MnO	6,64	6,20
FeO	18,57	19,68
SnO ₂	—	0,65
WO ₃	73,42	71,68
Unlös.	—	1,70
	98,63	99,91

89. u. 90. Aus Bolivia, Uncia, Chayanta; anal. A. Frenzel, Tsch. min. Mit. N. F. 16, 523 (1897).

	91.	92.
δ	7,50	—
MnO	6,05	5,73
FeO	17,95	18,00
WO ₃	76,00*)	76,27**)
	100,00	100,00

*) WO₃ aus der Differenz.

**) WO₃ aus der Differenz.

91. Nertschinsk (Rußland); anal. T. Kerndt; C. F. Rammelsberg, l. c.

92. Bangle Grube, Cabarrus Co. (N.-Carol.); anal. F. A. Genth, wie 91.

	93.	94.
δ	6,54(?)	—
CaO	0,80	—
MnO	6,51	4,12
FeO	15,85	18,76
Ta ₂ O ₅	1,10	—
WO ₃	74,25	77,64
H ₂ O	0,70	—
	99,21*)	100,52

*) 0,04 MgO.

93. Meymac, Dpt. Corrèze (Frankreich); C. R. 79, 637. C. F. Rammelsberg, l. c. Der Gehalt an Tantalensäure soll in manchen Stücken bis auf 5% ansteigen.

94. Inverell (N.S.-Wales); anal. A. Liversidge bei C. F. Rammelsberg, l. c. und Z. Kryst. 8, 85 (1884).

	95.	96.	97.	98.
δ	—	—	—	6,968
MnO	5,74	8,37	6,05	8,42
FeO	17,63	16,90	16,39	16,22
WO ₃	75,20	74,43	76,24	75,56
Unlös.	1,24	—	—	—
	99,81	99,70	99,84*)	100,20

*) Inkl. 1,05 CaO und 0,11 MgO.

95. Von Buckwong Creek (Victoria); anal. R. H. Walcott, Proc. Roy. Soc. Vict. 13, 253 (1901). Ref. Z. Kryst. 37, 311 (1903).

96. Von New Brunswick (Canada); anal. T. L. Walker, Econ. Geol. 6, 396 (1911); in Quarzadern; die Analyse ergibt mit großer Annäherung die Formel 2FeWO₄ · MnWO₄.

97. Aus dem Pegmatit von Carrock Fell (Cumberland); anal. A. M. Finlayson, Geol. Mag. 7, 15 (1910). Ausz. Z. Kryst. 52, 416 (1913).

98. Vom Altai (Rußland); anal. W. Beck und N. Teich, Am. Journ. Sc. **28**, 317 (1857).

	99.	100.	101.	102.	103.	104.	105.
MgO .	0,17	—	—	—	0,36	0,14	0,41
CaO .	0,40	0,20	—	—	0,40	0,50	4,10
MnO .	6,40	6,60	6,05	4,73	5,23	4,71	3,84
FeO .	16,17	17,00	18,00	18,36	18,54	16,42	15,19
SiO ₂ .	1,12	0,90	4,00	16,28	—	0,20	—
WO ₃ .	74,75	76,00	71,20	60,84	76,21	70,73(?)	74,56
	99,96*)	100,70	99,25**)	100,21***)	100,74	97,01†)	99,06††)

*) Inkl. 0,95% Ta₂O₅.

***) 0,1% Bi, 0,2% Cu, 0,5% unbest.

***) 0,20% S, 0,05% P.

†) Inkl. 0,82% (Ta, Nb)₂O₅; siehe ferner Bemerkung 104.

††) Inkl. 0,96% (Ta, Nb)₂O₅.

Das Verhältnis FeWO₄ : MnWO₄ (auf 100 berechnet) ist folgendes:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
99	70,1	29,9	4,1
100	71,4	28,6	1,0
101	72,5	27,5	—
102	74,6	25,4	—
103	77,2	22,8	2,1
104	77,4	22,6	3,3
105	78,3	21,7	21,1

99. Von Meymac, Corrèze (Frankreich); anal. A. Carnot, C. R. **79**, 638 (1874).

100. Von Wolfram claim, Oreville (S.-Dakota); anal. R. C. Wells, l. c. wie An. 24.

101. Von Mount Carbine (Queensland); anal. A. Cumming, ref. bei F. L. Hess u. W. T. Schaller, Dep. of the Int. U.S. Geol. Survey Bull. **30**, 583 (1914).

102. Von Gordon Gulch, Boulder County (Col.); anal. W. E. Greenawalt, Eng. and. Min. Journ. **83**, 951 (1907).

103. Von der Grube Pfaffenberg, Neudorf (Harz); anal. R. Schneider, Journ. prakt. Chem. **49**, 334 (1850).

104. Von der Silver Count mine, Pioche (Nevada); anal. J. G. Dinwiddie, ref. wie An. 101. Die Analyse enthält auch 2,92% Fe₂O₃ und 0,57% H₂O über 110°.

105. Wolframit von der Cashtin mine, Irish Creek, Rockbridge County; anal. J. G. Dinwiddie, wie An. 104.

	106.	107.	108.	109.
CaO	0,48	—	0,30	—
MnO	2,94	4,07	7,60	8,25
FeO	21,12	19,50	17,43	15,30
SiO ₂	0,26	1,58	0,20	0,40
ZrO ₂	—	1,11	—	—
WO ₃	74,46	73,27	74,62	75,57
	99,26	99,53	100,15	99,52

106.—109. Von l'Osson-Borgia (Schorl Mnt. in Transbaikalien); anal. M. M. Tetyaev, Comité géologique, Matériaux pour la géologie generale et appliquée 32, 128 pp. (1918).

	110.	111.	112.	113.	114.
δ . . .	—	—	7,513	—	—
MgO . . .	Spur	—	—	0,80	—
CaO . . .	0,70	—	—	—	4,03
MnO . . .	4,90	4,93	4,75	4,48	3,45
FeO . . .	18,98	18,68	19,21	19,19	16,29
SiO ₂ . . .	—	0,36	—	—	—
WO ₃ . . .	76,57	75,73	76,02	76,20	75,99
	101,15	99,92*)	99,98	100,67	99,76

*) Inkl. 0,22% unbest.

Das Verhältnis FeWO₄ : MnWO₄ (auf 100 berechnet) ist:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
110	78,3	21,7	3,6
111	78,8	21,2	—
112	79,6	20,4	—
113	80,8	19,2	—
114	81,1	18,9	20,7

110. Aus Neuhaus, Stolberg (Harz); anal. R. Schneider, Pogg. Ann. **4**, 474 (1854).

111. Von der Germania mine, Stevens County (Wash.); anal. R. C. Wells, l. c. wie An. 24.

112. Von Monte Video; anal. T. Kerndt, Journ. prakt. Chem. **42**, 105 (1847).

113. Von Limoges, Puy les Vignes; anal. J. J. Ebelmen, Ann. des min. **4**, 4, 407 (1843).

114. Von Traversella (Italien); anal. F. A. Bernoulli, Pogg. Ann. **4**, 21, 603 (1860).

	115.	116.	117.	118.	119.
MgO . . .	—	—	—	0,16	Spur
CaO . . .	—	—	—	0,38	1,64
MnO . . .	2,94	4,10	4,12	4,12	3,64
FeO . . .	14,50	22,70	18,76	20,12	18,13
SiO ₂ . . .	3,40	—	—	—	—
WO ₃ . . .	51,99	72,93	77,64	76,30	70,73
	72,83*)	99,73	100,52	101,08	99,69**)

*) 0,018% P.

**) Inkl. 5,55% Gangart.

Das Verhältnis FeWO₄ : MnWO₄ (auf 100 berechnet) ist:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
115	81,5	18,5	—
116	81,7	18,3	—
117	81,8	18,2	—
118	82,1	17,9	0,6
119	83,1	16,9	2,0

115. Ferberit vom Nagpurdistrikt (Indien); anal. Carnegie Steel Co., Ind. Geol. Surv. Records **36**, 4, 309 (1908).

116. Ferberit von Estremadura (Spanien); anal. T. Truchot bei H. Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs 18, 1911.

117. Von Inverell, County Gongh (New South Wales); anal. A. Liversidge, The minerals of New South Wales 85, 1888.

118. Von der Grube Meiseberg, Neudorf, Harz (Deutschland); anal. R. Schneider, Journ. prakt. Chem. 49, 334 (1850).

119. Von der Bismuth mine, Torrington (New South Wales); anal. H. P. White, New South Wales Geol. Survey Min. Res. 15, 70 (1912). Ref. bei F. L. Hess und W. T. Schaller, l. c.

	120.	121.	122.
δ	7,22	—	7,48—7,51
MnO	4,80	4,74	4,84
FeO	19,24	19,16	19,33
WO ₃	75,90	76,10*)	75,82
	99,94	100,00	99,99

*) WO₃ aus der Differenz.

120. Neudorf bei Harzgerode; anal. T. Kerndt bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. I u. II, 287 (1875).

121. Ehrenfriedersdorf; anal. Graf F. Schaffgotsch bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem., l. c.

122. Chanteloupe, Limoges; anal. T. Kerndt bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem., l. c.

	123.	124.
δ	7,23	7,51
MnO	4,73	4,75
FeO	19,35	19,20
WO ₃	75,92*)	76,02
	100,00	99,98

*) WO₃ aus der Differenz.

123. Godolphins Ball (Cumberland); anal. T. Kerndt, l. c.

124. Monte Video; anal. T. Kerndt, wie An. 123.

	125.	126.	127.	128.	129.
CaO	—	0,74	—	Spur	0,28
MnO	4,07	3,48	4,52	4,58	4,90
FeO	19,50	19,71	19,22	19,41	19,02
Al ₂ O ₃	—	Spur	Spur	Spur	Spur
SnO ₂	1,58	—	—	—	—
ZrO ₂	1,11	—	—	—	—
WO ₃	73,27	75,84	75,79	76,05	75,51
	99,53	99,77	99,53	100,04	99,71

125. Aus Maly Suktui (Transbaikalien); nach persönl. Mitteilung von P. v. Tschirwinsky, Nowotscherkassk.

126. Von Torrelodones (Spanien); anal. wie An. 120.

127. Von Linares (Spanien); anal. wie An. 120.

128. Von Ayuntamiento del Bollo (Spanien); anal. wie An. 120.

129. Von Montoro (Spanien); anal. wie An. 120.

	130.	131.	132.
δ	—	7,50	6,405
CaO	4,03	0,32	0,26
MnO	3,45	5,35	2,37
FeO	16,29	19,80	21,31
WO ₃	75,99	75,79	75,55
	99,76	101,26*)	100,00**)

*) Spur SnO₂.

***) MgO 0,51%.

130. Von Traversella; anal. F. A. Bernoulli, wie An. 114.
 131. Von Cabarrus County, Flowe Mt. (N.-C.); anal. F. A. Genth, Am. Journ. Sc. **28**, 253 (1857).
 132. Von Adun Tschilon (Sibirien); anal. W. Beck u. N. Teich, Vh. Min. Ges. St. Petersburg **4**, 314 (1869).

	133.	134.	135.
MgO	1,57	—	—
CaO	1,22	0,48	—
MnO	3,06	2,94	3,15
FeO	23,45	21,12	19,95
SiO ₂	0,25	0,26	—
WO ₃	69,83	74,46	74,71*)
H ₂ O	0,11	—	—
	<hr/> 99,49	<hr/> 99,26	<hr/> 97,81 (?)

*) Aus der Differenz berechnet.

133. Von Bogalja (Rußland); Anal. unbekannt, Bull. de Com. Geol. Petrograd **36**, 1, 671 (1917).

134. Wie An. 133.

135. Von der Sierra Almagrera (Spanien); anal. C. Doelter, Z. Kryst. **11**, 349 (1886). Die Analyse entspricht 5–6 FeWO₄:1MnWO₄.

	136.	137.
δ	6,80	—
MgO	0,42	—
CaO	1,75	1,57
MnO	3,02	3,00
FeO	23,29	26,00
Al ₂ O ₃	1,17	—
SnO ₂	0,14	0,16
WO ₃	70,11	69,88 (69,49)
	<hr/> 99,90	<hr/> 100,61

136. Von der Sierra Almagrera (Spanien); anal. K. L. Th. Liebe, N. JB. Min. etc. 641 (1863). Analyse 136 entspricht R(= Fe, Mn, Ca, Mg):W = 1,33:1 (4:3), die Mischung wäre 3RWO₄.RO = 4RO:WO₃.

137. Wie An. 136; anal. C. F. Rammelsberg, Sitzber. Berliner Ak. 175 (1864).

	138.	139.	140.	140a.
MgO	—	—	—	0,42
CaO	0,16	0,21	—	1,73
MnO	3,25	2,89	1,85	2,98
FeO	23,41	20,87	21,46	22,96
Al ₂ O ₃	0,06	Spur	Spur	—
SnO ₂	0,22	Spur	—	—
WO ₃	72,41	75,90	76,18	69,13
	<hr/> 99,51	<hr/> 99,87	<hr/> 99,49	<hr/> 99,90*)

*) Inkl. 1,15% Al₂O₃ und 1,39% Fe(OH)₃ mit Spuren Nb und Be und 0,14% SnO₂.

138. Von Berruecopardo (Spanien); anal. wie An. 120.

139. Von Ribadavia (Spanien); anal. wie An. 120.

140. Von Zamora (Spanien); anal. wie An. 120.

140a. Von der Sierra Almagrera (Spanien); anal. K. L. Th. Liebe u. C. F. Rammelsberg, Mon.-Ber. d. Akad. Berlin 1864. Siehe auch C. A. Tenne u. S. Calderón, Die Mineralfundstätten der iberischen Halbinsel. Berlin 1902. Mittel aus 3 Analysen: CaO 1,57%, MnO 3,00%, FeO 26,00%, SnO₂ 0,16%, WO₃ 69,27%, Summe 100,00%.

	141.	142.	143.	144.	144a.
δ . . .	—	—	—	7,53	7,283
MgO . . .	1,57	—	—	—	—
CaO . . .	1,22	0,48	—	—	0,18
MnO . . .	3,06	2,94	1,33	1,30	1,41
FeO . . .	23,45	21,12	22,97	15,74	22,54
SiO ₂ . . .	0,25	0,26	—	—	0,88
WO ₃ . . .	69,83	74,46	75,19	74,10	75,07
H ₂ O . . .	0,11	—	—	—	—
	99,49	99,26	100,25*)	97,84**)	100,08***)

*) Inkl. 0,76% Nb₂O₅.

***) Spur Mo.

***) Inkl. 5,1% SnO₂ und 1,6% MoO₃.

141. Von Bogalja, Transbaikalien (Rußland); nach persönlicher Mitteilung von P. v. Tschirwinsky, Nowotscherkassk.

142. Von Scherlowa Gora, Transbaikalien (Rußland); anal. wie An. 141.

143. Vom Frederikshaabdistrikt Jvigut (Grönland); anal. Chr. Christensen, Meddelelser om Grönland 182 (1905).

144. Von Batum; anal. G. Tschernik, Z. Kryst. 31, 513 (1899); 17,5% Fe₂O₃ umger. auf 15,74% FeO.

144a. Von Riddarhyttan (Schweden); anal. G. Assarson u. P. Geijer, Geol. Fören. Förh. 45, 434 (1923).

	145.	146.	147.	148.	149.
δ . . .	—	—	—	7,162	—
MgO . . .	1,71	0,07	—	—	2,66
CaO . . .	0,35	0,20	—	0,24	1,52
MnO . . .	3,12	3,80	3,25	3,37	2,75
FeO . . .	16,36	20,38	24,31	18,18	17,75
SiO ₂ . . .	15,93	—	6,00	0,72	1,02
WO ₃ . . .	61,80	76,28	66,41	73,74	74,90
	100,33*)	100,73	99,99**)	98,45***)	100,60

*) Inkl. 1,06% Al₂O₃.

***) Inkl. 0,02% S.

***) Inkl. 2,20% (Ta, Nb)₂O₅.

Das Verhältnis FeWO₄:MnWO₄ auf 100 berechnet, ist:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
145	83,4	16,6	1,8
146	83,6	16,4	1,0
147	84,0	16,0	—
148	84,2	15,8	1,2
149	86,4	13,6	2,4

145. Von Gordon Gulch, Boulder County (Col.); anal. R. D. George. Ref. bei F. L. Hess u. W. T. Schaller, l. c. 33, 583 (1914).

146. Von der Grube Meiseberg, Neudorf (Deutschland); anal. R. Schneider, l. c. wie An. 118.

147. Vom Beaver Creek, Boulder County (Col.); anal. W. E. Greenawalt. Ref. wie An. 102.

148. Von Cave Creek, Maricopa County (Arizona); anal. E. T. Wherry. Ref. wie An. 101. Das Mineral enthält auch 1,34% CuO.

149. von Kootenay Belle mine, Salmo (British Columbia); anal. T. L. Walker. Ref. wie An. 101.

	150.	151.	152.	153.	154.
δ	—	7,169	—	—	—
MgO	—	—	—	0,12	—
CaO	—	1,52	0,79	0,60	0,42
MnO	2,71	2,17	0,69	0,67	0,60
FeO	17,61	25,97	19,90	23,85	22,65
SiO ₂	8,70	—	14,68	0,49	1,81
WO ₃	70,94	69,06	62,30	73,94	73,52
	99,96	98,72	99,70*)	99,92**)	99,75***)

*) Inkl. 1,34% Al₂O₃.**) Inkl. 0,25% Al₂O₃.***) Inkl. 0,75% Al₂O₃.Das Verhältnis FeWO₄ : MnWO₄ auf 100 berechnet, ist:

Analyse	FeWO ₄	MnWO ₄	CaWO ₄
	auf 100 berechnet		
150	86,5	13,5	—
151	88,7	11,3	7,8
152	96,1	3,9	4,1
153	96,9	3,1	3,1
154	97,3	2,7	1,1

150. Von der Am. Tungsten Co. mine, Hill City (Süd-Dakota; Anal. S.-Dakota school of min. Ref. wie An. 101.

151. Von der Sierra Almagrera (Südspanien); anal. C. F. Rammelsberg, K. preuß. akad. Wiss. Berlin. Monatsber. 1865, 175.

152. Von Last Chame, Boulder County (Col.); anal. J. B. Ekeley u. R. D. George. Ref. wie An. 101.

153. Von Magnolia, Boulder County (Col.); ref. wie An. 101.

154. Von Elsie mine, Boulder County (Col.); ref. wie An. 101.

	155.	156.	157.	158.
CaO	0,09	—	Spur	Spur
MnO	Spur	0,46	0,95	1,02
FeO	28,67	23,74	23,02	22,76
Al ₂ O ₃	0,12	Spur	Spur	Spur
SnO ₂	Spur	Spur	Spur	Spur
WO ₃	70,75	75,58	75,83	76,03
	99,63	99,78	99,80	99,81

155. Von Zamora (Spanien); C. Granell, Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. 9, 84 (1909).

156. Von Saucelle (Spanien); anal. wie An. 155.

157. Von Garrobillas (Spanien); anal. wie An. 155.

158. Von Causaburras (Spanien); anal. wie An. 155.

	159.	160.	161.	162.
MgO	—	—	0,50	—
CaO	1,28	—	0,35	1,32
FeO	23,15	27,19	24,14	24,82
MnO	0,56	0,57	0,37	0,18
SiO ₂	0,71	Spur	6,45	0,71
WO ₃	74,13	72,24	65,88	71,01
	100,29*)	100,00	99,88**)	100,29***)

*) Inkl. 0,46% Al₂O₃.**) Inkl. 2,19% Al₂O₃.***) Inkl. 2,25% Al₂O₃.

Das Verhältnis FeWO_4 : MnWO_4 (auf 100 berechnet) ist:

Analyse	FeWO_4	MnWO_4	CaWO_4
	auf 100 berechnet		
159	97,4	2,6	6,6
160	97,5	2,5	—
161	98,1	1,9	—
162	99,1	0,9	6,8

159. Von Claim near Manchester Lake, Gilpin County (Col.); anal. J. B. Ekeley u. R. D. George, l. c. wie An. 152.

160. Von Puy-les-Vignes (Frankreich); anal. N. Nicolardot. Ref. bei A. Lacroix, Min. de France etc. [4], 1, 282 (1910).

161. Von Barker ranch (Nederland), Boulder County (Col.); anal. J. B. Ekeley u. R. D. George, wie An. 159.

162. Von Winnebago mine, Gilpin County (Col.); anal. E. M. Green, Rollinsville (Col.). Ref. bei F. L. Hess u. W. T. Schaller, l. c.

163.

MnO	0,18
FeO	24,37
WO ₃	75,21
	99,76

163. Von Kurasawa (Provinz Kai); anal. K. Jimbo, Beitr. Min. Japan 5, 256 bis 259 (1915).

	164.	165.	166.
δ	7,079	—	6,640
MgO	Spur	0,59	Spur
CaO	—	0,44	Spur
FeO	24,37	19,13	24,33
MnO	0,19	0,08	—
SiO ₂	—	15,94	—
WO ₃	75,21	60,98	75,47
	99,77	100,26*)	99,80**)

*) Inkl. 3,10% Al₂O₃.

***) Inkl. Spur Ta₂O₅.

Das Verhältnis FeWO_4 : MnWO_4 (auf 100 berechnet) ist:

Analyse	FeWO_4	MnWO_4	CaWO_4
	auf 100 berechnet		
164	99,2	0,80	—
165	99,6	0,40	2,8
166	100,0	—	—

164. Pseudomorphose von Reinit nach Scheelit von Otomejaka oder Kurasawa (Japan); anal. F. Kodera, Minerals of Japan 77 (1904). Ref. bei F. L. Hess u. W. T. Schaller, l. c.

165. Von Conger mine, Nederland, Boulder County (Col.); anal. J. B. Ekeley, l. c. wie An. 152.

166. Reinit pseudomorph nach Scheelit von Kimbosan, Kei (Japan); anal. E. Schmidt, N. JB. Min. etc. 288 (1879).

Folgende neueste Analysen sind während des Druckes zur Kenntnis des Autors gekommen:

	167.	168.	169.
δ	7,2	7,10	7,23
CaO	0,06	—	—
MnO	11,84	8,31	3,60
FeO	11,83	15,75	20,50
Al ₂ O ₃	0,06	—	—
P ₂ O ₅	0,04	—	—
WO ₃	76,13	75,45	75,90
H ₂ O	0,08	—	—
	100,04	99,74*)	100,00

*) Inkl. 0,23% SiO₂.

167. Kharanorlagerstätte, Transbaikalien; anal. L. A. Wardanlanz, Ann. d. Inst. Polyt. du Don. 9, Novotscherkassk 133—161 (1925).

168. Aus Burut Hill Brook, York County, New Brunswick; anal. W. L. Swanson, Contr. to Canad. Miner. Geol. Ser. Nr. 20, 28—32 (1925).

169. Tirpersdorf, Vogtland; anal. Griesbach, Mittlg. d. Vogtl. Ges. f. Naturf. 3, Plauen (1926).

Schlüsse aus den Analysen:

Vorerst sei bemerkt, daß unter den in dieser Zusammenstellung aufgenommenen Analysen sich möglichst wissenschaftliche Vollanalysen befinden; die große Zahl der technischen Analysen ist, weil es sich hierbei stets um durch andere Minerale verunreinigte „Erze“ handelt, trotz der in solchen Analysen zumeist sehr genau ermittelten WO₃-Zahl übergangen worden. Wo von einer Lokalität mehrere Analysen vorlagen, wurde die jeweils vollständigste und beste für den vorliegenden Zweck entnommen.

Was zunächst die Basenbestandteile in den Analysen betrifft, so gehört das Ca fast stets dem Scheelit an, welcher wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, dem Wolframit häufig beigemischt ist (Fig. 117).

Das Mg ist in keiner der den Wolframit aufbauenden Komponenten enthalten; es gibt keine natürliche, dem CaWO₄ entsprechende MgWO₄-Verbindung und selbst der Scheelit enthält gewöhnlich nur wenig Magnesia.

In einigen Analysen findet sich ein MgO-Gehalt bis zu 2,66 % (Analyse 149); das sind aber außergewöhnliche Fälle und handelt es sich hierbei fast stets um andere Mg-führende Minerale, die dem Wolframit mechanisch beigemischt sind. Es ist eine noch durchaus offene Frage, ob im Scheelit bzw. Wolframit Ca oder Fe durch Mg vertreten werden kann.

F. L. Hess u. W. T. Schaller haben in 95 Analysen der verschiedensten Vorkommen das Verhältnis FeWO₄:MnWO₄ nach Abrechnung der Scheelitkomponente auf 100 berechnet und die in den obigen Zusammenstellungen angegebenen Werte gefunden. Für die Berechnung der Molekularzahlen gingen die beiden Forscher so vor, daß sie nach Abzug der äquivalenten Menge WO₃ für CaO zunächst das MnO mit der Säure absättigten; denn das Manganoxydul findet sich nicht in dem Maße als Zersetzungsprodukt im Mineral wie das FeO (im fast stets vorhandenen Limonit); die dann

noch verbleibende WO_3 wurde mit der äquivalenten Menge FeO zum Ferberitmolekel vereinigt, wobei gewöhnlich ein kleiner FeO-Überschuß verblieb.

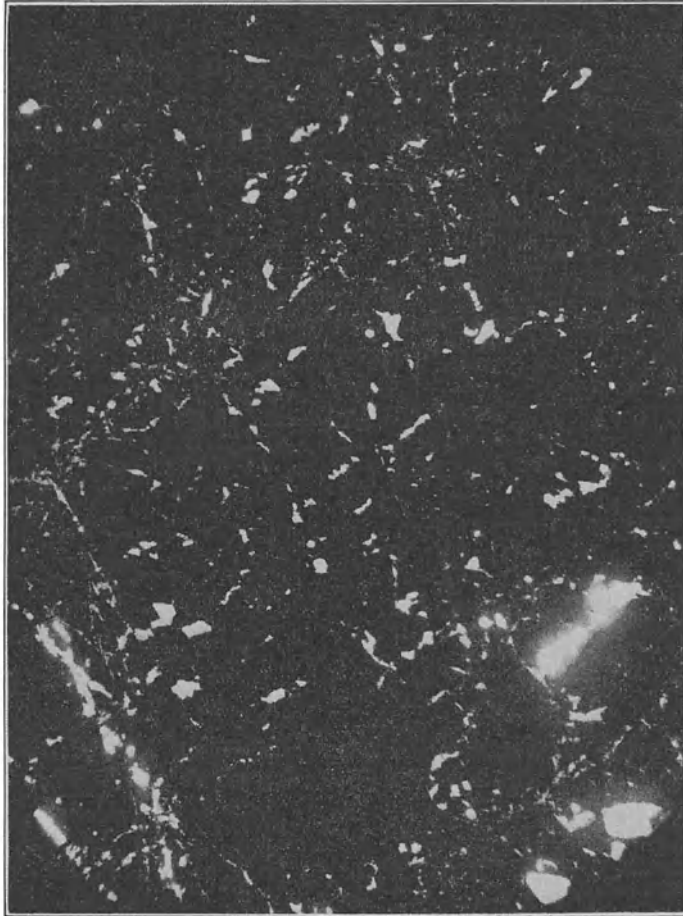


Fig. 117. Wolframit von Irish Creek mit Scheeliteinschlüssen nach F. L. Hess und W. T. Schaller.

Eine derartige Berechnung ergab z. B. für die Analyse 64 folgende Zahlen:
Z. B. Analyse 64 der obigen Tabelle:

CaO	0,70
MnO	10,20
FeO	14,30
SiO ₂	2,90
WO ₃	71,00
H ₂ O	0,30
	<hr/>
	99,40

$$\begin{array}{l}
 1. \quad \text{CaO} \quad \frac{\text{WO}_3}{\text{CaO}} \quad \text{WO}_3 \\
 \quad \quad 0,7 \times 4,14 = 2,9 \\
 \quad \quad \text{CaO} \quad \text{WO}_3 \quad \text{CaWO}_4 \\
 \quad \quad 0,7 + 2,9 = 3,6
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 2. \quad \text{MnO} \quad \frac{\text{WO}_3}{\text{MnO}} \quad \text{WO}_3 \\
 \quad \quad 10,2 \times 3,27 = 33,4 \\
 \quad \quad \text{MnO} \quad \text{WO}_3 \quad \text{MnWO}_4 \\
 \quad \quad 10,2 + 33,4 = 43,6
 \end{array}$$

WO ₃ äquivalent CaO + MnO	36,3
WO ₃ der Analyse	71,0
Minus WO ₃ für CaO + MnO	36,3
WO ₃ verfügbar für FeO	34,7

$$\begin{array}{l}
 3. \quad \text{WO}_3 \quad \frac{\text{WO}_3}{\text{FeO}} \quad \text{FeO berechnet} \\
 \quad \quad 34,7 : 3,22 = 10,8 \\
 \quad \quad \text{WO}_3 \quad \text{FeO} \quad \text{FeWO}_4 \\
 \quad \quad 34,7 + 10,8 = 45,5
 \end{array}$$

FeO der Analyse	14,3
FeO äquivalent WO ₃	10,8
	3,5

MnWO₄ + FeWO₄:

Hübnerit	43,6
Ferberit	45,5
	89,1

Theoretische Wolframitmenge in dem analysierten Material: 89,1.

Umgerechnet auf 100 und die Oxyde berechnet ergibt sich:

MnWO ₄	48,9 = 11,5 MnO
	37,4 WO ₃
FeWO ₄	51,1 = 12,1 FeO
	39,0 WO ₃

Gesamt WO₃ im theoretischen Wolframit 76,4 WO₃

0,3% Wasser in der Analyse zeigt an, daß ein kleiner Teil des FeO-Überschusses (3,5%) als Limonit vorliegt (0,3% H₂O mit 1,6% FeO geben 2,1% Limonit als 2Fe₂O₃ · 3H₂O berechnet), so verbleibt noch ein FeO-Überschuß von 1,9%. Die Gesamtanalyse ergibt also einen Wolframit von folgender Zusammensetzung:

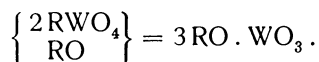
FeO	12,1	}	FeWO ₄	51,1
MnO	11,5	}	MnWO ₄	48,9
WO ₃	76,4	}		
	100,0			

Dieser Wolframit enthält als Verunreinigung 3,6 CaWO₄, 1,9 FeO und 2,1 [2Fe₂O₃ · 3H₂O].

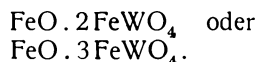
Für den häufig beobachteten FeO-Überschuß in Wolframiten sind wohl mikroskopische Einschlüsse von Hämatit, Magnetit, Limonit, Kiesen und Columbit verantwortlich zu machen oder vielleicht Irrtümer in der Analyse, hervorgerufen durch eine teilweise Reduktion der WO_3 beim Erhitzen. Ob, wie vielfach behauptet, ein solcher Überschuß an FeO (bzw. MnO) im Wolframit in Wirklichkeit existiert, ist zweifelhaft und bedarf jedenfalls sorgfältigster Nachprüfung.

Diesen FeO-Überschuß weisen besonders die älteren Analysen auf, wie insbesondere die Berechnung der von C. F. Rammelsberg zusammengestellten Analysen zeigt.

Nach Analyse 137 wäre z. B. R:W = 1,5:1 (3:2). Die Mischung ist dann:



Wegen des niedrigen WO_3 -Gehalts in Analyse 137 (etwa 69,5—70% WO_3) hat C. F. Rammelsberg dem Mineral folgende Formel gegeben:



Allgemein kann der oben gemachten Analysenzusammenstellung folgendes entnommen werden:

Hübnerit und Ferberit bilden eine vollständige Mischungsreihe, ähnlich wie die Plagioklase, vermutlich sogar mit Zonenstruktur, wobei die Hübneritkomponente den Kern bildet.

Hübnerit ($MnWO_4$) heißen diejenigen Glieder, welche bis höchstens 20% $FeWO_4$ enthalten. Analysen Nr. 1—26.

Ferberit ($FeWO_4$) heißen alle Glieder der Reihe, welche höchstens 20% $MnWO_4$ enthalten. Analysen Nr. 113—166.

Auf Grund der Analyse 155 glaubte C. Granell, daß die reine Verbindung $FeWO_4$ in der monoklinen Form als Naturkörper vorkommt. Nach V. Souza Brandão ist aber auch in diesem Vorkommen das Molekularverhältnis $FeO:WO_3 = 4:3$ (3,98:3,05), wozu noch etwas Al_2O_3 (0,12%) und CaO (0,09%) hinzukommen, weshalb das Mineral nicht als ganz rein anzusehen ist.

Der Ferberit von Limoges (Frankreich), mit 4,48% MnO (Analyse Nr. 113), enthält 19,2% $MnWO_4$ und kann als oberer Grenztypus dienen, das manganfreie Endglied ohne MnO und mit einem Eisenoxydulüberschuß von 0,8% ist in Japan (Kimbosan), Analyse Nr. 166, aufgefunden worden.

Alle übrigen Mischungen mit einem Verhältnis zwischen 20% $FeWO_4$ und 80% $MnWO_4$ einerseits und 80% $FeWO_4$ und 20% $MnWO_4$ andererseits wären als Wolframit zu bezeichnen.

E. T. Wherry²⁾ hat für die Nomenklatur der Wolframite folgenden Vorschlag zu machen versucht:

Permanganowolframit Mn:Fe > 7:1.

Domanganowolframit Mn:Fe zwischen 7:1 und 3:5.

Ferromanganowolframit Mn:Fe zwischen 5:3 und 3:5.

¹⁾ Umgerechnet auf 100 nach Abzng von Scheelit, Limonit usw.

²⁾ E. T. Wherry, Proc. U.S. Nat. Museum 47, 501 (1914). Ref. Z. Kryst. 59, 486 (1924).

Doferrowolframit Mn:Fe zwischen 3:5 und 1:7.

Perferrowolframit Mn:Fe < 1:7.

Dieser umständlichen und zwecklosen Nomenklatur ist die F. L. Hesssche Einteilung zweifellos vorzuziehen.

Seltene Elemente im Wolframit.

Eine große Anzahl von Wolframitanalysen enthält Tantal und Niob. So enthält der Ferberit von Cave Creek (Arizona) (Analyse Nr. 148) bis 2,2% Ta₂O₅ und Nb₂O₅; leider fehlen in den älteren Analysen alle diesbezüglichen Bestimmungen. Die beiden Elemente finden sich offenbar in dem dem Wolframit beigemengten Columbit.

Im Wolframit von Zinnwald soll auch Titan (Analyse Nr. 34) nachgewiesen worden sein, genaue Untersuchungen hierüber fehlen. Auch Indium und Thallium sind beobachtet worden.

So hat E. A. Atkinson¹⁾ im Wolframit aus Zinnwald Indium nachgewiesen, während andere Vorkommen dieses Minerals sowie Hübnerit und Scheelit davon frei waren. Beispielsweise gaben 300 g Wolframit aus Zinnwald 0,0145 g Indium.

Wahrscheinlich enthalten die meisten Wolframite auch etwas Molybdän und Zinn, doch ist auf diese Elemente bisher selten geprüft worden.

Von großem Interesse ist ferner der Nachweis von Skandium, deren Menge in Wolframiten meist sehr viel kleiner ist als 0,005%. G. Eberhard²⁾ hat an Wolframiten der Conger mine (Colorado) spektroskopisch folgende Elemente feststellen können: Al, Ca, Cr schwach, Fe, Nb, Mg, Mn, Mo schwach, ferner Sc, Si, Sr, Ti, V, W und Y. Gewisse Wolframite von Zinnwald enthalten nach R. T. Meyer³⁾ 0,14—0,16% seltene Erden, in der Hauptsache aus Scandiumoxyd bestehend.⁴⁾

1. Hübnerit.

Synonym: Blumit (A. Breithaupt).

Varietäten. Megabasit für ein Fe-haltiges Glied von Schlaggenwald.

Kristallform. Monoklin-prismatisch nach A. Des Cloizeaux.

Achsenverhältnis $a:b:c = 0,8362:1:0,8668$, $\beta 89^{\circ}7'$.

Theoretische Zusammensetzung. Dem Hübnerit, MnWO₄, entspricht folgende theoretische Formel:

	0.
MnO	23,10
WO ₃	76,90
	100,00

Der Hübnerit von Riotte im Mammothdistrikt (Nevada) entspricht nahezu obiger Zusammensetzung; ebenso das Mineral von Osceola (U.S.A.).

Hübnerite sind Wolframite bis höchstens 20% FeWO₄.

Eigenschaften. Das Mineral Hübnerit ist dunkel schwarzrot mit rötlich-braunem Strich, während die eisenreicheren Varietäten schwärzlichbraunen

¹⁾ E. A. Atkinson, Journ. chem. Soc. **20**, 811 (1898).

²⁾ G. Eberhard, Zitiert bei F. L. Hess u. W. T. Schaller, l. c., S. 18.

³⁾ R. T. Meyer, Z. anorg. Chem. **60**, 1—37 (1908).

⁴⁾ Über neue Analysenmethoden seltener Elemente im Wolframit siehe das Werk: R. B. Moore, Chem. Analyse seltener Metalle, Leipzig 1927.

Strich und größeres spezifisches Gewicht aufweisen (6,7—7,3). Die Härte ist ungefähr 4.

Ebene der optischen Achsen \perp (010). Erste Mittellinie mit der c -Achse im stumpfen Winkel β $17^{\circ} 30'$. $2V$ etwa 75° für Li. Deutlicher Pleochroismus parallel c grün, parallel b gelbbraun.

R. Tronquoy¹⁾ hat am Hübnerit vom Steinbruch der Mine von Pelogatos im Distrikt Couchucos (Peru) die Absorption $n_{\gamma} > n_{\beta} > n_{\alpha}$ bestimmt.

E. S. Larsen²⁾ gibt für Hübnerit folgende optische Daten:

White Oaks (New Mexico) mit nur 0,55% FeO: optisch positiv, $2V = 73^{\circ} \pm 5^{\circ}$; im Schliiff braun und olivgrün, teils fast opak für:

$$D: n_{\alpha} = 2,17, \quad n_{\beta} = 2,22, \quad n_{\gamma} = 2,32 \pm 0,01.$$

Pony (Montana): optisch positiv, $2V$ groß, für:

$$D: n_{\alpha} = 2,20, \quad n_{\gamma} = 2,30 \pm 0,02.$$

Chemische Eigenschaften wie Wolframit (S. 850).

Synthese. Künstlich wurde Hübnerit von A. Geuther und E. Forsberg³⁾ hergestellt durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Na_2WO_4 , 2 Teilen MnCl_2 und 2 Teilen NaCl . Die Kristalle sind hellbraun und stark glänzend, Dichte 6,7. Nach Messungen von P. Groth und A. Arzruni⁴⁾ sind die Kristalle wie die natürlichen monoklin-prismatisch.

2. Ferberit.

Synonyma: Ferrowolframit, Ferrotungstat.

Kristallform. Monoklin-prismatisch.

Achsenverhältnis: 0,8229:1:0,8462, $\beta = 89^{\circ} 22'$ (künstliche Kristalle).

Analysen. Unter diesem Namen beschrieb A. Breithaupt ein körniges, wenig gut kristallisiertes Mineral von der Sierra Almagrera in Spanien.

Die theoretische Zusammensetzung des Ferberits ist:

FeO	23,70
WO ₃	76,30
	100,00

Der Ferberit von Kimbosan (Japan) mit 24,33% FeO und 75,47% WO₃, 0,00% MnO (Analyse 166) entspricht nahezu dieser Zusammensetzung. Das reine Material ist auch aus Boulder County, Colorado, U.S.A., bekannt geworden.

Ferberite sind Wolframite bis höchstens 20% MnWO₄.

Eigenschaften. Ferberit ist schwarz, fast metallisch glänzend. Der Strich ist braun. Die Spaltbarkeit nach (010) ist vollkommen, nach (100) unvollkommen.

Das spezifische Gewicht ausgewählter Kristalle (Colorado) ist nach F. L. Hess⁵⁾ 7,499; seine Härte ist ungefähr 5, also etwas härter als Hübnerit.

E. S. Larsen⁶⁾ gibt folgende optische Daten:

¹⁾ R. Tronquoy, Bull. soc. fr. de min. **36**, 113 (1913).

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679. Washington 1921.

³⁾ A. Geuther u. E. Forsberg, Ann. Chem. Pharm. **120**, 268 (1861).

⁴⁾ P. Groth u. A. Arzruni, Pogg. Ann. **149**, 236 (1873).

⁵⁾ F. L. Hess, l. c., S. 824.

⁶⁾ E. S. Larsen, l. c. wie ²⁾.

Ferberit, Rollinsville, Gilpin Co. (Colorado), fast opak, rot im Dünnschliff n_{β} für Li = 2,40, sehr starke Doppelbrechung.

Chemische Eigenschaften wie Wolframit (siehe S. 850).

Synthese. Von A. Geuther und E. Forsberg¹⁾ sind künstliche Kristalle durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 , FeCl_2 und NaCl hergestellt worden, doch waren die Kristalle vermutlich tetragonal.

L. Michel²⁾ erhielt auf ähnliche Weise Ferberit durch synthetisches Schmelzen von Na_2WO_4 , NaCl mit FeCl_2 ; unter Zusatz von MnCl_2 entstand Wolframit.

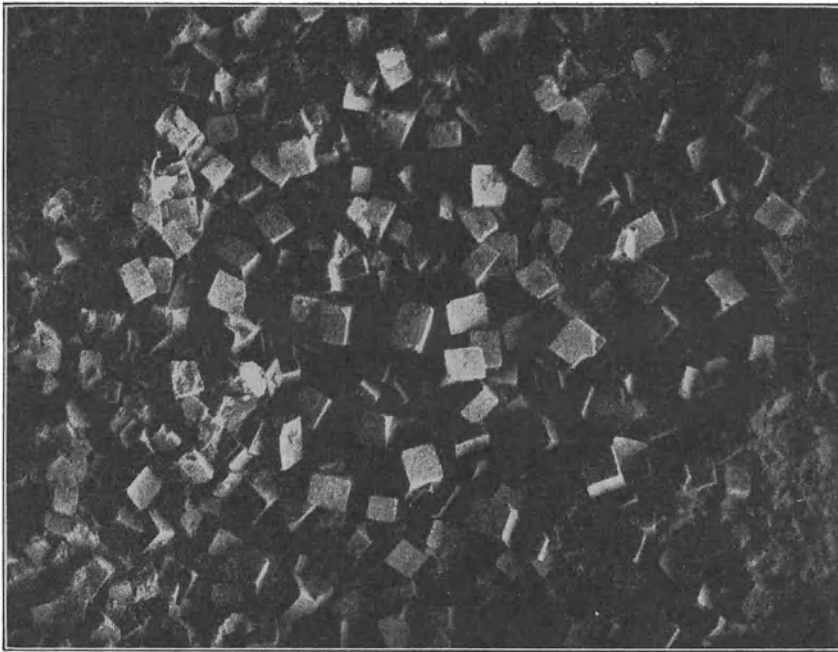


Fig. 118. Kristallisierter Ferberit von der Georgia A. Mine, Nederland, Colorado, nach F. L. Hess und W. T. Schaller.

Die künstlichen Kristalle enthielten FeO 23,70%, WO_3 76,30%, wie es die theoretische Formel verlangt.

Vorkommen und Paragenese.

Ferberit, das Mn-arme Endglied der Wolframitreihe, ist im Vergleich zu seinen Mischungen mit Hübnerit verhältnismäßig selten. Größere Mengen hiervon kommen in Colorado (Boulder County) vor.

¹⁾ A. Geuther u. E. Forsberg, Lieb. Ann. **120**, 270 (1861), siehe auch S. 862 bei Reinit.

²⁾ L. Michel, Bull. soc. min. **2**, 142 (1879).

Die Ferberitadern stehen dort in Verbindung mit Goldgängen, insbesondere solchen, die Telluride enthalten. Begleitminerale sind Quarz, dann untergeordnet Adular, Calcit, Chalcedon, Kupferkies, Bleiglanz, Gold und Silber, Hamlinit (?), Hämatit, Limonit, Molybdänglanz, Opal, Pyrit, Scheelit, Zinkblende und Sylvanit.

Wolframit.

Kristallform. Siehe S. 824. Röntgenographische Untersuchungen fehlen.

Chemische Zusammensetzung. Mischungen von 20% FeWO_4 (Ferberit) und 80% MnWO_4 (Hübnerit), bis 80% FeWO_4 und 20% MnWO_4 , siehe S. 845.

Physikalische und chemische Eigenschaften.¹⁾ Die Farbe des Minerals ist tiefschwarz, der Strich bräunlich bis braunschwarz. Das derbe Mineral ist undurchsichtig mit Glas- bis Diamantglanz. Die Kristalle zeigen sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010), unvollkommen nach (100). Die Härte ist 5—5,5, die Dichte ist, entsprechend der isomorphen Mischbarkeit, wechselnd von 6,7—7,5. Der Diamantglanz geht auf den Spaltflächen in Metallglanz über, auch Fettglanz ist beobachtet. Die Kristalle sind undurchsichtig oder nur in dünner Schicht durchsichtig, nur dünne Plättchen werden durchsichtig mit schiefer Auslöschung auf (010). Genauere optische Daten fehlen wegen der hohen Eigenfarbe.

E. S. Larsen²⁾ gibt für Wolframit folgende optische Daten:

Cornwall: optisch positiv; $2V$ groß, Absorption $n_\gamma > n_\alpha$, für Li-Licht; $n_\alpha = 2,26$, $n_\beta = 2,32$, $n_\gamma = 2,42$, alle $n \pm 0,02$.

Mariposa County (Californien), fast opak; für Li-Licht $n_\alpha = 2,31$, $n_\gamma = 2,46$ ($\pm 0,03$).

Chalkographisches Verhalten. Infolge der Härte und Sprödigkeit läßt sich Wolframit nur sehr schlecht polieren. Die Anschlifffläche ist stets voll von Löchern und Rissen.

Das Reflexionsvermögen ist gering, die Farbe grau bis weißgrau. Die innere Reflexfarbe ist blutrot bis braunrot, sie ist häufiger bei Mn-reicheren, seltener bei Fe-reicheren Wolframiten.

Farbzeichen nach W. Ostwald: *ig* 54, d. i. 14% Weiß, 78% Schwarz, 8% zweites U-blau.

Deutliche Einwirkung auf das polarisierte Licht. Die meisten Längsschnitte zeigen schiefe Auslöschung und sind oft einfache Zwillinge. Unangreifbar in allen Ätzmitteln.

Innere Beschaffenheit der Individuen. Im polarisierten Licht sind in den idiomorphen, langsäuligen Kristallen oft Zwillinge zu erkennen, die mit scharfer Grenze aneinanderstoßen.

Die Aggregate bestehen aus eingesprengten idiomorphen Einzelkristallen oder sie sind strahlig oder auch blätterig.

¹⁾ Das Mineral ist ähnlich dem Columbit.

²⁾ E. S. Larsen, l. c.

Spezifische Wärme. Die spezifische Wärme des Wolframits von Altenberg ist nach H. Kopp¹⁾ für den Temperaturbereich 21—53° durchschnittlich 0,0930 mit einer größten Abweichung von 0,0012, gemessen in Steinkohlen-naphtha.

V. Regnault²⁾ fand für Wolframit (Kristalle) zwischen 6 und 98° im Wassercalorimeter 0,09780.

G. Lindner wies die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur nach, die Werte sind folgende:

Temperaturbereich	Mittlere spezifische Wärme $\left(\frac{q_2 - q_1}{t_2 - t_1} \right)$
0—100°	0,09755
200	0,09840
300	0,09949
350	0,10015

Elektrische Leitfähigkeit. Der Wolframit gehört nach C. Doelter³⁾ wahrscheinlich zu denjenigen Mineralien, bei denen keine Polarisation auftritt (Rutil, Zinnstein) und deren Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt. Es kommt also nur Elektronenleitung in Betracht. Der elektrische Widerstand ist bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich groß, während in der Hitze metallische Leitfähigkeit auftritt, eine Probe zeigte folgende Zahlen:

bei	50°	300°	500°	700°	900°	1100°
Widerstand in Ohm	11,050	110	20,7	6,8	2,4	0,83

P. Jannettaz⁴⁾ fand nach dem Verfahren von G. Wiedemann (Bestimmung elektrischer Leitfähigkeit auf Kristallflächen) auf (011) die große Achse der Ellipse (010).

Magnetismus. Das Pulver des Ferberits und Wolframits ist zuweilen schwach magnetisch.

Chemische Eigenschaften des Wolframits.

Wolframit dekrepiert bisweilen beim Erhitzen im Glaskolben und gibt manchmal Spuren von H₂O.

In der Platinpinzette und auf Kohle schmilzt er nicht schwer zu einer häufig magnetischen Kugel, deren Oberfläche aus einer Zusammenhäufung von blätterigen, eisengrauen Kristallschuppen besteht. Mit Hilfe der Perlenreaktionen (siehe S. 763) lassen sich eisenreichere von eisenärmeren Varietäten leicht unterscheiden. Die gelbe Farbe der Perlen bei den eisenreichen Mischungen geht bei den manganreicheren Mischungen in Gelbrot über.⁵⁾

Das mit konz. H₂SO₄ erwärmte Pulver färbt sich, mit metallischem Zink

¹⁾ H. Kopp, l. c.

²⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. [III] 1, 129 (1841).

³⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. 109, 49—111 (1910); Z. anorg. Chem. 67, 394 (1910). Ref. Z. Kryst. 43, 89 (1914).

⁴⁾ P. Jannettaz, C. R. 116, 317 (1893).

⁵⁾ C. F. Plattner, Probierkunst mit dem Lötrohre 192. Leipzig 1907.

behandelt, blau (niedrige Wolframoxyde); der nach der Behandlung mit HCl bleibende gelbe Rückstand (WO_3 -Hydrat) löst sich größtenteils in Ammoniak.

E. F. Smith¹⁾ fand, daß Wolframit ebenso wie Scheelit von Schwefelmonochlorid aufgelöst wird unter Bildung von Chloriden. Die Einwirkung des Monochlorids besteht in gleichzeitiger Oxydation und Substitution.

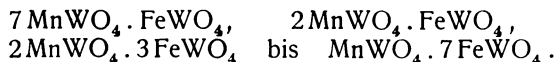
Über die Löslichkeit der Wolframminerale wurden von R. W. Gannett²⁾ neue Angaben gemacht:

1. Carbonatlösungen üben keinen wahrnehmbaren Einfluß aus.
2. Alkalihydroxyde greifen Scheelit nicht an, lösen aber Wolfram aus Wolframit.
3. Scheelit ist in Säuren leichter löslich als Ferberit und Wolframit.

Synthese.

A. Geuther und E. Forsberg³⁾ haben künstlichen Wolframit mit einem Mengenverhältnis $\text{Mn}:\text{Fe} = 2:3$ aus dem Schmelzflusse hergestellt. Wird ein Gemenge von WO_3 und Fe_2O_3 im HCl-Strom erhitzt, so tritt Verflüchtigung ein und in den kälteren Teilen der Röhre bildet sich kristallisierte WO_3 , Magneteisen und Wolframit. H. Debray⁴⁾ erhielt auf diese Weise große, glänzende Kristalle.

Große, bis 3 mm große Kristalle erhält man auch durch Erhitzen von Na_2WO_4 mit MnCl_2 in einer NaCl-Schmelze. Auf diese Weise wurden erhalten die Mischungen:



Vorkommen und Paragenesis.

Die gasförmigen Schmelzmutterlaugen, denen die Pegmatite ihre Entstehung verdanken, enthalten sehr häufig neben den leichtesten Elementen (Li, Be, B, F usw.) auch solche mit hohen Atomgewichten, wie **Sn**, die Metalle der Ce- und Y-Gruppe, Ta, Nb, **W**, Bi, Th und zuweilen U. So wird der Wolframit ein häufiger Bestandteil der Pegmatite und ein Begleiter des Zinnsteines.

Wolframit kommt meist als ständiger Begleiter des Zinnsteins hauptsächlich auf Gängen in Graniten und Pegmatiten, aber auch auf selbständigen Lagerstätten vor. Daneben findet er sich wegen seiner hohen Dichte (über 7) und fast vollkommener Unzersetzbarkeit in eluvialen Seifen. Wo Wolframit in Gängen auftritt, ist seine Bildung auf pneumatolytische Prozesse zurückzuführen und hier wird das Mineral außer von Zinnstein auch von Wismutglanz, ged. Wismut, Molybdänglanz, Apatit, Turmalin, Kupferkies, Pyrit, Arsenkies und Fluorit begleitet. In den pegmatitischen Quarzgängen ist der Wolframit eines der ersten Ausscheidungsprodukte. Wo Wolframit in geringerer Menge mit Sulfiden vergesellschaftet ist, wie auf manchen Erzgängen von Felsöbánya, Cinque valli und Neudorf am Harz, treten die Spuren pneumatolytischer Tätigkeit zurück oder fehlen gänzlich.

¹⁾ E. F. Smith, Z. Kryst. Ref. **32**, 609 (1900).

²⁾ R. W. Gannett, Econ. Geol. **14**, 68 (1919).

³⁾ A. Geuther u. E. Forsberg, Gött. gel. Anzeiger 225 (1861); Ann. Chem. Pharm. **120**, 270.

⁴⁾ W. C. Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien, Haarlem (1872); C. R. **64**, 603.

Scheelit verhält sich ähnlich wie Wolframit. Der Scheelit vermag in Gängen den Wolframit unter Umständen sogar vollständig zu verdrängen wie in Californien (Randsburg, Johannesburg) oder Canada (Moore River). Aus diesem Grunde finden sich häufig Pseudomorphosen von Scheelit nach Wolframit, wie umgekehrt solche von Wolframit nach dem ersteren Mineral. Die südamerikanischen Wolframitgänge (Sierra de Córdoba) sind frei von Zinnerz.

Die Bildung des Wolframits und Scheelits ist also ebenso wie die Bildung des Zinnsteins auf Auskristallisation eines an flüchtigen Stoffen reichen granitischen Magmarestes zurückzuführen und gilt diesbezüglich hier alles für die Bildung von Zinnstein Gesagte (siehe Zinnstein, III. Bd. 1, 186).

Von Bedeutung für die Genese ist die besondere Flüchtigkeit der Wolframchloride wie z. B. WCl_5 , dessen Siedepunkt bei 276° gelegen ist und des WCl_6 mit dem Siedep. 347° . Das Wolframhexafluorid WF_6 ist oberhalb $19,5^{\circ}$ überhaupt nur als Gas bekannt.

Oxydations- und Zementationserze sind wegen der schweren Angreifbarkeit des Wolframits durch Atmosphärien selten. Umwandlung in Limonit und Wolframocker, sowie Ferritungst kommen vor.

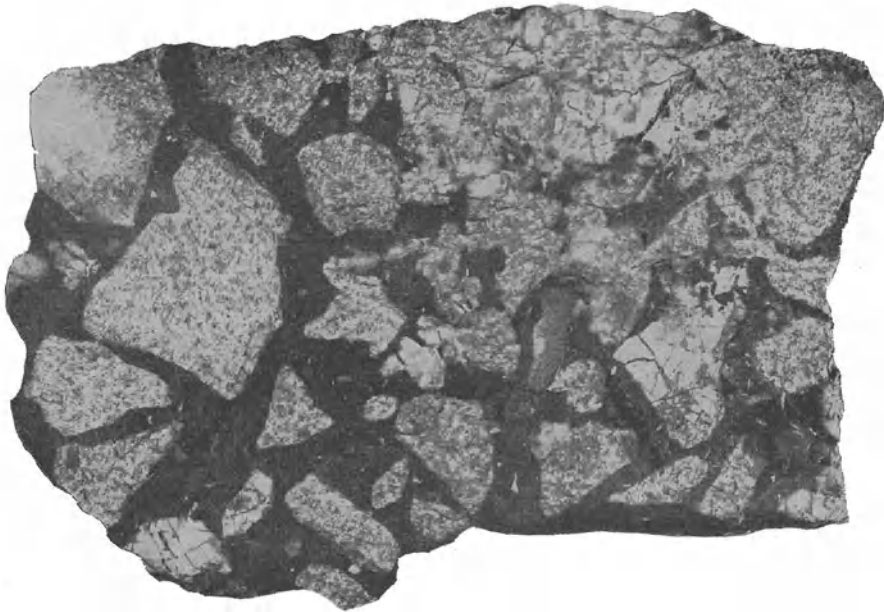


Fig. 119. Granit- und Pegmatitbreccie, zementiert durch Ferberit, Nederland, Colorado, nach F. L. Hess und W. T. Schaller.

Die Wolframvorkommen lassen sich nach P. Krusch¹⁾ in folgender Weise einteilen:

1. Zinnstein-Wolframitlagerstätten, bei denen Wolframit als untergeordneter Bestandteil auftritt.
2. Wolframitgänge mit sehr wenig oder ohne Zinnstein; sie sind als besondere Facies der Zinnsteingänge aufzufassen.

¹⁾ P. Krusch, F. Beyschlag u. J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine II, 1913.

3. Wolframit findet sich ab und zu auf Kupfererz- und Silber-Gold-Erzgängen, die geologisch nicht der Zinnsteingangsgruppe angehören.

Der den Zinnstein begleitende Wolframit ist besonders an Eisen reich.

A. Cissarz¹⁾ hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, alle bekannten Zinn-, Wolfram- und Molybdänlagerstätten von genetischen und paragenetischen Gesichtspunkten aus zusammenzustellen.

Die folgende Tabelle zeigt, daß in der Mehrzahl der Zinn-, Wolfram- und Molybdänlagerstätten Übergänge zu hydrothermalen Bildungen vorhanden sind; sie sind so häufig, daß man sie allgemein in derartigen Lagerstätten erwarten kann. Nicht regelmäßig, aber doch häufig kommt vor dem pneumatolytischen ein pegmatitisches Stadium.

Im folgenden sind die pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralien, soweit sie für die Zinn-, Wolfram- und Molybdänlagerstätten von Bedeutung sind, übersichtlich zusammengefaßt. Aus der Tabelle erkennt man alle Umwandlungen des Mineralbestandes während des Bildungsablaufes der betreffenden Lagerstätte; von solchen Umwandlungen sind hier besonders die offenbar hydrothermale Pseudomorphosierung von Wolframit zu Scheelit zu nennen; sie stellt den Übergang von der pneumatolytischen zur hydrothermalen Phase dar, ganz so wie die Pseudomorphosierung von Topas zu Glimmer, Turmalin zu Chlorit und Wismut zu Wismutglanz.

Tabelle A.

Übersicht über die Zinn-, Wolfram- und Molybdänformationen.

Lagerstätte	Pegmatitische Stadien	Pneumatolytische Stadien	Hydrothermale Stadien
1. Zinnwald	--	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkies-Pyritgänge (Zinnkiesgänge), Blei-, Zinkerzgänge
2. Graupen	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkies-Pyritgänge
3. Geyer	Pegmatitische Rand- zone des Granits	Zinn-Wolfram- erzgänge	—
4. Ehrenfrieders- dorf.	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkies-Pyritgänge
5. Annaberg	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkies-Pyritgänge, Blei-, Zinkerzgänge
6. Eibenstock	--	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupfer-Golderzgänge
7. Schneeberg	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkiesgänge, Blei- Zinkerzgänge, Kobalt- erzgänge
8. Schlaggenwald	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	(Kupfererzgänge)
9. Schönfeld	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkiesgänge
10. Fichtelgebirge	Miarolytische Drusen	Zinnerz-Wolframit als jüngste Bildung in Drusen	Kupferkies mit Schwerspat als jüngste Bildung in Drusen

¹⁾ A. Cissarz, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 56, 99 (1927).

Lagerstätte	Pegmatitische Stadien	Pneumatolytische Stadien	Hydrothermale Stadien
11. Monte Mulatto	Glimmerarme Feldspatpegmatite	Scheelitgänge mit Turmalin	Kupferkiesgänge mit Chlorit und Kalkspat
12. East Pool	—	Zinn-Wolframergänge mit Turmalin	Kupferkiesgänge, Zinnkiesgänge, Kobalterzgänge
13. South Crofty	—	Zinn-Wolframergänge	Kupferkiesgänge mit Chlorit
14. New Cooks Kitchen	—	Zinn-Wolframergänge	Kupferkiesgänge mit Flußspat, Blei-Zinkerzgänge
15. Cligga Head	—	Zinn-Wolframergänge	Kupferkiesgänge
16. Französisches Zentralplateau	Niobat-Tantalatpegmatite	Zinn-Wolframergänge	(Kupferkies-Goldgänge)
17. Lost River	—	Zinn-Wolframlagerstätten in Greisenzonen, lokal Danburitumbildung	Blei-Zinkerzgänge im chloritischen Nebengestein ± Zinnkies
18. Black Hills	Niobat-Tantalatpegmatite	Zinn-Wolframergänge	Verdrängungslagerstätten mit Pyrit und Antimonglanz in Kalken
19. Südl.Appalachen	Spodumenpegmatite	Zinnerz und Wolframitgänge	—
20. Temescal	—	Zinn-Wolframergänge	—
21. Leadville	—	Wolframit-Scheelitgänge	—
22. Buckbridge Cty.	Beryll in pegmatitischer Randzone	Zinn-Wolframergänge	Chlorit mit Eisenspat
23. Nordamerik. Scheelitlagerstätten	—	Scheelit, Quarz und Kalkspat im Kontaktgestein	Quarz und Kalkspat mit Sulfiden
24. Bolivien	Glimmerpegmatite	Zinn-Wolframergänge	Zinnkiesgänge, Kupferkiesgänge, Blei-Zinkerzgänge
25. Argentinien	—	Wolframerzgänge	Kupferkiesgänge
26. Bushveldgebiet	Feldspatpegmatite	Zinn-Wolframergänge	Pyrit-Kupferkiesgänge, Blei-Zinkerzgänge
27. Swaziland	Niobat-Tantalatpegmatite	Zinn-Wolframergänge	—
28. Natasgrube S.W.Ä.	Glimmerpegmatite	Scheelit u. Molybdänglanz, Quarzgänge	Gänge mit Kupferglanz usw., Vereisung
29. Fowoy-Distrikt	Beryllpegmatite	Wolframerzgänge ± Zinnerz	Kupferkiesgänge Blei-Zinkerzgänge
30. Bangka und Billiton	—	Zinn-Wolframergänge	(Eisenspat)
31. Emmaville-Distrikt	Beryllpegmatite	Zinn-Wolframergänge	Zinnkiesgänge, Kupferkies-Pyritgänge, Blei-Zinkerzgänge

Lagerstätte	Pegmatitische Stadien	Pneumatolytische Stadien	Hydrothermale Stadien
32. Deerwater-Distrikt	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Zinnkiesgänge, Kupferkies-Pyritgänge, Blei-Zinkerzgänge
33. Tingha-Distrikt	Miarolytische Randzone	Zinn-Wolfram- erzgänge	Imprägnationen v. Bleiglanz mit Chlorit, Zinnkiesgänge mit Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende
34. Wilsons Downfall-Distrikt	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	—
35. Barriers Rouge	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	—
36. Ardlethan-Distrikt	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkiesgänge, Bleiglangzgänge
37. Mt. Heemskirk	—	Zinn-Wolfram- erzgänge	Zinnkiesgänge, Kupferkiesgänge
38. Blue Tier-Distrikt	? Pegmatite	Zinn-Wolfram- erzgänge	Kupferkiesgänge, Bleiglangzgänge

Die folgende Tabelle zeigt, daß der Extensität (Häufigkeit des Auftretens) nach hydrothermale Nachläufer in den Wolframlagerstätten sehr verbreitet

Tabelle B. Die Extensität der Mineralien in den Zinn-, Wolfram- und Molybdänformationen.

	Pegmatitisch	Pneumatolytisch	Hydrothermal
Gemeine Mineralien	←	Quarz Zinnstein, Turmalin Glimmer	→ Kupferkies Pyrit Arsenkies
Verbreitete Mineralien		Wolframit	Flußspat Scheelit Chlorit, Zinkblende, Bleiglanz
Zerstreute Mineralien	Molybdänglanz	Topas, geol. Wismut	Wismutglanz Zinnkies, Kalkspat
	←	Magnetit bzw. Eisenglanz	→
Spärliche Mineralien	Beryll	Feldspat Apatit	Magnetkies, Hornblende Epidot Eisenspat, Kaolin, Fahlerz
Seltene Mineralien	Titanit, Korund, Phenakit, Spodumen, Monazit, Tantalit, Columbit, Prosopit	Hulsit Paigeit	Uran Glimmer Dauberit Conradit Kylindrit Franckeit Buntkupfer, Schwerspat, Kobalt-Nickelerze, Markasit, Kupferglanz, Antimonglanz, Jamesonit, Wulfenit, Zeolithe

sind, während sie in der Intensität (Menge der einzelnen Mineralien) noch in den allermeisten Fällen, wenigstens bei den intrusiv magmatischen Lagerstätten, zurücktreten. Rein pegmatitisch finden sich nur wenige Mineralien.

Im pegmatitischen Stadium wurde der Rest der schwerflüchtigen Bestandteile mit Niob, Tantal usw. niedergeschlagen. Im ersten pneumatolytischen Stadium folgen dann Lithium, Bor und der größte Teil des Fluors, im zweiten pneumatolytischen Stadium die Metalle Zinn, Wolfram und Molybdän, die ja den Schwerpunkt dieser Lagerstätten bilden. Im hydrothermalen Stadium folgt dann der Rest des Zinns und der größte Teil des Kupfers, dann Blei und Zink und schließlich Kobalt und Nickel mit dem größten Teil des Urans. Durch alle Stadien durchlaufend findet sich, zum größten Teile pneumatolytisch, Arsen, ferner Eisen, ein Metall, das ebenfalls alle Stadien durchläuft.

Tabelle C. Die Altersfolge der wichtigsten Mineralien in den Zinn-, Wolfram- und Molybdänlagerstätten nach A. Cissarz.

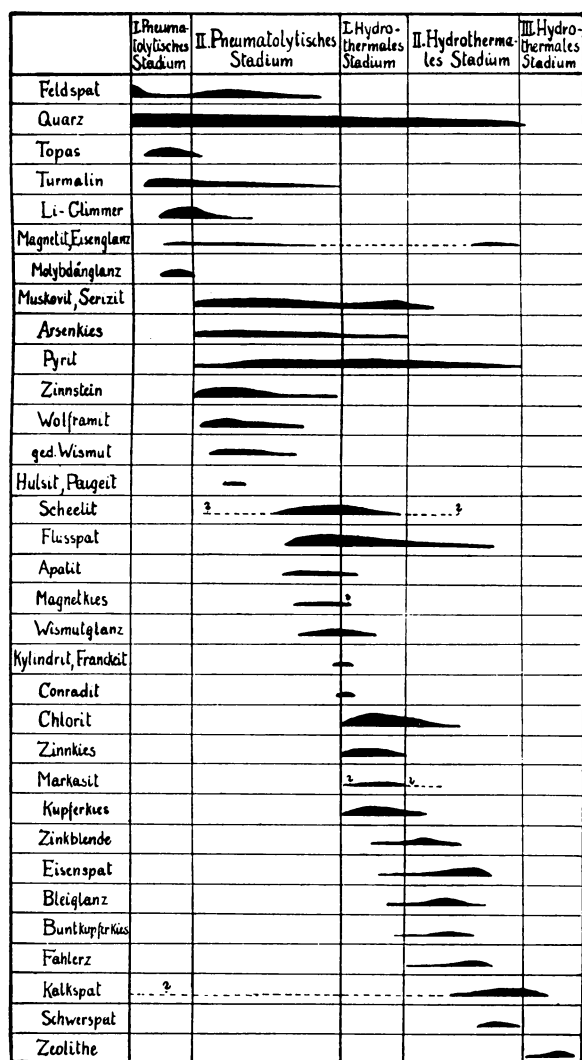
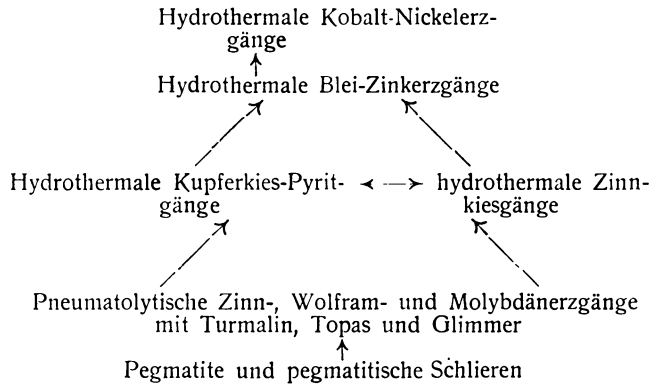


Fig. 120.

Die Gesamtentwicklung der einzelnen Lagerstättentypen innerhalb der Zinn-, Wolfram- und Molybdänformationen ist folgende:



Diese Folge schließt sich an die von P. Niggli¹⁾ beschriebene Normalfolge an, mit der Ausnahme, daß sichere Anzeichen für turmalinführende Kupfererzgänge nicht gefunden wurden.

Neuere Vorkommen und technische Verwendung des Wolframs.

Die zunehmende technische Verwendung des Wolframs, hauptsächlich für die Spezialstahl- und Glühlampenfabrikation als Röntgenstrahler, Heizkörper, Katalysator, ferner seiner Verbindungen als Mineralfarbe, Beizmittel usw. veranlaßte nach einem eifrigen Suchen seiner Fundorte, das reichen Erfolg brachte. Die größten Mengen Wolframerz kommen aus den Vereinigten Staaten (Colorado, Californien), ferner Australien (Queensland, New South Wales) und besonders Birma. In Europa haben Spanien, Portugal und Großbritannien bedeutende Lager von Wolframerzen, während die Vorkommen im Erzgebirge heute nur mehr geringe Bedeutung besitzen. Abbauwürdige Mengen von Wolframit finden sich in Colorado (etwa 1200 t p. a.), Queensland (1145 t p. a.), Portugal (1132 t p. a.), Argentinien (1061 t p. a.); die Weltproduktion beträgt durchschnittlich 7000 bis 10000 t p. a. Über neuere Literatur, betreffend Wolframlagerstätten, siehe:

- P. P. Sushchinsky, Bull. Acad. Sc. Petrograd, Ser. 6, **11** [part 1], 567—590 (1917).
 M. M. Tetiaeff, Material zur Erlernung der produktiven Kräfte Rußlands 5, Petrograd 1916 (Comité géol. Matér. pour la géol. générale et appliquée Petrograd Nr. 22, 1918).
 E. H. Davison, The geology of the wolfram lodes of the west of England, Mining Mag. London **23**, 217 (1920).
 R. C. Sharp, Wolfram deposits in the Argentine, Mining Mag. London **18**, 230 (1918).
 L. v. z. Mühlen, Die Lagerstätten von Wolfram, Zinn und Molybdän in Rußland, Osteuropa-Institut Breslau, Neue Folge, Heft 1, 1926.
 L. Duparc, Über die Wolfram- und Manganerzlagerstätten von Vigen in Portugal, Tsch. min. Mit. **38**, 100 (1925).
 J. M. Campbell, Tungsten deposits of Burma and their origin, Econ. Geol. **15**, 511 (1920). Ref. Min. Mag. [XX] **109**, 460 (1925).

Neuere Vorkommen von Wolframerzen sind auch in Japan entsprechend der durch den Krieg entwickelten Stahlindustrie dieses Landes bekannt geworden.

¹⁾ P. Niggli, Schweiz. Min. Petr. Mitt. I, 392, 1921.

Nach F. P. Paul¹⁾ werden dort Wolframit und Scheelit seit 1910 abgebaut, von denen sich der letztere namentlich im Yamaguchibezirk findet; für den Wolframit ist die ergiebigste Förderstelle die Takatorigrube, doch sind alle dort zutage kommenden Erze sehr komplexer Natur; bei einem durchschnittlichen Gehalt von 3—5% Scheelit treten kleine Mengen Eisen- und Kupferkies, Arsenopyrit, Zinnkies, Magnetit, Bleiglanz, Calcit, Fluorit und Zinkblende sowie Pyrrhotit als Beimengungen auf. Eine andere Fundstätte Asiens liegt in Korea, wo schwarzdunkler Wolframit von der Härte 5—5,5%, der Dichte 7,1—7,55 und der Bruttozusammensetzung 73% WO_3 , 1% Sn, 0,05% Cu und zusammen 25,95% Oxyde von Mangan, Eisen und Silicium aufbereitet wird. Auch in Burma sind neue Lagerstätten nach W. B. Brown²⁾ bei Tavoy entdeckt worden, wo der Wolframit wie üblich mit Zinnstein und anderen Mineralien vergesellschaftet vorkommt.

Von den Vorkommen in Südamerika ist das beim Berge Kami in der östlichen Randkordilliere Boliviens von H. Brehm³⁾ auf sein geologisches Gepräge näher untersucht worden. Dort treten Wolframit und Zinnerz in 3 Ganggruppen auf, deren Gänge aber mit zunehmender Tiefe an Mächtigkeit rasch verarmen. Als Begleiter sind dort Brauneisen, Skorodit, Quarz, Malachit und Lasurit, gediegener Schwefel, Wismutglanz, gediegenes Wismut und Arsenkies vorhanden.

In Nordamerika ist man angesichts des stark angestiegenen Bedarfs und damit der Preise zu Versuchen übergegangen, auch Fundstätten mit weniger als 1% Wolfram mittels der modernen Methoden der Erzaufbereitung abbauwürdig zu gestalten. In die Form des Wolframs in den genannten von H. Palmer⁴⁾ beschriebenen Lagerstätten, zu denen auch noch eine bei Tonopah gehört, konnte auch mikroskopisch kein Einblick gewonnen werden. Dasselbe war in der Homestake Mine im Staate South Dakota der Fall, wo W. J. Sharwood⁵⁾ im Psilomelan neben größeren Mengen Barium und Eisen 1% WO_3 entdeckte. In den neu erforschten Lagern von New Brunswick finden sich in Quarzadern zerstreut große Wolframitkristalle, die nach P. H. Walker⁶⁾ annähernd die stöchiometrische Zusammensetzung $2\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$ besitzen.

Daß solche neue Lagerstätten trotz der großen Anzahl schon bekannter gesucht werden, hat aber auch den Grund, daß häufig ergiebige Wolframitvorkommen versiegen, sobald man zu größerer Tiefe abgebaut hat. Man stößt dann meist auf Kupferkies, was z. B. zum Stilllegen der großen Gruben im Staate Rio Grande do Sul in Brasilien geführt hat. Auch die meisten zinnhaltigen europäischen Lagerstätten machen nach H. Mennicke⁷⁾ häufig den Wechsel Zinn-Wolfram-Kupfer durch, der allerdings auch ebenso häufig umgekehrt verläuft und zu Wolframfunden in Zinn- oder Kupferlagerstätten führt. Fundstätten in Argentinien beschreibt C. Beder⁸⁾, solche von Hübnerit in Peru in der Provinz Santiago de Chuco Tronquoy. Für Europa von großer Bedeutung sind die portugiesischen Lagerstätten geworden; die über das ganze

¹⁾ F. P. Paul, Glückauf **56** (1925).

²⁾ W. B. Brown, Journ. of the Soc. chem. Ind. **39**, 44 (1920).

³⁾ H. Brehm, Z. prakt. Geol. **29**, 33 (1921).

⁴⁾ H. Palmer, Eng. Min. Journ. **105**, 78 (1918).

⁵⁾ W. J. Sharwood, Ebenda, **105**, 176 (1918).

⁶⁾ P. H. Walker, Econ. Geol. **6**, 396 (1914).

⁷⁾ H. Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs 17 (1911).

⁸⁾ C. Beder, l. c. bei H. Alterthum, l. c., S. 826.

Land verteilt liegen. Nach C. Gagel¹⁾ findet man in Südportugal, westlich und östlich von Fundão, in der Provinz Beixa Wolframit in Quarzgängen in sehr stark gestörten, angeblich cambrischen Schiefen, an der Ribeira de Bodilbão regellos verteilt in faustgroßen Stücken bis zu feinen Blättchen und Anflügen und zu Penasquera bei Cebola neben viel Pyrit, etwas Kupferkies, Arsenkies und Zinnstein. Auffallend ist bei allen diesen Mineralien das Nichtvorhandensein der bor- oder fluorhaltigen Begleiter sowie des Lithionglimmers. Zum Teil liegt das Erz in Portugal frei zutage und wird von der Bevölkerung durch Sammeln bei der Landbebauung gefördert.

In Mitteleuropa war man außer auf Schürfen nach neuen oder stillgelegten Funden auf intensivste Steigerung der vorhandenen angewiesen. So betrug die Förderung der gesamten österreichischen Gruben Böhmens in den Kriegsjahren ein Vielfaches der 56 Tonnen geförderten Wolframits des Jahres 1914.

Durch die größere, hierbei erreichte Tiefe ist man auch weiter in die geologischen Zusammenhänge eingedrungen; so konnte K. Kudielka²⁾ von den Zinn- und Wolframerzvorkommen bei Schönfeld und Schlaggenwald

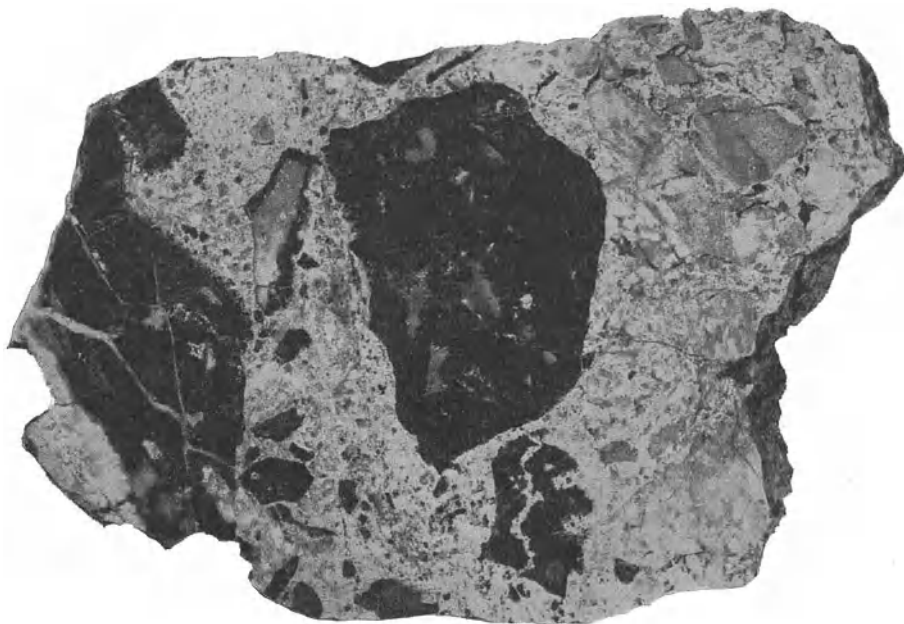


Fig. 121. Ferberitbreccie, Conger Mine, Nederland, Colorado, nach F. L. Hess und W. T. Schaller.

in Böhmen feststellen, daß sie der Urgneis- und Urtonschieferformation des Kaiserwaldgebirges angehören, das im Archaikum noch das Erzgebirge mit dem Böhmerwald verbunden hat und erst in der Tertiärzeit aus seinem natürlichen Zusammenhang heraus isoliert worden ist.

¹⁾ C. Gagel, Z. prakt. Geol. **24**, 177 (1916).

²⁾ K. Kudielka, Mont. Rundschau **11**, 400 (1919).

Technische Wolframzeranalysen.

Bestandteile	Nr.												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Wolframit, Cornwallis	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframit, Limousin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframit, Estremadura	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframit mit Sächsl. Erzgebirge (Schmiedeberg) Stückerz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schlicherz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframit, Kupfergrube Saisdorf bei Schmiedeberg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Im Mittel von 2 Analysen Wolframit, Zinnwald	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Scheelit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Scheelit, Canada	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframit bzw. Hübnerit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dragoon Mountains	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stolzit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WO ₃ . . . %	50,10	75,83	72,93	69,53	68,52	65,16	73,47	75,41	70,97	69,50	75,90	70,22	51,73
FeO . . .	24,60	19,32	22,70	14,33	14,64	15,22	15,13	9,35	1,02	0,54	9,62	2,44	0,47
MnO . . .	5,40	4,84	4,10	9,26	9,92	4,89	9,81	14,08	—	0,18	13,96	19,82	—
CaO . . .	2,70	—	—	0,61	0,67	0,08	0,54	0,63	17,86	16,04	0,48	4,87	1,39
PbO . . .	—	—	—	0,31	0,19	—	{ PbO + SnO ₂ 0,47	—	—	—	—	—	45,99
ZnO . . .	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,40	—
SiO ₂ . . .	1,20	—	—	3,57	2,54	9,64	—	—	8,63	12,46	—	0,30	—
As ₂ O ₃ . . .	0,51	—	—	Spuren	Spuren	0,08	—	—	—	—	—	—	—
S . . .	0,20	—	—	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO ₂ . . .	10,90	—	—	0,20	0,18	0,40	—	—	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅	3,50	—	—	1,12	0,97	1,26	{ TiO ₂ + Nb ₂ O ₅ 0,63	TiO ₂ + Ta ₂ O ₅ 0,49	—	—	—	—	—
TiO ₂ . . .	—	—	—	0,43	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—
Sc . . .	—	—	—	0,12	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—
CuO . . .	—	—	—	0,08	0,20	0,84	—	—	—	—	—	—	—
Bi . . .	—	—	—	0,12	1,09	—	—	—	—	—	—	—	—
MoO ₃ . . .	—	—	—	0,35	0,75	—	—	—	1,00	—	—	—	—
P ₂ O ₅ . . .	—	—	—	0,09	0,08	0,20	—	—	—	0,14	—	—	—
H ₂ O . . .	—	—	—	—	—	2,03	—	—	—	—	—	—	—
Andere seltene Erden	—	—	—	0,11	0,09	—	{ Seltene Erden inkl. Scandium 0,20	0,15	—	—	—	—	—

Über die Fundorte in Rußland haben P. P. Sushinsky¹⁾ sowie auch M. M. Tetiaeff²⁾ berichtet. Man hat neuerdings Lagerstätten sowohl in Transbaikalien als auch in Sibirien im Amurgebiet aufgefunden, die allerdings bis jetzt nur zum kleinsten Teil abgebaut werden.

Nr.	1	2	3	4	5	6
	Cornwall England	Cave Creek Arizona	Kolivansky- grube West- Altai	Kolivansky- grube West- Altai	Riddar- hyttan	Zmyeino- gorsky- grube
FeO . . . %	10,81	18,18	9,29	9,56	22,54	Spur
MnO . . .	12,55	3,37	14,09	17,70	1,41	—
CaO . . .	0,80	0,24	0,70	0,47	—	19,63
MgO . . .	0,12	—	—	—	0,18	—
CuO . . .	—	1,34	Spur	—	—	Spur
WO ₃ . . .	74,84	73,74	75,43	74,94	75,07	80,45
Ta ₂ O ₅ . . .	} 0,26	} 1,50	—	—	MO ₃ Spur	—
Nb ₂ O ₅ . . .			0,70	—		—
SiO ₂ . . .	0,30	0,72	0,29	1,35	0,88	—
Fe ₂ O ₃ . . .	0,70	—	—	—	—	—

Diese Analysen sind, da sie technisch von Bedeutung sind, hier nochmals zusammengestellt, obwohl sie in der eingangs angegebenen Analysenzusammenstellung bereits mitgeteilt wurden.

Die Verarbeitung der Wolframerze.

Die aus den Gruben geförderten rohen Wolframerze mit durchschnittlich 2—12% W müssen zunächst von dem noch anhaftenden Ganggestein und den fremden Begleitern befreit, sie müssen „aufbereitet“ und konzentriert werden. Zu diesem Zwecke zerkleinert man sie in geeigneter Weise und bewirkt die Scheidung dann mechanisch durch Siebe oder Schüttelvorrichtungen, durch Schlämmen oder durch elektrische oder magnetische Separatoren. Wichtig ist hierbei die Entfernung aller sulfidischen und phosphidischen Beimengungen (z. B. durch Rösten). Das Produkt dieser Trennung sind handelsübliche Konzentrate von etwa 60% WO₃.

Die weitere Verarbeitung der Erze erfolgt entweder

1. Auf Wolframate und Wolframtrioxyd.
2. Unmittelbar auf Ferrowolfram und ähnliche Legierungen.

1. Für die Gewinnung von Wolframaten und Wolframtrioxyd aus Erzen ist das wichtigste und verbreitetste Verfahren das oxydierende Rösten mit Alkali-carbonat (unter Zusatz von Calciumcarbonat) in Flammöfen, wobei sich Alkali-wolframat bildet, während Fe, Mn, Ca in unlösliche Oxyde oder Carbonate übergehen, die durch Auslaugen der Schmelze isoliert werden, worauf man aus der Lauge entweder Alkaliwolframat kristallisieren läßt oder durch Säuren WO₃ ausfällt. Der Aufschluß der Erze kann auch mit Bisulfat oder Säuren erfolgen.

2. Um Wolframerze unmittelbar in die wertvollen Eisenlegierungen (Ferrowolfram, Ferro-Mangan-Wolfram) überzuführen, kann man sie direkt

- a) im Hochofen den Eisenerzen zusetzen oder
- b) in Tiegel mit Kohle reduzieren und zwar entweder in Öfen mit Regenerativheizung oder in elektrisch geheizten Öfen oder endlich

¹⁾ P. P. Sushinsky, Bull. Acad. Sci. Petrograd 6, 11, 567 (1917).

²⁾ M. M. Tetiaeff, Com. géol. Matér. pour la géol. gén. appl. Petrograd 432 (1918).

c) nach dem Verfahren von H. Goldschmidt mit Aluminium in Reaktion bringen.

Das Nähere über diese Verfahren und die Verwendung des Wolframs siehe die Handbücher der technischen Chemie, insbesondere F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie **12**, 1923; H. Mennicke, Die Metallurgie des Wolframs, Berlin 1911; R. Abegg u. F. Auerbach, Handb. anorg. Chem. [IV], 1, 2 718ff. (1921), ferner das ausgezeichnete Büchlein H. Alterthum, Wolfram, Samml. Vieweg, Heft 77, Braunschweig 1925.

Reinit.

Kristallform. Tetragonal.

Achsenverhältnis 1 : 1,279 (Scheelit 1 : 1,5367). Reinit wird gewöhnlich als eine Pseudomorphose von Wolframit nach Scheelit angesehen, doch zeigen die Kristallwinkel ziemlich weite Abweichungen von Scheelit, weshalb Reinit auch als eine tetragonale Modifikation von Wolframit aufgefaßt werden kann.¹⁾

Analysen.

	0.	1.	2.
δ	—	6,64	7,079
MgO	—	0,20	—
FeO	23,70	24,33	24,37
WO ₃	76,30	75,47	75,21
	100,00	100,00	99,76*

*) Inkl. 0,18% MnO.

0. Theoret. für FeWO₄.

1. Von Kimbosan, Kai (Japan); anal. E. Schmidt, N. JB. Min. etc. 286, 1873.

2. Kurawasa (Japan); anal. F. Koderu, Z. Kryst. **43**, 287 (1907).

Die chemische Zusammensetzung ist, wie im monoklinen Ferberit, ein Eisenwolframat, doch ist das Mineral mit Wolframit nicht isomorph und es besteht auch in der Form keine Übereinstimmung mit dem analog konstituierten Scheelit.

Eigenschaften. Die Farbe ist schwarzbraun, der Strich ist braun, das spez. Gew. ist 6,640—7,079, die Härte 4. Die Spaltbarkeit nach (110) ist undeutlich. Der Glanz ist trüb und metallähnlich.

Künstliche Darstellung. Künstliche Kristalle von Reinit sind von A. Geuther und E. Forsberg²⁾ durch Zusammenschmelzen von Na₂WO₄, FeCl₂ und NaCl hergestellt worden; die Kristalle sind schwarz, undurchsichtig, glänzend und nicht magnetisch. Dichte 7,1.³⁾

Eine neue physikalisch-chemische Untersuchung über die Beziehungen zwischen Ferberit und Reinit wäre sehr wünschenswert.

Sollte Reinit tatsächlich nur eine Pseudomorphose nach Scheelit sein, so wäre der Name Reinit zu streichen.

¹⁾ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie 1926, II.

²⁾ A. Geuther u. E. Forsberg, l. c., S. 851.

³⁾ E. S. Dana, Syst. Min. 991 (1892 und Suppl. 1912).

Stolzit (Bleiwolframat).

Synonyma: Scheelbleierz, Scheelbleispat, Wolframbleierz.

Varietät. Raspit.

Kristallform. Tetragonal, bipyramidal.

Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1,5667,$
 $1 : 1,5606.$

(111) ($\bar{1}\bar{1}1$) $80^\circ 15' 30''$,

(101) (001) $57^\circ 27'.$

Analysen.

	0.	1.	2.
CaO	—	1,39	—
FeO	—	0,47	—
PbO	49,00	46,00	48,25
WO ₃	51,00	51,73	51,75
	100,00	99,59	100,00

0. Theoretische Zusammensetzung für PbWO₄.

1. Von Zinnwald; anal. T. Kerndt, Journ. prakt. Chem. **42**, 113. — C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. l. c.

2. Von Zinnwald; anal. W. A. Lampadius, Schweigg. Journ. **31**, 254. — C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. l. c.

	3.	4.
δ	—	8,305
MgO	Spur	0,19
CaO	—	0,92
MnO	0,78	—
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	—	0,30
PbO	47,44	47,78
WO ₃	51,34	50,92
	99,56	100,11

3. Von Brokenhill, Neu-Süd-Wales (Australien); anal. F. P. Treadwell, Z. Kryst. **29**, 137 (1898).

4. Von Marianna de Itacolumy, Minas Geraës (Brasilien); anal. W. Florence, ZB. Min. etc. 725, 1903. Kein MoO₃.

Formel. PbWO₄.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Die Farbe ist grau, braun und grün. Auch rotgefärbte Kristalle sind bekannt, fettglänzend, wenig durchscheinend. Die Spaltbarkeit nach (001) und (111) ist unvollkommen. Die Härte ist um 3, das spez. Gew. ist 7,87—8,13.

Die Brechungsquotienten wurden von C. Hlawatsch an natürlichen Kristallen wie folgt bestimmt:

$$N_\omega = 2,2685 \text{ (Na-Licht, } D\text{-Linie),}$$

$$N_\epsilon = 2,182; \quad N_\omega - N_\epsilon = 0,08.$$

Die Ebene der optischen Achsen ist (010). Stolzit ist optisch negativ. Das Mineral schmilzt leicht vor dem Lötrohre, beschlägt die Kohle mit gelbem PbO und erstarrt bei der Abkühlung zu einem kristallinen Korn, gibt ferner die charakteristische Phosphorsalzperlenreaktion auf Wolfram und löst sich in HNO₃ unter Abscheidung von gelber WO₃, auch in KOH löslich.

Synthese.

Nach N. S. Manross¹⁾ durch Zusammenschmelzen von PbCl_2 mit

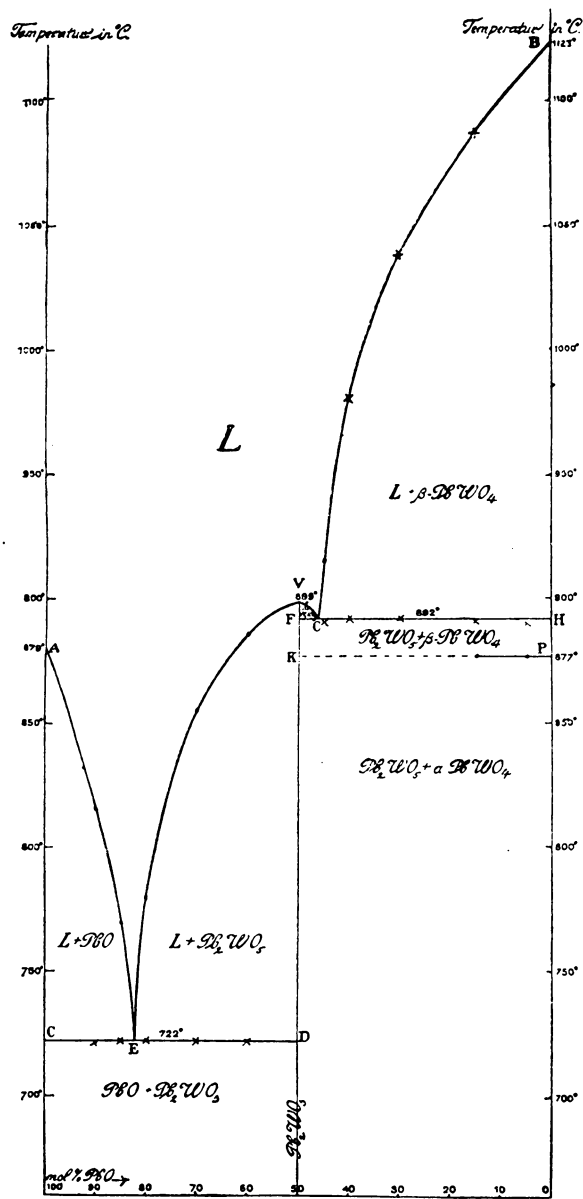


Fig. 122. Das System $\text{PbO}-\text{PbWO}_4$ nach F. M. Jaeger u. H. C. Germs.

Na_2WO_4 . H. Schultze erhielt Powellit auf demselben Wege. Ebenso arbeitete L. Michel,²⁾ der die Synthese von N. S. Manross bestätigen konnte.

¹⁾ N. S. Manross, Ann. chem. pharm. **81**, 243; **82**, 377 (1852).

²⁾ L. Michel, Bull. soc. min. **2**, 142 (1897).

Binäres Schmelzdiagramm von Bleioxyd und Bleiwolframat.

Das System $\text{PbO}-\text{WO}_3$ ist von F. M. Jaeger und H. C. Germs¹⁾ untersucht worden; das Schmelzdiagramm siehe Fig. 122.

Zusammensetzung in Mol-Proz. PbO	Erster Effekt	Zweiter Effekt	Dritter Effekt
100	879	—	—
90	721	815	—
85	722	770	—
80	722	780	—
70	722	855	—
60	722	886	—
50	899	—	—
45	—	891	915
40	—	892	981
30	—	892	1038
15	877	891	1087
5	877	890	—
0	877	1123	—

Wie im System $\text{PbO}-\text{MoO}_3$ bildet sich auch hier neben PbWO_4 nur eine einzige zweite Verbindung: Pb_2WO_5 . Die Verbindung Pb_2WO_5 ($\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbO}$) schmilzt kongruent bei 899°C und zeigt keine polymorphen Umwandlungen; sie scheidet sich ab aus Gemischen mit einer Zusammensetzung von 82,5 bis 46 Mol-Proz. PbO . Schmelzen, die reicher an PbO sind als 82,5%, setzen nur reines PbO ab; solche mit mehr als 54% PbWO_4 nur Bleiwolframat. Das Bleiwolframat PbWO_4 schmilzt bei 1123°C . Die latente Schmelzwärme ist geringer als bei dem Molybdat, während die auftretenden Unterkühlungen etwa von derselben Größe sind. Bei 877°C tritt reversible Umwandlung ein, wobei das β - PbWO_4 in eine bei niederen Temperaturen stabilere α -Modifikation übergeht. Die Umwandlungstemperatur wird von beigemischem PbO nicht beeinflusst. F. Zambonini fand für den Schmelzpunkt 1125°C .

Synthetischer Stolzit wurde von F. M. Jaeger und H. C. Germs durch Präzipitieren einer Lösung von Natriumwolframat mit Bleiacetat hergestellt, das Produkt enthielt:

$$\begin{aligned} &48,96\% \text{ PbO,} \\ &50,85\% \text{ WO}_3. \end{aligned}$$

Die Wärmetönung beim Schmelzen war gering, noch kleiner die bei der Umwandlung bei 877°C . Zusatz von Bleisulfat läßt die Umwandlung stärker hervortreten, dagegen wird dieselbe durch Zugabe von Bleimolybdat und Bleichromat gänzlich verwischt. Die geschmolzene und erstarrte Masse ist kristallinisch und hat grauweiße Farbe.

Binäres Schmelzdiagramm von Bleichromat und Bleiwolframat.

F. M. Jaeger und H. C. Germs untersuchten ferner das System $\text{PbCrO}_4-\text{PbWO}_4$.

Soweit Resultate in diesem schwierig zu bearbeitendem System erhalten werden konnten, sind sie im folgenden angegeben:

¹⁾ F. M. Jaeger u. H. C. Germs, Z. anorg. Chem. **119**, 162 (1921).

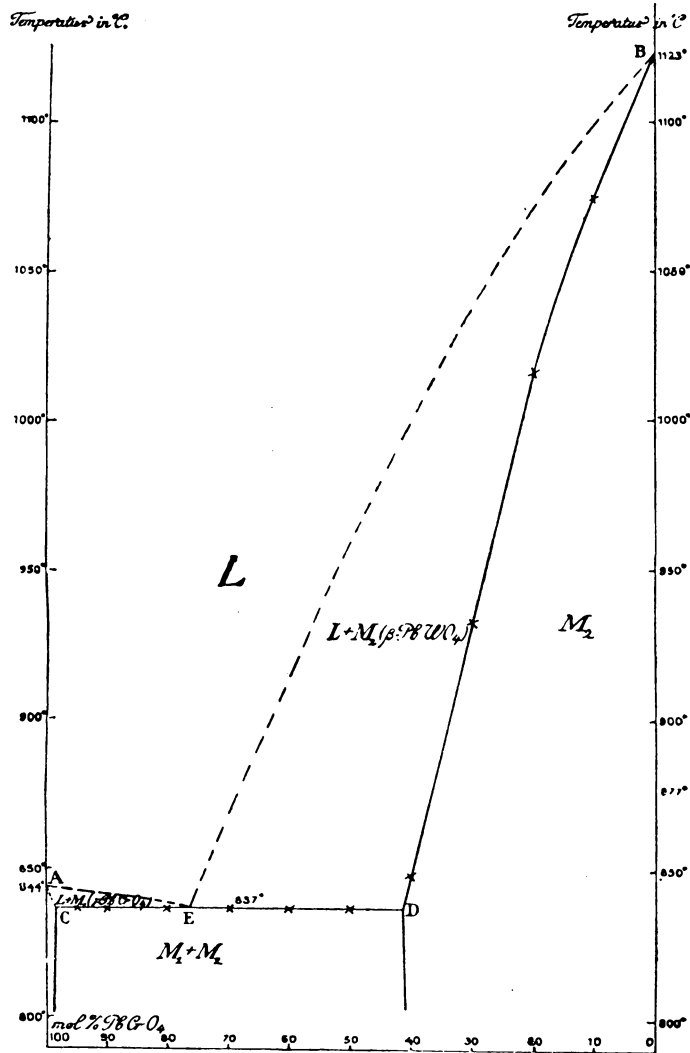


Fig. 123. Das System PbWO_4 - PbCrO_4

Zusammensetzung in Mol-Proz. PbCrO_4	Erster Effekt	Zweiter Effekt
100	—	844
95	837	—
90	837	—
80	837	—
70	837	—
60	837	—
50	837	—
40	—	848
30	—	933
20	—	1016
10	—	1075
0	—	1123

Beide Salze bilden eine Mischungsreihe mit Lücke, ähnlich wie im System $\text{PbCrO}_4\text{—PbMoO}_4$. Die eutektische Temperatur liegt bei 837°C . Die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle vom β -Typus (D) ist 41 Mol-Proz. PbCrO_4 (Fig. 123).

Über das System $\text{PbWO}_4\text{—PbSO}_4$ siehe C. Doelter dieses Handbuch Bd. IV/2, S. 623. Die Mischbarkeit des PbWO_4 mit PbSO_4 oberhalb 877° ist bedeutend größer als die von PbMoO_4 mit diesem Salz.

PbWO_4 bildet nach F. Zambonini¹⁾ mit $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ eine lückenlose Mischungsreihe.

Vorkommen und Paragenese.

Selten auf Erzgängen im böhmisch-sächsischen Erzgebirge (Zinnwald) zusammen mit Quarz, Glimmer, Wolframit, Scheelit, Molybdänit, Scheelit und Zinnstein. Fluorit, Topas und Apatit deuten auf pneumatolytische Bildungsweise des Minerals.

In den goldführenden Sanden von Minas Gerães in Brasilien und zu Broken Hill in Australien findet sich die monokline Form Raspit.

Raspit.

Kristallform. Monoklin-prismatisch.

$a:b:c = 1,3440:1:1,1136$, $\beta = 107^\circ 33'$. Zwillinge nach 100.

Die Beziehungen zu Wolframit und Krokoit siehe Bd. IV/2, S. 781.

Analysen.

	1.
MnO }	1,43
Fe ₂ O ₃ }	48,32
PbO	49,06
WO ₃	98,81

1. Von den Broken Hillgruben, Neu-Süd-Wales (Australien); anal. F.P. Treadwell, l. c., S. 863, An. Nr. 3.

Formel. PbWO_4 wie Stolzit, die Substanz ist also dimorph. Ob andererseits Isomorphie mit Wolframit vorliegt, ist zweifelhaft. Zwischen Raspit und Wolframit hat man bisher keine kristallographischen Beziehungen aufgefunden.

Eigenschaften. Die Farbe ist braun; die Härte 2,5—3.

E. S. Larsen²⁾ gibt für Raspit von Broken Hill, Neu-Süd-Wales, folgende physikalische und optische Daten:

Schmale, leistenförmige, weiche Kristalle mit sehr guter Spaltbarkeit nach (100), optisch positiv, $2V$ fast 0° . Auf der Breitseite parallele Auslöschung mit N'_a in der Längsrichtung.

$$N_\alpha = 2,27, \quad N_\beta = 2,27, \quad N_\gamma = 2,30 \pm 0,02.$$

Tafelig (100) und gestreckt nach der b -Achse, daher $\beta = b$, α schief zur Normalen auf (100); schwacher Pleochroismus.

Das Mineral ist wie der Stolzit in Salpetersäure unter Abscheidung von gelber Wolframsäure und ebenso in Kalilauge löslich.

Vorkommen. Zu Broken Hill in Australien.

¹⁾ F. Zambonini, l. c.

²⁾ E. S. Larsen, l. c.

Einfache Wolframate dreiwertiger

Substanz		Formen	Spaltbarkeit	Spez. Gew.
$\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	monoklin 1,006 : 1 : 1,520 $\sphericalangle \beta = 90^\circ 34'$	$c \{001\}, m \{110\}, p \{111\},$ $r \{\bar{1}11\}, t \{331\}, v \{\bar{3}31\},$ $\alpha \{335\}, \beta \{\bar{3}35\}, \gamma \{447\}$	$\{110\}$ gut	8,24 bei 7,5°
$\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,566	$\{111\}$	$\{001\}, \{111\}$ unvollk.	
$\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$	tetragonal 1 : 1,5257	$\{111\}, \{313\}, \{hkl\}$		6,77 bei 16,5°

Die Wolframate dreiwertiger Elemente.

Synthetisch sind diese Verbindungen von F. Zambonini¹⁾ hergestellt worden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften finden sich in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Wismutwolframat.

Kristallform. Künstliche Kristalle nach F. Zambonini²⁾ monoklin (pseudotetragonal), tafelig nach der Basis.

$$(001) : (110) = 89^\circ 36',$$

$$(111) : (1\bar{1}1) = 79^\circ 43'.$$

Die Flächen der Zonen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ sind nach der Zonenachse gestreift. Enge kristallographische Beziehungen scheinen zum Raspit vorhanden zu sein.

Erhitzt man das monokline $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ in NaCl drei Stunden auf $900-1000^\circ$, so bilden sich zum Teil tetragonale Bipyramiden und Tafeln einer zweiten einachsigen Modifikation (siehe die obige Tabelle) mit $(111) : (1\bar{1}1) = 80^\circ 15'$ und basaler Spaltbarkeit.

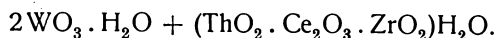
Formel. $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$.

Synthese. Durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 und WO_3 (Bi_2O_3 40,1%). $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ bildet mit PbWO_4 keine erkennbaren Mischkristalle. Eutektikum bei 813° .

Thorotungstit.

Kristallform. Rhombisch.³⁾

Chemische Zusammensetzung und Formel:



Eine **Analyse** dieses neuen Minerals, ausgeführt von J. C. Shenton, ergab:

¹⁾ F. Zambonini, l. c., S. 807.

²⁾ Derselbe, l. c., S. 807.

³⁾ T. B. Scrivenor u. J. C. Shenton, Am. Journ. 5. Ser. 13, 487 (1927).

Elemente nach F. Zambonini.

Mol.-Vol.	Schmelzpunkt	Farbe	Optische Verhältnisse
141	832°	graugrün	parallele Auslöschung auf {110} zur [110]-Kante
		farblos	
151,3	1089°	tief grünlichgelb	

MgO	Spur
CaO	1,02
Al ₂ O ₃	4,31
Fe ₂ O ₃	1,35
Seltene Erden*)	1,77
SiO ₂ ***)	0,48
ZrO ₂	1,96
ThO ₂	16,00
WO ₃	69,69
H ₂ O unter 110°	4,18
	100,76

*) Hauptsächlich Ce-Erden.

**) Als Quarz.

Da das Mineral nur etwas Quarz als Verunreinigung enthält, so lassen sich die Molekularverhältnisse wie folgt berechnen:

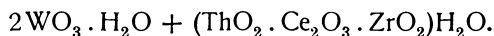
H ₂ O	0,2322
WO ₃	0,3004
Fe ₂ O ₃	0,0084
Al ₂ O ₃	0,0421
ThO ₂	0,0605
Seltene Erden*)	0,0053
ZrO ₃	0,0159
CaO	0,0181

*) Als Ce₂O₃ berechnet.

Durch Aufteilung des verfügbaren Wassers zwischen WO₃ und andererseits ThO₂, seltene Erden und ZrO₂ ergibt sich:

WO ₃	0,3004	H ₂ O	0,1502
ThO ₂ , Ce ₂ O ₃ , ZrO ₂	0,0817	H ₂ O	0,0820

und daraus die Formel:



Das Verhältnis ThO₂:Ce₂O₃:ZrO₂ ist nahezu 12:1:3.

Diese Formulierung berücksichtigt weder die Sesquioxyde Fe₂O₃ und Al₂O₃, noch CaO und MgO und darf daher nur als vorläufig angesehen werden.

Offenbar handelt es sich um ein hydratisiertes Oxyd des Wolframs und Thoriums, das dem von T. L. Walker beschriebenen Tungstit verwandt ist.

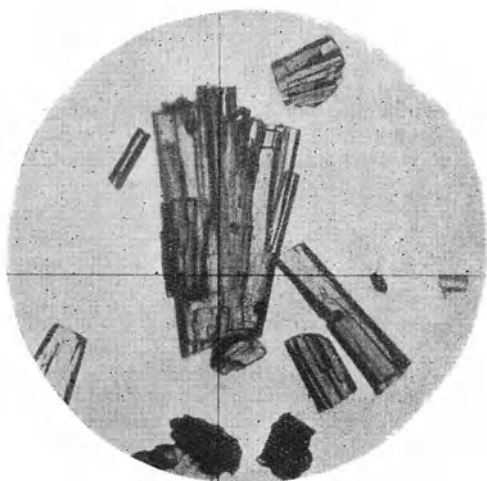


Fig. 124. Thorotungstit
nach T. B. Scrivenor u. J. C. Shenton.

Chemische Eigenschaften.

Das Mineral wird von Säuren angegriffen und durch kaustische Alkalien teilweise in Lösung gebracht; es hinterbleibt hierbei ein Rückstand von ThO_2 , Fe_2O_3 und seltenen Erden.

Physikalische Eigenschaften.

Die etwa 0,8 mm langen und 0,06 mm breiten Kristalle (Fig. 124) besitzen eine Richtung ausgezeichneter Spaltbarkeit und gerade Auslöschung. Der Brechungsexponent ist höher als 1,74. Die Doppelbrechung ist hoch, der optische Charakter ist negativ. Das spezifische Gewicht ist 5,55.

Vorkommen. Das Mineral findet sich in Zinnlagerstätten (Malayen) als Zersetzungsprodukt des Scheelits und Wolframits; der gleichzeitig anwesende Monazit liefert das Thorium und die seltenen Erden.

Uran.

Allgemeines.

Von G. Kirsch (Wien).

Die Uranminerale ebenso wie die Thorminerale stellen den Mineralchemiker vor eine Aufgabe besonderer Art. Die Radioaktivität¹⁾, der spontane Zerfall, den die beiden Elemente Uran und Thor dauernd und unaufhaltsam erleiden, wirkt nämlich durch ihre andauernde Einwirkung auf das Mineral von der Stunde seiner Entstehung an verändernd. Die Einwirkung ist zweifacher Art. Erstens entstehen durch den radioaktiven Zerfall neue Atome und zwar aus einem Uranatom schließlich, wenn wir von den gewichtsmäßig kaum in Betracht kommenden Zwischenprodukten absehen, je ein Blei-atom und acht Heliumatome. So langsam der Vorgang sich auch abspielt, in geologischen Zeiträumen werden die Produkte des radioaktiven Zerfalls doch bequem analytisch nachweisbar, ja, sie können infolge ihrer Menge sogar als für die Aufstellung einer Molekülformel berücksichtigenswert erscheinen. Zweitens steht die ein radioaktives Element enthaltende Substanz dauernd

¹⁾ Vgl. den Artikel: „Die Bedeutung der Radioaktivität für die Mineralogie“ von St. Meyer, Bd. III. 2, S. 235.

unter Einwirkung der beim Zerfall freiwerdenden Energie, die besonders in Form der rasch bewegten Heliumatomkerne, der sogenannten α -Teilchen, in großer Intensität auftritt. Ein solches α -Teilchen, das rund $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{15}$ der Lichtgeschwindigkeit besitzt, vermag hunderttausend Atome zu durchdringen und zu ionisieren, ehe seine Geschwindigkeit auf die der Wärmebewegung entsprechende abgebremst ist. Daß eine solche dauernde Beschießung auf die Struktur nicht ohne Einfluß bleiben kann, liegt auf der Hand. Infolgedessen haben wir es bei einem Uranmineral eigentlich nie mit dem ursprünglichen Individuum zu tun, sondern stets mit einem mehr oder weniger umgewandelten Produkt und zwar ist sein Zustand um so mehr von dem ursprünglichen entfernt, erstens je älter es ist und zweitens je stärker aktiv es ist, d. h. je mehr Uran (oder Thor) es enthält.

Diese Umstände erschweren eine Einreihung besonders der Pechblenden in die mineralchemische Systematik, und wenn auch in den letzten Jahren durch verschiedene Untersuchungen und theoretische Betrachtungen in dieser Richtung einige Klarheit geschaffen worden ist, so kann doch die Lösung dieses Problems noch nicht als abgeschlossen gelten. Näheres hierüber wird in dem Abschnitt über die Konstitution der Pechblenden mitgeteilt.

Wegen dieser noch bestehenden Unsicherheit wird auch davon abgesehen, in der Zusammenstellung der Pechblendenanalysen Spezies und Varietäten zu trennen. Das vorliegende Analysenmaterial ist an sich schon inhomogen genug, weil von den verschiedenen Autoren die Analysen von verschiedenem Standpunkte und mit den verschiedensten Zielen unternommen wurden. Dies gilt besonders von den zum Zwecke der Altersbestimmung gemachten Analysen, bei denen nur das Verhältnis zwischen der Menge des Urans und den Mengen seiner Zerfallsprodukte gesucht wurde. In solchen Fällen wurde oft nur auf die Bestimmung dieser Bestandteile und etwa noch des Thoriums Wert gelegt, während die übrigen Bestandteile nur gruppenweise, summarisch oder überhaupt nicht untersucht wurden. Es schien daher am zweckmäßigsten, die Pechblendenanalysen nach Autoren geordnet zu bringen, weil dies ungefähr auch die Einteilung nach der angewandten Methode und nach dem Ziele der Untersuchung bedeutet und so doch mehrere Einteilungsgründe auf einmal zur Geltung kommen.

Analytische Untersuchung der Uranmineraleien.

Von **Eduard Körner** (Wien).

Die eigentlichen Uranmineraleien, welche in diesem Abschnitte behandelt werden, Uranoxyde und Uranate, sind samt und sonders leicht auf nassem Wege aufschließbar. In den Pechblenden findet sich fast stets ein großer Teil aller chemischen Elemente vor. Die Darstellung der Analysenmethoden für Pechblenden umfaßt daher auch schon die Analysenmethoden für die übrigen Uranmineraleien dieses Abschnittes.

Methode nach W. F. Hillebrand.¹⁾

a) Charakteristik und Besonderheiten.

1. Abscheidung der Hauptmenge der seltenen Erden mit Oxalsäure und des Restes in schwefelsaurer Lösung mit Alkohol.

¹⁾ W. F. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 78 (1891).

2. Variante: Abscheidung der seltenen Erden vom Uran aus der gemeinsamen Lösung in Ammoncarbonat durch bloßes Erwärmen bis zu dem Stadium, in welchem Uran als Komplex noch in Lösung bleibt, während die seltenen Erden fast vollständig ausfallen.

3. Grobe Trennung des seltenen Erdgemisches.

b) Ausführung des Analysenganges.

Das Mineral wird zerkleinert, Gangart und Staubfeines weggeschlämmt, außer Columbit, der nicht weiter stört und bei 100° C getrocknet.

Davon werden etwa 2 g Einwage genommen, in so wenig als möglich verdünnter Salpetersäure am Wasserbad gelöst (um die Gangart möglichst nicht anzugreifen), bis die anfangs heftige Gasentwicklung aufhört.

Dann wird filtriert.

Der Rückstand wird geglüht und als Gangart gewogen (Columbit, schwarz). Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, um die lösliche Kieselsäure abzuscheiden, dann wird mit Wasser und Salpetersäure aufgenommen, die ausgeschiedene Kieselsäure filtriert, geglüht und gewogen und mit Flußsäure und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft.

In das Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Fällung als Bleisulfid angesehen und wie üblich in Bleisulfat übergeführt und bestimmt.

Sodann wird Ammoniak und Ammoncarbonat hinzugefügt, bis Uran und die seltenen Erden wieder in Lösung gegangen sind. Eisen und Mangan werden als Sulfide gefällt. Man läßt sie in einem nicht über 250 ccm fassenden, verschlossenen Kolben sich über Nacht absetzen. Um sich von der Vollständigkeit der Wiederauflösung des primär ausgefallenen Urans und Erdniederschlag besser überzeugen zu können, wird empfohlen, das von der Fällung des Bleisulfidniederschlag her stammende schwefelwasserstoffhaltige Filtrat vorerst durch Kochen vollständig vom Schwefelwasserstoff zu befreien und erst nach der Lösung von Uran und den Erden, Eisen und Mangan mit Ammonsulfid zu fällen.

Der Niederschlag mit dem Filter wird verascht und zur Kontrolle gewogen und dann, wenn notwendig, das Eisen vom Mangan getrennt, als Fe_2O_3 bestimmt und außerdem mit Kaliumpermanganat nach Reduktion titriert.

Calcium wird selten beim Eisen gefunden. Wenn Zweifel über die Vollständigkeit der Abtrennung von den Erden bestehen, so werden Eisen und Mangan ein zweites Mal in Gegenwart von Ammoniak und Ammoncarbonat als Sulfide gefällt und das Filtrat mit dem ersten vereinigt.

Diese vereinigten Filtrate enthalten nun Uran, die Erden und alles übrige in Lösung und werden auf folgende zwei Arten weiter verarbeitet.

1. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und so das vorhandene Ammoncarbonat zerstört. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und die Trennung von Uran und den seltenen Erden von allen Spuren von Magnesium und den vorhandenen Alkalien durch Zusatz von frisch bereitetem Ammonsulfid in einer Platinschale am Wasserbad bewerkstelligt, was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt.

Hierauf wird filtriert.

Diese Methode gewährleistet keine sichere Trennung vom Calcium. Es enthält auch das Filtrat selten Spuren von Calcium, obwohl dieses stets im Mineral anwesend ist, wohl aber alles Magnesium und die Alkalien.

Die Fällung, die alles Uran und die seltenen Erden nebst Schwefel enthält, wird mit Salpetersäure extrahiert, die Lösung zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, gekocht und mit Oxalsäure und 2–3 Tropfen Ammonoxalat versetzt.

Die Fällung der Oxalate wird abfiltriert, mit schwacher Oxalsäurelösung gewaschen und geglüht und zur späteren Verarbeitung aufbewahrt (Hauptmenge der seltenen Erden).

Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand, um die Oxalsäure zu zerstören, geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit ungefähr so viel Schwefelsäure eingedampft, als hinreicht, um alles in Sulfat überzuführen. Wenn alle Salpetersäure vertrieben ist, wird mit wenig Wasser aufgenommen und die $2\frac{1}{2}$ –3fache Menge Alkohol zugesetzt und 12 Stunden stehen gelassen, wodurch der letzte Rest der Erden, sowie alles Calcium ausgefällt werden. Dann wird die Fällung abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Nach dem Trocknen wird mit verdünnter Salpetersäure gelöst und die seltenen Erden vom Calcium durch Ammoniak getrennt und zu der Hauptmenge hinzugefügt.

Das alkoholhaltige Filtrat wird zur Trockne eingedampft, geglüht, in Salpetersäure und Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und gekocht.

Der sich abscheidende Niederschlag enthält nunmehr alles Uran, aber auch noch Spuren seltener Erden.

Er wird abfiltriert und in Luft (besser Sauerstoff) konstant geglüht und als U_3O_8 ($= UO_2 \cdot 2UO_3$) gewogen, sodann in Wasserstoff konstant geglüht und als UO_2 gewogen.

Dieses UO_2 enthielt meist doch noch $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}\%$, bezogen auf das Mineral an seltenen Erden. Dies wurde bei zwei Analysen konstatiert, als die im folgenden beschriebene Äthermethode zur Kontrolle der Reinheit angewendet wurde.¹⁾

Sie besteht darin, daß man die zur völligen Trockenheit eingedampften Nitrate mit Äther behandelt, filtriert, gut mit Äther wäscht und die ungelöst am Filter zurückbleibenden Erdnitrate (nebst Spuren Uran) in Wasser mit 1 Tropfen Salpetersäure löst. Diese Lösung wird zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst und die Erden mit Oxalsäure siedend gefällt und als drittes Teilprodukt zur Hauptmenge hinzugefügt. Die Gesamtheit der Erden werden geglüht und als Oxyde bestimmt. Es empfiehlt sich, die Äthertrennung ein zweites Mal zu wiederholen.

Die Trennung der seltenen Erden erfolgt auf folgende Weise.

Die Oxyde werden lange mit verdünnter Schwefelsäure digeriert und nach dem Filtrieren die Behandlung mit Schwefelsäure am eventuellen Rückstand wiederholt.²⁾ Dann wird in die möglichst neutrale Lösung festes Kaliumsulfat zugesetzt.

Die so gewonnene Fällung enthält die Kaliumdoppelsulfate von Th, Ce, La und Di. Die Lösung enthält die Yttererden nebst Spuren von Uran und Ca.

Sie wird mit carbonatfreiem Ammoniak versetzt, wobei Ca in Lösung bleibt. Die ausgefällten Yttererden + Uran werden in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die Yttererden heiß mit

¹⁾ Es sei gleich hier auf die Unzuverlässigkeit dieser Äthermethode aufmerksam gemacht, wie aus den weiter unten beschriebenen Versuchen von E. Gleditsch (siehe Methode nach E. Gl.) deutlich hervorgeht.

²⁾ Besser zum Ziele gelangt man durch Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat in der Hitze.

Oxalsäure gefällt. Etwaiges Calcium wird durch mehrmaliges Lösen des Niederschlages und Fällen der Yttererden mit Ammoniak beseitigt. Die Lösung nach der letzten Oxalsäurefällung enthält noch Spuren von Uran und Ca, die ebenfalls durch Ammoniak getrennt werden (Uran gewöhnlich 4–7 mg U_3O_8). Schließlich werden alle gefundenen Mengen Calcium vereinigt und bestimmt und ihr Oxydgewicht von dem der Erdoxyde abgezogen. Dies gilt auch für die letzten Spuren von Uran.

Die, wie oben erwähnt, gewonnene Fällung von Th, Ce, La und Di als Kaliumdoppelsulfate, wird in Wasser gelöst, Natronlauge zugesetzt und durch die, die Erden als suspendierte Hydroxyde enthaltende Lösung längere Zeit ein lebhafter Chlorstrom durchgeschickt. Hierdurch wird Th und Ce von La und Di abgetrennt. Th und Ce werden durch Kochen mit Natriumthiosulfat getrennt.

Zur Beurteilung des Erdtrennungsganges werden folgende näheren Angaben gemacht:

Das Thoriumoxyd war rein weiß und gab theoretisches Molekulargewicht. Das Ceroyd löste sich mit dunkelgelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die Farbe verschwand augenblicklich mit schwefliger Säure und kehrte bei Oxydation mit Bleidioxyd und Salpetersäure wieder tiefgelb zurück. Die Oxyde von La und Di waren braunrot und leicht löslich. Der mit Ammoniak erzeugte Niederschlag gab mit Jodpulver manchmal tiefblaue Färbung (La).

Die Yttererdoxyde waren strohgelb und leicht löslich in verdünnten Säuren. Die Prüfung der Lanthan- und Didymfraktion zeigte, daß die eine Kaliumsulfatfällung genügte.

Nach W. F. Hillebrand ist die Methode der Identifizierung von Zirkon mit Curcumpapier bei kleinen Mengen Zr höchst unzuverlässig. Daher konnte beim Thorium zwar in manchen Fällen Zr nachgewiesen werden, in anderen Fällen aber seine Anwesenheit nicht ausgeschlossen werden.

2. (Variante.) Die zweite Art der Trennung, der von Gangart, Kieselsäure, Bleisulfat, Eisen und Mangan durch den vorhergehenden Gang befreiten übrigen Bestandteile der Uranpechblende, der übrigens W. F. Hillebrand den Vorzug gibt, ist folgende:

Die von der Ammonsulfidfällung herstammende, stark ammoncarbonathaltige Lösung (Filtrat) wird zur Zerstörung des Ammoncarbonats aufs Wasserbad gestellt. Nach einiger Zeit ist deutlich bemerkbar, daß sich die Erdcarbonate auszuschcheiden beginnen und mit einiger Übung auch leicht der Punkt feststellbar, wo dies vollständig der Fall ist, während Uran noch völlig in Lösung bleibt. Jetzt wird filtriert. Das Filtrat zeigte mit Oxalsäure meist keine merkliche Fällung mehr, wird jedoch wie sub 1 mit Alkohol und das U_3O_8 nach Überführung in Nitrat mit Äther behandelt, um sicher zu sein. Die abfiltrierte Fällung wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen, mit Oxalsäure gefällt und filtriert. Diese Fällung enthält die seltenen Erden neben Spuren Calcium.

Das Filtrat kann noch Spuren seltener Erden enthalten, da nach W. F. Hillebrand die Fällung mit Oxalsäure nie vollständig quantitativ ist.

Methode nach Ellen Gleditsch.

a) Charakteristik und Besonderheiten.

Abtrennung der seltenen Erden als Fluoride. Trennung des Eisens vom Uran mit Ammoncarbonat, Ammoniak, Ammonsulfid. Bestimmung des Urans als Pyrophosphat.

b) Ausführung des Analysenganges.

Etwa 2 g der fein pulverisierten Substanz werden in einem Kolben mit 30 g 20%iger Salpetersäure etwa eine halbe Stunde am Wasserbad erhitzt, bis sie sich auf Spuren von Columbit gänzlich gelöst hat.

Nun wird filtriert und gut gewaschen. Das Filtrat wird mehrmals unter Säurezusatz zur Trockne eingedampft, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert und heiß gewaschen. Filtrerrückstand ist Kieselsäure, die, wie üblich verascht, geglüht und gewogen wird. SiO_2 .

In das Filtrat wird heiß Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sich Bleisulfid (nebenbei stets Spuren von Wismutsulfid) abscheidet, das auf bekannte Weise in Sulfat übergeführt und als solches bestimmt wird. PbSO_4 .

Aus der Lösung wird der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und jetzt in einer Platinschale zur kochenden Flüssigkeit Flußsäure zugesetzt.

Es fallen die Fluoride der seltenen Erden. Sie werden kalt abfiltriert, gewaschen und durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Diese werden in kaltem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtriert, dann in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, in Wasser aufgenommen, mit Ammonnitratlösung versetzt und mit Wasserstoffsperoxyd das Thorium gefällt, diese Operation an der Fällung noch einmal wiederholt und dann das Thorium zu Oxyd verglüht und als ThO_2 bestimmt.

Die vereinigten Filtrate der auf obige Weise in Nitraten umgewandelten seltenen Erdfluoride werden dann mit Ammoniak versetzt, die ausgefallenen seltenen Erdhydroxyde filtriert, geglüht und als Oxyde gewogen. Oxyde der seltenen Erden.

Das Filtrat von den abgeschiedenen Fluoriden wird gekocht, dann leicht ammoniakalisch gemacht, der sich abscheidende Niederschlag filtriert und gewaschen.

Der Niederschlag, der in der Hauptmenge aus Ammoniumuranat und Eisenhydroxyd besteht, aber auch Spuren von Hydroxyden anderer Metalle enthalten kann, wird in schwacher Salzsäure gelöst, die Lösung lauwarm mit Ammoniak und Ammoncarbonat im Überschuß versetzt, dann einige Tropfen Ammonsulfid zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen.

Der Niederschlag wird filtriert, geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Das Filtrat wird nun, um das Ammoncarbonat zu zerstören, fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gelöst, in einem Meßkolben aufgefüllt und ein aliquoter Teil (etwa 0,5 g Mineral entsprechend) nach H. Brearley weiter behandelt.

Dieser Teil wird auf etwa 200 ccm verdünnt, in einem Erlenmeyerkolben zum Kochen erhitzt und 2 g Phosphorsalz ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) zugesetzt.

Trübt sich die Lösung, dann setzt man tropfenweise vorsichtig verdünnte Salpetersäure zu bis zur Klärung. Bleibt die Lösung klar, dann versichert man sich durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnten Ammoniaks, daß sie nicht zu sauer ist.

Zu der kochenden Lösung wird nun 20 ccm Essigsäure und eine heiße Lösung von 10 g kristallisierten Natriumhyposulfits zugesetzt. Hierauf wird die Lösung tief gelb und scheidet bald einen dichten Niederschlag aus. Man kocht 10 Minuten, filtriert, trocknet am Filter, verascht und glüht schwach.

Dieses grüne Phosphat von unbekannter Zusammensetzung wird im Tiegel

mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, am Wasserbad getrocknet, wieder gegläht und dann als wohldefiniertes gelbes Uranpyrophosphat gewogen.

Im folgenden werden einige Belegziffern nach Ellen Gleditsch für diese Uranbestimmungsmethode nach H. Brearley gegeben:

Bröggerit A. 7,0376 g Mineral.

Nach Abscheidung von Eisen und seltenen Erden wurde die Lösung auf 250 ccm verdünnt. Je 10 ccm entsprechend 0,2815 g Mineral gaben:

1. 0,2714 g Uranpyrophosphat, entsprechend 64,41% Uran.
2. 0,2712 g " " 64,37% "

0,3270 g Mineral auf 100 ccm verdünnt. 50 ccm Lösung, entsprechend 0,1635 g Mineral gaben:

0,1575 g Uranpyrophosphat, entsprechend 64,63% Uran.

Bröggerit B. 1,9252 g Mineral auf 100 ccm verdünnt. Je 20 ccm, entsprechend 0,38504 g Mineral gaben:

1. 0,3646 g Uranpyrophosphat, entsprechend 63,26% Uran.
2. 0,3648 g " " 63,29% "
3. 0,3656 g " " 63,44% "
4. 0,3656 g " " 63,44% "

Anschließend an diese sehr elegante Arbeitsmethode von Ellen Gleditsch seien hier auch noch ihre Versuche geschildert, die sie über die, bei vielen Chemikern beliebte, und von einigen Autoren als sehr zuverlässig gepriesene, Methode der Trennung des Thoriums und der seltenen Erden vom Uran als Nitrate in organischen Lösungsmitteln wie Äther und Aceton, angestellt hat.

„Man hat des öfteren festgestellt, daß die gewöhnlichen Methoden keine wirksame Trennung des Urans vom Thorium erlauben. Das Thoriumoxyd löst sich ebenso wie das des Urans in überschüssigem Ammoncarbonat, so daß dieses für gewöhnlich unentbehrliche Reagens hier seinen Wert verliert.

Die gewöhnlichste Methode besteht darin, das Thorium mit Oxalsäure zu fällen, was aber sehr oft nicht vollständig vor sich geht; ein kleiner Teil des Thoriums bleibt in Lösung beim Uran und läßt sich in der Folge schwer von diesem trennen.“

Nach O. Hauser¹⁾ ist die Fällung des Thoriums mit Oxalsäure dann quantitativ, wenn man erstens sehr stark salpetersauer macht, zweitens so viel Oxalsäure im Überschuß verwendet, daß das Uran ganz in komplexe Uranyl-oxalsäure ($\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4]_3\text{H}_2$) übergeführt ist.

„Man weiß, daß das Nitrat des Urans sich vollständig in gewissen organischen Flüssigkeiten löst; manche Chemiker haben zu wiederholten Malen empfohlen, sich ihrer zu bedienen, um das Uran vom Thorium zu trennen.

Ich habe Äther verwendet, der rein und trocken zur Verwendung kam, um Spuren von Thorium von fast reinem Uranyl nitrat zu trennen und die Methode erschien mir zufriedenstellend. Dennoch ließen mich neuere Erfahrungen an der Methode zweifeln und ich wünschte eine entscheidende Probe zu machen.

¹⁾ O. Hauser, Z. f. anal. Chem. 47, 677 (1908) und R. Abegg, Z. anorg. Chem. III, 2, S. 844.

Ich bereitete mir eine Lösung, welche in 500 ccm 100 g Uranylнитrat und 5 g Thoriumnitrat enthielt. Wenn man eine Probe des Thoriumnitrats stark glüht, so wird es in ThO_2 umgewandelt und ich habe festgestellt, daß 1 g Nitrat 0,4814 g ThO_2 entsprach.

1. Versuch. 100 ccm der Lösung wurden zur Trockne gedampft und der Rückstand im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Dann wurde er mit reinem, vollständig trockenem Äther extrahiert, sodann mit salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung wieder eingedampft und getrocknet. Nach neuerlicher Extraktion mit Äther wurde derselbe Vorgang wiederholt. Der Rückstand war jetzt farblos und sehr gering. Er wurde zur Rotglut erhitzt und gewogen. Ich fand 0,0358 g ThO_2 , entsprechend 0,0744 g Nitrat. 92,56% des Thoriumnitrates waren also durch den Äther gelöst worden.

2. Versuch. 100 ccm wurden vollständig so, wie vorhin beschrieben, behandelt. Der geglühte Rückstand wog 0,0412 g ThO_2 , entsprechend 0,0855 g Nitrat. Es waren also 91,45% des Thoriumnitrates durch den Äther gelöst worden.“

„Ich versuchte hierauf Aceton als Lösungsmittel. Es löst Uranylнитrat vollständig. Es ist angenehmer, mit Aceton zu arbeiten, weil es nicht so flüchtig ist wie Äther. Aber wenn es sich um die Trennung des Uranyl-nitrates vom Thoriumnitrat handelt, ist es ebenfalls wertlos, wie folgender Versuch beweist.

3. Versuch. 100 ccm derselben Lösung wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand im Trockenschrank getrocknet. Sodann wurde er mit reinem Aceton behandelt. Was unlöslich zurückblieb, wurde in Wasser und Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen dieser Lösung wurde der Rückstand wieder getrocknet und neuerlich mit Aceton extrahiert. Da der Rückstand nun gänzlich farblos erschien, war anzunehmen, daß alles Uran in Lösung ging und so wurde er geglüht und gewogen. Er wog nur 0,0248 g ThO_2 , entsprechend 0,0515 g Nitrat, d. h. 94,85% Thoriumnitrat waren durch das Aceton gelöst worden.“

„Ich unterzog die Lösung in Aceton einer weiteren Behandlung, um mich zu überzeugen, daß das fehlende Thoriumnitrat auch wirklich in Lösung war.

Das Aceton wurde durch Destillation entfernt und der Rückstand in angesäuertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in einer Platinschale erwärmt und einige Tropfen Flußsäure hinzugefügt. Es bildete sich ein leichter Niederschlag von Thoriumfluorid, welcher nach einiger Zeit dichter wurde, fast pulverig und sich leicht filtrieren ließ. Das Fluorid wurde durch Glühen in Dioxid übergeführt und gewogen. Es betrug 0,4314 g ThO_2 , welche zu den 0,0248 g, die als unlöslich befunden wurden, addiert 0,4562 g ergaben, was gegenüber 0,4814 g, die man hätte finden sollen, in Anbetracht der geringeren Sorgfalt, mit der der letzte Teil des Versuches durchgeführt wurde, immerhin als gute Übereinstimmung bezeichnet werden kann.“

„Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß man weder durch Äther noch durch Aceton eine wirksame Trennung des Thoriums vom Uran erreichen kann.

Gleichzeitig wurde ich durch diese Versuche aufmerksam darauf, wie zufriedenstellend eigentlich die Trennung durch Flußsäure war. Die einzige Schwierigkeit bedeutet die Notwendigkeit der Verwendung von Platingefäßen. Doch wenn man einige besitzt, so hat man die Annehmlichkeit, immer diese

Methode anzuwenden, um das Uran vom Thorium und den anderen seltenen Erden zu trennen.“

„Es folgt ein Beispiel der erhaltenen Resultate. Ich bereitete mir eine Lösung, welche 10,1806 g Uranylнитrat und 1,00 g Thoriumnitrat enthält. Andere Proben dieser selben Nitrats wurden durch Glühen in Oxyde übergeführt, um ihren genauen Gehalt zu ermitteln. 10 ccm der Lösung wurden auf 300 ccm verdünnt und in einer Platinschale beinahe bis zum Aufkochen erhitzt. Dann wurde die Schale von der Flamme entfernt und einige Tropfen reiner Flußsäure zugesetzt.

Man läßt die Schale ungefähr 24 Stunden stehen und filtriert durch einen Platin- oder Kautschuktrichter. Das Fluorid ist dicht und läßt sich leicht filtrieren. Es wird hierauf vor dem Gebläse in einem Platintiegel geglüht, bis konstantes Gewicht erreicht ist. Zum Filtrat fügt man etwas Schwefelsäure und dampft bis zur Trockne ein, um die Flußsäure zu vertreiben. Der Rückstand wird in 300 ccm Wasser gelöst, dem einige Tropfen Salpetersäure und etwas Ammonnitrat zugesetzt wurden. Man erwärmt die Flüssigkeit und setzt Ammoniak in leichtem Überschuß zu. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis der ammoniakalische Geruch fast verschwunden ist. Hierauf filtriert man und wäscht mit ammonitrathaltigem Wasser. Dann wird der Niederschlag geglüht und als U_3O_8 gewogen.“

Die Ergebnisse sind folgende

ThO ₂		U ₃ O ₈	
Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
1. 0,0488	0,0482	0,5884	0,5862
2. 0,0484	0,0482	0,5818	0,5862

Methode nach P. Jannasch.

a) Charakteristik und Besonderheiten.

Fällung des Wismuts mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung. Trennung des Eisens vom Uran mit Ammoniak in hydroxylaminchlorhydrathaltiger Lösung. Vertreiben der Ammonsalze aller Säuren durch Abrauchen des Trockenrückstandes mit konzentrierter Salpetersäure bzw. wechselweises Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure (speziell bei Anwesenheit von Sulfaten), Fällung des Magnesiums aus dem Chloridgemisch mit Quecksilberoxyd und Verglühen zu MgO. Anwendung von Quecksilberoxalat bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat. Schwefelbestimmung direkt aus der salzsauren Lösung des Erzes unter Zusatz von Hydrazinchlorid mit Bariumchlorid.

(Zur Verhinderung des Mitfallens von Ferri- und Uranbariumsulfat).

b) Ausführung des Analysenganges.

P. Jannasch beschreibt die zur Analyse verwendeten Stücke der Uranpechblende von St. Joachimstal als völlig kompakt von schwarzglänzendem Aussehen und gangartfrei bis auf kleine Stellen.

Die durch die photographische Platte als einwandfrei befundenen Stücke von der ersten Zerkleinerung wurden nochmals zerkleinert und wieder einzeln ausgesucht, schließlich im Achatmörser fein pulverisiert.

Die Einwage wurde unter Erwärmen mit starker Salpetersäure unter Zusatz von Wasser zersetzt, wobei sich die Kieselsäure gelatinös abschied. Nach wiederholtem Eindampfen mit konzentrierter Säure wird mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet, mit Wasser aufgenommen und nach einigem Stehen am Wasserbad filtriert. Nach Glühen und Wägen hinterläßt die so abgeschiedene Kieselsäure bei Behandeln mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure nur wenige Milligramme Rückstand, deren salzsaure Lösung zur Hauptlösung gefügt wird.

Die Lösung wird auf 400 ccm verdünnt und heiß Schwefelwasserstoff eingeleitet, sodann mit heißem Schwefelwasserstoffwasser verdünnt (etwa 260 ccm), welche Variante gegenüber der sonst üblichen gleich anfänglichen Verdünnung den Vorteil hat, daß dadurch die Möglichkeit des Mitfallens kleiner Mengen von Uran verringert wird. Die Sulfide setzen sich schön ab und werden durch ein kleines Filter von der übrigen Lösung getrennt.

Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff-Ammonnitratwasser gewaschen, das Filter auf einem Uhrglas ausgebreitet und die Sulfide mit siedendem Wasser in eine Porzellanschale abgespritzt. Darin werden sie nun mit reiner 4%iger Natriumsulfidlösung am Wasserbad digeriert, ebenso auch das Filter mit heißer Sulfidlauge behandelt.

Nun wird filtriert. Um trübes Durchlaufen völlig zu verhindern, wird Natriumsulfidlösung heiß zugesetzt.

Der Niederschlag am Filter wird mit heißer Salpetersäure behandelt, ebenso die Filter und schließlich wird mit heißem gesättigten Bromwasser durchgewaschen.

Die auf diese Weise behandelten Filter geben beim Veraschen keine wägbaren Reste mehr. Die Trennung von Blei und Wismut erfolgt nunmehr durch überschüssige Schwefelsäure in salpetersaurer Lösung unter Zusatz von Alkohol. Das Filtrat wird nun zur Trockne verdampft, mit roter rauchender Salpetersäure und zuletzt mit Salpetersäure und Wasserstoffsperoxyd behandelt, die Schwefelsäure abgeraucht und das mit Salzsäure aufgenommene Wismut mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd gefällt, welche Methode gegenüber den sonst üblichen viele Vorteile besitzt. Vor allem läßt sich der Niederschlag vorzüglich und rasch filtrieren.

Der Niederschlag wird im Luftbad geblüht und gewogen.

Die Trennung von Arsen und Antimon wird nun so bewerkstelligt, daß aus der sulfalkalischen Lösung zunächst beide mit Salzsäure gefällt werden. Nach längerem Stehen am Wasserbade wird filtriert, mit Ammonnitrat-Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und der Niederschlag in Königswasser und Bromwasser gelöst. Nun wird fast zur Trockne eingedampft und in Wasser unter Zusatz von Weinsäure gelöst. Dann wird das Arsen mit Magnesiummischung gefällt. Eventuell wird die Fällung wiederholt.

An Antimon sind in diesem Erz nur Spuren vorhanden.

Zur Trennung des Urans vom Eisen wird die salzsaure Lösung, das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung auf etwa 100 ccm eingengt und nun die Hydroxylaminmethode durchgeführt.

Man fügt zu der warmen Lösung 5 g Hydroxylaminchlorhydrat, kocht einige Minuten auf und fügt bis zu deutlichem Überschuß Ammoniak zu und erwärmt noch einige Zeit, bringt dann den Niederschlag auf ein geräumiges Filter, löst ihn in kochender Salzsäure 1:1 und wiederholt diese Operation

3 mal, wobei das erstmal 2,5 g, die weiteren Male je 2 g Hydroxylaminchlorhydrat angewendet werden.

Die Methode ist reinlich, rasch und quantitativ. Beim letzten Male muß das Filtrat vollständig farblos sein. Man benützt bis zum vorletzten Male immer dasselbe Gefäß zur Fällung, ohne quantitativ auszuwaschen.

Bestimmung des Urans.

Nach Vertreibung der Ammon- und Hydroxylaminsalze aus dem Rückstand der eingedampften gesammelten Filtrate durch wechselweises Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure wird das Uran in der Siedehitze mit Ammoniak wenigstens zweimal gefällt. Dabei soll unbedingt eine reichliche Menge Ammonchlorid und Überschuß von Ammoniak vorhanden sein, um Zink und Kalk in Lösung zu halten.

Ein trübes Durchlaufen des Niederschlages wird verhindert durch Anwendung einer ammoniakalischen 5%igen Ammonnitratlösung als Waschwasser.

Man glüht den Niederschlag zuerst als U_3O_8 in Luft konstant, sodann im Wasserstoffstrom als UO_2 konstant.

Zink und Kalk werden bestimmt, indem die vereinigten Filtrate von den Uranfällungen eingedampft und durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure möglichst von den Ammonsalzen befreit werden.

Das Zink kann nun aus essigsaurer Lösung in Gegenwart von Ammonacetat mit Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Im Filtrat fällt man Ca mit Ammonoxalat.

Das Magnesium wird nach den Angaben des Verfassers mit Quecksilberoxalat abgeschieden, da es in diesem Falle wegen der Anwesenheit von Magnesiumsulfat mit Quecksilberoxyd nicht möglich ist.

Kalium und Natrium wurden mit Platinchlorid unter Anwendung von 80% Alkohol getrennt.

Die Bestimmung des Wassers erfolgte aus einer Einwage des Minerals im Glühröhr unter Vorlage von Bleioxyd und Bleisuperoxyd und Durchsaugen durch ein vorgelegtes Chlorcalciumröhr.

Die Bestimmung des Schwefels erfolgte aus einer eigenen Einwage direkt aus der salzsauren Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure, wobei 3 g Hydrazinchlorid zugesetzt wurden, um das Mitfallen von Ferri- und Uranbariumsulfat zu verhindern.

In diesem Mineral wurden nur sehr geringe Mengen seltener Erden gefunden.

Methode wird nicht angegeben.

Methode nach C. W. Davis.¹⁾

a) Charakteristik und Besonderheiten.

Der Analysengang ist scheinbar nicht als allgemeiner Gang für Uranpfecherze gedacht, sondern mehr für die eine Spezies, das Katangaerz, zusammengestellt worden.

Er kombiniert mehrere Methoden und bringt viel mehr Elemente, als es sonst üblich ist, auch die nur in Spuren vorhanden sind, zur Bestimmung. Dadurch wird er äußerst kompliziert.

¹⁾ C. W. Davis, Am. Journ. [5] 11, Nr. 63 (1926).

Nur durch Anwendung einer systematischen Numerierung aller Rückstände mit R_{1-x} , aller Filtrate mit F_{1-x} und aller Fällungen mit P_{1-x} , sowie durch die Angliederung einer schematischen Zusammenstellung, kann er dem Leser einigermaßen übersichtlich gemacht werden.

Durch die überwältigend große Zahl der Einzeloperationen macht er wohl den Eindruck äußerster Exaktheit, doch leidet darunter sicherlich die Genauigkeit der Einzelbestimmungen.

Bemerkenswert ist die Bestimmung des Molybdäns als Bleimolybdat.

Die Trennung des Urans und der Erden von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch die veraltete, von vielen Autoren (siehe oben Methode von P. Jannasch) als ungenau bezeichnete Ammoncarbonat-Ammonsulfidmethode.

Grobe erste Abtrennung der seltenen Erden nach W. F. Hillebrand aus der ammoncarbonathaltigen Lösung durch Erhitzen bis zu einem bestimmten Punkt.

Colorimetrische Bestimmung des Mangans während des Ganges.

Indirekte Bestimmung der Alkalien aus der Differenz Alkalisulfate + Mg-Sulfat und dem aus $Mg_2P_2O_7$ berechneten Wert an Mg-Sulfat.

b) Ausführung des Analysenganges.

2 g des bei 100° getrockneten und gereinigten Minerals werden mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Das Ungelöste (R_1) wird abfiltriert und gewaschen, (F_1) R_1 wird geglüht und als Verunreinigung betrachtet. **Gangart** F_1 wird zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und filtriert ($F_2 - R_2$), R_2 wird mit Schwefelsäure behandelt, geglüht und gewogen, dann mit konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht, geglüht und gewogen. Diese Operation wird noch einmal wiederholt (R_{2a}). Die Differenz zwischen R_{2a} und R_2 ist SiO_2 , reine lösliche Kieselsäure. **SiO_2 .**

R_{2a} wird mit Ammoniak extrahiert ($F_3 - R_3$), F_3 wird auf Wolfram geprüft. R_3 wird in Salzsäure und Salpetersäure gelöst und die Lösung zu F_2 gefügt.

F_2 wird zweimal zur Trockne eingedampft, jedesmal Salzsäure hinzugefügt, schließlich mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff in der Druckflasche gesättigt, unter Druck erwärmt, filtriert und gewaschen. ($P_1 - F_4$).

P_1 wird in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht, verdünnt, Alkohol zugesetzt und durch einen Goochtiiegel filtriert ($P_2 - F_5$) und gewaschen. P_2 wird getrocknet, geglüht und als $PbSO_4$ gewogen. **$PbSO_4$.**

F_5 wird mit Salpetersäure versetzt, bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen eingedampft, mit Wasser aufgenommen, wieder in der Druckflasche mit Schwefelwasserstoff gesättigt, geschlossen erwärmt, filtriert und gewaschen ($F_6 - P_3$).

F_6 wird mit F_4 vereinigt.

P_3 wird in Salpetersäure und Bromwasser gelöst, eingedampft, Salzsäure zugesetzt, hierauf Magnesiummischung und Ammoniak hinzugefügt und die Fällung des Arsens durch einen Goochtiiegel filtriert ($P_4 - F_7$). P_4 wird geglüht und als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. **$Mg_2As_2O_7$.**

F_7 wird mit Salzsäure neutralisiert, Ammonacetat zugesetzt, zur kochenden Lösung Essigsäure und Bleiacetatlösung hinzugefügt, filtriert, gewaschen, geglüht, gewogen und bestimmt als $PbMoO_4$. **$PbMoO_4$.**

Die vereinigten Filtrate $F_4 + F_6$ werden zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes gekocht, dann etwas Salpetersäure zugesetzt und nochmals aufgekocht.

Dann wird Ammoniak und Ammoncarbonat zugesetzt, bis das anfangs ausfallende Uran und die seltenen Erden wieder in Lösung gehen, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet ($P_5 - F_8$).

P_5 wird in Salpetersäure gelöst, dann wieder Ammoniak und Ammoncarbonat zugesetzt und wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt, um noch eingeschlossenes Uran freizumachen ($P_6 - F_9$).

F_9 kommt zu F_8 . P_6 wird in Salpetersäure gelöst, gekocht und Ammoniak zugesetzt ($P_7 - F_{10}$). F_{10} kommt ebenfalls zu $F_8 + F_9$.

P_7 wird in Salzsäure digeriert ($R_4 - F_{11}$). R_4 wird mit Natriumcarbonat + Natriumnitrat geschmolzen und dann mit Wasser ausgezogen ($P_8 - F_{12}$). F_{12} wird weggegossen. P_8 wird mit Schwefelsäure digeriert und filtriert ($P_9 - F_{13}$). P_9 wird geglüht und als $BaSO_4$ gewogen. F_{13} wird mit Ammoniak versetzt und filtriert ($P_{10} - F_{14}$). F_{14} wird weggegossen. **BaSO₄**.

P_{10} wird geglüht und als ZrO_2 gewogen. Dieses wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, mit Wasser aufgenommen und wieder mit Ammoniak gefällt und filtriert ($P_{11} - F_{15}$). F_{15} wird weggegossen. **ZrO₂**.

P_{11} wird in Salzsäure gelöst und auf Zr mit Curcumapapier geprüft.

F_{11} wird mit Ammonchlorid und Ammoniak versetzt ($P_{12} - F_{16}$). P_{12} wird in Salzsäure gelöst und nochmals unter Ammonchloridzusatz mit Ammoniak gefällt ($P_{13} - F_{17}$) und filtriert. F_{17} wird mit F_{16} vereinigt.

P_{13} wird in Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, dann Weinsäure zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Jetzt wird filtriert ($P_{14} - F_{18}$).

P_{14} wird in Salzsäure gelöst, Salpetersäure zugesetzt, gekocht, mit Ammoniak wieder gefällt und filtriert ($P_{15} - F_{19}$). F_{19} wird weggegossen. P_{15} wird geglüht, gewogen und bestimmt als Fe_2O_3 . **Fe₂O₃**.

F_{18} wird zur Trockne gedampft, verkohlt, geglüht und mit Natriumcarbonat + Natriumnitrat geschmolzen, in Wasser gelöst ($P_{16} - F_{20}$). P_{16} wird in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt ($P_{17} - F_{21}$). F_{21} wird weggegossen. P_{17} wird geglüht und als $ZrO_2 + TiO_2$ gewogen. Es wird dann mit $K_2S_2O_7$ geschmolzen, in kaltem Wasser aufgenommen, Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und Ti colorimetrisch bestimmt, sodann sein Wert als TiO_2 von P_{17} abgezogen. Die Lösung wird dann mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Curcumapapier, auf Zirkon geprüft.

Zu F_{20} setzt man Ammoniak zu und filtriert ($P_{18} - F_{22}$). F_{22} wird weggegossen.

P_{18} wird geglüht und als $Al_2O_3 + P_2O_5$ gewogen. Dann wird P_2O_5 bestimmt und sein Gewicht von der Summe abgezogen. **Al₂O₃, P₂O₅**.

Zu $F_{17} + F_{16}$ wird Schwefelsäure zugesetzt, abgeraucht, mit Wasser aufgenommen, Silbernitrat hinzugefügt, dann erwärmt und mit Ammoniumpersulfat eine colorimetrische Manganbestimmung durchgeführt, d. h. die Farbe des zu Übermangansäure aufoxydierten vorhandenen Mangans in bekanntem Volumen mit der Farbe einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt im gleichen Volumen verglichen. **Mn**.

Aus dieser Lösung wird das Silber als Chlorid entfernt und Zink im Filtrat nach der Aussalzmethode als Sulfid gefällt ($P_{19} - F_{23}$) und bestimmt. **Zn**.

F_{23} wird in zwei gleiche Teile geteilt. In dem einen wird mit Dimethylglyoxim auf Mittel, in dem anderen mit Nitroso- β -Naphthol auf Kobalt geprüft.
Ni, Co.

Die vereinigten ammoniakalischen Filtrate F_8, F_9 und F_{10} werden nun am Wasserbade eingedampft, bis die Erden ausfallen, aber noch alles Uran in Lösung bleibt (siehe die oben angeführte Variante der Methode von W. F. Hillebrand!) $P_{20} - F_{24}$.

P_{20} wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Oxalsäure und Ammonoxalat gefällt ($P_{21} - F_{25}$).

F_{25} wird zu F_{24} gefügt.

P_{21} wird geglüht und als vorläufig noch unreine seltene Erdoxyde aufbewahrt.

$F_{24} + F_{25}$ werden zur Trockne gedampft, geglüht, in etwas Salpetersäure aufgenommen und mit einer kleinen Menge Schwefelsäure eingedampft, Wasser hinzugesetzt, sodann Alkohol absitzen gelassen und filtriert ($P_{22} - F_{26}$).

P_{22} wird in Schwefelsäure gelöst und zu P_{21} gefügt.

F_{26} wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht, in Salpetersäure gelöst, verdünnt, gekocht, Ammoniak zugesetzt, der Niederschlag absitzen gelassen und filtriert ($P_{23} - F_{27}$). P_{23} wird nochmals in Salpetersäure gelöst und wieder ebenso gefällt und filtriert ($P_{24} - F_{28}$).

Die beiden Filtrate F_{27} und F_{28} werden vereinigt, eingedampft, mit Schwefelsäure und Flußsäure versetzt, abgeraucht, dann der Rückstand geglüht und gewogen. Er besteht aus $MgSO_4 +$ Alkalisulfaten. Sie werden in Wasser gelöst, mit Phosphorsalz und Ammoniak versetzt und das Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Der daraus berechnete Wert an $MgSO_4$ wird von dem Gewicht der Summe abgezogen und so erhält man die Alkalisulfate. **Mg, Alkalien.**

P_{24} wird wiederholt in Luft und wiederholt in Wasserstoff konstant geglüht, als U_3O_8 bzw. UO_2 gewogen (unrein), dann in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit Äther extrahiert und filtriert ($R_5 - F_{29}$). F_{29} wird zur Trockne verdampft und dieselbe Operation wiederholt ($R_6 - F_{30}$). $R_5 + R_6$ wird in Wasser gelöst und mit Oxalsäure gefällt und filtriert ($P_{25} - F_{31}$).

P_{25} wird geglüht, gewogen und als Oxyde von der Summe P_{24} (Uran verunreinigt mit Erdoxyden) abgezogen. F_{31} wird weggegossen. F_{30} , das alles Uran, jetzt von Verunreinigungen befreit, enthält, wird eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und in schwefelsaurer Lösung mit Zink reduziert und endlich noch mit Permanganat titriert. **U.**

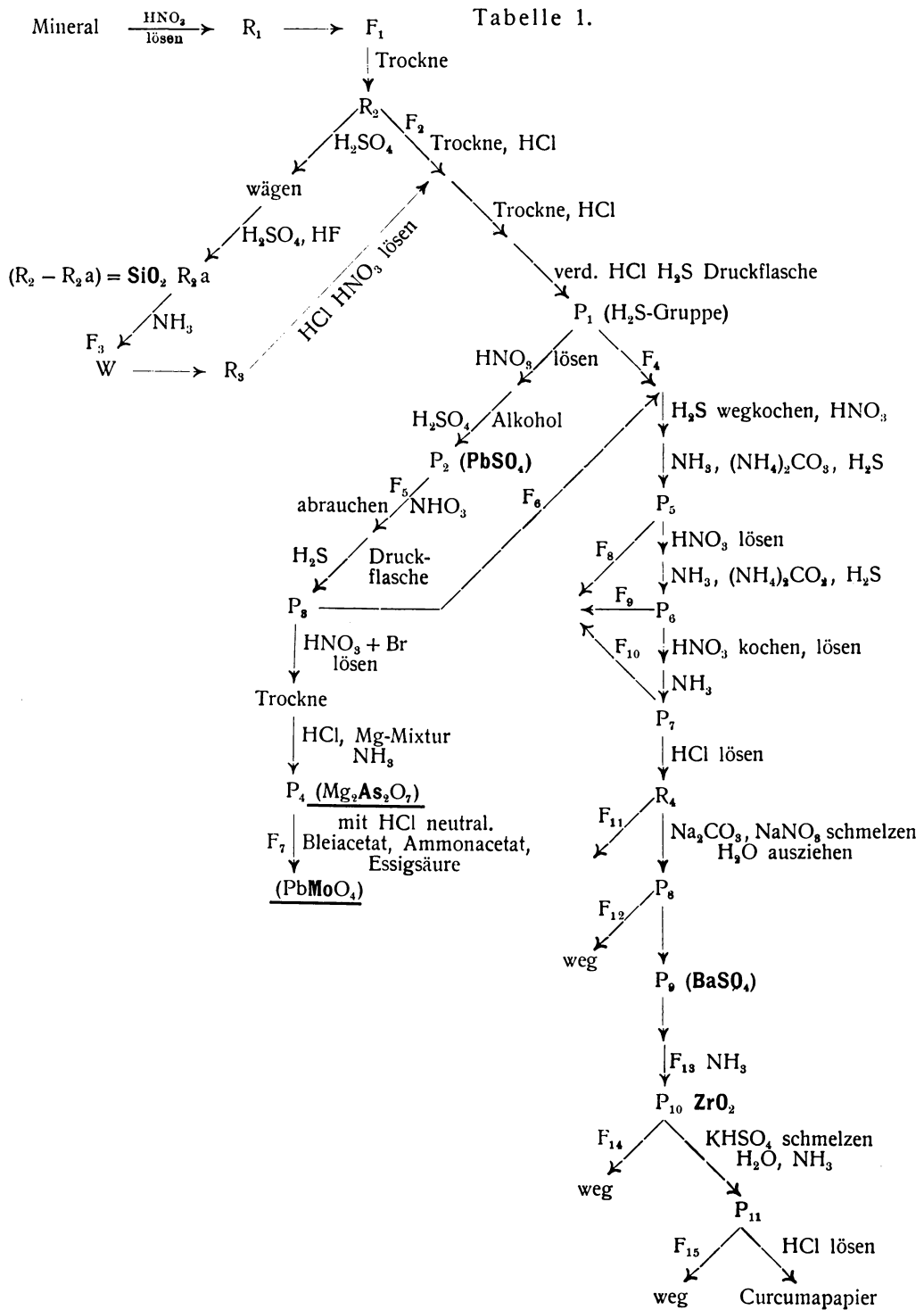
Die vereinigten Niederschläge $P_{21} + P_{22} + P_{25}$, die die seltenen Erden Ca und Ba enthalten, werden nun mit Schwefelsäure behandelt, bis zum Entweichen von SO_3 -Dampf abgeraucht, dann verdünnt und das Bariumsulfat, abfiltriert, geglüht und gewogen. **BaSO₄.**

Zum Filtrat wird Ammoniak reichlich zugesetzt und filtriert ($P_{26} - F_{32}$).

F_{32} wird mit Oxalsäure gefällt, die Fällung zu Oxyd geglüht und als CaO gewogen. **CaO.**

P_{26} wird in Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, festes Kaliumsulfat zugesetzt und nach längerem Stehen filtriert ($P_{27} - F_{33}$).

P_{27} enthält nun Kaliumsulfat und die Kaliumdoppelsulfate von Th, Ce, La und Di. Sie werden insgesamt in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt ($P_{28} - F_{34}$). F_{34} wird weggegossen. P_{28} wird in verdünnter Natronlauge suspendiert, starkes Bromwasser zugesetzt und erwärmt, dann



Fortsetzung Tabelle 1.

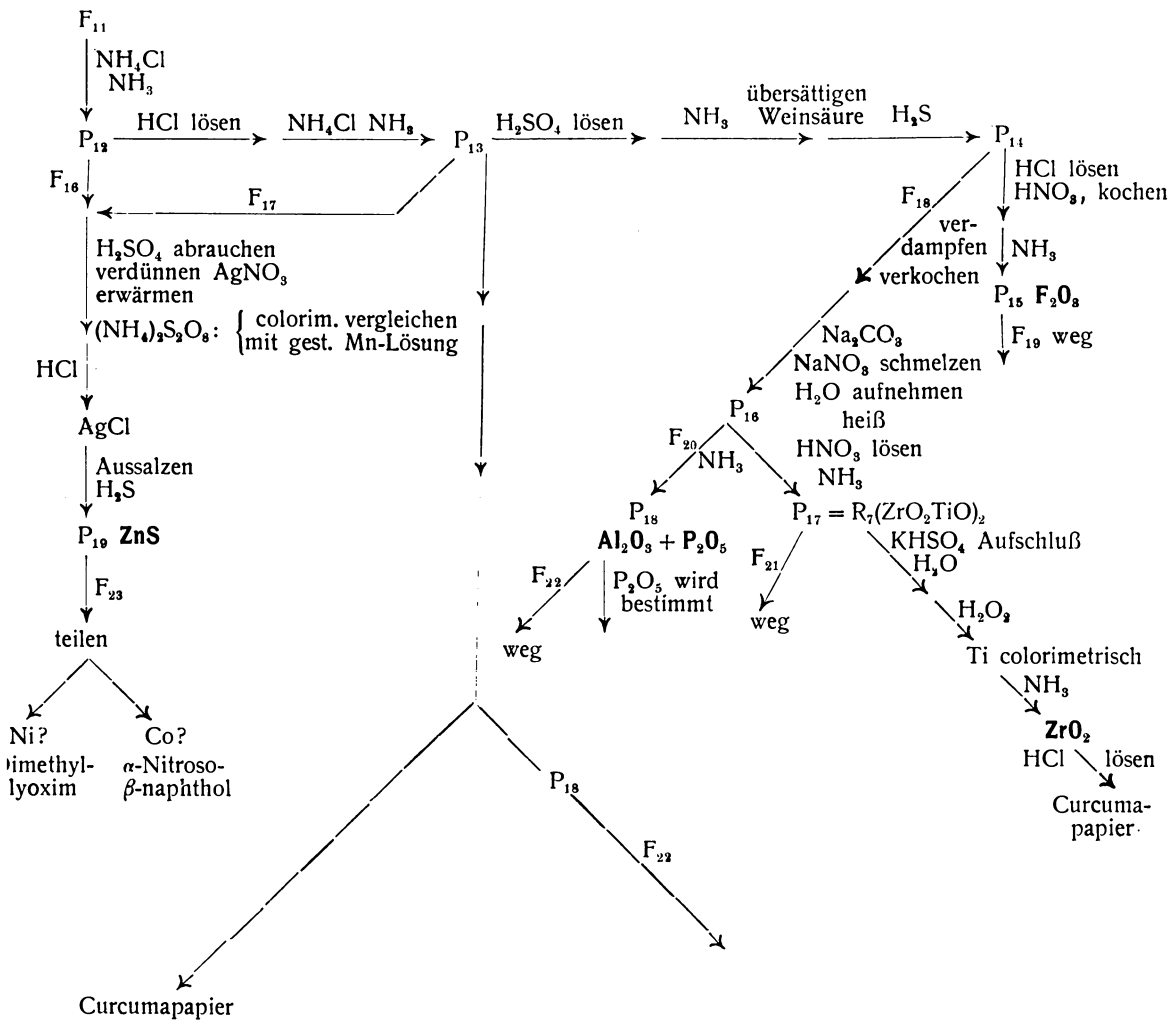
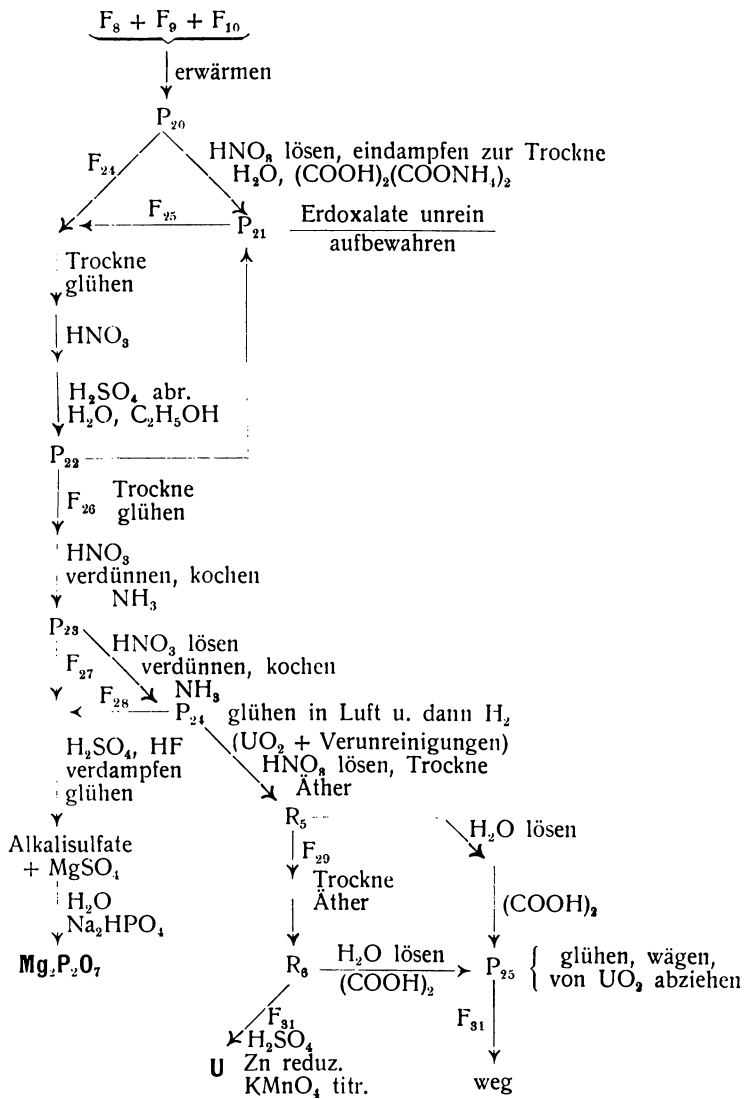
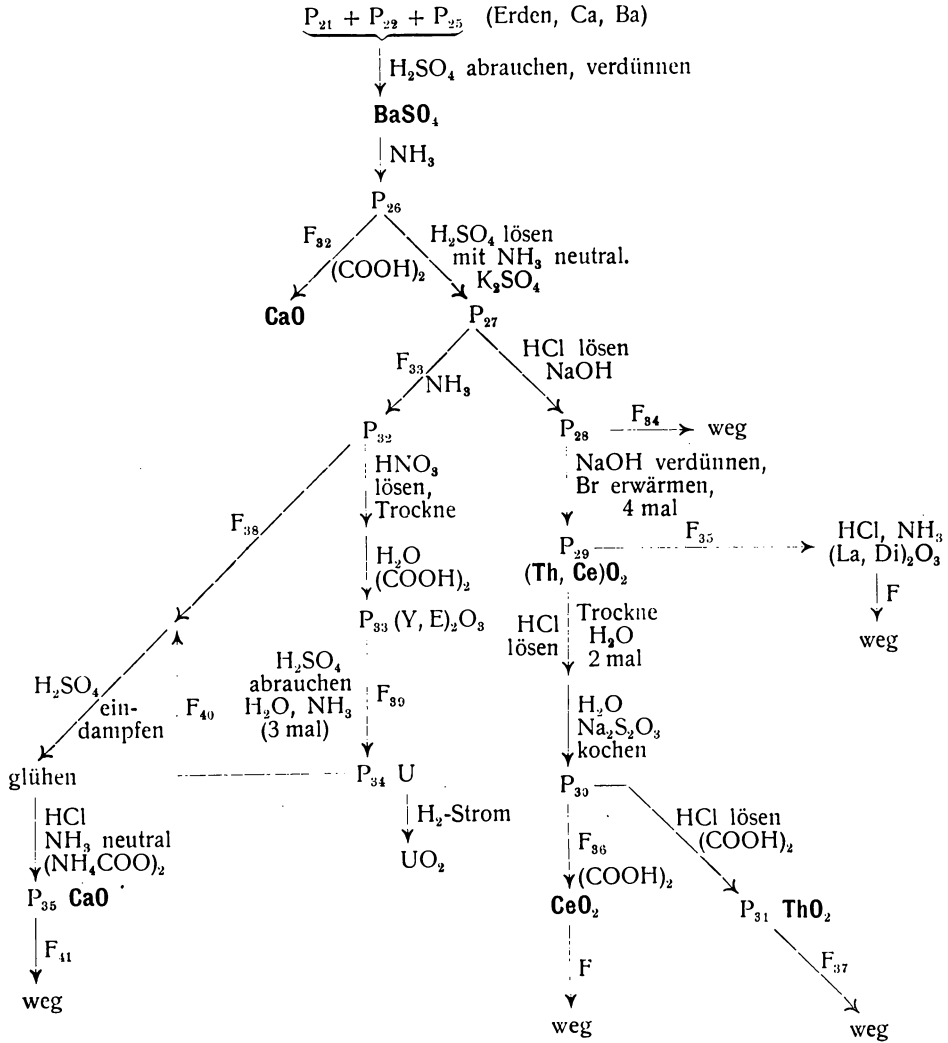


Tabelle 2.



Fortsetzung Tabelle 2.



filtriert, mit dem Niederschlag diese Operation dreimal wiederholt ($P_{29} - F_{35}$). Der schließliche Niederschlag P_{29} soll alles Th (?) und Ce als Hydroxyde enthalten.

F_{35} wird mit Salzsäure neutralisiert und La und Di mit Ammoniak daraus gefällt, geglüht und bestimmt als $(La, Di)_2O_3$. Das Filtrat davon wird weggegossen. **(La, Di) $_2O_3$.**

P_{29} wird geglüht, gewogen und bestimmt als $(Th, Ce)O_2$. Die Oxyde werden in Salzsäure gelöst, zweimal zur Trockne eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Dann wird Wasser zugesetzt und Natriumthiosulfat hinzugefügt, gekocht und filtriert ($P_{30} - F_{36}$). P_{30} wird in Salzsäure gelöst, Oxalsäure zugesetzt und filtriert, geglüht und bestimmt als ($P_{31} - F_{37}$). F_{37} wird weggegossen. **ThO $_2$.**

In F_{36} wird Ce als Oxalat gefällt, geglüht und bestimmt als CeO_2 . Das Filtrat wird weggegossen. **CeO $_2$.**

Zu F_{33} wird Ammoniak zugesetzt, dann wird filtriert ($P_{32} - F_{38}$). F_{38} wird aufgehoben und mit dem späteren F_{40} vereinigt. P_{32} wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, in Wasser aufgenommen, Oxalsäure zugesetzt und filtriert ($P_{33} - F_{39}$). P_{33} wird geglüht und bestimmt als $(Y, E)_2O_3$. **(Y, E) $_2O_3$.** F_{39} wird mit Schwefelsäure abgeraucht, Wasser und Ammoniak zugesetzt, diese Operation mit dem Niederschlag zweimal wiederholt und filtriert ($P_{34} - F_{40}$ a, b, c). P_{34} , das restliche Uran als Ammoniumuranat, wird im Wasserstoffstrom zur Konstanz geglüht und zu der Hauptmenge gerechnet. **U (Rest).** Die, wie früher vereinigten Filtrate F_{38} und F_{40} werden mit Schwefelsäure angesäuert, eingedampft, geglüht und in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammonoxalat versetzt und filtriert ($P_{35} - F_{41}$). P_{35} restliches Calciumoxalat wird zu CaO geglüht und zu dem früher gefundenen dazugerechnet. **CaO (Rest).**

F_{41} wird weggegossen.

Im folgenden seien die Methoden der Spezialbestimmung von Selen und Phosphor, Wasser und Fluor, UO_2 also vierwertiges Uran, den eingeschlossenen Gasen (CO_2 , O, N, He), schließlich Blei und Thorium angeführt, wie sie von C. W. Davis angewendet wurden.

Selen- und Phosphorbestimmung.

Die Probe wird mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und filtriert, der Rückstand vernachlässigt, das Filtrat mit Natriumchlorid zur Trockne eingedampft. Sodann wird mit kalter konzentrierter Salzsäure extrahiert. Zum Filtrat wird mit schwefliger Säure gesättigte konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und der sich absetzende Niederschlag abfiltriert = **Se**. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen, Ammonnitrat und Ammonmolybdatlösung zugesetzt und filtriert. Das Filtrat wird weggegossen. Der Niederschlag wird gelöst und die Phosphorsäure mit Magnesia-mixtur nochmals gefällt, diese Operation nochmals wiederholt und der Niederschlag geglüht und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. **P.**

Wasser- und Fluorbestimmung.

Die Probe wird mit Kaliumnatriumcarbonat in einem Platinschiffchen geschmolzen. Dieses befindet sich in einem Quarzrohr, durch welches in einem Verbrennungssofen Kohlensäure geleitet wird. Das Wasser wird in einem

Chlorcalciumrohr aufgefangen und als solches gewogen, wobei man selbstverständlich die größte Aufmerksamkeit der Trockenheit des durchgeleiteten Gases zuwenden muß. H_2O .

Die Schmelze wird mit heißem Wasser extrahiert und mit Wasser gewaschen, dem Ammoncarbonat zugesetzt wurde. Dann wird eingedampft und filtriert. Zu dem Filtrat fügt man gestellte Titanlösung und dann Schwefelsäure. Nun wird (dies ist aus der Publikation nicht näher zu ersehen) vermutlich diese Lösung mit Wasserstoffsperoxyd versetzt und mit einer zweiten gestellten Titanlösung, die geradeso behandelt wird, colorimetrisch verglichen.

UO_2 -Bestimmung.

Die Probe wird im geschlossenen Rohr unter Kohlensäureatmosphäre mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und das UO_2 durch Titration mit einer gestellten Kaliumpermanganatlösung titriert.

Bestimmung der bei der Zersetzung entweichenden Gase.

Die Probe wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das sich entwickelnde Gas über Schwefelsäure aufgefangen, gemessen und sein Volum auf Normalbedingungen umgerechnet.

Proben des entwickelten Gases aus Katangaerz wurden im Washington D. C. Laboratory of Bureau of Mines analysiert.

Kohlensäure wird durch Absorption in Alkalilösung bestimmt, Sauerstoff durch Absorption in Pyrogallolösung, Stickstoff durch Erwärmen in Gegenwart von metallischem Ca, wonach als Rest nur mehr reines Helium zurückbleibt, was sich leicht spektroskopisch beweisen läßt.

Spezielle Kontrollbestimmung von Blei und Thorium.

Die schwefelsaure Lösung von der UO_2 -Bestimmung wird auf ein kleines Volumen eingedampft, verdünnt, Alkohol zugesetzt und das abgeschiedene Bleisulfat filtriert. Das Bleisulfat wird nun durch Kochen mit Ammoniak in Hydroxyd übergeführt, das Ganze in heiße Salpetersäure eingetragen und zwar in einer Pt-Schale, die bei der nun folgenden Elektrolyse als Kathode dient. Dann wird auf etwa 60°C erwärmt und die Elektrolyse mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1,5$ Amp. durchgeführt.

Das abgeschiedene Bleidioxyd wird mit Wasser gewaschen, zu Bleioxyd verglüht und als solches gewogen. Dieses wird dann in Salpetersäure gelöst und weiterhin als Sulfat gefällt und gewogen. Alle abfallenden Sulfate werden vernachlässigt. Nur das Filtrat nach der ersten Sulfatfällung wird zur Bestimmung des Thoriums herangezogen. Es wird zur Trockne eingedampft, geglüht, mehrmals mit Flußsäure behandelt und filtriert. Das Filtrat wird weggegossen.

Der Niederschlag der Fluoride wird in Schwefelsäure gelöst, nach Abrauchen und Aufnehmen mit Wasser, mit Ammoniak gefällt, dann in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, zweimal mit Wasser aufgenommen und zur Trockne eingedampft, dann wieder mit Wasser aufgenommen. Jetzt wird Ammonnitrat zugesetzt, erwärmt und mit Wasserstoffsperoxyd das Thorium gefällt. Die Fällung wird wieder in Salpetersäure gelöst, zur Trockne ein-

gedampft und unter den gleichen Bedingungen diese Operation noch zweimal wiederholt. Der schließlich ganz reine Niederschlag wird gegläht und als ThO_2 gewogen.

Spezielle Fälle der Uranbestimmung.

Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen nach R. Fresenius und E. Hintz.¹⁾

Im folgenden sei eine Methode beschrieben, die eine genaue Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen gewährleistet, was in den meisten Fällen mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, da bei der üblichen Abtrennung des Arsens mit Schwefelwasserstoff der Sulfidniederschlag nur sehr schwer von Uran zu befreien ist und die Trennung des Eisens vom Uran bei Gegenwart von Phosphorsäure auch äußerst schwierig sich gestaltet.

„Es mußte daher eine Methode gesucht werden, das Uran aus saurer Lösung zu fällen, um so eine Scheidung von Phosphorsäure und Arsensäure zu bewirken.“ Die Verfasser fanden in der Fällung mit Ferrocyanalkalium das geeignete Mittel. Doch wird die Fällung erst filtrierbar, wenn man nach Zusatz von Ferrocyanalkalium die Lösung mit Chlornatrium sättigt.

Es gestaltet sich dann die Bestimmung des Urans, wie folgt.

Zunächst wird in üblicher Weise die Kieselsäure aus saurer Lösung abgeschieden und dann zum schwach salzsauren Filtrat Ferrocyanalkalium im Überschuß zugesetzt. Dann sättigt man mit Kochsalz und wäscht den sich bald absetzenden Niederschlag zuerst, indem man dekantiert, dann am Filter mit kochsalzhaltigem Wasser vollkommen aus. Hierauf behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Kalilauge, ohne zu erwärmen, bis sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat. Dann gießt man durch ein Filter die klare Flüssigkeit ab und wäscht die abgesetzten Oxydhydrate durch Dekantation mit Wasser aus, bringt sie mit Chlornatrium und Ammoniak enthaltendem Wasser auf ein Filter und wäscht mit diesem Waschwasser, bis im angesäuerten Filtrate kein Ferrocyanalkalium mehr nachzuweisen ist. Die Oxydhydrate werden nun in Salzsäure gelöst. Dies geht auch klaglos, wenn die Umsetzung richtig durchgeführt wurde. Wenn Ferrocyanide übrigbleiben, dann muß die Behandlung mit Lauge wiederholt werden.

Wenn die Ferrocyanide gut ausgewaschen wurden, so enthält jetzt die salzsaure Lösung keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr. Die Lösung wird mit Ammoniak abgestumpft, mit Ammoncarbonat im Überschuß versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Dann filtriert man das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat ab und wäscht mit ammoncarbonathaltigem Wasser gut aus. Aus dem Filtrat vertreibt man durch Eindampfen die Hauptmenge Ammoncarbonat, säuert mit Salzsäure an und fällt (die Autoren sprechen nur von Kupfer als mit Schwefelwasserstoff fällbar) das noch vorhandene Kupfer mit Schwefelwasserstoff, wobei beim Kupfersulfid sich niemals Spuren von Uran mehr finden.

Das Filtrat vom Kupfersulfid wird eingeengt, das Uran mit Ammoniak gefällt und wie üblich, als U_3O_8 und UO_2 bestimmt. Sehr befriedigende Kontrollanalysen erweisen die Methode als äußerst brauchbar.

¹⁾ R. Fresenius u. E. Hintz, Z. f. anal. Chem **34**, 437 (1895).

Methode nach A. Schoep und W. Steinkuhler.

Eine andere Methode der Bestimmung von Uran in phosphorsäurehaltigen Mineralien ist die folgende nach A. Schoep und W. Steinkuhler.¹⁾

Für die quantitative Bestimmung des Urans in phosphorhaltigen Uranmineralien wie Autumit, Uranocircit, Torbernit eignet sich nach den Erfahrungen der Verfasser folgendes Verfahren. Man zersetzt mit Salpetersäure, entfernt die Kieselsäure, leitet in die saure Lösung Schwefelwasserstoff ein und verjagt den Überschuß des Gases durch Kochen des Filtrates, das man durch einige Tropfen Salpetersäure dann aufoxydiert.

In dieser Lösung fällt man die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat in bekannter Weise. Das Filtrat von Ammoniumphosphormolybdat wird schwach ammoniakalisch gemacht, dann einige Zeit erwärmt, ohne zum Sieden zu bringen und Schwefelammon zugesetzt, bis sich die Lösung blutrot färbt.

Man erwärmt dann 20 Minuten am Wasserbad, wobei sich das Uranat in Uranosulfid umwandelt, das allmählich in die sich gut absetzende schwarze Modifikation übergeht, während das Molybdän gelöst bleibt.

Es wird mit verdünntem, warmem Schwefelammon unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gewaschen und durch Glühen in U_3O_8 übergeführt.

Diese Methode wurde mit Erfolg an synthetischen Mischungen von Natriumphosphat und Uranylнитrat geprüft.

Trennung und Bestimmung von Uran und Vanadinsäure in vanadiumhaltigen Mineralien.

1. Nach C. Friedel und F. Cumenge.²⁾

Nach Abtrennung der Gangart wird mit Säuren eingedampft bis zur Trockne. Dann wird mit warmer Ammonnitratlösung digeriert und filtriert. Aus dem Rückstand wäscht man die Vanadinsäure mit heißem Ammoniak aus, dampft ein und glüht als V_2O_5 .

2. Nach J. Langmuir.³⁾

Nach Abscheidung der Gangart wird die schwach salpetersaure Lösung des Minerals in etwa 500 ccm Volumen mit reinem Quecksilberoxyd fast neutralisiert und mit einer konzentrierten Lösung von Mercuronitrat versetzt.

Man kocht auf und filtriert den sich absetzenden Niederschlag, wäscht mit verdünnter Mercurnitratlösung, glüht und wägt als V_2O_5 .

Im Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilber, kocht H_2S fort und bestimmt das Uran in üblicher Weise.

3. Nach O. P. Fritchle.⁴⁾

Titrimetrische Bestimmung des Urans, Eisens und der Vanadinsäure, ausgeführt am Carnotit.

0,5 g des fein pulverisierten Minerals werden in einem Kolben mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und mit 10 ccm Salpetersäure bei Siedetemperatur 1 Stunde digeriert. Dann wird mit 10 ccm Wasser verdünnt, mit konzentrierter Sodalösung neutralisiert, noch 5 ccm davon zugesetzt und mit 20 ccm 30% iger Ätznatronlösung versetzt. Nach halbstündigem Sieden läßt man absitzen. Das

¹⁾ A. Schoep u. W. Steinkuhler, Ref. C. R. 1922, IV, 527.

²⁾ C. Friedel u. F. Cumenge, C. R. 128, 532 (1899).

³⁾ J. Langmuir, Ch. N. 84, 224.

⁴⁾ O. P. Fritchle, Ch. N. 82, 258.

Vanadin geht in Lösung, Uran und Eisen sind im Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, am Filter mit verdünnter Natronlauge gewaschen, da er mit reinem Wasser leicht durchgeht, dann mit 20 ccm heißer Salpetersäure (1:1) vom Filter gelöst. Die Flüssigkeit wird auf 40 ccm verdünnt und mit Ammoniak versetzt, bis ein geringer Niederschlag bleibt. Dann werden 40 ccm einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von Ammoncarbonat zugesetzt, wird zum Kochen erhitzt, der Eisenniederschlag abfiltriert und mit einer 2%igen Ammoncarbonatlösung gewaschen. Das Filtrat, das mit Wasserstoffsperoxyd keine Vanadinreaktion mehr geben darf und alles Uran enthält, wird mit 20 ccm Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen eingeeengt. Dann verdünnt man auf 100 ccm, setzt Aluminiumspäne zu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, bis die Lösung eine fengrüne Farbe angenommen hat. Dann dekantiert man in ein Becherglas und titriert die heiße Lösung mit einer auf Eisen gestellten Kaliumpermanganatlösung. Der Eisenniederschlag wird ebenfalls nach Lösen in Salzsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure mit Aluminiumspänen reduziert und titriert.

Da sich aber das alkalische Filtrat, das die Vanadinsäure enthält, nicht zur Bestimmung des Vanadins eignet, hauptsächlich wegen der großen Salzmenge, so wird das Vanadin indirekt bestimmt aus der Differenz aller reduzierbaren Elemente und den für Uran und Eisen gefundenen Werten. Eine neue Einwage von 0,5 g Mineral wird im Kolben nach Befeuchten mit Wasser mit 10 ccm Salpetersäure und 10 ccm Schwefelsäure gekocht, bis lebhaft Schwefelsäuredämpfe entweichen.

Nach dem Erkalten verdünnt man und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde mit Aluminiumspänen zum Kochen. Wie früher, wird die dekantierte Lösung heiß titriert.

Die Färbung geht dabei von Rot über Blaugrün in Gelb und Rosa über.

Gegen Ende muß die Kaliumpermanganatlösung langsam zugesetzt werden, weil sich die Reaktion beim Vanadin langsam vollzieht. Der Verfasser zieht das Aluminium allen anderen Reduktionsmitteln, wie Zink oder schweflige Säure entschieden vor. Nach A. Belohoubek¹⁾ ist es vorteilhaft, in das Gefäß, in dem titriert wird, etwa 1 g wasserfreies Natriumcarbonat einzutragen, bevor man die heiße Lösung hineindekantiert, um eine Kohlensäureatmosphäre zu schaffen.

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Uran in Mineralien nach A. Bruttini.²⁾

Da auch kleine Mengen von Uran in manchen Erzen oder sonstigen Mineralien für den Mineralogen interessant sind, sei diese Methode hier beschrieben.

Die in verdünnten Uranlösungen durch Ferrocyanokalium verursachte Rotfärbung ist noch deutlich erkennbar, wenn ein Tropfen Ferrocyanokaliumlösung zu 100 ccm einer Uranlösung zugesetzt wird, die in 1 ccm 0,00001 g Uran enthält.

Um die Reaktion jedoch von störenden Einflüssen anderer Elemente zu bewahren, muß das Uran von diesen zuerst befreit werden.

Man benutzt hierzu die bekannte Ammonsulfid-Ammoncarbonattrennung. Die Methode gestaltet sich also wie folgt. Das zu untersuchende Mineral wird mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt, zur Trockne verdampft und am

¹⁾ A. Belohoubek, Z. f. anal. Chem. **6**, 120 (1867).

²⁾ A. Bruttini, Gazz. chim. It. **23**, 251 (1893).

Sandbad stark erhitzt, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Dann wird mit verdünnter Salpetersäure und Wasser aufgenommen, filtriert und gewaschen. Das Filtrat wird mit einem Überschuß gleicher Teile Schwefelammonlösung und 10%iger Ammoncarbonatlösung versetzt, etwas erwärmt und stehen gelassen. Nach dem Absitzen filtriert man und wäscht mit Schwefelammon und ammoncarbonathaltigem Wasser aus.

Man zerstört nun die Hauptmenge des Ammoncarbonats durch Eindampfen und säuert mit Salpetersäure an, um die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns vermengt, mit Schwefel zu fällen.

Dann filtriert man und engt auf 50 ccm ein. Davon nimmt man 10 ccm und prüft auf Gegenwart von Kupfer und Nickel, da die Gegenwart dieser beiden Elemente die Reaktion mit Ferrocyankalium stören würde.

Sind Kupfer und Nickel nicht nachzuweisen, so wird der Rest der Lösung eingedampft und der Rückstand erhitzt, um Reste von Salpetersäure und Ammonnitrat zu vertreiben. Man löst dann in wenig verdünnter Salpetersäure und bringt die Lösung auf das frühere Volumen.

Erweisen sich bei obiger Probe jedoch Kupfer und Nickel als anwesend, so fällt man das Uran mit Ammoniak, filtriert und wäscht, löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure und bringt wie oben auf das alte Volumen.

Man bereitet nun eine Standardlösung von Uranylнитrat, die pro 1 ccm 1 mg Uran enthält.

Nun versetzt man 5 ccm dieser Lösung mit einigen Tropfen einer 10%igen Ferrocyankaliumlösung und verdünnt auf 100 ccm. Diese Lösung enthält nun im Kubikzentimeter 0,00005 g Uran und dient nun als Vergleichslösung für die colorimetrische Bestimmung, die wie üblich ausgeführt wird.

Elektrolytische Bestimmung des Urans.

Das Uran, das aus essigsaurer, salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung abgeschieden werden kann, wird kathodisch nach E. F. Smith,¹⁾ von dem diese Bestimmung herrührt, als sogen. hydratisches Protosesquioxid niedergeschlagen. Die Ausführung gestaltet sich nach E. F. Kern²⁾ wie folgt: In einer Platinschale von 250 ccm Fassungsraum als Kathode wird die etwa 0,1 g Uranoxyduloxyd enthaltende Lösung mit etwa 1—2 ccm 50%iger Essigsäure und 1—2 g Natriumacetat versetzt. Man verdünnt auf etwa 200 ccm, erhitzt auf 65° und elektrolysiert mit einem Strom von $ND_{100} = 0,60—0,70$ Ampere und 6—8 Volt. Die Abscheidung ist nach 5—7 Stunden beendet. Der schwarze Niederschlag wird nach dem Abgießen der Flüssigkeit mit warmem Wasser gewaschen. Sollten sich Teile des Niederschlags ablösen, so filtriert man Lösung + Waschwasser durch ein kleines Filter, verbrennt dieses nach dem Auswaschen, setzt die Asche zum Niederschlag zu und glüht $\frac{1}{4}$ Stunde zu U_3O_8 und wägt. Bei Anwendung von 0,15 g U_3O_8 muß der Strom auf $ND_{100} = 0,70—1$ Ampere verstärkt werden.

Methoden der Bestimmung von UO_2 in Uranpecherzen.

Sowohl für den Mineralogen wie auch für den Geologen und den Chemiker ist es von großem Interesse, den Oxydationsgrad des Urans in den

¹⁾ E. F. Smith, Z. f. anal. Chem. und Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 279 (1898).

²⁾ E. F. Kern, Ch. N. **84**, 224—283.

Pechblenden zu kennen. Darum ist diese Frage schon des öfteren Gegenstand genauer wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen und es sollen auch hier zwei dieser Arbeiten angeführt werden.

An erster Stelle auch hier jener Teil der klassischen Arbeit W. F. Hillebrands, der dieses Thema behandelt.

1. Nach W. F. Hillebrand.¹⁾

W. F. Hillebrand schließt das Erz unter Kohlensäure im Bombenrohr auf und titriert das vorhandene Uranosalz mit Kaliumpermanganat.

Beim Aufschluß im geschlossenen Rohr mit zu starker Schwefelsäure entstanden anfangs große grüne, fast unlösliche Kristalle von Uranosulfat und Thoriumuranosulfat, wodurch die Titrationszeit viel zu lang wurde, um zuverlässige Resultate zu geben. Die Zusammensetzung dieser Kristalle wurde ermittelt und führte zu der ungefähren Formel $(UTh)O_4(SO_2)_2 \cdot 4H_2O$. Erst die Verdünnung der Säure ermöglichte eine Beseitigung dieser Schwierigkeit und eine wirklich befriedigende Lösung wurde erreicht bei einer Verdünnung der Schwefelsäure 1:6.

Dieses Mischverhältnis wurde bei folgenden Versuchen verwendet und die Zersetzung des Uranits war durchwegs vollständig, wenn das Rohr über Nacht einer Temperatur von 150—175° im Luftbad ausgesetzt wurde. Der Endpunkt der Titration mit Kaliumpermanganat war immer scharf und zufriedenstellend, aber die Resultate waren noch wenig übereinstimmend, was in der Art der Erzeugung einer Kohlensäureatmosphäre seine Ursache hatte. Es wurde nämlich zu diesem Zweck festes Natriumcarbonat oder eine konzentrierte Lösung davon eingetragen und dann so schnell als möglich das Rohr abgeschmolzen. Dabei ist nicht zu verhindern, daß Luft, manchmal in nicht unbeträchtlichen Mengen, eindringt, wenn man das Ende des Rohres abzieht, bevor sich die Spitze schließt. Die folgenden Ziffern sind die Titrationsresultate von einer Probe des Uraninites von Glastonbury: UO_2 : 55,00, 54,12, 56,98, 55,93, 56,15, 55,61. Hier und da kann ein Resultat so niedrig ausfallen, daß „es ausgesprochen in Erstaunen versetzt“. Wenn hingegen die Kohlensäure von einem Generator (Kipp, Bombe) genommen wird und man damit das Rohr durch ein dünn ausgezogenes Glasröhrchen aus demselben Glasmaterial, wie das des Rohres selbst, füllt und dann unter stetem Durchleiten von Kohlensäure beides — Rohr sowie Einleitungsröhrchen — gut abschmilzt, dann wird alle Luft gänzlich ausgeschlossen, außer der, die in der Kohlensäure selbst enthalten ist, dann zeigen nach der Zersetzung die Resultate der Titration eine gute Übereinstimmung und Genauigkeit, was folgende Serie, mit einem sorgfältig gereinigten U_3O_8 gewonnen, erweisen möge, wobei betont sei, daß frisch gekochtes, destilliertes Wasser verwendet wurde:

UO_2 : 32,11, 31,90, 32,15, 32,12, 32,06, 32,17, 32,28. Die Theorie erfordert: 32,07.

Daß es übrigens vollkommen unwesentlich ist, ob das Wasser frei von Sauerstoff oder einige Tage der Luft ausgesetzt verwendet wird, beweist die folgende Serie, die unter Verwendung eines Wassers, das einige Tage gestanden war, erhalten wurde:

UO_2 : 32,11, 31,85, 32,37, 32,36, 32,13. Daß die Werte immer den

¹⁾ F. W. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. 78, 49 (1891).

theoretischen Wert etwas überschreiten, ist zu erwarten, denn es ist sehr schwer, ein U_3O_8 mit theoretischem UO_3 -Gehalt herzustellen.¹⁾

Um die wahrscheinliche Unrichtigkeit der ersten Bestimmungen festzustellen, wurden die folgenden Bestimmungen gemacht, bei denen das Rohr so sorgsam wie möglich mit Kohlensäure gefüllt wurde, oder unter Verwendung einer Lösung von Natriumcarbonat.

UO_2 wurde gefunden: 31,06, 31,07, 29,72, 29,33, 29,89, 30,69 gegen theoretisch 32,07. Zwei von den Versuchen, die von Cl. Zimmermann²⁾ ausgeführt wurden, bei denen UO_2 in U_3O_8 durch Titration mit Kaliumpermanganat, nach Lösung in Salzsäure im geschlossenen Rohr, bestimmt wurde, ergaben UO_2 31,39 statt 32,07. Endlich wurde noch eine Reihe von Proben mit Nord Carolina-Uraninit ausgeführt, um den Grad der Übereinstimmung zu bestimmen, der an Mineralien erreicht werden kann. An UO_2 wurde gefunden: 38,14, 38,12, 38,12, 38,04, 38,07, 37,97, 37,87. Der Aufschluß erfolgte in den beiden letzten Fällen bei 100° C und war vielleicht nicht ganz vollständig.

Es ist also offensichtlich, daß bei hinreichender Vorsicht bei der Ausschließung der Luft aus dem Rohr die Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig läßt.

Die zur Verwendung gelangende Säure wurde besonders destilliert und gab mit Brucin und Diphenylamin keine Reaktion auf Salpetersäure (nach der Anweisung von Wagner³⁾) und war frei von jeder entfärbenden Einwirkung auf Kaliumpermanganat. Wenn man es für nötig hält, kann man die Säure mit 12 Teilen Wasser verdünnen und auf das halbe Volumen einkochen. Währenddessen wird das Mineral, nachdem es in Mengen von 0,3 bis 0,5 g in das Rohr eingetragen wurde, mit 2 ccm destillierten Wassers versetzt und einige Augenblicke zum Kochen gebracht, um die vorhandene Luft aus dem Pulver auszutreiben. Nach erfolgtem Abkühlen werden entsprechend der Menge des Minerals und der Größe des Rohrs 15 bis 30 ccm der verdünnten Schwefelsäure zugesetzt und dann die Kohlensäure, nachdem man sie vorerst aus dem Gasentwicklungsapparat einige Zeit hat ausströmen lassen, eingeleitet und sodann das Rohr wie früher beschrieben geschlossen. Niemals erfolgte ein Bruch des Rohrs, der durch das Verschmelzen des einen in das andere verursacht worden wäre.

Die Titration wurde in einem halben Liter Wasser ausgeführt, zu welchem vorher Schwefelsäure zugesetzt worden war und zwar so schnell als irgend möglich unter Anwendung einer Kaliumpermanganatlösung, die im Kubikzentimeter etwa 0,00036 g Sauerstoff entwickelte und die auf Eisendraht von bekanntem Gehalt gestellt war und mit reiner Oxalsäure kontrolliert wurde. Auch auf die Volumsveränderung der Titerflüssigkeit wurde Rücksicht genommen, wenn die Titration bei mehr als um einige Grade anderer Temperatur vor sich ging, als diese bei der Stellung der Lösung betrug.

Cl. Zimmermann⁴⁾ zersetzt U_3O_8 zur Bestimmung von UO_2 mit konz. Schwefelsäure in einem Kohlensäurestrom, doch ist diese Methode nicht sehr anwendbar für Uraninit wegen der größeren Unlöslichkeit, besonders bei

¹⁾ Siehe auch die an diese Arbeit anschließend geschilderte Arbeit von W. Elsholtz

²⁾ Cl. Zimmermann, Ann. d. Chem. 1886, 232, 287.

³⁾ Wagner, Ann. d. Chem. 1881, 329ff.

⁴⁾ Cl. Zimmermann, ebenda 1886, 232, 285.

großem Gehalt an UO_2 . Während nämlich in Übereinstimmung mit Zimmermann Mengen von U_3O_8 bis zu 1,2 g sogar schon in einer Stunde zersetzt sind, kann es mehrere Stunden dauern, bis Uraninite auch nur wenig angegriffen sind.

Das weißlichgrüne unlösliche Salz, welches sich bald ausscheidet, übt unzweifelhaft verzögernde Wirkung aus, da es den Rest des Uraninitpulvers vor der Einwirkung der Säure schützt.

Neben der Titrationsmethode hat W. F. Hillebrand zur Bestimmung des UO_2 -Gehalts in Pechblenden (Uraniniten) auch eine gravimetrische Methode hierfür ausgearbeitet.

Sie diene ihm in manchen Fällen zur Kontrolle der auf volumetrischem Wege erhaltenen Werte.

Alle Uraninite ohne Ausnahme werden durch Flußsäure vollständig zersetzt, auch in der Kälte, aber das dauert manchmal viele Tage. Um die Reaktion zu beschleunigen wird das feinpulverisierte Mineral in einer weiten und ganz flachen Platinschale zusammen mit Flußsäure innerhalb eines „zahnärztlichen Vulkanisators“ (dentist's vulcanizer), also scheinbar in einem Autoklaven höherer Temperatur und höherem Druck ausgesetzt. Dabei wird der Autoklav mit Kohlensäure gefüllt, um Oxydation zu verhindern und auch eine Lösung von Natriumcarbonat eingetragen, um die Säuredämpfe zu absorbieren. Dabei werden die Fluoride des vierwertigen Urans und die der seltenen Erden sowie des Bleis als unlöslicher Niederschlag abgeschieden.

Die einzige Schwierigkeit besteht darin, daß der Niederschlag beim Waschen leicht durchs Filter läuft, was dadurch verhindert wird, daß man mit Ammonchlorid und flußsäurehaltigem Wasser wäscht.

W. F. Hillebrand meint, es könne sich aus dieser Methode noch eine wirklich exakte quantitative Methode entwickeln.

Einige der angeführten Resultate zeigen ziemlich gute Übereinstimmung mit den titrimetrisch erhaltenen Werten, so: Colorado Uraninite titr.: 58,51, prov.: 28,24, Glastonbury titr.: 59,31, prov.: 60,05% UO_2 .

Eine zweite Methode sei hier noch mitgeteilt, die von W. Elsholz¹⁾ ausgearbeitet wurde. Wenn diese Methode gegenüber den früheren auch den Vorteil der rascheren Durchführung sowie den der Unabhängigkeit vom Eisengehalt hat, so ist sie dennoch nur für solche Uranpecherze mit großer Zuverlässigkeit anwendbar, die frei von jeglichem Sulfidschwefel sind.

In Schwefelsäure werden U_3O_8 sowie die Uranpecherze nur nach langem Erhitzen gelöst, während sich diese Stoffe in Salpetersäure beim Erwärmen spielend leicht lösen. Dies kommt nach W. Elsholz daher, daß $\text{U}_3\text{O}_8 = \text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ an sich schwer angreifbar ist; beim Lösen in oxydierenden Lösungsmitteln jedoch, in denen konstant alles UO_2 in Uranyl Salz übergeführt wird, wird diese Schwierigkeit überwunden.

Zusatz von Oxydationsmitteln zur Schwefelsäure zeigte, daß dann auch in dieser Säure die Lösung rasch vor sich geht. Zusatz von Permanganat war für eine Methode nicht zu brauchen, weil die freie Übermangansäure in der Hitze unter Sauerstoffverlust zerfällt.

Bei dem Versuch U_3O_8 in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumbichromat zu lösen, zeigte es sich, daß Chromsäure das Uranoxyd

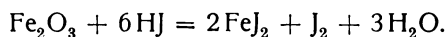
¹⁾ W. Elsholz, Inaugural-Dissertation Fr.-W.-Univ. Berlin 1916. Über die Uranoxyde in den Pechblenden.

ebenso leicht löst wie Salpetersäure. Daß die Chromsäure die erforderliche Temperatur während des Lösungsvorgangs ohne Zersetzung aushält, wurde durch besondere Versuche erwiesen. Die Lösung von U_3O_8 mittels chromsäurehaltiger Schwefelsäure dauert kaum 20 Minuten, während das Auflösen von Pechblenden in diesem Gemisch trotz feinsten Zerpulverung doch $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden in Anspruch nimmt.

Die Methode gestaltet sich dann wie folgt: 0,2—0,6 g des feingepulverten Erzes werden in einem kleinen Rundkolben mit 10 ccm 25% iger Schwefelsäure und 40 ccm n/20-Kaliumbichromatlösung versetzt und unter Einleiten von Kohlensäure am siedenden Wasserbad so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Jetzt wird abgekühlt und eine konzentrierte Lösung von 2—3 g Jodkalium zugesetzt. Dann spült man nach einigen Minuten quantitativ in ein großes Becherglas, verdünnt mit 500—700 ccm Wasser und titriert mit n/20-Natriumthiosulfatlösung. Bleisulfat und etwa ausgeschiedene andere schwer lösliche Verbindungen üben keinen störenden Einfluß aus und brauchen daher nicht abfiltriert zu werden.

Der Endpunkt der Reaktion ist nach Zusatz von gelöster Stärke der Umschlag von Blau in Hellgrün. Infolge Anwesenheit von Ferrieisen tritt jedoch nach einiger Zeit wieder Blaufärbung ein.

Nach W. Elsholz geschieht dies nach folgender Formel:



Bei dem großen Verdünnungsgrad der Lösung besteht die Gefahr eines nicht quantitativen Verlaufs der Jodausscheidung infolge Bildung von FeJ_3 aus $FeJ_2 + J$. Letzteres läßt sich durch Erhitzen vermeiden. Daher wird gegen Ende der Titration so verfahren, daß man nach Verschwinden der letzten Spur einer Blaufärbung rasch auf 70^0 erhitzt, schnell abkühlt und zu Ende titriert.

Vorhandenes Ferrosalz (nach dem Verfasser liegt das Eisen in dieser Form in Pechblenden vor) beeinflußt das Resultat nicht, da, wenn es auch primär Bichromat verbraucht und zum Ferrisalz wird, dieses die äquivalente Menge Jod nach obiger Gleichung ausscheidet und so das Gesamtergebnis dasselbe bleibt.

Bestimmung des Eisens neben Uran durch Titration mit Kaliumpermanganat nach W. Elsholz.

Um den langwierigen Analysengang zu vermeiden, ist es in manchen Fällen, wenn man den Eisengehalt eines Pecherzes rasch wissen will, angezeigt, sich dieser volumetrischen Methode zu bedienen. Der Verfasser macht allerdings keine Angaben darüber, welchen Einfluß die eventuell mögliche Anwesenheit anderer reduzierbarer Elemente, wie des vierwertigen Cers oder der Vanadinsäure auf das Resultat der Titration ausüben. Da durch Versuche festgestellt werden konnte, daß Uranylalze durch schweflige Säure nicht reduziert werden, so wird die Eisenbestimmung so durchgeführt, daß die salpetersaure Lösung des Erzes mit Schwefelsäure eingedampft wird bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, um alle Salpetersäure sicher zu vertreiben. Die verdünnte Lösung wird dann mit schwefliger Säure versetzt und diese dann im Kohlensäurestrom weggekocht. Sodann wird mit n/10-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Analyse der in Pechblenden enthaltenen Gase.

Die klassische Arbeit auf diesem Gebiete ist die W. F. Hillebrands, die im folgenden in fast wörtlicher Übersetzung gegeben sei. Es sei gleich im voraus bemerkt, daß W. F. Hillebrand das Gas, das sich bei der Zersetzung von Pechblende mit Säure entwickelt, in dieser seiner Veröffentlichung,¹⁾ die 1891 erschienen ist, also lange vor der Entdeckung des Heliums durch W. Ramsay, in der Hauptmenge für Stickstoff hält und erst in der späteren Arbeit,²⁾ nach der Entdeckung des Heliums, die gefundenen Werte auf Helium umrechnet. Er besteht jedoch auch dort, wenigstens für das Glastonburyerz darauf, Stickstoff in dem aus dem Erz stammenden Gasmisch nachgewiesen zu haben.

G. C. Tilden³⁾ und A. Gautier⁴⁾ haben denn später erkannt, daß das Vorkommen von Gasen in Eruptivgesteinen so also auch in Pechblenden eine allgemeine Erscheinung ist.

Entdeckung und Untersuchung des Stickstoffs.

In einem früheren Stadium der Arbeit wurde einige Male bemerkt, wenn die verschlossenen Röhren, in denen UO_2 bestimmt werden sollte, für kurze Zeit in aufrechter Stellung gehalten wurden, daß eine äußerst langsame Entwicklung an Gas eintrat, die besonders bemerkbar war, wenn die Röhren leicht an den Tisch angeschlagen wurden und so die Blasen, die noch im Pulver hafteten, in Freiheit gesetzt wurden und durch die Flüssigkeit in der Röhre aufstiegen. Man führte dies auf die Anwesenheit von Spuren von Carbonaten in dem Mineral zurück und schenkte dieser Erscheinung keine besondere Aufmerksamkeit, obwohl es sonderbar schien, daß diese nicht in wenigen Augenblicken nach der Berührung mit der Säure ganz zersetzt wurden. Erst später, als die erste gravimetrische Bestimmung von UO_2 mit HF im Glastonburyerz gemacht wurde, wobei, wie früher⁵⁾ erwähnt, der Lösungsvorgang in der Kälte und bei freiem Luftzutritt erfolgte, wurde beobachtet, daß dieses langsame Entweichen von Gas durch die ganzen 10 Tage hindurch andauerte, welche für die Zersetzung des Minerals erforderlich waren. Dies schien die Möglichkeit, daß es Kohlensäure wäre, auszuschließen und es wurde beschlossen, das Gas zu sammeln und wenn möglich, zu untersuchen. Dies wurde in später zu beschreibender Weise ausgeführt. Es muß hier bemerkt werden, daß U_3O_8 und UO_2 , die aus den Rückständen, die während dieser Arbeit erhalten wurden, bereitet worden waren, unter genau ähnlichen Bedingungen wie beim Uraninit behandelt, nicht die geringste Spur von Gas abgaben.

Das Gas war farb- und geruchlos, unterhielt die Verbrennung nicht, wurde durch Mischung mit Luft nicht verändert, verhielt sich neutral gegen feuchtes Lackmuspapier, wurde nicht absorbiert durch kaustische Alkalien, war unlöslich in Wasser, wenigstens war sein Absorptionskoeffizient so gering, daß er ohne sorgfältige Untersuchung nicht bestimmt werden konnte. In einem

¹⁾ W. F. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 78 (1891).

²⁾ Derselbe, ebenda Nr. 220.

³⁾ G. C. Tilden, Ch. N. 75, 169.

⁴⁾ A. Gautier, Ann. chim. phys. [7] 22, 5.

⁵⁾ Seite 896.

Bunsenschen Absorptionsrohr, welches Gas von Originalbrögerit enthält, verursachte eine kleine Kugel Kaliummetall keine Volumsveränderung, wodurch die Abwesenheit von Kohlensäure und Sauerstoff bewiesen wurde.

Aus dem Absorptionsrohr in ein Eudiometer gebracht, wurde dann das Gas den bei R. Bunsen¹⁾ beschriebenen Prüfungen unterzogen.

	Einheiten
Reduziertes Anfangsvolumen	14,01
Nach der Explosion mit Knallgas	13,21
Nach einer zweiten ähnlichen Behandlung	13,20
Nach dem Zufügen von Wasserstoff (32,79)	45,99
Nach der Explosion mit Knallgas	45,93
Nach dem Zufügen von Luft im Überschuß	181,82
Nach Explosion	132,81
Kontraktion	49,01

Davon sind $\frac{2}{3}$ (32,61) ziemlich genau das Volumen des eingeführten Wasserstoffs. Wenn hier nicht die ziemlich große Zusammenziehung nach der ersten Explosion wäre, 0,8 Einheiten 5,71% des Anfangsvolumens, so würden die obigen Prüfungen ziemlich unzweifelhaft anzeigen, daß das Gas nichts anderes als Stickstoff sein kann. Wenn man das hier verwendete kleine Volum betrachtet und die großen Nachteile, unter denen die Eudiometerbestimmungen gemacht wurden, so ist das Obige kein überraschender Irrtum und da es in anderen Versuchen nicht wiederkehrte, so habe ich keinen Zweifel, diese Umstände als bedeutungslos zu betrachten.

Gas aus dem Brögerit durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, hatte nach der Behandlung im Absorptionsrohr im Eudiometer ein

Reduziertes Anfangsvolumen	27,73
Nach der Zufügung von Wasserstoff (25,77)	53,50
Nach der Explosion mit Knallgas	53,17
Nach dem Zusatz von Luft	178,08
Nach der Explosion	138,20
Kontraktion	39,88

$\frac{2}{3}$ davon oder 26,58 ist genügend nahe dem Volum des zugefügten Wasserstoffs, um die Reinheit des Gases zu zeigen.

Gas aus dem Brancheville Uraninit, durch Schwefelsäure entwickelt, gab im Eudiometer:

Anfangsvolumen	17,98
Nach Explosion mit Knallgas	18,11
Nach Zusatz von Wasserstoff (20,37)	38,48
Nach neuerlicher Explosion mit Knallgas	37,36
Nach Zufügung von Luft	106,32
Nach Explosion	77,74
Kontraktion	28,58

$\frac{2}{3}$ davon oder 19,05 ist beinahe das Volumen des zugesetzten Wasserstoffs. Der Zutritt einer geringen Spur von Luft in das Eudiometer mit dem Gas

1) R. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2 Bde. S. 73, 74.

oder später mit dem Wasserstoff würde die geringe Kontraktion nach der zweiten Explosion erklären, ebenso den zu geringen Wert der beobachteten gegenüber der berechneten Kontraktion. Aber eine solche Annahme ist kaum notwendig, denn die Endablesungen am Eudiometer waren sehr unsicher. Der Schluß auf die Natur des Gases war daher ein rein negativer.

Ein Beweis von mehr positivem Charakter war erwünscht und dies wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Lang fortgesetztes Passieren des elektrischen Funkens zwischen den Platindrähten des Eudiometers, in dem eine Mischung des Gases mit reinem Sauerstoff sich befand, brachte eine merkliche Kontraktion hervor und einige Wassertropfen, die absichtlich über das Quecksilber vor dem Einschalten des elektrischen Stromes eingeführt worden waren, gaben, herausgenommen und mit Diphenylamin und Brucin geprüft, intensive Rot- bzw. Blaufärbung. Blaues Lackmuspapier wurde rot gefärbt. Wenn die Enden einer Rumkorffspule mit einer einfachen Art von Siemens-Induktionsröhre verbunden wurden, die für die Verwendung geringer Gasmengen erdacht wurde, und die eine Mischung des Gases mit 3 Volumina von elektrolytischem Wasserstoff enthielt, so ergab sich eine langsame, aber konstante Kontraktion. Es wurde bewiesen, daß das Produkt der Verbindung so schnell als es gebildet wurde durch Wasser oder eine Säure entfernt werden konnte. Ein Streifen von feuchtem roten Lackmuspapier, der in den Apparat gehängt wurde, wurde tiefblau und Wasser, als Absorbens verwendet, gab stark alkalische Reaktion mit Lackmus; außerdem trat mit Neßlers Reagens die charakteristische Ammoniumreaktion in merklicher Weise ein. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure als Absorbens wurden 0,0190 g Ammoniumplatinchlorid erhalten, welches, mit NaOH erhitzt, einen stark ammoniakalischen Geruch gab und in Streifen roten Lackmuspapiers, der über die Mischung gehalten wurde, wurde sofort tiefblau. Der Stickstoff, aus dem oben erwähnten Gewicht von $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ berechnet, ist 0,00121 g oder annähernd 1 ccm bei 0° C und 760 mm Luftdruck. Die roh gemessene Kontraktion der vermischten Gase war ein Übereinstimmung mit dieser Bestimmung. Es ist kaum nötig, zu sagen, daß alle diese chemischen Versuche gleichzeitig als Blindversuche wiederholt wurden.

In einer Geißleröhre unter einem Druck von 10 mm und weniger lieferte das Gas das Spektrum von reinem Stickstoff so glänzend und vollständig, wie es eine gekaufte Stickstoffröhre tat. Damit keine Möglichkeit eines Irrtums bestehe, wurde die Röhre wieder geöffnet und wiederholt mit Wasserstoff gefüllt und evakuiert, bis nur die Wasserstofflinien sichtbar waren. Wenn nun die Röhre mit dem Gas gefüllt und wieder evakuiert wurde, so erschien das Stickstoffspektrum so glänzend wie vorher mit den drei hellen Wasserstofflinien dazu.

Das Atomgewicht des Bleis in Uranmineralen.

Von Friedrich Hecht (Wien).

Als man zuerst erkannte, daß in allen Uran- und Thormineralen Blei anzutreffen ist, wobei sich das Verhältnis Pb/U bzw. Pb/Th in Mineralen gleichen geologischen Alters annähernd konstant erwies, glaubte man, daß das Element Blei das Endprodukt der drei radioaktiven Zerfallsreihen sei. Man hielt also

RaG, AcD und ThD für vollkommen identisch mit gewöhnlichem Blei. Das Atomgewicht des Urans wurde damals zu 238,5, das des Radiums zu 226,4 angenommen. Das Uran macht drei α -Umwandlungen bis zur Bildung des Radiums, dieses weitere fünf bis zur Entstehung des RaG durch. Das Atomgewicht der α -Teilchen beträgt ziemlich genau 4,00, so daß die Differenz zwischen den Atomgewichten des Urans und des Radiums zwölf sein sollte, was mit den angegebenen Werten in befriedigender Übereinstimmung stand. Das Atomgewicht des RaG hätte also ungefähr 206,5 sein müssen. Nun war aber das Atomgewicht des Bleis zu etwa 207,1¹⁾ bestimmt worden. Eine solche Abweichung mußte experimentell feststellbar sein unter der Voraussetzung, daß man primäre, kristallisierte Erze für die Untersuchung verwendete, bei denen angenommen werden konnte, daß ursprünglich gar kein Blei vorhanden und alles Blei ausschließlich radioaktiven Ursprungs war. War aber gleichwohl gewöhnliches Blei beigemischt gewesen, dann mußte sich ein hoher Prozentsatz von Radioblei noch immer deutlich in einer wesentlichen Unterschreitung des Atomgewichtes des Bleis²⁾ von 207,1 äußern, die jedenfalls weit außerhalb der Versuchsfehler liegen mußte.

Solche Bestimmungen wurden tatsächlich ausgeführt und ergaben übereinstimmend Werte, die zwar je nach dem Ursprung der Uranminerale verschieden waren, jedoch sämtlich unter 207 lagen, z. T. diese Zahl sogar sehr beträchtlich unterschritten. Andererseits waren sie alle höher als 206. Es ist von großem Interesse, festzustellen, mit welcher Vorsicht die damaligen Autoren, denen ja die heutige Isotopenlehre, die vielfach bestätigt ist, unbekannt war, aus den experimentellen Befunden ihre Schlußfolgerungen zogen und an eine vollständige chemische Identität des Radiobleis mit dem gewöhnlichen Blei kaum zu glauben wagten, sondern z. T. nur an eine außerordentlich große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten dachten, etwa wie sie bei den seltenen Erden zu treffen ist. Selbst als sich die Spektren im ultravioletten Teil als identisch erwiesen, erwog man noch die Möglichkeit, daß das Spektrum des Bleis vielleicht bloß das des Radiobleis überdeckte oder dieses im ultravioletten Teile gar keine Linien aufweise.

Als O. Hönigschmid³⁾ das Atomgewicht des Radiums zu $225,97 \pm 0,01$ bestimmte und sein Wert Anerkennung fand, war man zu der Annahme gezwungen, daß das Atomgewicht des RaG gar nur 206 betragen müsse. Hierfür ergab sich die glänzende Bestätigung durch die Feststellung des Atomgewichtes des Uranbleis aus dem afrikanischen Morogoroerz durch O. Hönigschmid und St. Horowitz zu 206,05.

Auf Grund des Hönigschmidschen Wertes für das Radiumatomgewicht mußte an dem bis dahin als richtig angenommenen Atomgewichtswert $U = 238,5$ gezweifelt werden, da die Differenz nach der Zerfallstheorie von E. Rutherford höchstens zwölf betragen sollte. O. Hönigschmid bestimmte daher auch diese Konstante neu und fand für sie den Wert 238,18. Wenngleich auch damit noch nicht vollständige Übereinstimmung mit der Theorie erreicht war, so fügte sich diese Zahl doch bedeutend besser in deren Rahmen.

¹⁾ G. P. Baxter u. J. H. Wilson, Proc. Am. Acad. **45**, Nr. 12 (1907); ebenso Z. f. anorg. Chem. **57**, 174 (1908).

²⁾ Siehe auch: Dieses Handbuch, Bd. III, 1. Abt., S. 235: St. Meyer, Die Bedeutung der Radioaktivität für die Mineralogie.

³⁾ O. Hönigschmid, M. f. Chem. **33**, 253 (1912) und **34**, 283 (1913).

Aus dem Thorium (232,1)¹⁾ entsteht nach sechsmaliger α -Umwandlung ThD, ebenfalls ein Bleisotop, dessen Atomgewicht also etwas höher als 208 sein müßte. Das höchste Atomgewicht, das für Blei aus einem Thoriummineral ermittelt wurde, betrug 207,90. Es wurde von O. Hönigschmid für Blei bestimmt, welches aus einem norwegischen Theorit stammte. Da das Mineral etwas Uran enthielt, so mußte das ThD durch RaG verunreinigt gewesen sein, so daß das Verbindungsgewicht etwas vermindert wurde. Unter der Annahme, daß kein gewöhnliches Blei (Plumbum commune) beigemischt war, berechnete K. Fajans daraus, daß das Atomgewicht des ThD in der Tat bei 208 liege. Die Theorie erscheint demnach durch diese und andere experimentelle Untersuchungen, die später angeführt werden sollen, aufs beste bestätigt.

Da man nun die Atomgewichte der einzelnen Bleisotope gut kennt (wenn man vom AcD absieht), so muß es möglich sein, aus experimentell bestimmten Atomgewichtswerten für das in einem Mineral vorliegende Bleigemisch und den gleichfalls ermittelten Prozentzahlen für Uran und Thorium die Beteiligung der einzelnen Isotope an der Zusammensetzung des Bleigemisches zu bestimmen.²⁾ Das AcD wird dabei nur eine geringe Rolle spielen, weil nur 3% aller zerfallenden Uranatome den Weg über die Actiniumreihe nehmen. Läßt sich aber der Prozentgehalt des Gemisches an Plumbum commune, RaG und ThD berechnen, so kann man das durch radioaktiven Zerfall entstandene Blei in Beziehung zum vorhandenen Uran und Thorium setzen und, da die Zerfallszeiten dieser beiden Elemente und ihrer Tochtersubstanzen bekannt sind, das geologische Alter des Minerals ermitteln. Solche Altersbestimmungen sind in großer Zahl ausgeführt worden.

Während also für den Geologen und den Geophysiker der Gehalt des Gemisches an Blei radioaktiven Ursprungs wichtig ist, so ist für den Mineralogen hinwiederum der Anteil des gewöhnlichen Bleis von hohem Interesse. Die Atomgewichtsbestimmung erscheint demnach für beide wünschenswert. Eine Altersbestimmung ist aber — im Rahmen der Leistungsfähigkeit der Methode — nur zuverlässig, wenn auch das Atomgewicht der Ausgangselemente des Zerfalls, nämlich des Urans und des Thoriums, verläßlich bekannt ist. Diese Bestimmung war vor allem beim Uran mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Es sollen daher hier kurz die wichtigsten Atomgewichtsbestimmungen von Uran und von Blei radioaktiven Ursprungs angeführt werden.

A. Atomgewichtsbestimmungen von Uran.

Was die älteren Arbeiten über dieses Gebiet anbelangt, so sind sie teilweise infolge nicht sehr geeigneter Analysenmethoden ziemlich unzuverlässig. Eine vollständige Zusammenstellung über sie ist bei F. W. Clarke³⁾ zu finden.

Die genaueren, älteren Bestimmungen und Methoden sind bei T. W. Richards und B. S. Merigold⁴⁾ besprochen:

¹⁾ O. Hönigschmid u. St. Horowitz, M. f. Chem. **37**, 305 (1916).

²⁾ G. Kirsch, Sitzber. Wiener Ak. IIa, **131**, 551 (1922).

³⁾ A Recalculation of the Atomic Weights, by F. W. Clarke, Smithsonian. Misc. Coll. Constants of Nature, Part. **5**, 263 (1897).

⁴⁾ T. W. Richards u. B. S. Merigold, Z. f. anorg. Chem. **31**, 235 (1902); Proc. Am. Acad. **37**, 365 (1902).

O = 16,000.

1841. Péligré ¹⁾	— Analyse des grünen Chlorids . . .	± 240,0
1842. Ebelmen ²⁾	— Verbrennung des Oxalats	± 238,0
1843. Wertheim ³⁾	— Doppelacetat von U und Na	± 239,0
1846. Péligré ⁴⁾	— Verbrennungen von Oxalat und Acetat	± 240,0
1886. Zimmermann ⁵⁾	— Reduktion des Oxyds U_3O_8 zu UO_2 .	± 239,6
1886. Zimmermann ⁶⁾	— Glühen der Doppelacetate	± 239,5

Eine neuere Untersuchung stammte von J. Aloy.⁷⁾ Er leitete das Atomgewicht des Urans aus dem Verhältnis von Stickstoff zu Uranooxyd in kristallisiertem Uranylнитrat ab. Sein Mittelwert war: U = 239,4. Diese Methode findet sich ebenfalls bei T. W. Richards und B. S. Merigold ausführlich diskutiert.

Auf eine neue Basis wurde die Frage der Bestimmung des Uranatomgewichts gestellt, als T. W. Richards und B. S. Merigold⁸⁾ es durch die Analyse des Uranobromids UBr_4 ermittelten. Sie hatten dabei mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden und versuchten deshalb, eine Reihe anderer Uranverbindungen zur Analyse heranzuziehen, doch ohne Erfolg, weshalb sie schließlich für ihre endgültigen Untersuchungen doch wieder das Uranobromid verwendeten. Sie stellten es dar durch Erhitzen eines Gemisches von Urano-Uranioxyd (U_3O_8) und Kohle in einem Strom von trockenem Stickstoff und Brom. Das Bromid sublimierte dabei in einem Porzellanrohr und wurde hierauf in Wasser gelöst, in saurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert und schließlich zur Fällung des Broms mit Silbernitratlösung versetzt. Das $AgBr$ wurde gewogen. Aus dem Verhältnis des zur Analyse verwendeten Uranobromids zum Silberbromid ($UBr_4 : 4AgBr$) ergab sich das Atomgewicht des Urans. Bei einer zweiten Analysenserie wurde auf Grund dieses vorläufigen Wertes die zur Fällung des Broms nötige Silbermenge eingewogen, gelöst, zur Bromidlösung hinzugefügt und der Endpunkt der Reaktion durch nephelometrische Titration festgestellt. Dann wurde durch Wägen des ausgefallenen Silberbromids die Analyse auf gravimetrischem Wege zu Ende geführt. Man erhielt so einerseits das Verhältnis $UBr_4 : 4Ag$, andererseits auch $UBr_4 : 4AgBr$, woraus sich wiederum das Verbindungsgewicht des Urans berechnen ließ. Die verwendeten Reagenzien waren nach eigenen Methoden selbstverständlich aufs sorgfältigste gereinigt.

Da das Brom und auch das Uranobromid bei Gelbglut Porzellan angreifen und das sublimierte UBr_4 durch $NaBr$ verunreinigt war, mußte letzteres eigens bestimmt und hierfür eine Korrektur angebracht werden.

Die von T. W. Richards und B. S. Merigold erhaltenen Werte waren folgende:

-
- ¹⁾ E. Péligré, C. R. **12**, 735 (1841); Ann. Chim. Phys. (3) **5**, 5 (1842).
²⁾ J. J. Ebelmen, Journ. prakt. Chem. **27**, 385 (1842).
³⁾ J. Wertheim, Journ. prakt. Chem. **29**, 207 (1843).
⁴⁾ E. Péligré, C. R. **22**, 487 (1846).
⁵⁾ Cl. Zimmermann, Ann. d. Chem. **232**, 273 (1886).
⁶⁾ Derselbe, l. c.
⁷⁾ J. Aloy, C. R. **132**, 551 (1901).
⁸⁾ T. W. Richards u. B. S. Merigold, l. c.

Atomgewicht des Urans.

$$O = 16,000; \quad Ag = 107,93^1); \quad Br = 79,955.$$

I. Serie ($U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$).

Nr. d. Anal.	U
1.	238,36
3.	238,69
5.	238,56
6.	238,39
<hr/>	
Im Mittel:	238,50

II. Serie.

Nr. d. Anal.	U	
	($U\text{Br}_4 : 4\text{Ag}$)	($U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$)
7.	238,49	238,54
8.	238,46	238,50
9.	238,60	238,59
<hr/>		
Mittel:	238,52	238,54

Mittelwert aller Bestimmungen: 238,52.

Mittelwert der 6 Bestimmungen von Serie II: 238,53.

Weitere Bestimmungen des Uranatomgewichtes wurden von W. Oechsner de Coninck²⁾ (Zersetzung von Uranyloxalat in UO_2 und CO_2) und P. Lebeau³⁾ (Entwässern des Uranyl-nitrat-hexahydrates zum Dihydrat und Umwandlung einer gewogenen Menge davon in UO_2) vorgenommen, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll. Beide erhielten den Mittelwert $U = 238,5$.

Die Richardssche Methode wurde von O. Hönigschmid⁴⁾ verbessert. Er verwendete nicht mehr Porzellan, sondern Quarz für die mit dem Brom und dem Uranobromid in Berührung kommenden Teile seines Apparates. Die Darstellung des Bromids erfolgte im wesentlichen wie bei T. W. Richards. Nach der Sublimation wurde es ein zweites Mal sublimiert und dann geschmolzen. Wenn dies im Bromdampf erfolgte, so wurde dabei Brom gelöst und höchstwahrscheinlich beim Erkalten nicht gänzlich wieder abgegeben, so daß die Analysen des so dargestellten Bromids (Serie I) vermutlich zu niedrige Atomgewichte ergaben. Geschah jedoch die zweite Sublimation und das Schmelzen in reinem Stickstoff, so blieb zwar beim Sublimieren ein Rückstand von $U\text{Br}_3$ zurück, das Sublimat war aber, wenn es beim Schmelzen nicht überhitzt wurde, jedenfalls wohl definiertes $U\text{Br}_4$ (Serie II). Daher wurden die Werte der Serie II als richtig betrachtet. Auch von O. Hönigschmid wurde sowohl das Verhältnis $U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$, als auch das von $U\text{Br}_4 : 4\text{Ag}$ ermittelt.

¹⁾ Das Atomgewicht des Silbers wird heute mit 107,88 angenommen. Da eine Korrektur dieses Wertes die Atomgewichte von fast der Hälfte der chemischen Elemente ändern würde, bezieht man einfach alle Atomgewichte auf $Ag = 107,88$.

²⁾ W. Oechsner de Coninck, C. R. **155**, 1511 (1912).

³⁾ P. Lebeau, C. R. **155**, 163 (1912).

⁴⁾ O. Hönigschmid, M. f. Chem. **36**, 51 (1915); Ztschr. f. El.-Chem. **20**, 452 (1914); C. R. **158**, 2004 (1914).

I. Serie.

Ag = 107,88; Br = 79,916.

Nr. d. Anal.	Atomgewicht des Urans.	
	(U _{Br₄} : 4 AgBr)	(U _{Br₄} : 4 Ag)
1.	238,079	—
2.	238,057	—
3.	238,068	—
4.	238,085	238,102
5.	238,100	238,122
6.	238,062	238,070
7.	238,087	238,102
8.	238,063	238,074
9.	—	238,102
Mittel:	238,075	238,095
Gesamtmittel:	238,085 ± 0,0162	

II. Serie.

Nr. d. Anal.	Atomgewicht des Urans.	
	(U _{Br₄} : 4 AgBr)	(U _{Br₄} : 4 Ag)
1.	238,183	—
2.	238,202	—
3.	238,169	—
4.	238,173	—
5.	238,167	238,182
6.	238,181	238,173
7.	238,149	238,150
8.	238,214	—
9.	238,164	238,175
10.	238,185	238,183
11.	238,194	238,170
12.	238,189	238,174
13.	238,195	238,174
14.	238,149	238,160
Mittel:	238,180 ± 0,0151	238,171 ± 0,0078
Gesamtmittel:	238,175 ± 0,0125	

O. Hönigschmid betrachtet den Wert $U = 238,085$ als untere, $U = 238,175$ als obere Grenze.

Nach unserer heutigen Kenntnis besteht das Uran aus zwei Isotopen, dem U I und dem aus diesem durch einmalige α - und zweimalige β -Umwandlung entstehenden U II. Obwohl das Atomgewicht des U II demnach etwa 234 oder etwas mehr betragen muß, übt es kaum einen Einfluß auf das Atomgewicht des Gemisches aus, da seine Menge nur 0,04% der Gesamtmenge ausmacht. Ob noch ein drittes Isotop, das sogenannte „Actinouran“, existiert, von dem sich die Ac-Reihe ableiten würde, erscheint fraglich.

O. Hönigschmid und St. Horovitz¹⁾ suchten die Frage aufzuklären, ob etwa das Uran von verschiedenen Orten der Erde verschiedenes Atom-

¹⁾ O. Hönigschmid u. St. Horovitz, M. f. Chem. 37, 185 (1916).

gewicht habe, wie es beim Blei der Fall war. Da O. Hönigschmid und den vorangegangenen Untersuchungen wohl nur Material von der St. Joachimsthaler Pechblende oder der von Cornwall zugrunde gelegen war, welche beide höchst unrein sind und fast sämtliche bekannten Elemente mindestens spurenweise enthalten, bestimmten sie das Atomgewicht von Uran aus dem sehr reinen, kristallisierten Morogoroerz (Deutsch-Ostafrika). Das Ergebnis war, daß dieses Uran innerhalb der Versuchsfehler das gleiche Atomgewicht aufwies wie das aus der Pechblende. Das Alter des Morogoroerzes ist etwa 650—700 Millionen Jahre, das der St. Joachimsthaler Pechblende ungefähr 250 Millionen Jahre (Bleimethode). Trotzdem ist kein Unterschied in den Verbindungsgewichten des Urans festzustellen. O. Hönigschmid und St. Horowitz fanden $U = 238,159 \pm 0,023$.

Der von O. Hönigschmid gefundene Wert $U = 238,175$ wurde von der Internationalen Atomgewichtskommission mit der Abrundung auf 238,2 anerkannt. Auch die deutsche Atomgewichtskommission betrachtet diesen Wert als bis heute bestbekanntesten.

B. Atomgewichtsbestimmungen des Bleis.

Man versuchte zunächst, das Atomgewicht des RaG in möglichst thorfreien Uranmineralen zu bestimmen und wählte dafür Minerale von ganz verschiedenen Lagerstätten aus.

M. Curie¹⁾ stellte aus dem Mineral metallisches Blei dar, löste es in Salpetersäure und trocknete das Bleinitrat im Trockenschrank bei 145—150° mehrere Stunden lang, worauf es gewogen wurde. Seine Ergebnisse waren:

	Atomgewicht des Bleis		Mittel
Pechblende . . .	206,60	206,68	206,64
Carnotit	206,38	206,34	206,36
Yttriotantalit . . .	206,49	206,59	206,54
Monazit	207,06	207,10	207,08
Bleiglanz	206,98	207,04	207,01

Die zweite Reihe der Zahlen wurde erhalten, nachdem das zur Bestimmung verwendete Material nochmals gereinigt und damit eine neuerliche Analyse vorgenommen worden war. Dies diente zur Kontrolle der Exaktheit der Reinigungsmethoden. Die Zahlen wurden allerdings nicht als endgültige betrachtet.

T. W. Richards und M. E. Lambert²⁾ analysierten Bleichlorid aus Uranmineralien der verschiedensten Herkunft. Die Methode war diejenige, welche G. P. Baxter und J. H. Wilson³⁾ zur Atomgewichtsbestimmung des gewöhnlichen Bleis verwendet hatten. Das vorliegende Bleimaterial wurde in der sorgfältigsten Weise gereinigt und schließlich in das Chlorid übergeführt, welches in einem Strom von reinem, trockenem Chlorwasserstoff geschmolzen wurde. Hierauf wurde es, ohne mit feuchter Luft in Berührung zu kommen, gewogen und in heißem Wasser gelöst.

Es wurde wie bei der schon geschilderten Analyse des Uranobromids einerseits durch Zusatz der berechneten, in Salpetersäure gelösten Silbermenge

¹⁾ M. Curie, C. R. **158**, 1676 (1914).

²⁾ T. W. Richards u. M. E. Lambert, Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 1329 (1914); C. R. **159**, 248 (1914); Z. f. anorg. Chem. **88**, 429 (1914).

³⁾ G. P. Baxter u. J. H. Wilson, l. c.

und darauffolgende, titrimetrische Ermittlung des Endpunkts mittels des Nephelometers das Verhältnis $PbCl_2 : 2Ag$, andererseits durch Wägen des ausgefallten Silberchlorids das Verhältnis $PbCl_2 : 2AgCl$ festgestellt. Daraus ließ sich das Verbindungsgewicht des Bleis berechnen. Die Ergebnisse (Mittelwerte) folgen hier.

Atomgewicht des Bleis.

Ag = 107,880;	Cl = 35,458.
Nord-Karolina-Uraninit	206,40
St. Joachimsthaler Pechblende	206,57
Colorado-Carnotit	206,59
Ceylon-Thorianit ¹⁾	206,82
Englische Pechblende (Cornwall)	206,86
Gewöhnliches Blei	207,15

O. Hönigschmid und St. Horovitz²⁾ untersuchten nach der gleichen Methode zunächst Blei aus sehr alten Rückständen der St. Joachimsthaler Uranfarbenfabrikation, die möglicherweise auch Blei aus der zur Aufarbeitung verwendeten, rohen Schwefelsäure enthielten. Sie fanden:

Atomgewicht von Blei aus der St. Joachimsthaler Pechblende.

Ag = 107,88	Cl = 35,457
(PbCl ₂ : 2AgCl)	(PbCl ₂ : 2Ag)
Pb = 206,733	Pb = 206,748
206,746	206,730
206,724	206,744
206,740	
206,719	Mittel: 206,741
206,749	
Mittel: 206,732	

Gesamtmittel: 206,736 ± 0,009.

Bald darauf analysierten sie³⁾ Bleichlorid aus reiner St. Joachimsthaler Pechblende, aus Morogoroerz und aus (thoriumhaltigem) Bröggerit von Moos. Dabei destillierten sie bei einer Reihe von Bestimmungen das Bleichlorid aus einem Quarzschiffchen in ein gewogenes Quarzröhrchen. Die Methode wurde auch an gewöhnlichem Blei kontrolliert. Im folgenden seien die Resultate angeführt:

Atomgewicht von Blei aus der St. Joachimsthaler Pechblende.

(PbCl ₂ : 2AgCl).	
Pb = 206,410	
206,396	
206,413	Mittel: Pb = 206,405 ± 0,007.
206,405	

¹⁾ Dieses Blei enthielt selbstverständlich auch ThD.
²⁾ O. Hönigschmid u. St. Horovitz, M. f. Chem. **35**, 1557 (1914); C. R. **158**, 1796 (1914); Ztschr. f. El.-Chem. **20**, 457 (1914).
³⁾ O. Hönigschmid u. St. Horovitz, M. f. Chem. **36**, 355 (1915).

Atomgewicht von Blei aus dem Morogoroerz.

(PbCl ₂ : 2Ag)		(PbCl ₂ : 2AgCl)
Pb = 206,024		206,054
206,025		206,066
206,033		206,053
206,030		206,052
206,054		206,070
206,033	Mittel	206,059
Gesamtmittel: Pb = 206,046 ± 0,014.		

Atomgewicht von Blei aus dem Bröggerit von Moos.

(PbCl ₂ : 2Ag)		(PbCl ₂ : 2AgCl)
Pb = 206,060		206,076
206,060		206,072
206,057		206,050
206,059	Mittel	206,066
Gesamtmittel: Pb = 206,063 ± 0,008.		

Atomgewicht von gewöhnlichem Blei.

(PbCl ₂ : 2Ag)		(PbCl ₂ : 2AgCl)
Pb = 207,177		207,193
207,182		207,176
207,178		207,170
207,179	Mittel	207,180
Gesamtmittel: Pb = 207,180 ± 0,006.		

Sowohl T. W. Richards und M. E. Lembert, als auch O. Hönigschmid und St. Horovitz stellten die Identität der Spektren von Uranblei und gewöhnlichem Blei fest.

Bald darauf bestimmte O. Hönigschmid¹⁾ das Atomgewicht von Blei, das von F. Soddy aus Ceylonthorit isoliert worden war, zu $207,77 \pm 0,014$. Es lag wohl ein Gemenge von RaG und ThD vor, wie dies R. W. Lawson²⁾ annahm, welcher den Thorit für ein Umwandlungsprodukt von Thorianit hielt, dessen Isotopengemisch von Uran- und Thoriumblei vom Thorit aufgenommen worden sei.

In einem sehr uranarmen, norwegischen Thorit ermittelte dann O. Hönigschmid³⁾ das Atomgewicht des Bleis mit $207,90 \pm 0,013$. In Thorianiten, die beträchtliche Mengen Uran enthielten, fand er: 207,21, 206,91 und 206,84 als Verbindungsgewichte. Die angewendete Methode war in allen Fällen die schon beschriebene.

Erwähnenswert sind noch die Atomgewichtsbestimmungen an Blei aus den Uranerzen von Katanga im belgischen Kongo. T. W. Richards und P. Putzeys⁴⁾ untersuchten Umwandlungsprodukte des Katanga-Uraninitis und

¹⁾ O. Hönigschmid, Ztschr. f. El.-Chem. **23**, 161 (1917).

²⁾ R. W. Lawson, Naturwissensch. **5**, 544 (1917).

³⁾ O. Hönigschmid, Ztschr. f. El.-Chem. **25**, 91 (1919).

⁴⁾ T. W. Richards u. P. Putzeys, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 2954 (1924).

fanden $Pb = 206,20$ ($Ag = 107,88$ und $Cl = 35,458$). Sie schlossen daraus auf einen Gehalt an Plumbum commune von 12% .

Hingegen fanden O. Hönigschmid und L. Birckenbach¹⁾, gleichfalls in einem Gemisch von Umwandlungsprodukten des Uraninits von Katanga, das Atomgewicht des Bleis zu $206,048$ (Mittel aus drei Analysen mit den Werten $206,049$, $206,049$ und $206,047$). Dieser Wert ist praktisch identisch mit dem für Blei aus dem Morogoroerz ($206,046$).

In jüngster Zeit wurde das Verbindungsgewicht der isotopen Bleimischung des Cleveits²⁾ von Aust in Cryder, Norwegen, festgestellt. Die Autoren arbeiteten nach zwei Methoden. Die erste war eine direkte: nämlich quantitative Überführung des aus dem Mineral dargestellten Bleichlorids in Bleisulfat. Ergebnis: $Pb = 206,17$ (Kontrolle an gewöhnlichem Blei: $Pb = 207,22$). Die zweite Methode war eine indirekte, von K. Fajans und M. E. Lemberg³⁾ angegebene. Ergebnis: $Pb = 206,17 \pm 0,02$.

Ferner bestimmten T. W. Richards und L. P. Hall⁴⁾ das Verbindungsgewicht des Bleis aus dem von den Black Hills (South Dakota) stammenden Uraninit zu $206,07$. Da das Mineral $2,15\%$ ThO_2 enthält, ist das RaG etwas mit ThD verunreinigt.

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, daß bei Blei aus Uran- und Thormineralen nicht mit dem Atomgewicht $207,2$ gerechnet werden darf, sondern zur Erzielung genauer Analysenwerte eine Bestimmung dieser Größe erforderlich ist: Das Blei radioaktiven Ursprungs darf selbstverständlich bei der Aufstellung der Formel für das ursprünglich kristallisierte Mineral nicht als Blei, sondern muß nach einer entsprechenden Korrektur als Uran bzw. Thorium in die Berechnung einbezogen werden.

Es ist zwar wahrscheinlich, jedoch nicht ganz sicher entschieden, ob alle drei durch radioaktiven Zerfall entstandenen Bleiarten (RaG, AcD, ThD) stabil sind. Nachgewiesen ist ein weiterer Zerfall jedenfalls nicht. Es ist aber denkbar, daß ein solcher derart langsam erfolgt, daß er mit unseren bisherigen Methoden nicht festgestellt werden konnte.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß neuestens F. W. Aston mit Hilfe seines Massenspektrographen die Zerlegung des gewöhnlichen Bleis in die drei Isotope: 206 , 207 und 208 gelungen ist.

Pechblende.

Von G. Kirsch (Wien).

Synonyme (Varietäten).

Als Bezeichnung sowohl für unkristallisierte als auch für kristallisierte Erze werden gebraucht:

Pecherz, Pechblende, Uranpecherz, Schwarzuranerz, Nasturan (ungebräuchlich), Uranin (wenig gebräuchlich), Uraninit. Letztere Bezeichnung wird von manchen Autoren nur für kristallisierte Pechblenden gebraucht (Hillebrand).

¹⁾ O. Hönigschmid u. L. Birckenbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, B, 1837 (1923).

²⁾ E. Gleditsch, D. Holtan u. O. W. Berg, Journ. de Chim. phys. **22**, 253.

³⁾ K. Fajans u. M. E. Lemberg, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **95**, 297 (1916).

⁴⁾ T. W. Richards u. L. P. Hall, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 704 (1926).

Nach G. Kirsch wären als Pechblende usw. nur die wesentlich kryptokristallinen Erze zu bezeichnen, die neben ihrem Gehalt an kubisch kristallinischer Substanz auch amorphe Substanz und so viel Sauerstoff enthalten, daß er eben in das UO_3 -Gitter nicht mehr eintreten kann. Es gehören also hierher auch Verwitterungsprodukte von kristallisierten Erzen. Für diese letzteren schlug er den Namen Ulrichit als Sammelnamen für alle Varietäten vor; solche Verwitterungsprodukte sind also Pseudomorphosen von Pechblende nach Ulrichit.

Als Varietäten von Ulrichit (Uraninit) werden unterschieden:

Brögerit, auch Thoruranin, mit einigen Prozenten Thorium.

Cleveit, Nivenit, reich an seltenen Erden, besonders Yttererden.

Manche Autoren bezeichnen mit Cleveit nur solche Vorkommen, die bereits hoch oxydiert sind. Danach wäre Cleveit eine spezielle Bezeichnung für Pseudomorphosen von Pechblende nach Ulrichit. Ein einheitlicher Gebrauch dieser Bezeichnung, der entweder nur den Veränderungsgrad oder nur den hohen Yttererdengehalt als Einteilungsgrund zugrunde legt, existiert leider nicht.

Wie die Analysen, besonders von W. Riß zeigen, ist auch der Gehalt an seltenen Erden oder an Thorium nicht einmal für ein bestimmtes Vorkommen charakteristisch.

Analysen.¹⁾

Ältere Analysen (bis 1885).

Ungefähr chronologisch geordnet; von sehr verschiedenem Wert.

	1	2.	3.	4.	5.
δ . . .	—	—	—	6,71	—
U_3O_8 . . .	86,50	84,52	79,148	76,6	81,21 ³⁾
PbS . . .	6,00	4,20	—	—	2,84
PbO . . .	—	—	6,204	15,6 ²⁾	0,74
Bi_2O_3 . . .	—	—	0,648	—	1,23
As_2O_3 . . .	—	—	1,126	—	Spur
CuO . . .	—	—	Spur	—	—
FeO . . .	2,50	8,24	3,033	—	—
Fe_2O_3 . . .	—	—	—	—	1,88
MnO . . .	—	—	—	1,0	0,14
Al_2O_3 . . .	—	—	—	—	0,33
CaO . . .	—	—	2,808	—	5,78
MgO . . .	—	—	0,457	—	0,41
H_2O . . .	—	—	0,362	4,1	2,59
Unlöslich . .	—	—	—	2,7	—
SiO_2 . . .	5,00	2,02	5,301	—	—
	100,00	100,46	99,087	100,0	99,60

¹⁾ Die Anordnung der einzelnen Bestandteile folgt bei der Pechblende nicht der im Handbuch bisher üblichen. Da oft die verschiedenen Oxyde des Urans nicht getrennt wurden, wäre eine Teilung nach der Wertigkeit der Bestandteile undurchführbar.

(Die Herausgeber.)

²⁾ Inkl. andere Metalloxyde und SiO_2 .

³⁾ Summe aus 52,37 UO_3 und 28,84 UO_2 .

1. Pechblende von St. Joachimsthal; anal. M. Klaproth.
2. Pechblende von Johanngeorgenstadt; anal. F. Pfaff.
3. Pechblende von St. Joachimsthal, Grube Tonne; anal. C. F. Rammelsberg.
4. Krist. Erz von Strömsheien, Sätersdalen; anal. Th. Scheerer, Pogg. Ann. **72**, 573 (1847).
5. Uranpecherz von St. Joachimsthal; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **76**, 320 (1859).

	6a.	6b.	6c.	6d.	6e.	6.
H ₂ O	—	—	—	—	1,85	1,85
CO ₂	—	3,35	3,30	—	—	3,32
SiO ₂	3,67	3,41	3,50	3,36	—	3,48
S	—	0,60	—	—	—	0,60
Pb	4,23	—	4,23	4,19	—	4,22
CaO	—	—	5,34	5,14	—	5,24
MgO	—	—	1,91	2,24	—	2,07
Na ₂ O	—	—	0,25	—	—	0,25
FeO	—	—	3,00	3,20	—	3,10
MnO	—	—	0,77	0,87	—	0,82
U ₃ O ₈	—	—	75,79	76,10	—	75,94

100,89

6. Ist das Mittel aus 6a, b, c, d und e; Pechblende von St. Joachimsthal; anal. J. Ebelmen, Ann. chim. phys. 1843, 489; Journ. prakt. Chem. **30**, 414 (1843); aus rötlichem Kalk, mit Lupe ausgesuchtes Material. Von C. W. Blomstrand umgerechnet (Journ. prakt. Chem. **29**, 191 [1884]), als Gemisch von CaCO₃, Magnetkies und Pechblende, Pb als PbO und Uranoxyd nach seiner Orthouranatformel ergab sich als Summe 99,84.

	7.	8.	9.	10.	11.
δ	—	—	9,22—9,28	8,73	—
UO ₃	38,23	40,60	40,08	38,82	42,87
UO ₂	50,42	23,07	54,51	41,25	40,50
PbO	9,72	10,92	4,27	8,41	3,25
ThO	—	4,60	—	5,64	—
Ceriterden . .	—	2,25	—	0,38	—
Yttererden . .	—	6,64	—	2,42	—
Erbinerden . .	—	3,35	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	1,02	—	—	—
FeO	0,25	—	0,49	1,26	3,78
MgO	—	0,14	—	—	—
CaO	0,21	0,86	—	0,30	3,00
H ₂ O	0,70	4,96	0,88	0,83	—
Unlöslich . . .	—	2,34	—	—	—
SiO ₂	0,31	—	—	0,81	6,60
	99,84	100,75	100,23	100,12	100,00

7. Von Huggenäskilen; anal. J. Lorenzen, Nyt. Mag. f. Naturv. **28**, 249.
8. Cleveit von Garta, Arendal; anal. G. Lindström.
9. Brancheville, Connecticut; anal. W. J. Comstock, Am. Journ. Sc. [3] **19**, 220 (1880).
10. Bröggerit von Änneröd bei Moss; anal. C. W. Blomstrand, Journ. prakt. Chem. **29**, 191 (1884); Mittel aus mehreren Analysen à 0,5 g.
11. Aus St. Joachimsthal; anal. C. F. Rammelsberg, Preuß. Akad. Ber. 1885, 97; auch Z. Kryst. **13**, 418 (1887); S, Cu und teilweise Fe wurde als Kupferkies, As, Sb überhaupt abgezogen und die Analyse auf die Summe 100,00 umgerechnet.

Analysen von F. W. Hillebrand.

Dieses Material, obschon nicht jüngsten Datums, gehört auch heute noch zu dem besten, was wir haben und bildet den Kern der Grundlage unserer Kenntnis von der Zusammensetzung der Pechblenden. Es ist von besonderem Werte dadurch, daß Material der verschiedensten Herkunft (fast alle damals bekannten Vorkommen) einheitlich behandelt wurde. Die Analysen sind vom rein mineralchemischen Standpunkt gemacht. Bei der ersten Veröffentlichung (Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 78 und 90)¹⁾ wurde der Gasgehalt noch als Stickstoff angesprochen. In einer späteren Zusammenfassung (ebenda Bull. Nr. 220) nach Entdeckung des Heliums hat Hillebrand selbst seine Analysenwerte auf Helium umgerechnet angegeben, doch bemerkt er dort ausdrücklich, daß wenigstens die Proben von Glastonbury sicher Stickstoff enthielten.

Die Trennung der seltenen Erden in Lanthan- und Yttriumgruppe bedeutet einfach die Trennung in solche Erden, die als Kaliumdoppelsulfate in konzentrierter Kaliumsulfatlösung unlöslich, und solche, die löslich sind.

	12a.	12b.	12.	13.	14.	15.
δ	—	—	9,139	9,051	—	9,587
UO ₃	—	—	22,08	23,35	22,22	26,48 ⁶⁾
UO ₂	59,09	59,17	59,13	58,01	59,31 ⁴⁾	57,43 ⁷⁾
ThO ₂	} 9,09	}	}	} 9,78	}	9,79
CeO ₂						0,25
ZrO ₂ ?	—	} 9,50	} 9,57	}	} 10,31	—
(La, Di) ₂ O ₃	} 0,55					}
(Y, Er) ₂ O ₃		0,20				
PbO	3,14	—	3,14	3,24	3,07	3,26
CaO	0,08	—	0,08	—	—	0,08
Alk	—	—	—	—	—	Spur
H ₂ O	0,97	—	0,97	—	—	0,61
Fe ₂ O ₃	1,21 ²⁾	—	1,21	0,33	0,67 ⁵⁾	0,40
MnO	—	—	—	—	—	Spur
SiO ₂	1,06	—	1,06	—	0,25	0,16
Unlöslich	0,85	—	0,85	1,74 ³⁾	0,42	0,70
Ta ₂ O ₅	0,96	—	0,96	—	—	—
			99,05	96,91	96,25	99,49

¹⁾ Siehe auch Am. Journ. of Sc. **42**, 390 (1891).

²⁾ Gravimetrisch bestimmt; vermutlich Erden oder Aluminium enthaltend. Ein anderes Bruchstück ergab 0,43 Fe₂O₃.

³⁾ Enthielt 0,55 SiO₂, 0,86 Fe₂O₃, 0,33 Al₂O₃ usw.

⁴⁾ Mittel aus 59,07, 59,15 und 59,71. Bestimmung mit HF gab 60,05.

⁵⁾ Sicher zu hoch, denn es wurde gravimetrisch bestimmt und enthielt seltene Erden.

⁶⁾ Gravimetrische Bestimmung nach Abtrennung mit HF ergab 28,58 und 26,89.

⁷⁾ Mittel aus 57,46 und 57,39; wahrscheinlich zu niedrig, daher auch der UO₂-Wert zu hoch.

12. Mittel aus 12a und 12b; von einem großen Kristall, der nicht ganz von Verunreinigungen, rötlichem Feldspat, Quarz, gelbem Muskovit, Columbit, sowie rötlich braunen und gelben, Spalten füllenden Zersetzungsprodukten befreit werden konnte. Letztere waren teilweise Silikat (Fuchsinprobe!) Das leicht lösliche Tantal weist auf die Anwesenheit noch eines anderen Tantalates als Columbit hin. Ein Teil des Wassers gehörte sicher zu den Verunreinigungen.

13., 14. und 15. Sehr kleine Menge, Kriställchen und Bruchstücke.

Die Analysen 12. bis 15. sind alle an Material von Hale's quarry, Glastonbury, Connecticut gemacht.

	16a.	16b.	16.	17.	18.	19.	
δ	—	—	9,622	9,733	9,560	9,348	
UO ₃	23,13	22,94	23,03	13,27	21,54	14,00	
UO ₂	—	—	59,93 ¹⁾	72,25	64,72 ³⁾	70,99 ⁴⁾	
ThO ₂	10,01	11,13	11,10	7,20	6,93	6,52	
ZrO ₂ ?	0,15				0,33		
CeO ₂	0,29				—		—
(La, Di) ₂ O ₃	0,15				—		—
(Y, Er) ₂ O ₃	0,48				—		—
PbO	3,08	3,08	3,08	4,35	4,34	4,35	
MnO	—	—	—	0,10	0,07	?	
CaO	0,17	0,04	0,11	0,18	0,22	0,30	
AlK	—	—	—	—	—	0,15	
H ₂ O	0,43	0,42	0,43	0,68	0,67	0,68 ⁵⁾	
He usw. . . .	—	—	0,34 ²⁾	—	—	0,38 ⁶⁾	
Fe ₂ O ₃	0,28	0,29	0,29	0,11	0,28	0,27	
SiO ₂	0,15	0,18	0,16	0,03	0,13	0,20	
P ₂ O ₅	0,02	—	0,02	—	—	—	
F	0,04	—	0,04	—	—	—	
Unlöslich	0,85	0,92	0,89	0,04	0,14	1,40 ⁷⁾	
			99,42	98,21	99,37	99,24	

16. Mittel aus 16a und 16b; großer Kristall, ebenfalls von Hale's quarry, Glastonbury, Connecticut, wie die Proben Nr. 12 bis 15; besonders sorgfältig gereinigte Probe. Der Gasgehalt He usw. wurde ebenso wie bei manchen noch folgenden Analysen seinerzeit, da Helium noch nicht entdeckt war, irrtümlich als Stickstoff in Rechnung

¹⁾ Mittel aus 59,88 60,07 und 59,83.

²⁾ Mittel aus vier gut übereinstimmenden Versuchen, davon zwei durch Aufschließen mit H₂SO₄ im Bombenrohr und zwei durch Schmelzen mit NaKCO₃ in CO₂-Atmosphäre.

³⁾ Nach Zimmermanns Methode kontrolliert: 63,28.

⁴⁾ Mittel aus 71,11 und 70,87.

⁵⁾ Aus Analyse 17 übernommener Wert.

⁶⁾ Wahrscheinlich zu niedrig wegen unvollkommener Zersetzung der Substanz.

⁷⁾ Die Gangart war hauptsächlich rötlicher Feldspat und enthielt 0,31 (oder 22%) Fe₂O₃ neben einer Spur FeO; das Anwachsen der CaO- und SiO₂-Werte, sowie der Alkalien zugleich mit der Gangart in den Analysen 17, 18 und 19, weist darauf hin, daß teilweise Zersetzung des Feldspates eintrat.

gesetzt. Doch hält Hillebrand speziell betreffs des Glastonburyerzes in einer Publikation von 1903 (Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 220) seinen Befund, daß Stickstoff überhaupt anwesend sei, ausdrücklich aufrecht.

17., 18. und 19. von Brancheville, Connecticut; von Hillebrand als das reinste und glänzendste Material beschrieben, das er je in Händen hatte.

	20a.	20b.	20.	21.	22.
δ	—	—	8,068	8,086	9,492
UO ₃	25,26	—	25,26	50,83	44,11
UO ₂	58,47	58,56	58,51 ¹⁾	39,31	46,56
TiO ₂	Spur	Spur	Spur	—	—
ZrO ₂	7,32	7,85	7,59	—	—
ThO ₂	—	—	—	2,78	} 3,04
CeO ₂	0,22	0,22	0,22 ²⁾	0,26	
(La, Di) ₂ O ₃	—	—	—	0,50	
(Y, Er) ₂ O ₃	—	—	—	0,20	
PbO	0,69	0,71	0,70	4,20	4,53
ZnO	0,43	0,44	0,44	—	—
FeO	0,32	—	0,32 ³⁾	Spur	—
MnO	0,16	—	0,16	—	—
CaO	0,84	0,85	0,84	0,85	0,23
MgO	Spur?	—	Spur?	} 0,30	0,25
Alk	Spur?	—	Spur?		
H ₂ O	1,96	—	1,96	1,21	—
He usw.	0,02	—	0,02)	0,05 ⁵⁾	—
SiO ₂	2,76	2,82	2,79	0,08	0,13
P ₂ O ₅	0,22	—	0,22	?	—
As ₂ O ₅	0,43	—	0,43	—	—
CuFeS ₂	0,12	—	0,12	—	—
FeS ₂	0,24	—	0,24	—	—
Unlöslich	—	—	—	0,10	0,06
			99,82	100,67	98,91

20. Mittel aus 20a und 20b; amorphes Vorkommen von Black Hawk, Colorado.

21. und 22. von der Flat Rock-Mine, Mitchell County, North Carolina; 21. Kristall von kubischem Habitus, äußerlich frisch, aber unter dem Mikroskop viele kleine, mit

¹⁾ Vielleicht zu hoch wegen der Anwesenheit des Schwefels; Bestimmung des UO₂ durch Flußsäureaufschluß ergab 58,24.

²⁾ Nicht auf Lanthan geprüft.

³⁾ Abgeleitet aus dem Gesamteisen durch Subtraktion des zum Pyrit und Chalkopyrit gehörigen Betrages.

⁴⁾ Durch Schmelzen mit NaKCO₃.

⁵⁾ Mittel aus zwei wenig differierenden Versuchen durch Schmelzen mit NaKCO₃ einerseits und durch Schwefelsäureaufschluß andererseits.

gelblichen Zersetzungsprodukten gefüllte Spalten zeigend; für die Analyse 22. wurde ein anderes Stück in sehr verdünnte, kalte Salzsäure gelegt, in der es binnen mehrerer Tage in ein feines Pulver zerfiel, das nach Waschung und Trocknung analysiert wurde.

	23a.	23b.	23.	24a.	24b.	24.
δ	—	—	8,893	—	—	9,145
UO ₃	30,56	30,70	30,63	25,34	25,37 ⁴⁾	25,36
UO ₂	46,20	46,07	46,13	50,76	50,73 ⁵⁾	50,74
ZrO ₂	0,06	—	0,06	0,08	—	0,08
ThO ₂	6,00	—	6,00	8,48	—	8,48
CeO ₂	0,18	—	0,18	0,21	—	0,21
(Di, La) ₂ O ₃	0,27	—	0,27	0,26	—	0,26
(Y, Er) ₂ O ₃	1,11	—	1,11	1,10 ³⁾	—	1,10
Alk	} Spur	—	Spur	Spur	—	Spur
MgO						
CaO	0,37	—	0,37	0,77	—	0,77
MnO	—	—	—	0,06	—	0,06
PbO	9,04	—	9,04	10,06	—	10,06
H ₂ O	0,74	—	0,74	0,73	—	0,73
He usw. . . .	0,17	0,17 ²⁾	0,17	0,18	0,18 ⁶⁾	0,18
Fe ₂ O ₂	0,25	—	0,25	0,21	—	0,21
SiO ₂	0,22	—	0,22	0,38	0,39	0,38
P ₂ O ₆	0,02	—	0,02	0,04	—	0,04
Unlöslich	4,42 ¹⁾	—	4,42	0,44	0,46	0,45
			99,61			99,11

23. Mittel aus 23a und 23b; Bröggerit von Gustavsgruben, Änneröd bei Moss, demselben Fundort wie C. W. Blomstrands Material (Analyse 10).

24. Mittel aus 24a und 24b; von Elvestad bei Moss, wahrscheinlich von demselben Fundort wie J. Lorenzens Material (Analyse 7).

¹⁾ Hauptsächlich Columbit, insgesamt 0,61% FeO enthaltend; der Columbit konnte leicht von der leichteren Gangart getrennt werden und es zeigte sich, daß 0,31% von FeO zu dieser gehöre. Dieser Teil wurde bei der UO₂-Bestimmung von der Säure mitgelöst, der Columbit dagegen nicht; daher wurde für diese 0,31% FeO eine entsprechende Korrektur (0,58) am UO₂-Wert angebracht.

²⁾ Ein Wert durch Schmelzen mit NaKCO₃, der andere durch Lösen in HCl erhalten.

³⁾ Molekulargewicht 277.

⁴⁾ Mittel aus 25,49 und 25,26.

⁵⁾ Mittel aus 50,62 und 50,84.

⁶⁾ Das erste Resultat durch Schwefelsäureaufschluß, das zweite durch Schmelzen mit NaKCO₃.

	25a.	25b.	25.	26a.	26b.	26.	
δ	—	—	8,320	—	—	8,966	
UO ₃	22,02	22,06	22,04	31,93	32,08	32,00	
UO ₂	43,05	43,01	43,03	43,95	43,81	43,88	
ZrO ₂	} 8,43	—	—	—	—	—	
ThO ₂		—	—	8,98	—	8,98	
CeO ₂		—	—	8,43	0,17	—	0,17
(Di, La) ₂ O ₃		—	—	—	0,36 ²⁾	—	0,36
(Y, Er) ₂ O ₃		—	—	—	0,97	—	0,97
PbO	8,58	8,58	8,58	9,50	9,42	9,46	
CaO	0,37	—	0,37	0,36	—	0,36	
MgO	} 0,13	—	0,13	Spur	—	Spur	
Alk		—	—	—	—	—	—
H ₂ O	0,74	—	0,74	0,77	—	0,77	
He usw.	0,15	—	0,15	0,15	—	0,15	
Fe ₂ O ₃	0,30	0,31	0,30	0,09	—	0,09	
SiO ₂	0,28	0,30	0,29	0,53	—	0,53	
P ₂ O ₅	Spur	—	Spur	(?)	—	(?)	
Unlöslich	15,50 ¹⁾	15,41	15,45	1,54 ³⁾	—	1,54	
			99,51			99,26	

25. Mittel aus 25a und 25b; von Elvestad.

26. Mittel aus 26a und 26b; von Skraatorp.

	27a.	27b.	27.	28.	29.
δ	—	—	8,930	7,500	—
UO ₃	35,52	35,57	35,54	41,71	26,80
UO ₂	43,36	43,39	43,38	24,18	44,18
ThO ₂	6,59	} 8,13	6,63	} 3,66	4,15
CeO ₂	0,20		0,20		— ⁶⁾
(La, Di) ₂ O ₃	0,23		0,23		0,67 ⁷⁾
(Y, Er) ₂ O ₃	1,03		1,03		9,76
PbO	9,46		9,43 ⁴⁾		9,44
CaO	0,41	0,41	0,41	1,06	0,61
MgO	} 0,13	—	0,13	} 0,10	0,04
Alk		—	—		0,23
H ₂ O	0,79	—	0,79	1,23	—
He usw.	0,15	—	0,15	—	0,18
Fe ₂ O ₃	0,32	0,31	0,32	0,03	0,24
SiO ₂	0,45	0,51 ⁵⁾	0,49	0,90	0,50
P ₂ O ₅	Spur	—	Spur	—	Spur
Unlöslich	0,41	0,43	0,42	1,10	1,19
			99,16	94,50	98,71

¹⁾ Fast ausschließlich Columbit.

²⁾ Vielleicht nicht vollständig von ThO₂ befreit.

³⁾ Hauptsächlich ein Phosphat.

⁴⁾ Mittel aus 9,45 und 9,41.

⁵⁾ Mittel aus 0,50 und 0,51.

⁶⁾ Die Abwesenheit von Cer wurde nachgewiesen.

⁷⁾ Diese Fraktion war im Gegensatz zu den aus allen anderen Vorkommen nahezu farblos.

27. Mittel aus 27a und 27b; von Huggenäsken bei Moss.
 28. Von Arendal; mit Säuren heftigst aufbrausend; der Massendefekt dürfte als CO₂ aufzufassen sein.
 29. Von Arendal.

	30.	31.	32.	33.
δ	8,29	—	—	6,89
UO ₂	44,17	} 83,95 ⁴⁾	41,06	59,30
UO ₃	20,89		34,67	22,33
ThO ₂	6,69	1,65	6,41	} — ⁷⁾
ZrO ₂	0,34	0,20	(?)	
CeO ₂	0,34	0,19	0,40	
(La, Di) ₂ O ₃	2,36	2,05	1,11	
(Y, Er) ₂ O ₃	9,46 ¹⁾	6,16 ⁵⁾	2,57 ⁶⁾	
CaO	0,32	0,41	0,39	
PbO	10,08	3,58	11,27	6,39
H ₂ O	1,48	—	1,47	3,17
He usw.	0,08	—	0,86	Spur
SiO ₂	0,46 ²⁾	} 0,20	0,19	0,50
Unlöslich	1,47 ³⁾		0,13	—
Fe ₂ O ₃	0,14	Spur	0,10	0,21
Al ₂ O ₃ (?)	—	—	—	0,20
MgO	—	Spur	—	0,17
Na ₂ O	—	Spur	—	0,31
Bi ₂ O ₃	—	—	0,09	0,75
CuO	—	—	—	0,17
MnO	—	—	—	0,09
P ₂ O ₅	—	—	—	0,06
As ₂ O ₅	—	—	—	2,34
V ₂ O ₅ , MoO ₃ , WO ₃	—	—	—	0,75
SO ₃	—	—	—	0,19
	98,28	98,39	99,96	97,93

30. Nivenit von Llano County, Texas; dasselbe Material wie Analyse 34.
 31. Von Marietta, Greenville county, South Carolina; konnte nicht vollkommen von gelben und orangefarbenen Zersetzungsprodukten befreit werden; die Probe war sehr leicht löslich und gab viel Gas ab.
 32. Von Villeneuve, Ottawa county, Quebec, Canada; aus Pegmatit, ohne Kristallform, etwas verändert und von Oxydationsprodukten begleitet; ein Stück hatte nach einem anderen Autor δ = 9,055.
 33. Von Johanngeorgenstadt; ziemlich angegriffen; sorgfältig aufbereitete Probe, die von allen sichtbaren Verunreinigungen befreit wurde.

1) Atomgewicht 111,4.
 2) Von Thorogummit.
 3) Hauptsächlich Fergusonit.
 4) U₃O₈.
 5) Atomgewicht 113,6, als Oxalate weiß, während die entsprechende Fraktion aus Analyse 30 rosa Oxalate gab.
 6) Atomgewicht beiläufig 111,2.
 7) Sämtliche seltenen Erden als abwesend nachgewiesen.

Verschiedene Analysen.

In dieser Gruppe sind einzelne Analysen zusammengestellt, die gelegentlich gemacht wurden, sich in der Literatur verstreut vorfinden, zum Teil schwer zugänglich, zum Teil überhaupt noch nicht veröffentlicht, wie die von C. Ulrich.

	34.	35.	36.	37.	38.	39.
δ	8,01	—	9,06	9,06	—	7,65
UO ₂	46,75	22,07	50,70	49,30	}79,55 ³⁾	8,8
UO ₃	19,89	40,60	27,28	28,38		69,0
PbO	10,16	10,92	9,28	9,15	—	6,0
PbS	—	—	—	—	9,96	—
ThO ₂	7,57	4,60	4,66	5,27	—	—
Ceriterden	—	2,25	—	—	—	—
Yttererden	11,22 ¹⁾	9,99	4,27	4,85	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	}3,00	—
Fe ₂ O ₃	0,58	1,02	—	—		2,7
FeO	—	—	0,40	0,53	—	—
CaO	—	0,86	—	—	0,30	3,7
MgO	—	0,14	—	—	Spur	Spur
H ₂ O	2,54	4,96 ²⁾	—	—	2,90 ⁴⁾	0,69 ⁶⁾
Mn ₃ O ₄ , ZnO(?)	—	—	—	—	—	4,2
Bi ₂ O ₃	—	—	0,34	0,37	—	0,4
SnS ₂	—	—	—	—	1,20	—
CuO	—	—	—	—	—	0,1
As ₂ O ₃	—	—	—	—	—	Spur
SiO ₂	—	—	—	—	2,30	0,1
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,35	—
Unlöslich	1,22	2,34	—	—	—	2,4
Alk	—	—	—	—	0,44 ⁵⁾	—
	99,93	100,75	96,93	97,85	100,00	98,09

34. Nivenit von Llano County, Texas; dasselbe Material wie Analyse 30; anal. W. Hidden und D. Mac Intosh, Am. Journ. Sc. **38**, 474 (1889).

35. Cleveit von Arendal; Analyse von W. Hidden und D. Mac Intosh, zit. nach F. W. Hillebrand, a. a. O.

36. u. 37. Bröggerit von Moss; zwei schön kristallisierte Stücke; Gangarit wurde abgezogen; anal. K. A. Hofmann und W. Heidepriem, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 914 (1901).

38. Pechblende aus dem Pegmatit der Singar Glimmergruben. Gayagebiet Indien; T. H. Holland (Calcutta), Mem. Geol. Surv. of Ind. **34**, 11 (1902); Analyse von W. R. Cripser.

39. Pechblende, wahrscheinlich vom Neu-England Distrikt, Neu-Süd-Wales; anal. T. H. Laby (Sydney), Journ. Roy. Soc. New South Wales **43**, 28 (1909); ein Teil des Bi, Cu und Pb vielleicht als Sulfide; keine seltenen Erden.

¹⁾ Atomgewicht 124,2.

²⁾ Glühverlust.

³⁾ U₈O₈.

⁴⁾ Gebunden.

⁵⁾ Berechnet als Differenz auf 100.

⁶⁾ Bei 130° abgegeben.

	40.	41.	42.	43.	44.	45.
δ	8,84	—	—	—	—	—
UO ₃	} 87,7	45,4	44,9	} 87,7	87,9	86,5
UO ₂		38,2	38,6			
PbO	7,5	7,2	7,1	7,5	7,4	7,3
ThO ₂	—	0,4	0,3	—	—	—
Seltene Erden	—	2,0	2,4	—	—	—
CaO	2,1	0,5	0,3	—	—	—
FeO	1,0	0,7	0,6	1,0	—	—
SiO ₂	0,2	} 3,2	4,5	0,3	—	—
Unlöslich	0,3			0,2	—	—
H ₂ O, CO ₂ , He	0,5	0,8	1,3	0,5	—	2,0
	99,3	98,4	100,0			

40. bis 45. Krist. Pechblende (Ulrichit oder Pseud. nach Ulrichit) aus den Glimmerbrüchen des Ulugurugebirgss, Bezirk Morogoro, Ostafrika; anal. W. Marckwald, Analyse 40, ZB. Min. etc. (1906), 761; Chem. ZB. 1907 I, 369; Analyse 41. bis 45. Jahrb. f. Landwirtschaft 38, Erg. Bd. V, 424, (1909).

	46.	47.	48.	49.	50.	51.
δ	8,635	—	—	—	—	—
UO ₃	} 89,47 ¹⁾	44,85	47,32	19,43	28,86	} 75,60 ¹⁾
UO ₂		33,10	28,51	56,23	44,83	
PbO	6,87	12,55	12,26	10,21	6,80	0,58 ⁴⁾
ThO ₂	0,20	—	—	6,00	—	0,70
Seltene Erden	—	5,34	6,95	4,35	—	Spur ⁵⁾
(Al, Fe) ₂ O ₃	—	1,46 ²⁾	1,45 ³⁾	1,05	—	2,35
FeO	0,48	—	—	—	—	—
CaO	0,82	0,39	0,51	0,30	—	0,15
H ₂ O	2,03	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,52	1,07	1,66	0,71	—	9,24
TiO ₂	—	—	—	—	—	0,71
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	7,10
WO ₃ + SnO ₂	—	—	—	—	—	0,20
SO ₃	—	—	—	—	—	1,40
Na ₂ O	—	—	—	—	—	0,76
	100,39	98,76	98,66	98,28	—	98,79

46. Morogoroerz, P. Krusch, Z. prakt. Geol. 19, 83 (1911); Analyse von Dr. Klüß. Analysen 47. bis 51. entnommen aus W. Elsholz, „Über die Uranoxyde in den Pechblenden“, Inaug.-Diss., Berlin 1916.

47. Wohl als Cleveit zu bezeichnen; von Auselmyren bei Tvedestrand; Anal. von W. Elsholz.

48. Cleveit, wahrscheinlich vom gleichen Fundort wie 47; Anal. von W. Elsholz.

49. Brögerit, Norwegen; Anal. von W. Elsholz.

50. Pechblende, St. Joachimsthal; enthielt nur Spuren S; anal. von W. Elsholz.

51. Pechblende von Colorado (Ulrichit); Analyse von R. J. Meyer; nach W. Elsholz ist das Uran fast ausschließlich als UO₂ vorhanden; es erscheint fraglich, ob dieses Mineral angesichts des hohen Gehalts an Erdsäuren wirklich als Pechblende anzusprechen ist.

¹⁾ U₃O₈.

²⁾ Hiervon 0,70 Fe.

³⁾ Hiervon 0,65 Fe.

⁴⁾ Elektrolytisch.

⁵⁾ Ceriterden

	52.	
δ	7,15—7,41	
U ₃ O ₈	76,41	76,82
Fe ₂ O ₃	4,15	4,00
PbO	4,67	4,63
Bi ₂ O ₃	0,63	0,67
As ₂ O ₅	0,99	0,82
Sb	Spur	Spur
ZnO	0,08	0,22
MnO	0,13	0,04
SiO ₂	5,57	5,07
CaO	3,03	2,45
MgO	0,13	0,19
K ₂ O	0,16	0,28
Na ₂ O	1,21	1,19
Seltene Erden	0,43	0,52
H ₂ O	3,25	3,25
S ¹⁾	1,37	1,15
	102,21	101,30
S: O ²⁾	- 0,68	- 0,57
	101,53	100,73

52. St. Joachimsthaler Pechblende; ausgesuchtes Material, frei von sichtbaren Verunreinigungen; zwei Parallelbestimmungen an einer Probe; A. Becker und P. Jannasch, *Arch. f. Radioaktivität und Elektronik* **12**, 1 (1915); anal. P. Jannasch.

δ	53a.	53b.	53c.	53.	54.
	—	—	—	—	6,22
U ₃ O ₈	76,34	76,20	76,32	76,29	85,51
PbO	2,93	—	2,53	2,73	5,75
Seltene Erden (Th)	—	0,70	0,65	0,68	} 0,53
(Al, Fe) ₂ O ₃	4,08	3,31	3,46	3,66	
Bi ₂ O ₃	0,73	—	0,67	0,70	Spur
As ₂ O ₃	1,07	—	0,88	0,98	—
Sb	Spur	—	Spur	Spur	—
ZnO	0,14	0,37	0,31	0,27	—
MnO	0,08	0,08	0,12	0,09	—
CaO	3,60	2,90	2,49	3,00	0,25
MgO	0,05	0,05	—	0,05	0,06
K ₂ O	0,19	—	—	0,19	—
Na ₂ O	—	—	1,12	1,12	—
Ag	—	Spur	Spur	Spur	—
Cu	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,01
SO ₃	—	—	—	—	0,33
CO ₂	0,3	—	—	0,3	—
H ₂ O	2,84	—	—	2,84	4,10
SiO ₂ + Gangart	5,17	4,74	4,87	4,93	1,02
				97,83	97,56

¹⁾ In separater Probe bestimmt.

²⁾ Der dem Schwefel äquivalente Sauerstoff muß natürlich abgezogen werden, da oben ja alle Kationen als Oxyde in Rechnung gesetzt werden.

53. u. 54. sind unveröffentlichte Analysen von C. Ulrich (Wien); 53a, b, u. c sind Parallelbestimmungen an einer Probe; 53. ist das Mittel aus 53a, 53b u. 53c; St. Joachimsthaler Pechblende; S wurde in separater Probe bestimmt: 1,48.
54. Katangaerz von Oberkongo.

Analysen zwecks Altersbestimmung.

Bei diesen Analysen war das Hauptziel die Bestimmung des Verhältnisses Pb/U bzw. Pb/U + Th. Auf Vollständigkeit der Analysen im übrigen wurde weniger Wert gelegt. Die Analysen 58 bis 92 sind an ausgesuchten Kristallen aus 2 kg Material gemacht, die von F. Krantz in Bonn mit der Bezeichnung Bröggerit von Raade und Moss bezogen worden waren.

	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.
U ₃ O ₈	—	—	—	74,87	79,3	72,2	81,25
U	63,36	64,39	66,14	—	—	—	—
PbO	9,57	9,62	9,96	11,10	10,00	9,08	9,93
ThO ₂	7,23	6,67	7,28	} 7,0	6,6	6,07	4,70
Seltene Erden	1,48	0,70	1,24		2,87	—	2,86
SiO ₂ + Gangart	4,20	3,30	0,34	1,68	0,59	0,59	0,55
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0,32	—	—
					99,68		99,29

55., 56. u. 57. Bröggerit aus der Gegend von Raade und Moss; anal. E. Gleditsch, Ark. f. Mat. o. Naturv. B. 36, Nr. 1, (1919).

58. Anal. G. Kirsch; nach Leichtlöslichkeit und Pb/U-Verhältnis ein Cleveit aus dem westlichen Norwegen, nach dem Gehalt an Th + Erden ein verwitterter Bröggerit; Einzelkristall aus demselben Material wie die folgenden Analysen.

59. u. 60. Bröggerit, 2 Stücke von demselben Kristall; anal. G. Kirsch.

61. Bröggerit; anal. G. Kirsch.

	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.
U ₃ O ₈	79,05	79,44	77,92	77,01	77,66	74,03	76,47
PbO	10,03	9,93	9,04	9,96	9,60	8,79	9,03
ThO ₂	7,40	6,23	5,94	8,37	8,99	6,49	6,58
Seltene Erden	1,38	0,84	1,76 ²⁾	1,40	0,88	1,19	1,41
SiO ₂ + Gangart	0,22	1,19 ¹⁾	0,40	0,71	0,60	0,38	0,63
	98,08	97,63	95,06	97,45	97,73	90,88	94,12

62. bis 68. Bröggerit von Moss; anal. G. Kirsch; 67. u. 68. sind 2 Proben von demselben Kristall, die übrigen Einzelkristalle.

	69.	70.	71.	72.	73.	74.
U ₃ O ₈	64,76	83,60	86,10	75,47	79,94	70,30
PbO	7,55	9,59	9,40	8,24	6,68	9,11
ThO ₂	4,78	5,90	3,34	3,56	9,79	8,92
Seltene Erden	0,78	1,99	3,76	2,51	2,73	1,72
SiO ₂ + Gangart	21,66	0,38	—	10,11	0,41	3,33
	99,53	101,46		99,89	99,53	95,08 ³⁾

¹⁾ 0,40 SiO₂, 0,79 Unlösliches.

²⁾ 0,28 Ceriterden, 1,48 Yttererden.

³⁾ Inkl. 1,70% Kalk und Eisen.

	75.	76.	77.	78.	79.	80.
U ₃ O ₈	80,55	79,36	68,37	75,16	75,26	79,71
PbO	10,68	9,69	9,62	9,54	9,04	7,18
ThO ₂	7,65	9,82	9,86	6,50	6,49	6,12
Seltene Erden	1,40	0,78	7,64	7,95	6,73	3,78
CaO + Fe ₂ O ₃	Spur	?	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	?
SiO ₂ + Gangart	0,37	0,79	0,42	0,68	1,28	1,27
	100,61	100,44	95,90	99,83	98,80	98,06
	81.	82.	83.	84.	85.	86.
δ	—	—	—	—	—	9,08
U ₃ O ₈	73,05	77,65	71,97	82,03	82,74	75,50
PbO	8,91	9,41	9,20	10,06	9,72	9,73
ThO ₂	7,12	6,61	7,38	6,16	5,97	8,47
Seltene Erden	7,67	4,52	8,52	0,14	0,16	1,30
CaO + Fe ₂ O ₃	— ²⁾	?	1,20	Spur	Spur	3,38
SiO ₂ + Gangart	1,43	0,66	0,59	1,65	1,16	0,69
	98,27	99,01	98,86	100,04	99,75	99,07
	87.	88.	89.	90.	91.	92.
δ	10,3	11,09	4,7	7,25	8,8	4,47
U ₃ O ₈	77,47	77,70	61,71	68,17	79,86	57,40
PbO	9,98	9,30	3,52	7,51	8,19	6,40
ThO ₂	6,42	6,36	6,12	7,32	0,38	11,61
Seltene Erden	0,33	0,22	3,28	6,24	0,78	0,82
CaO + Fe ₂ O ₃	4,60	2,93	2,91	0,99	7,01	0,94
SiO ₂ + Gangart	0,92	1,68	22,30	8,46	3,07	5,95
	99,72	98,28	99,54	98,69	99,38	98,90 ³⁾

69.—92. Lauter Einzelkristalle (Bröggerit) von Moss; anal. W. RiB; manche, z. B. 92., wären eventuell als Cleveit zu bezeichnen, wenn man die Verwitterung als Anlaß dafür nehmen will. Vgl. auch W. RiB, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 162, Wiener Ber. 1924.

	93.	94.	95.	96.	97.	98.
δ	9,24	11,59	7,8	9,73	8,95	9,26
U ₃ O ₈	88,16	77,67	72,65	78,35	79,24	73,24
PbO	10,12	9,39	9,51	9,28	10,30	9,71
ThO ₂	0,14	8,54	10,75	6,82	8,71	11,68
Seltene Erden	0,50	2,59	3,30	4,72	Spur	1,82
CaO + Fe ₂ O ₃	1,19	0,70	2,39	Spur	Spur	3,34
SiO ₂ (Gangart)	0,001	0,32	0,65	0,51	0,99	0,19
	100,11	99,21	99,25	99,68	99,57	99,98

¹⁾ Abwesend.

²⁾ Abwesend.

³⁾ Inkl. 15,95% Glühverlust.

Bröggerite; 93., 94., 95. von Karlshus, Raade bei Moss; 96., 97. von Berg bei Frederikshald; 98. von Rakkestad; je ein Einzelkristall; anal. W. RiB.

	99.	100.	101.	102.	103.	104.
δ	7,90	5,96	7,27	7,1	8,6	6,8
U_3O_8	73,11	80,46	79,42	72,81	76,18	73,64
PbO	9,30	9,35	10,29	10,30	9,77	9,16
ThO ₂	7,30	7,05	6,16	10,41	9,94	10,35
Seltene Erden . .	3,51	Spur	2,04	4,38	1,88	2,98
CaO + Fe ₂ O ₃ . .	3,99	0,54	1,48	Spur	1,21	1,74
SiO ₂ (Gangart) . .	1,45	0,88	0,09	1,32	0,70	2,07
	98,66	98,28	99,48	99,22	99,68	99,94

Bröggerite; 99., 100. von Änneröd, Vaaler bei Moss; 101., 102. von Elvestad, Raade; 103., 104. von Ryen, Tune bei Sarpsborg; je ein Einzelkristall; anal. W. RiB (vgl. auch Mitt. Inst. f. Radiumforschung Nr. 162; Wiener Ber. 1924).

	105.	106.	107.	108.	109.
U_3O_8	—	85,50	85,42	88,02	85,96
PbO	—	6,51	6,68	7,45	6,94
ThO ₂	0,23	0,31	0,33	0,16	0,46
Seltene Erden . .	1,77	1,49	2,00	1,69	3,41
CaO	0,41	} 0,55	0,44	} 0,58	} 0,86
Fe ₂ O ₃	0,22		—		
SiO ₂	—	0,68	0,83	0,17	0,36
		95,04	95,70	98,07	97,99

105. bis 109. Morogoroerz, Ostafrika; je ein Einzelkristall ohne die Verwitterungskruste, bzw. ein ausgesuchtes Bruchstück aus einem solchen; anal. G. Kirsch (vgl. auch Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung in Wien, Nr. 150; Wien. Ber. 1922).

	110.	111.	112.	113.	114a.	114b.	114.
U_3O_8	90,23	90,48	—	—	90,47	—	90,47
PbO	7,50	7,46	7,48	7,57	7,48	7,46	7,47
ThO ₂	—	—	—	—	0,21	0,06	0,14
Ceriterden	} 1,91	1,78	2,19	1,89	1,49	1,39	1,44
Yttererden					0,55	0,56	0,55
(Fe, Al) ₂ O ₃	—	—	0,42	0,63	0,21	0,30	0,25
CaO	—	—	—	—	0,15	0,13	0,14
SiO ₂	0,54	0,47	0,59	0,60	0,51	0,28	0,40
Unlöslich	0,057	0,027	0,087	0,084	0,16	0,18	0,17
					101,23		101,03

110. bis 114. Morogoroerz, Ostafrika; alle vom gleichen Kristall wie 108.; 110. bis 113. anal. E. Körner, 114. F. Hecht; 114. ist das Mittel aus 114a. und 114b.

	115a.	115b.	115c.	115.
U ₃ O ₈	84,89?	—	88,12	88,12
PbO	7,06	7,05	7,10	7,07
ThO ₂	0,17	0,08	0,22	0,16
Ceriterden	3,08	3,50	—	3,29
Yttererden	0,57	0,54	0,55	0,55
(Fe, Al) ₂ O ₃	0,46	—	0,52	0,49
CaO	0,10	—	0,08	0,09
SiO ₂	0,09	0,12	0,09	0,10
Unlöslich	0,13	0,03	0,02	0,06
				99,93

115a, b, c. Drei Stücke vom selben Kristall, wie 109.; 115. ist das Mittel von 115a, b und c; anal. F. Hecht.

	116.	117.	118.
δ	9,116	—	9,082
UO ₃	26,32	52,04	24,90
UO ₂	53,63	13,55	45,18
PbO	11,67	11,05	10,40
Bi ₂ O ₃	Spur?	—	—
ThO ₂	3,22	13,56	11,40
ZrO ₂	Spur?	—	—
Ceriterden	0,98	1,85	1,82
Yttererden	2,19	1,24	2,74
Fe ₂ O ₃	} 0,17	0,47	0,58
Al ₂ O ₃		0,11	—
MnO	< 0,01	0,003	0,04
TiO ₂	—	0,001	—
CaO	0,41	0,25	0,28
MgO	Spur?	0,07	0,19
SiO ₂	0,29	0,58	0,43
CO ₂	—	0,67	—
SO ₄	—	0,58	—
P ₂ O ₅	—	0,04	—
F	—	} anwesend	—
Alkalien	Spuren		—
H ₂ O bis 100°	} 0,72	1,49	} 0,61
H ₂ O über 100°		0,11	
Glühverlust	—	4,42 ¹⁾	—
Helium	—	—	0,35
Unlöslich	0,13	0,67	—
	99,74	98,33	98,92

¹⁾ Bei 10 Minuten schwacher Rotglut.

116. Parry Sound, Ontario, Canada; aus Pegmatit; eine Mischprobe aus den besten Stücken von etwa 30 Kristallen und „nuggets“; H. V. Ellsworth, Geol. Surv. Canada, summary report 1921 D, S. 60.

117. Aus der Nähe von Wilberforce, Cardiff township, Ontario, Canada; verwitterter Knollen; H. V. Ellsworth, Geol. Surv. Canada, Summary report 1923, C1, S. 20.

118. Vom gleichen Fundort wie 117.; Kristallbruchstück aus Pegmatit; T. L. Walker (anal. E. W. Todd), Univ. Toronto studies, Geol. ser. No. 17, 1924.

	119.	120.	121.	122.
δ	9,660	9,182	—	—
UO ₃	37,537	28,582	} 83,73	81,87
UO ₂	52,77	48,87		
PbO	7,02 ¹⁾	16,42 ²⁾	8,11	8,09
ThO ₂	—	2,15	0,006	0,010
He	1,159	0,08	—	—
N ₂	0,076	—	—	—
CO ₂	0,024	—	—	—
O ₂	0,005	—	—	—
(Y, Er) ₂ O ₃	0,35	1,01	0,04	0,04
(La, Di) ₂ O ₃	0,155	0,80	0,11	0,09
CeO ₂	0,22	0,265	0,09	0,07
ZrO ₂	0,14	0,22	0,002	0,004
CaO	0,69	0,46	0,55	0,44
BaO	0,06	0,08	0,03	0,03
MgO	0,01	0,01	—	—
Alkalien	0,01	0,02	—	—
Fe ₂ O ₃	0,15	0,30	0,13	0,10
Al ₂ O ₃	—	—	0,05	0,02
MnO	0,002	0,001	—	—
CuO	—	—	0,12	0,19
MoO ₃	0,07	Spur	1,23	1,29
As ₂ O ₃	0,09	0,15	0,04	0,04
P ₂ O ₅	0,03	0,06	0,03	0,05
SiO ₂	0,095	0,055	0,64	0,63
H ₂ O	0,38	0,44	—	—
Unlöslich	0,09	0,15	0,046	0,240
	100,043	99,973		

¹⁾ At.-Gew. nach T. W. Richards und Putzeys 206,2, nach O. Hönigschmid und L. Birckenbach 206,05.

²⁾ At.-Gew. 206,07.

119. Chinkolobwe, Katanga, Oberkongo; 120. Black Hills, South Dakota; beide sorgfältigst unter dem Mikroskop präpariertes Material; als abwesend befunden in beiden Se, S, Co, Ni, Zn, Bi, F; anal. C. W. Davis, Am. Journ. Sc. 11, 201 (1926).

121. u. 122. Scheiderstücke von Katanga; anal. F. Hecht, diese Analysen wurden zwecks Prüfung der Analysenmethode von Davis nach dieser gemacht; als anwesend angegeben Co, Ni, Zn, Mn, Mg und Alkalien; das Molybdän ist wahrscheinlich als Wulfenit vorhanden.

Anhang.

Einige ausgewählte technische Analysen des Uranlagers von St. Joachimsthal betreffend, entnommen aus: Das staatliche Uranpecherz-Bergbaurevier bei St. Joachimsthal in Böhmen; k. k. Hof- und Staatsdruckerei, Wien 1916; Sonderabdruck aus „Bergbau und Hütte“.

A. Proben ausgewählter Uranscheiderstücke.

	123.	124.	125.	126.	127.	128.	129.	130.
U ₃ O ₈ . . .	76,3	68,97	65,8	62,53	62,35	39,5	50,0	47,6
Pb . . .	3,2	2,9	2,5	1,06	2,47	1,83	0,9	2,0
P ₂ O ₅ . . .	0,05	0,51	0,58	0,64	1,02	0,96	0,08	0,04
V ₂ O ₅ . . .	0,28	0,2	1,1	0,02	0,18	0,1	0,05	0,1
Ceriterden	0,5	2,15	0,25	2,1	0,6	0,4	1,0	— ¹⁾

123. bis 130. Analyse des k. k. Generalproberamtes in Wien (Nr. 21—28).

123. bis 126. Von der Westgrube; 127. bis 130. von der Edelleutstollnergrube.

123. Schweizergang, 3. Südfirst über dem ersten Wernerlauf.

124. Schweizergang, 1. Südfirst über dem Nordmittelort ober dem II. Wernerlauf.

125. Schweizergang, Südfirst vom 2. Abteufen unter dem II. Wernerlauf.

126. Schweizergang, Südfeld über II. Wernerlauf.

127. Zeidlergang, 8 m südl. Zeidlerschacht, 40 m unter dem Stollenhorizont.

128. Franciscigang beim Richardgang, 65 m über dem Stollenhorizont.

129. Glückaufgang, vom 1. nördl. Überhöhen, 2. Südfirst.

130. Glückaufgang, vom 1. nördl. Überhöhen, 3. Nordfirst über 2. Lauf, 43 m über dem Stollenhorizont.

Die Proben 123. bis 130 wurden alle mit negativem Ergebnis auf Ta, Nb, Sn, Cl und F geprüft.

	131.	132.	133.
U ₃ O ₈ . . .	70,3	24,2	37,3
Pb . . .	4,1	2,3	8,5
Fe . . .	2,8	2,7	6,6
Cu . . .	0,5	0,1	5,9
Ni . . .	— ¹⁾	22,9	— ¹⁾

Analysen des k. k. Generalproberamtes in Wien (Nr. 7—9).

131. Westgrube, Schweizergang, Abbau über dem I. Wernerlauf.

¹⁾ Abwesend.

132., 133. Edelleutstollner Grube; 132. Zeidlergang Nordfeld, 30 m unter dem Stollenhorizont; 133. Franciscigang, 1. Lauf über dem Stollenhorizont; alle 3 Proben gaben qualitativ Ag und Bi, dagegen nicht F, Cl, Sr, Ba, Mo, W.

B. Proben von Uranschwärzen.

	134.	135.	136.	137.	138.
U ₃ O ₈	8,08	14,33	12,09	12,0	3,74
Pb	0,25	—	—	23,6	—
Ag	0,536	0,071	0,012	vorhanden	0,041
Fe ¹⁾	7,6	—	—	2,5	—
Cu	1,46	—	—	4,0	—
Ni	0,07	—	—	— ²⁾	—
Co	0,18	—	—	—	—
Bi	0,52	—	—	vorhanden	—
Mn	0,12	—	—	—	—
Zn	Spur	—	—	—	—
CaO	1,4	—	—	—	—
MgO	0,95	—	—	—	—
K ₂ O	1,81	—	—	—	—
Na ₂ O	0,32	—	—	—	—
As	3,46	—	—	—	—
Sb	— ²⁾	—	—	—	—
S	8,56	—	—	—	—
SO ₃	0,12	—	—	—	—
CO ₂	2,2	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,59	0,24	—	—	0,18
V ₂ O ₅	2,91	—	—	—	—
SiO ₂	48,3	—	—	—	—
TiO ₂	— ²⁾	—	—	—	—
Cl	— ²⁾	— ²⁾	0,037	— ²⁾	— ²⁾
F	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾
Mo, W, Sn	— ²⁾	—	—	— ²⁾	—
SrO, BaO	— ²⁾	—	—	— ²⁾	—
Li ₂ O	— ²⁾	—	—	—	—

- 134. Schweizergang, Südfeld II. Wernerlauf, etwas lettig.
- 135. Schweizergang, Südfeld über II. Wernerlauf, ausgesuchtes Material.
- 136. Schweizergang, Nordmittelort über II. Wernerlauf.
- 137. Franciscigang, 1. Lauf über Stollenhorizont.
- 138. Restprodukt von Probe 137.

1) Vorwiegend sulfidisch.
 2) Quantitativ geprüft und abwesend befunden.

C. Gangdurchschnittsproben.¹⁾

	139.	140.	141.	142.	143.	144.	145.	146.
U ₃ O ₈ .	0,002	0,024	—	0,008	—	0,06	0,036	0,04
CaO .	29,0	7,1	34,5	10,9	38,5	2,2	1,15	3,6
MgO .	9,42	2,5	7,46	4,48	9,06	1,27	1,2	2,5
CO ₂ .	33,3	8,37	35,4	13,8	40,7	3,2	2,2	5,6
SiO ₂ .	7,4	42,9	4,3	33,7	3,5	57,8	59,5	52,6
TiO ₂ .	Spur	0,14	0,014	0,05	0,01	0,07	0,08	0,09
BaO .	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,01	0,02	0,01
MnO .	0,14	0,08	0,54	0,49	0,7	Spur	Spur	0,02
Fe . .	2,6	2,1	1,9	5,8	4,7	2,9	2,4	4,1
Cu . .	0,125	0,015	0,15	0,1	0,06	0,006	0,01	0,027
Pb . .	0,027	0,054	0,027	0,02	0,007	0,034	0,116	0,027
Zn . .	0,09	0,07	0,1	0,08	0,04	Spur	0,01	Spur
Ag . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Bi . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Ni . .	—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur
S . . .	0,29	0,42	0,23	1,24	0,5	0,07	0,10	0,07
SO ₃ .	—	—	—	Spur	—	0,003	0,03	0,02
As . .	0,053	0,096	0,024	0,16	0,05	0,024	0,367	0,04
Sb . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,008	0,02	Spur

139. Schweizergang, Nordmittelort über I. Wernerlauf.

140. Schweizergang, I. Südfirst ober Mittelort über II. Wernerlauf.

141. Schweizergang, 5. Südfirst über II. Wernerlauf.

142. Schweizergang, sämtliche Belegungen.

143. Schweizergang, Nordmittelort unter II. Wernerlauf.

144. Zeidlergang, 51 m nördl. Zeidlerschacht; Stollenhorizont.

145. Zeidlergang, 75 m südl. Richardgang; Stollenhorizont.

146. Glückaufgang, äußerster Nordwestort; Stollenhorizont.

Chemische Zusammensetzung und Formel.

Je nach dem Alter und der Wirksamkeit der verändernden Einflüsse entfernt sich die Zusammensetzung der Pechblenden mehr oder weniger vom Typus UO₂, dem ursprünglich alle Pechblenden entsprochen haben mögen. Die hauptsächlich in Betracht kommende Veränderung, die immer vorliegt, ist die sekundäre Aufnahme von Sauerstoff. Isomorphe Vertretung des Urans durch Thorium findet statt im Bröggerit und manchen anderen kristallisierten Pechblenden. Zwischenglieder vom Bröggerit (etwa 10%) zum Thorianit (50—70% Th) sind bisher nicht bekannt.

Nach dem Gehalt an seltenen Erden kann man die Pechblenden in zwei Gruppen teilen: 1. Die kristallisierten Pechblenden enthalten fast immer seltene Erden bis zu einigen Prozent (Nivenit, Cleveit bis etwa 10%, hauptsächlich Yttererden). 2. In „amorphen“ Pechblenden können sie fehlen oder treten doch sehr zurück.

Blei fehlt nie und ist mindestens als Zerfallsprodukt proportional dem Alter (bis über 10%) vorhanden.

¹⁾ In sämtlichen Proben wurde auf alle angeführten Bestandteile geprüft; — bedeutet: abwesend. Überdies wurde in sämtlichen Proben als abwesend festgestellt: Sr, Co, Sn, Mo, W, F, Cl.

Geht man auf die Größenordnung der Zehntelprocente herab, so findet man fast immer eine ganze Reihe von Elementen. Bald ist diese, bald jene Gruppe von Mineralisatoren vorhanden. In manchen Erzen findet man Wismut, Kupfer, Arsen in anderen Zinn, Wolfram, Molybdän usw. Dies hängt mit der Bildung der Pechblende im Anschluß an die letzten Differentiationen saurer Gesteine zusammen.

Relativ reine Pechblenden sind selten. Zu den reinsten Vorkommen gehören die norwegischen und ostafrikanischen (Morogoro). Hydrothermal gebildete Pechblenden sind fast immer sehr unrein. Jeder Versuch, Pechblenden in der Form, in der sie in unsere Hände gelangen, in Formeln zu pressen, ist von vornherein zum Scheitern verurteilt aus den Gründen, die im folgenden dargelegt werden.

Die Konstitution der Pechblenden.

Die ersten Pechblendevorkommen, die bekannt wurden, waren nicht kristallisiert. Da man bei ihrer Analyse stets UO_2 und UO_3 in vergleichbaren Mengen fand und überdies die Farbe des Striches fast immer das charakteristisch dunkelolivgrün des künstlich leicht zu erhaltenden U_3O_8 war, so versuchte man bis in die neueste Zeit immer wieder, die Pechblenden als Uranyluranate aufzufassen mit Molekülformeln U_3O_8 , U_2O_5 , $(UO_2)_3(UO_3)_2$ usw. Auch in den meisten kristallisierten Pechblenden findet der Analytiker etwa $\frac{1}{3}$ des Urans in der sechswertigen Form. Nur wenige kristallisierte Pechblenden ergeben einen so hohen UO_2 -Gehalt, daß sie die Annahme nahelegen, daß der Typus der kristallisierten Pechblende das UO_2 sei und das UO_3 nur einen akzessorischen Bestandteil darstelle.

Die Ursache dafür, daß in den kristallisierten Pechblenden, wie sie der Analytiker heute in die Hand bekommt, die Verhältnisse derart verschleiert sind, daß die ursprüngliche und typische Zusammensetzung des magmatisch gebildeten Uraninits zunächst kaum zu erkennen ist, liegt, wie schon in den einleitenden Worten zu dem Abschnitt Uran bemerkt wurde, in der Radioaktivität des Urans begründet, die bewirkt, daß das Mineral von der Stunde seiner Entstehung ab dauernd verändert wird. Und diese Veränderungen sind z. T. recht tiefgreifende. Ein zerfallendes Uranatom¹⁾ verwandelt sich über 14 Stufen, deren jede eine chemisch anders beschaffene Atomart, ein anderes chemisches Element, repräsentiert, schließlich in ein Bleiatom. Bei 6 von diesen Zerfallsstufen wird nur ein Elektron aus dem Kern des Atoms emittiert, bei den übrigen 8 Stufen aber ein Teilchen von bedeutender Masse, ein Heliumatomkern, der alsbald durch 2 Elektronen neutralisiert zu einem Heliumatom wird. An Bestandteilen, die für den Analytiker greifbar sind, liefert also jedes zerfallende Uranatom ein Bleiatom und 8 Heliumatome. Da die Atomgewichte des Urans, Bleis und Heliums 238, bzw. 206 und 4 sind, so liefert 1 g zerfallenes Uran 0,866 g Blei und 0,134 g Helium (d. i. etwa 730 ccm bei 760 mm Druck und 0° C). Wenn man nun bedenkt, daß bei geologisch älteren Vorkommen manchmal $\frac{1}{10}$ oder mehr vom Uran zerfallen ist, daß in einer solchen Pechblende seit ihrer Bildung ungefähr so viele Heliumatome gebildet wurden, als sie Uranatome enthält, so bekommt man ein Bild von der Größenordnung der Wirkung, die die Radioaktivität allein durch die Ver-

¹⁾ Wegen Einzelheiten über die radioaktiven Zerfallsvorgänge vgl. den Artikel Radioaktivität von St. Meyer im Band III. 2., S. 235 dieses Hdb.

schiebungen des chemischen Substanzbestandes ausübt. Wenn auch ein großer Teil des Heliums, das als Edelgas ohne chemische Affinität besonders große Diffusionsfähigkeit besitzt, nicht im Mineral verbleibt (man findet gewöhnlich in älteren radioaktiven Mineralien nur 15–30% des theoretisch zu erwartenden Gehaltes), so wirkt doch der verbleibende Teil in manchen Fällen derart volumvergrößernd auf das Mineral, daß im Nachbargestein radiale Sprünge auftreten, und die gegenüber synthetischem UO_2 auch bei den reinsten kristallisierten Pechblenden meist bedeutend herabgesetzte Dichte kann vielleicht auch hierin z. T. ihre Erklärung finden.

Mit dem radioaktiven Zerfall sind aber nicht nur die eben erwähnten stofflichen Veränderungen verbunden, sondern jede Atomexplosion bringt, wenigstens lokal, auch eine schwere Erschütterung des Atomgitters mit sich. Erstens vermag ein ausgeschleudertes α -Teilchen (Heliumatomkern) hunderttausende von Atomen zu durchdringen. Jedes solche α -Teilchen legt im Inneren der Mineralsubstanz einen Weg von der Größenordnung eines Hundertstel Millimeters zurück. Dabei übt es auf die durchquerten Atome analoge Wirkungen aus, wie die Ionisation der Luftmoleküle beim Durchgehen durch Luft; es wirft Elektronen aus ihren Gleichgewichtslagen heraus und schleudert sie in benachbarte Teile des Gitters und das Gitter mag zusehen, wie es sich regeneriert. Zweitens erleidet jedes explodierende Atom (genauer der Atomkern) beim Ausschleudern einer Partikel einen Rückstoß wie das Geschütz beim Abfeuern eines Geschosses. Dieser Rückstoß versetzt das Restatom an irgendeine andere Stelle des Raumgitters, die von seiner ursprünglichen Lage jedenfalls um eine größere Zahl von Netzebenen entfernt ist. Auch diese Rückstoßatome wirken zertrümmernd und störend auf das Gitter. Hat nun etwa $\frac{1}{10}$ aller Uranatome (bei den norwegischen und kanadischen Pechblenden ist es sogar $\frac{1}{7}$ oder $\frac{1}{6}$) den Zerfall durch je 14 Stufen durchgemacht, so kann man sich vorstellen, wie viel vom Gitter an unzerstörten Partien übrig sein mag. Dies muß man sich bei der Wertung der Beobachtungen, die man an mehr oder weniger alten natürlichen Uranoxydverbindungen macht, stets vor Augen halten.

Von moderneren Untersuchungen über die Konstitution der Pechblenden seien zunächst die Arbeiten von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen¹⁾ besprochen. Diese Autoren haben die Struktur von künstlichen und natürlichen Uranoxyden durch röntgenspektographische Aufnahmen festgestellt. Sie fanden:

1. Urandioxyd ist mit Thorium- und Ceriumdioxyd isomorph; die Metallatome sind in flächenzentrierten Würfelgittern angeordnet, für die Anordnung der Sauerstoffatome liegen drei geometrisch verschiedene Möglichkeiten vor; am wahrscheinlichsten ist der Fluorittypus.
2. Die Kristallstruktur von U_3O_8 ist wesentlich verschieden von der des UO_2 ; die Kristalle gehören nicht dem regulären Systeme an.²⁾
3. Urantrioxyd konnte nur amorph erhalten werden.
4. Brögerit, Cleveit (und Thorianit) zeigen deutliche Kristallstruktur. Bei Brögerit (und Thorianit) wurde auch durch Laue-Aufnahmen gezeigt, daß die Atomanordnung noch nach dem ursprünglichen Kristallgitter orientiert ist.

¹⁾ Videnskaps Selsk. Skrifter I, 1923, Nr. 2.

²⁾ F. W. Hillebrand (Bull. geol. Sur. U.S. Nr. 113, S. 39, 1893) erhielt bei künstlicher Herstellung von UO_2 bei etwas Luftzutritt außer der regulären Substanz, grünlich olivgraue, die wohl als U_3O_8 anzusprechen ist und augenscheinlich rhombisch war.

Die Struktur von Bröggerit, Cleveit und Thorianit entspricht isomorphen Mischungen von Urandioxyd, Thoriumdioxyd, etwas Ceriumdioxyd und eventuell dem Dioxyd des Uranbleis. Bröggerit und die anderen Varietäten von Uraninit gehören demnach nicht zur Spinellgruppe.

5. Cleveit, der reich an UO_3 ist, wird durch kurzes Erhitzen auf 800°C zu U_3O_8 umgesetzt; Bröggerit besitzt auch nach dem Glühen die Struktur des UO_2 .

6. Uranpecherz von St. Joachimsthal enthält (eventuell neben amorphem Stoff) kristalline Substanz in stark dispersem Zustande (Größe der Einzelkristalle zwischen 10^{-4} und 10^{-7} cm). Die Uranatome sind ebenso wie bei reinem UO_2 angeordnet nur mit etwas kleinerer Kantenlänge des Elementarwürfels, vielleicht infolge isomorpher Vertretung des Urans durch Atome von kleinerem Volumen.

Ergänzt wurden diese Feststellungen noch durch die Untersuchung von Yttrifluorit von der Erwägung ausgehend, daß die Aufnahme des YF_3 in das Gitter von CaF_2 analog sein könnte zu der Stellung des UO_3 im UO_2 -Gitter oder besser, daß in geometrischer Beziehung die Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff in Urandioxydkristalle mit der Aufnahme von überschüssigem Fluor im Yttrifluoritgitter verglichen werden könne. V. M. Goldschmidt und L. Thomassen erscheint es darum berechtigt anzunehmen, daß die Uraninitminerale auch primär einen gewissen Überschuß an Sauerstoffatomen über die Formel RO_2 enthalten haben können, unter Beibehaltung des Urangitters von UO_2 . Daß F. W. Hillebrand¹⁾ bei seinen Versuchen zur Herstellung synthetischen Uraninit und von kristallisiertem UO_2 stets in diesen kristallisierten Produkten eine gewisse Menge (wenigstens einige Prozent) UO_3 fand, stützt diese Annahme wesentlich.

Für die Frage der Konstitution der Pechblenden, sowohl im ursprünglichen Zustand, als auch im radioaktiv veränderten sind zweifellos Goldschmidts Überlegungen über den sogenannten metamikten Zustand²⁾ von Interesse. Bei den Mineralen der seltenen Erden beobachtet man bekanntlich in vielen Fällen eine Umbildung ursprünglich kristalliner Minerale in jenen eigentümlichen, anscheinend amorphen Zustand, welchen W. C. Brögger³⁾ als metamikt bezeichnete. Die äußere Kristallform ist meist erhalten, der Bruch ist muschelrig und glasartig, das Mineral erweist sich als isotrop und hat relativ viel Wasser aufgenommen. Beim Erhitzen geben sie das Wasser wieder ab und manche gehen unter Energieabgabe (Aufglühen) wieder in den kristallinen Zustand über. Auf Grund seiner Zusammenstellung metamikt werdender Mineralien kommt Goldschmidt zu folgenden Schlüssen:

Das Metamiktwerden ist wesentlich in einer Umladung der Ionen des Gitters begründet, das dadurch in eine feste Lösung zweier neutraler Oxyde ineinander, also in eine Art Glas verwandelt wird. Es ist begreiflich, daß zu einer solchen Umwandlung vor allem Verbindungen schwacher Basen mit schwachen Säuren befähigt sind, wie es die Silikate, Tantalate, Niobate usw. der seltenen Erden sind; nicht metamikt werden dagegen die Phosphate der seltenen Erden, oder die ebenfalls chemisch sehr stark gebundenen Oxyde UO_2 und ThO_2 . Die Strahlung radioaktiver Substanzen scheint in den meisten

¹⁾ F. W. Hillebrand, a. a. O. S. 41 flg.

²⁾ Vidensk. Selsk. Skrifter I, 1924, Nr. 5, Anhang S. 51 ff.

³⁾ Z. Kryst. 16, 1890; vgl. auch O. Mügge, ZB. Min. usw. 1922, S. 721 u. 753.

Fällen eine wesentliche Rolle für das Zustandekommen des metamikten Zustandes zu spielen.

Halten wir nun das Resultat der radioaktiven Bestrahlung bei vielen seltenen Erdmineralien — die fast alle zu den radioaktiven Mineralien im weiteren Sinne gehören — zusammen mit der intensiven Wirkung, der, wie eingangs geschildert, die Pechblendesubstanz dauernd ausgesetzt ist, so müssen wir uns das Nichtmetamiktwerden von UO_2 (und ThO_2) wohl so vorstellen, daß wegen der großen Tendenz des UO_2 kristalline Substanz zu bilden, sich die zerstörten Gitterpartien größtenteils immer wieder ausheilen. Man möge im Auge behalten, daß jedes einzelne Elektron des Gitters tausendemale aus seiner Gleichgewichtslage entfernt wurde und daß jedes zehnte Atom an eine mehr oder weniger weit entfernte Stelle des Gitters versetzt wurde und sich ganz sicher nicht mehr an seinem ursprünglichen Ort befindet und daß sicher auch so manches unverwandelte Uranatom einem solchen Eindringling weichen mußte und sich ebenfalls nicht mehr in seiner ursprünglichen Lage befindet. Daß das Resultat dieser Vorgänge sogar ein Kristallgitter in der ursprünglichen Orientierung ist, zeigt, wie stark die Tendenz zur Bildung eines flächenzentrierten Gitters aus Uranatomen ist. Denn, daß die Wirkung der Geschosse aus den radioaktiven Atomen in jedem Gitter ausreicht, jede Bindung zu zerstören, ist sicher. Was wir heute an irgendeinem radioaktiven Kristall beobachten, ist eben das Resultat eines gewissen Gleichgewichts zwischen zerstörenden und aufbauenden Kräften, das je nach der Substanz, um die es sich gerade handelt, zugunsten der einen oder der anderen verschoben sein kann.

Das erschwert es natürlich sehr, aus den heutigen Befunden irgendwelche Schlüsse auf die einstige Beschaffenheit etwa der sogenannten amorphen Pechblenden zu ziehen. Im allgemeinen ist der Oxydationsgrad des Urans in denselben bedeutend höher, als in den kristallisierten, obwohl sie durchschnittlich bedeutend jünger sind. Es mag freilich sein, daß sie ursprünglich auch als UO_2 gebildet wurden und ihre raschere Oxydation ihren Grund in der amorphen (?) oder mikrokristallinen Struktur hat. Dafür sprechen manche Analysen der amorphen Koloradopechblende und auch von St. Joachimsthal¹⁾ mit einem UO_2/UO_3 -Verhältnis, das mit dem kristallisierten Erze durchaus vergleichbar ist. Die meisten Autoren sind heute wohl darüber einig, daß alle Pechblenden, ob magmatisch oder hydrothermal gebildet, ursprünglich UO_2 (mit einem gewissen Gehalt von überschüssigem Sauerstoff, wie ihn auch synthetische Produkte besitzen) waren.

Darüber, wie man unter Berücksichtigung der ursprünglichen Zusammensetzung zu einer befriedigenden Klassifikation der Pechblenden, wie sie uns entgegentreten, gelangen könnte, hat G. Kirsch²⁾ ohne von den Goldschmidtschen Untersuchungen Kenntnis zu haben, Vorschläge gemacht: Wenn man nämlich aus den Analysenziffern für UO_3 , UO_2 und PbO unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Blei ursprünglich als Uran ja mindestens 2 Atome Sauerstoff beanspruchte, die ursprüngliche Sauerstoffverteilung auf die Metallatome rekonstruiert, so vermindert sich der vorhandene UO_3 -Betrag in vielen Fällen bedeutend und der UO_2 -Betrag wird entsprechend höher.

¹⁾ Siehe u. a. W. Elsholz, Über die Uranoxyde in den Pechblenden, Inaugural-Dissertation, Berlin 1916.

²⁾ Tsch. Min. Mitt. 38, 223 (1925).

Die so umgerechneten Analysen weisen für die kristallisierten Pechblenden, bei denen wegen des höheren Alters diese Korrektur im allgemeinen viel mehr ausfällt, als bei den amorphen, meist keinen höheren UO_3 -Gehalt auf, als F. W. Hillebrands synthetische UO_2 -Proben. G. Kirsch sah darum auch die kristallisierten Pechblenden als wesentlich zum Typus UO_2 gehörig an und schlug für dieselben den Namen Ulrichit vor, um die Bezeichnungen Pechblende und Uraninit, die promiscue gebraucht wurden, für die amorphen (oder rhombischen?) Uranylurane zu belassen.

Nun gleichen viele ursprüngliche Ulrichite heute, was ihren Substanzbestand betrifft, vor allem das UO_2/UO_3 -Verhältnis, bereits vollkommen oder mehr oder weniger den amorphen Pechblenden. G. Kirsch sah die direkte Hauptursache dafür in der Radioaktivität des Urans und bezeichnete darum solche Vorkommen als radioaktive Umwandlungspseudomorphosen, um diese Produkte, die ja eine Reihe mit allen Übergängen bilden, auf diese Weise eindeutig einem Stammineral angliedern zu können. Außer der radioaktiven Veränderung, teilweisem Ersatz der Uranatome durch Blei, kann natürlich überdies auch noch eine Vermehrung des UO_3 -Gehaltes durch Aufnahme von Sauerstoff von außerhalb eintreten. Das Vorkommen von z. B. Cleveit vom selben Fundort mit sehr verschiedenem UO_2/UO_3 -Verhältnis scheint uns dafür zu sprechen, daß dieser Vorgang als eine gewöhnliche Verwitterungserscheinung und nicht bedingt durch die Radioaktivität des Minerals aufzufassen ist.

Etwas anders als G. Kirsch faßt H. V. Ellsworth¹⁾ den Vorgang der Vermehrung von UO_3 in der Pechblende durch die Verwandlung eines Teiles des Urans in Blei auf. Während G. Kirsch das Blei als PbO vorhanden annimmt und stillschweigend voraussetzt, daß jedes zerfallene Uranatom zuletzt irgendwo als Bleiatom auftretend jedenfalls irgendein Sauerstoffatom an sich reißt, denkt sich H. V. Ellsworth, daß ein solches Atom, sobald es zum Emanationsatom und damit valenzlos wird, beide Sauerstoffatome endgültig verliert und zu einem Bleiatom geworden, nur manchmal Gelegenheit findet, sich wieder zu PbO zu oxydieren. Die Uraninite von Parry Sound und Butt township sollen nach seinen Untersuchungen tatsächlich etwas metallisches Blei enthalten. Diese Versuche stehen überdies in direktem Widerspruch mit V. M. Goldschmidt und L. Thomassens Anschauung, daß das Blei in den Uraniniten usw. vielleicht als PbO_2 vorhanden sei. H. V. Ellsworth bezeichnet seine Ausführungen als die Theorie der Auto-Oxydation und stellt streng mathematische Behandlung derselben in Aussicht.

Wegen Einreihung in die mineralogische Systematik taucht nun die Frage auf, ob man die Pechblenden auf Grund der Erkenntnis, daß sie ursprünglich alle UO_2 waren, einfach alle in die Gruppe der Oxyde einreihen soll — ein Teil von ihnen gehört zweifellos dorthin — oder ob man die höher oxydierten, etwa insoweit sie nach Erhitzen bei der röntgenspektrographischen Untersuchung die U_3O_8 -Struktur erkennen lassen, als eigene Mineralspezies in die Klasse der Uranate stellen soll. Vom mineralogischen Standpunkt aus dürfte letzteres gerechtfertigt sein, denn eine in gewissem Grade oxydierte Pechblende enthält mit HCl ausziehbare Substanz, während ein mit Salzsäure unangreifbarer Körper zurückbleibt. Ob allerdings die sekundäre Aufnahme von Sauerstoff je zur vollständigen Bildung eines neuen chemischen Indivi-

¹⁾ Am. Journ. Sc. (5) 9, 127 (1925).

duums führt, erscheint fraglich. Nach den gelblichen und rötlichen Zersetzungsprodukten, die sich mehr oder weniger in jeder von Zersetzung überhaupt ergriffenen Pechblende wenigstens mikroskopisch feststellbar vorfinden, zu urteilen, geht die Veränderung in jedem Falle sowohl zeitlich als räumlich unaufhaltsam weiter zur Bildung von hydratisierter Uransäure oder von silikatischen, phosphatischen oder carbonatischen Uranmineralien je nach Maßgabe der zur Verfügung stehenden Agenzien.

Wenn wir unsere Kenntnisse von der Konstitution der Pechblenden überblicken, so ergibt sich:

1. Das Material, das dem Analytiker vorliegt, ist niemals ein chemisches Individuum. Fast jedes Verhältnis UO_2 (bzw. RO_2) zu UO_3 kommt vor.

2. Wahrscheinlich jede Pechblende enthält kubische kristalline Substanz und meistens wohl auch amorphe Substanz. Sowohl die eine wie die andere kann vorherrschen.

Der letzte Grund für diese Verhältnisse liegt darin, daß jede Pechblende (wie überhaupt jedes radioaktive Mineral) in gewissem Grade eine radioaktive Umwandlungspseudomorphose ist. Außerdem haben fast alle Pechblenden, magmatische und hydrothermal gebildete, sekundär Sauerstoff aufgenommen; in dieser Hinsicht unveränderte Pechblenden sind selten. Die meisten sind also außer radioaktiven zugleich auch chemische Umwandlungspseudomorphosen.

Chemische Eigenschaften.

Pechblenden sind immer in verdünnter Salpetersäure löslich, schwieriger in konzentrierter. Salzsäure löst unveränderte Pechblendensubstanz nicht, greift daher die meisten Pechblenden nur teilweise an. Schwefelsäure (verdünnt) löst bei Temperaturen um 150° leichter, bei 100° nur sehr langsam und schwierig. Diese Löslichkeitsverhältnisse sind hauptsächlich abhängig vom Oxydationsgrad des Minerals. Auffallend leicht löslich sind stets die Vorkommen, welche reich an Yttererden sind.

Vor dem Lötrohr mit Soda gibt Pechblende meist ein Bleikorn. Auch flüchtige Beschläge treten auf (Bleihalogenide, Selen manchmal).

Physikalische Eigenschaften.

Muscheliger bis feinkörnig-erdiger Bruch. Härte 5—6, Dichte 5—10, je nach Oxydationsgrad und Wassermenge. Glanz im allgemeinen halbmatt, besonders die kristallisierten Varietäten. Die „amorphen“ haben mehr das typisch pechschwarze Aussehen, dem sie auch ihre bezeichnenden Namen verdanken. Farbe schwarz; Strich olivgraugrün (wie das künstl. U_3O_8) bis schwarz; in dünnen Splintern unter dem Mikroskop manchmal bräunlich durchscheinend. Isotrop. Keine Spaltbarkeit.

Alle Pechblenden sind radioaktiv und zwar stärker, als alle übrigen radioaktiven Mineralien. Die Größe der Aktivität hängt vom Urangehalt ab.

Synthese.

Kristallisiertes UO_2 mit einem geringen Gehalt an UO_3 (einige $\%$), sowie auch isomorphe Mischungen von UO_2 und ThO_2 hat F. W. Hillebrand¹⁾

¹⁾ F. W. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. 113, 41 (1893).

durch längeres Schmelzen von U_3O_8 mit ThO_2 in Boraxglas erhalten. So gaben z. B. 5 g U_3O_8 mit 5 g Boraxglas bei 24 Stunden Schmelzdauer ein Produkt von folgender Zusammensetzung:

δ	10,70
UO_2	94,50
UO_3	3,38
SiO_2	0,06
Na_2O	0,36
		98,30

Ähnliche Versuche unter Zusatz von Thorium ergaben: A. 7 g UO_3 , 0,7 g ThO_2 , 7 g Boraxglas, B. 7 g U_3O_8 , 1,4 g ThO_2 und Boraxglas Körper folgender Zusammensetzung:

	A.	B.
δ 10,55	10,49
UO_2 74,44	74,48
UO_3 13,91	6,71
ThO_2 9,87	17,25
FeO 0,07	0,09
Na_2O 0,38	0,34
SiO_2 —	0,16
	98,67	99,03

Versuche auch Blei zum (isomorphen) Eintreten in UO_2 zu bringen, schlugen fehl. Folgende Thorianitsynthese ist hierfür von Interesse. Es wurden 1 g U_3O_8 , 0,5 g ThO_2 und 0,5 g PbO in 2 g Boraxglas gelöst. Das Produkt hatte die Zusammensetzung:

ThO_2	65,7
UO_2	15,9
UO_3	16,8
PbO	0,6
		99,0

Das Ergebnis ist mit Hinblick auf die Vermutung von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, daß Blei isomorph als PbO_2 in UO_2 eintreten könnte, von Interesse.

Übersicht über die uranföhrnden Mineralien.

Von Friedrich Hecht (Wien).

Bisher wurden im vorliegenden Handbuch folgende, uranföhrnde¹⁾ Mineralien behandelt:

Urancarbonate.

Uranothallit, Liebigit, Voglit, Schröckingerit, Randit, Rutherfordin.

Uransilicate.

Uranophan (Uranotil).

¹⁾ Da bei Mineralien sämtliche Urangelhalte von etwa 80% bis zu den Millionsteln herunter, dem Durchschnittsgehalt jedes gewöhnlichen Minerals, vorkommen, so ist die in diesem Verzeichnis getroffene Abgrenzung des Begriffs „uranföhrnd“ auf Mineralien mit Prozenten Uran in gewissem Grade willkürlich.

Titanoniobate und Silicotitanoniobate.

Pyrochlor, Blomstrandit, Betafit, Samiresit, Euxenit-Polykras, Blomstrandin, Priorit, Wiikit.

Zirkone.

Cyrtolith, Naëgit.

Thormineralien.

Thorianit, Thorit, Uranothorit, Thorogummit, Mackintoshit.

Niobate und Tantalate.

Microlith, Hatchetolith, Fergusonit, Samarskit und Yttrotantalit.

Phosphate der seltenen Erden.

Xenotim.

Uranphosphate.

Phosphoruranylit, Autunit (Kalkuranit), Fritzscheit, Uranocircit, Torbernit (Chalkolith, Kupferuranit).

Wismutarsenate.

Walpurgin.

Uranarsenate.

Trögerit, Uranospinit, Zeunerit.

Uranvanadate.

Carnotit, Tjuiamunit, Ferghanit.

Uransulfate.

Johannit, Gilpinit, Voglianit, Uranochalcit, Uranblüte (Zippeit), Uraconit, Uranosphärit, Uranopilit, Medjiit.

Im Abschnitte „Uran“ wurden zunächst die Uranpechblenden und ihre Varietäten beschrieben:

Uranpechblenden.

Ulrichit (Uraninit), Bröggerit (Thoruranin), Cleveit, Nivenit.

Im folgenden sollen die Uranate und hierauf anhangsweise die seit der Abfassung der einzelnen Teile des Handbuchs neu entdeckten, uranföhrnden Minerale behandelt werden:

Uranate.

Becquerélit, Schoepit, Janthinit, Curit, Fourmarierit, Soddyit, Sklodowskit, Kasolit, Gummit (und seine Varietäten).

Titanoniobate, Niobate, Tantalate.

Mendelejevit, Toddit, Ellsworthit, Ampangabeit.

Uranphosphate.

Bassetit, Uranospathit, Metatorbernit, Parsonsit, Dumontit, Dewindtit (Stasit).

Uranvanadate.

Uvanit, Rauvit.

Uranate.

Von **Friedrich Hecht** (Wien).

Becquerélit.

Synonym: Schoepit?¹⁾

Kristallsystem. Rhombisch.

$a : b : c = 0,5722 : 1 : 0,6173$ nach A. Schoep.
 " = $0,57209 : 1 : 0,61708$ nach H. Buttgenbach.
 " = $0,5537 : 1 : 0,5938$ nach A. Schoep.

Analyse.

	1a.	1b.	Mittel
PbO	5,29	5,22	5,25
Fe ₂ O ₃	0,54	0,54	0,54
SiO ₂	0,98	0,68	0,83
SO ₃	1,00	1,02	1,01
UO ₃	86,33	86,70	86,51
H ₂ O	5,82	5,82	5,82
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,96	99,98	99,96

1a. u. 1b. Becquerélit aus der Mine von Kasolo, Katanga, kanariengelbe Abart; anal. A. Schoep, C. R. **174**, 1240—1242 (1922).

Das gepulverte Analysenmaterial war bei 100° konstant getrocknet worden. Das an der Luft bei 17° während mehrerer Tage getrocknete Pulver verliert im Trockenschrank nach 5½ stündigem Erhitzen bei 100° 4,21% Wasser, worauf Gewichtskonstanz eintritt. Das Mineral enthält also insgesamt 4,21 + 5,82 = 10,03% Wasser.

	2.
PbO	5,38
Fe ₂ O ₃	n. b.
SiO ₂	n. b.
SO ₃	n. b.
UO ₃	82,73
H ₂ O	10,02

2. Becquerélit aus Kasolo, Katanga, dunkelgelbe Abart; anal. A. Schoep, Bull. soc. min. **46**, 9—18 (1923).

Es stellte sich später auf Grund der Dehydratationskurve von Becquerélit und Schoepit heraus, daß die Analysen 1 und 2 an einer Mischung dieser beiden Minerale vorgenommen worden waren. Die Formel ist aber für beide die gleiche (siehe weiter unten).

	3a.	3b.
UO ₃	87,51	—
H ₂ O	11,05	—
Glühverlust	—	12,55

3a. u. 3b. Neue Becquerélitkristalle von Katanga; anal. A. Schoep, Bull. soc. min. **47**, 147—157 (1924) und Bull. soc. chim. de Belgique **33**, 578—587 (1924).

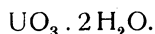
¹⁾ J. G. Gordon, Amer. Miner. **10**, 38 (1925); Philadelphia Mineral. Soc. B. XI (1924).

Formel. A. Schoep betrachtet SiO_2 und Fe_2O_3 als Verunreinigungen. Ein Teil von Pb und SO_3 (Analyse 1) entspricht einigen Nadeln von Anglesit, die aus dem Analysenmaterial nicht entfernt werden konnten.

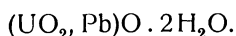
Wenn man den Mittelwert der Analyse 1 für UO_3 auf das lufttrockene Mineral umrechnet, so erhält man:

		Mol.-Zahl	
UO_3	. . 83,01	UO_3 . . 89,21	0,310
H_2O	. . 10,03	H_2O . . 10,78	0,598

woraus sich die Formel ergibt:



Dieselbe Formel leitete A. Schoep aus den anderen Analysen ab. Wenn das Blei ganz oder teilweise aus RaG besteht, also durch Zerfall des Urans entstanden ist,¹⁾ muß die Formel vielleicht lauten:



Dies hängt davon ab, ob das RaG erst in dem schon gebildeten Becquerélit entstand, oder ob es schon bei dessen Bildung aufgenommen wurde, mit anderen Worten, ob es bei der Entstehung des Becquerélit als Uran oder als Blei auftrat.

Kristallographische Eigenschaften. Der Becquerélit kommt auf der Pechblende von Katanga vor und zwar ist er dort, wo er mit ihr in unmittelbarer Berührung steht, kanariengelb, während er an den übrigen, von der Pechblende entfernteren Stellen, orange gelb gefärbt ist.

Er bildet winzige Kristalle (0,45—0,06 mm) von braungelber Farbe und harzigem Glanz. A. Schoep²⁾ stellte vollkommene Spaltbarkeit nach p (001) und m (110) fest. Prismenwinkel um 60° herum. Häufig tritt aragonitähnliche, polysynthetische Zwillingsbildung auf. Zwillingssebene = (110). Drillinge haben das Aussehen hexagonaler Kristalle.

Kombinationen von Kristallen wurden von H. Buttgenbach³⁾ beschrieben. Das von ihm gefundene Achsenverhältnis wurde bereits angeführt.

A. Schoep⁴⁾ fand für Becquerélitkristalle: (001).(021).(110).(101).(102); nach der b -Achse gestreckt.

$$110:1\bar{1}0 = 61^\circ 1\frac{1}{2}'; \quad 001:101 = 47^\circ;$$

hieraus berechnete er das weiter oben an dritter Stelle angegebene Achsenverhältnis.

Optische Eigenschaften. Die Kristalle sind optisch negativ. Die Brechungsindizes N_γ und N_β sind höher als der des verwendeten Methylenjodids (1,756). N_α ist etwa = 1,756.

Die Doppelbrechung beträgt zwischen 0,015 und 0,019. H. Buttgenbach gibt für $N_\gamma - N_\beta = 0,0134$ an.

Die Spaltblättchen (001) von nur wenigen Hundertstel Millimeter Dicke zeigen Dichroismus: Dunkelgelb nach N_γ , blaßgelb nach N_β . Sie weisen eine schöne, optische Achsenfigur auf und sind senkrecht zur spitzen Bisektrix.

¹⁾ Siehe S. 900ff. dieses Bandes.

²⁾ A. Schoep, C. R. 174, l. c. u. Bull. soc. min. 46, l. c.

³⁾ H. Buttgenbach, Ann. soc. géol. de Belgique 1924, 31—36.

⁴⁾ A. Schoep, Bull. soc. min. 47, l. c.

Die Spaltblättchen (110) zeigen viel stärkeren Dichroismus, besonders, da sie sehr dünn sind (0,01 mm). Sie sind farblos nach N_α und gelb senkrecht zu N_α .

Chemische Eigenschaften. A. Schoep bestimmte die Dehydrationskurve¹⁾ von Becquerélit und Schoepit. Becquerélit verliert bei 110° 1,60% Wasser und ist bei 500° vollständig entwässert, während der Schoepit bei 110° 7,89% Wasser verliert und bereits bei 300° sein Wasser ganz abgibt. Daraus ergibt sich, wie schon erwähnt wurde, daß den ersten Analysen des Becquerélit's ein mit Schoepit vermisches Material zugrunde lag.

Der Glühverlust entspricht nicht dem Wassergehalt (Analyse 3). Letzterer ist für dieselbe Probe immer der gleiche, ersterer schwankt. Beim Glühen verjagt man nämlich zuerst das Wasser und später, bei einer höheren Temperatur, geht Sauerstoff verloren, indem UO_3 sich in ein oder mehrere niedrigere Oxyde umwandelt. Ebenso ist es beim Schoepit, Kasolit, Curit und Soddyit. Ein analoges Phänomen beobachtet man beim Uranyl nitrat. Wenn dieses Salz erhitzt wird, so bildet sich zuerst orangefarbenes UO_3 , welches bei höherer Temperatur Sauerstoff verliert und in U_3O_8 übergeht.

Identität mit Schoepit? J. G. Gordon (l. c.) behauptet, die Identität des Becquerélit's mit Schoepit erwiesen zu haben (Näheres siehe bei diesem), während A. Schoep die beiden Minerale für dimorphe Modifikationen hält.

Synthese. Siehe bei Schoepit!

Vorkommen. Der Becquerélit wurde in Kasolo, Katanga (Belgisch-Kongo) auf Pechblende gefunden, die er als Kruste umgibt. Er erfüllt auch die kleinsten Spalten der Pechblende, wo er neben Curit- und Soddyitkristallen und einigen wenigen Anglesitnadeln vorkommt.

Radioaktivität. Die Radioaktivität des Becquerélit's weicht wenig von der der Pechblende ab.

Schoepit.

Synonym: Becquerélit?²⁾

Kristallisiert rhombisch. $a:b:c = 0,426:1:0,875$ nach J. L. Walker.³⁾

Analyse.

1.	2.
PbO 0,97	PbO 4,56
Fe ₂ O ₃ 0,49	Al ₂ O ₃ } 1,32
UO ₃ 84,99	Fe ₂ O ₃ }
H ₂ O 11,24	TeO ₃ 1,09
97,69	UO ₃ 79,01
	H ₂ O 11,27
	Glühverlust 14,21
	Unlösliches } 2,76
	(PbSO ₄ , SiO ₂ ,
	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃) }

1. Schoepit aus Kasolo, Katanga; anal. A. Schoep, Bull. soc. Belg. de géol. **33**, 169—197 (1923).

¹⁾ A. Schoep, Bull. soc. min. **47**, l. c.; Bull. soc. chim. de Belgique **33**, l. c.

²⁾ J. G. Gordon, Amer. Miner. **10**, 38 (1925); Philadelphia Mineral. Soc. B. XI (1924).

³⁾ J. L. Walker, Amer. Miner. **8**, 67—69 (1923).

2. Schoepit aus Kasalo, Katanga; anal. A. Schoep, Bull. soc. min. **47**, 147—157 (1924) und Bull. soc. chim. de Belgique **33**, 578—587 (1924).

Formel. Wenn man bei Analyse 1 Fe_2O_3 und PbO als akzessorische Bestandteile betrachtet und die gefundenen Ziffern für UO_3 und H_2O auf 100 bezieht, so erhält man folgende Werte:

		Mol.-Zahl
UO_3 88,32	0,307
H_2O 11,68	0,648

Daraus ergibt sich die Formel $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dieselbe Formel wurde für den Becquerelit gefunden. A. Schoep hält beide Minerale für dimorphe Modifikationen der Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sieht man auch bei Analyse 2 von den Verunreinigungen ab und bezieht UO_3 und H_2O auf 100, so resultieren die Werte:

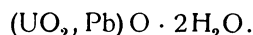
		Mol.-Zahl
UO_3 87,52	0,306
H_2O 12,48	0,693

die mit der angeführten Formel nicht sehr gut übereinstimmen.

Nimmt man jedoch an, das Blei sei nach der Bildung des Minerals durch Atomzerfall des Urans entstandenes $\text{RaG}^1)$, so würde PbO ebenfalls zu den Hauptbestandteilen des Schoepits gehören, woraus sich folgende auf 100 bezogenen Zahlen ergeben:

		Mol.-Zahl	
PbO 4,81	0,022 ²⁾	} 0,313
UO_3 83,31	0,291	
H_2O 11,88	0,660	

Da man jetzt PbO und UO_3 vereinigen darf, ist zu ersehen, daß die so gewonnenen Ziffern bedeutend besser zu der angegebenen Formel stimmen. Sie müßte demnach in diesem Falle lauten:



Eigenschaften.³⁾ Das Mineral bildet schwefelgelbe, diamantglänzende, prismatische Kriställchen, die eine vollkommene Spaltbarkeit nach (001) aufweisen.

Die Dichte bei 17° ist 5,685.

Optische Eigenschaften. Die Brechungsindizes sind:

$$N_\alpha = 1,690; \quad N_\beta = 1,714; \quad N_\gamma = 1,735 \pm 0,003.$$

Auf den Spaltflächen ist kein Pleochroismus wahrnehmbar, dagegen zeigen die Flächen der Prismenzone starken Pleochroismus: citronengelb nach N_β oder N_γ , farblos nach N_α . Die Auslöschung ist immer gerade, demnach gehört das Mineral der rhombischen Symmetrie an. Die spitze Bisektrix steht senkrecht zur Spaltfläche; der optische Achsenwinkel $2V$ ist groß; $\rho > v$; das Mineral ist optisch negativ.

J. L. Walker (l. c.) macht auf die Eigentümlichkeit aufmerksam, daß so viele sekundäre Uranminerale zweiachsig negativ mit vollkommener Spalt-

¹⁾ Siehe S. 900 ff. dieses Bandes.

²⁾ Hierbei wurde mit dem von O. Hönigschmid u. L. Birckenbach für das Katangablei bestimmten Atomgewichtswert von 206,05 gerechnet.

³⁾ J. L. Walker, Amer. Miner. **8**, l. c.; A. Schoep, Bull. soc. min. **46**, 9—18 (1923).

barkeit $\perp N_\alpha$ und nach N_β sowie N_γ schwachgelb, nach N_α farblos pleochroitisch sind. Dies ist der Fall bei Schoepit, Bassetit, Uranospinit, Gilpinit, Uranocircit, Uranophan, Schröckingerit, Zippeit, Phosphoruranylit, Tjuiamunit.

Das Mineral ist in Salzsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd löslich. Über die Dehydratationskurve¹⁾ siehe beim Becquerélit.

Vorkommen. Der Schoepit wurde in Kasolo, Katanga (Belgisch-Kongo) entdeckt.

Identität mit Becquerélit? J. G. Gordon²⁾ glaubt, die Identität von Schoepit mit Becquerélit erwiesen zu haben. Durch eine einfache Flächentransformation der Formen (001) 100) (010) (021) (101) 102) des Becquerélit's in

$$(100) (010) (001) (205) (4.10.0) (4.5.0)$$

des Schoepits ergeben sich nach ihm die Achsenverhältnisse:

$$\text{Becquerélit: } a : b : c = 0,432 : 1 : 0,874.$$

$$\text{Schoepit: } a : b : c = 0,426 : 1 : 0,875.$$

Eine Bestätigung muß noch abgewartet werden.

Synthese. Kristalline Produkte von der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ wurden von J. Riban⁴⁾ und von J. Aloy⁵⁾ künstlich dargestellt. A. Schoep vermutet, daß das Produkt von J. Riban, dessen Zusammensetzung im Dictionnaire der Chemie von Wurtz und in der Chimie minérale von Moissan irrtümlich als $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ statt $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ angegeben ist, eine dritte Modifikation dieser Verbindung darstellt. Es ist einachsigt, hexagonal. Das Produkt von J. Aloy, das von diesem selbst irrtümlich als $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bezeichnet wird, war vielleicht künstlicher Becquerélit oder Schoepit.

Janthinit.

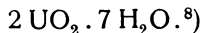
Kristallisiert rhombisch. $a : b = 2,59381$ nach A. Schoep.⁶⁾

Analyse.

Fe_2O_3	1,25
U_3O_8	82,90
Glühverlust	15,85

Diese Werte wurden von A. Schoep (l. c.) an wenigen Milligramm des Minerals durch Mikroanalyse ermittelt.

Formel. Der Glühverlust besteht vermutlich zum größten Teil aus Wasser. Der Janthinit ist demnach ein Hydrat von UO_2 .⁷⁾ Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich



Eigenschaften. Das Mineral fand sich in kleinen Kriställchen (2 mm). Unter dem Mikroskop rechteckig-leistenförmig.

Farbe: schwarz mit halb metallisch braunem Glanz. Das Pulver ist

¹⁾ A. Schoep, Bull. soc. min. 47, l. c.; Bull. soc. chim. de Belgique 33, l. c.

²⁾ J. G. Gordon, l. c.

³⁾ A. Schoep, Bull. soc. min. 46, l. c.

⁴⁾ J. Riban, C. R. 90, 1140 (1881).

⁵⁾ J. Aloy, Bull. soc. chim. 23, 368 (1900).

⁶⁾ A. Schoep, Naturwetensch. Tijdschrift Nr. 5-6, 3 (1925).

⁷⁾ U_3O_8 hätte sich aus UO_2 nach der Gleichung gebildet: $3 \text{UO}_2 + \text{O}_2 = \text{U}_3\text{O}_8$.

⁸⁾ Derselbe, Ann. soc. géol. de Belgique 49, Bull. 1926.

braunviolett (die Benennung des Minerals erfolgte nach der violetten Farbe); 25 *p l*, 25 *n l*—29 *n l* nach der Ostwaldschen Farbenskala.

Härte 2—3. Spaltbar nach (100).

Starker Pleochroismus, dunkelviolett bis braun nach der *b*-Achse, violett nach *c*, farblos nach *a*.

Lichtbrechung: $N_\alpha = 1,674$, $N_\beta = 1,90$, $N_\gamma = 1,92 \pm 0,003$.

Der Janthinit ist wenig beständig und wandelt sich leicht in Becquerélit, Schoepit und ein anderes gelbes, von diesen verschiedenes Mineral um.

Vorkommen. Der Janthinit wurde in Form der erwähnten, kleinen Kriställchen auf Pechblende von Kasolo in Katanga (Belgisch-Kongo) gefunden.

Curit.

Kristallisiert rhombisch; $a:b:c = 0,9553:1:0,6535$ nach A. Schoep.¹⁾

Analyse.

	1a.	1b.	1c.	Mittel
PbO	21,08	21,57	—	21,32
Fe ₂ O ₃	—	—	0,17	0,17
UO ₃	74,08	74,37	—	74,22
H ₂ O	—	—	4,00	4,00
				99,71

1a.—c. Curit aus Kasolo, Katanga; anal. A. Schoep, C. R. **173**, 1186—1187 (1921).

Formel und chemische Zusammensetzung.

Auf Grund der obigen Analysen berechnet A. Schoep die Formel:



W. Vernadsky und C. Chamié²⁾ stellten jedoch fest, daß das Mineral beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure Chlor entwickelt (so wie die rohe Katangapechblende), daß also das Blei als PbO₂ vorliegt.

Die orangerote Farbe des Minerals weist nach den beiden Autoren ebenfalls auf eine besondere Zusammensetzung hin. Die unter den Bedingungen der Biosphäre gebildeten Uranminerale sind im allgemeinen gelb (oder grünlich-gelb), wenn die Farbe von Uranoxyden herrührt. Die braunroten Uranminerale entstehen nur bei hoher Temperatur und bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff.

Man könnte annehmen, daß die orangerote Farbe auf das Blei zurückzuführen ist, welches unter den chemischen Reaktionsbedingungen der radioaktiven Substanzen höher oxydiert sein müßte. Die Plumbate (z. B. Massicotit) sind rot.

Aus diesen Gründen nehmen W. Vernadsky und C. Chamié an, daß der Curit ein wasserhaltiges Uranylplumbat ist.

Eigenschaften. Der Curit kommt in drei Varietäten vor: 1. in Form nadelförmiger Kristalle. Diese sind durchscheinend, im reflektierten Licht rotbraun, im durchfallenden bei sehr geringer Dicke tief dunkelgelb; das Pulver ist schön orangefarben; 2. in Gestalt dichter, zuckerkörniger, kristalliner Aggregate von Orangefarbe, ähnlich manchen Pyromorphiten von Leadhills; ihre Härte ist 4—5; 3. in orangefarbenen, erdigen Massen um die dichte

¹⁾ A. Schoep, Natuurwetensch. Tijdschrift Nr. 1, Jaargang **9**, 1—3 (1927).

²⁾ W. Vernadsky u. Mlle. C. Chamié, C. R. **178**, 1726—1728 (1924).

Varietät herum. Alle diese Varietäten des Curits bestehen aus mikroskopischen Kristallen der ersten Art.

Die Kristalle haben die Gestalt von längsgestreiften, verlängerten Prismen. Die Länge erreicht manchmal 1 mm, die Breite ist im Mittel 0,05 mm. A. Schoep nahm einige Messungen mit dem Goniometer vor.¹⁾

Die Dichte bei 17° ist 7,192.

Optische Eigenschaften. Die Kristalle zeigen Doppelbrechung. Die Auslöschung ist parallel der Längserstreckung und von positivem Charakter. Der Brechungsindex ist höher als der von Methylenjodid (1,74).

Das Mineral ist selbst in der Kälte in Salpetersäure löslich. Die Lösung ist gelb (Uran). In der Wärme ist es in Salzsäure ebenso gut löslich. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle von Bleichlorid ab.

Im Glühröhrchen wird beim Erhitzen Wasser abgegeben, wobei sich die Farbe in Schwarzbraun ändert. Beim Erkalten wird das Pulver dunkelbraun.

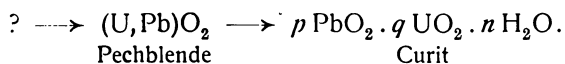
Radioaktivität. Das Mineral ist stark radioaktiv.

Vorkommen. Der Curit kommt in Kasolo, Katanga (Belgisch-Kongo), vor. Die nadelförmigen Kristalle sind auf Chalkolit aufgewachsen. Sie finden sich auch zusammen mit Kasolit.

Entstehung. W. Vernadsky und C. Chamié²⁾ untersuchten die dichten, orangefarbenen Massen von Curit und fanden sie (siehe oben) aus kubischen, mehr oder weniger parallel gelagerten Kristallen zusammengesetzt. Die Flächen und Winkel der Würfel, deren Größe 0,5 cm und mehr erreichte, waren im allgemeinen deutlich ausgebildet, die Flächen manchmal etwas gekrümmt. Obwohl diese Massen und die Kristalle undurchsichtig scheinen, sind sie aus einer sehr homogenen, kristallinen Substanz gebildet, bei der man im Mikroskop stets kleine, prismatische Kristalle von starker Doppelbrechung und paralleler Auslöschung im polarisierten Lichte unterscheiden konnte.

Es ließ sich feststellen, daß die ganze dichte Masse des Minerals aus diesen Würfeln besteht. Die Kristalloberfläche ist manchmal von einem dünnen, stärker rot gefärbten Häutchen (Massicotit?) bedeckt. Die beiden Autoren schließen daher, daß beim Curit eine Pseudomorphose vorliegt.

Nach ihnen würden die kubischen Pseudomorphosen darauf hindeuten, daß das ursprüngliche Mineral, aus dem der Curit entstand, eine an PbO₂ reiche Pechblende war. Dies versinnbildlicht folgendes Schema:



Die Pechblende wird niemals als vadoses Mineral angetroffen; die verschiedenen Minerale, welche unter dieser Bezeichnung zusammengefaßt werden, finden sich in den Pegmatitgängen oder sind das Ergebnis hydrothermalen Vorgänge.

In den letzten Jahren wurde das Atomgewicht des Bleis aus den Kongo-Uranerzlagerstätten ermittelt. T. W. Richards und P. Putzeys³⁾ bestimmten es zu 206,20,⁴⁾ während O. Hönigschmid und L. Birckenbach⁵⁾ den Wert

¹⁾ A. Schoep, l. c. (Natuurwetensch. Tijdschrift usw.).

²⁾ W. Vernadsky u. Mlle. C. Chamié, l. c.

³⁾ T. W. Richards u. P. Putzeys, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 2954 (1923).

⁴⁾ Siehe S. 909 dieses Bandes.

⁵⁾ O. Hönigschmid u. L. Birckenbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56 B**, 1837 bis 1839 (1923).

206,048¹⁾ fanden. Nach letzterem Befunde wäre das Blei überhaupt so gut wie reines Uranblei (RaG).

Daraus schließen W. Vernadsky und C. Chamié, daß die Pechblende selbst ein sekundäres Mineral sei, welches das vor seiner Bildung durch Zerfall des Urans entstandene Blei aufgenommen habe, denn ihr Bleigehalt sei so hoch,²⁾ daß das aus dem Pb/U-Verhältnis berechnete Alter der Pechblende jeden nach unseren bisherigen Anschauungen zulässigen Wert überschreiten würde.

Dem ist aber wohl entgegenzuhalten, daß die Analysen von A. Schoep³⁾ und W. Steinkuhler,⁴⁾ sowie von C. W. Davis⁵⁾ Bleiwerte und daraus berechnete Ziffern für das Alter ergeben, die durchaus mit unseren jetzigen Vorstellungen über das geologische Alter der Uranminerale vereinbar sind. So findet z. B. C. W. Davis (l. c.) für die Katanga-Pechblende ein Alter von 665 Millionen Jahren. Er sieht sie als primäres Mineral an.

Fourmarierit.

Kristalle von rhombischer Symmetrie. $a:b:c = 0,88317:1:0,81115$ nach H. Buttgenbach.⁶⁾

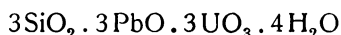
Analysen.

I. Es wurde zunächst eine Analyse von J. Mélon⁷⁾ durchgeführt, doch konnte er dafür kein reines Material gewinnen. Seine Werte sind im folgenden nicht angeführt.

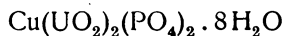
II. Analysen von A. Schoep, Bull. soc. min. **47**, 137—162 (1924); Bull. soc. chim. de Belgique **33**, 558—562 (1924).

	1.	2.	3.
PbO	6,22	12,11	15,25
Fe ₂ O ₃ . . .	n. b.	n. b.	n. b.
TeO ₃	0,67	n. b.	n. b.
UO ₃	81,55	77,23	75,13
H ₂ O	10,42	7,48	6,20
Quarz	—	—	2,07

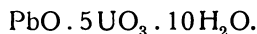
Formel. J. Mélon führte seine Analyse an einem Gemenge von Fourmarierit, Kasolit und Torbernit aus, da ihm eine völlige Trennung dieser Mineralien unmöglich war. Indem er für den Kasolit die Formel:



und für den Torbernit die Formel:



annahm, leitete er für den Fourmarierit die Formel ab:



A. Schoep verwendete für die oben angeführten Analysen Fourmarieritkristalle, die teils mit einer sehr geringen Menge Quarz, teils mit Schoepit gemischt waren, jedoch keine Beimengungen anderer Uranminerale enthielten.

¹⁾ Siehe S. 909 dieses Bandes.

²⁾ Das Blei hätte sich also in der sekundären Pechblende angereichert.

³⁾ A. Schoep, Bull. soc. chim. de Belgique **32**, 275 (1923).

⁴⁾ W. Steinkuhler, ebenda, S. 233—238.

⁵⁾ C. W. Davis, Am. Journ. [5] **11**, Nr. 63, 201—217 (1926).

⁶⁾ H. Buttgenbach, Ann. soc. géol. de Belgique, 40—43 (1923—24).

⁷⁾ J. Mélon, ebenda, Sitzung vom 15. Juni 1924.

Die folgende Tabelle gibt für die Proben 1 und 2 (Mischungen von Schoepit und Fourmarierit) den Wasserverlust bei 100° und den daraus auf Grund der Dehydratationskurven der beiden Minerale berechneten Gehalt an Schoepit bzw. Fourmarierit an:

	1.	2.
$\frac{0}{0}$ H ₂ O bei 100°	4,48	2,03
$\frac{0}{0}$ Schoepit	68,81	28,91
$\frac{0}{0}$ Fourmarierit	36,19	71,09

Daraus leiten sich folgende, auf 100 bezogene Prozentzahlen für Fourmarierit ab (TeO₃ und Fe₂O₃ wurden als Verunreinigungen betrachtet):

	1.	2.
PbO	17,18	17,03
UO ₃	74,92	76,76
H ₂ O	7,90	6,21

Selbstverständlich stellen diese Zahlen nur Annäherungswerte dar.

Probe 3 bestand aus reinem Fourmarierit, der nur mit etwas Quarz verunreinigt war. Die nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 bezogenen Prozentzahlen sind:

PbO	15,82
UO ₃	77,79
H ₂ O	6,21

Daraus leitete A. Schoep die Formel PbO.4UO₃.5H₂O her oder, da das Blei jedenfalls RaG ist,¹⁾ also eigentlich ursprünglich vorhandenes Uran vertritt, (UO₂, Pb)O. H₂O.

Die von A. Schoep angegebene Formel ist infolge der größeren Zuverlässigkeit der Analysen die wahrscheinlichere.

Eigenschaften. Der Fourmarierit tritt in winzigen, roten, diamantglänzenden Kriställchen auf.

Senkrecht zu (100), die eine Spaltfläche zu sein scheint, tritt die negative Bisektrix eines großen Achsenwinkels aus. Die Achsenebene ist (001).

N_γ und N_β sind höher als 1,754.

Doppelbrechung: $N_\gamma - N_\beta = 0,018$.

Die Spaltflächen zeigen merklichen Dichroismus: gelb nach N_β , gelblichweiß nach N_γ .

Die Dichte ist 6,046, die Härte 3—4.

Im Glühröhrchen gibt das Mineral Wasser ab. Vor dem Lötrohr schmilzt es nicht, wird aber schwarz. In Säuren ist es leicht löslich unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure.

Ähnlichkeit mit anderen Mineralen. H. Buttgenbach zeigte, daß die Kristalle von Fourmarierit, Becquerélit und Schoepit einander geometrisch sehr ähnlich sind.

Vorkommen. Der Fourmarierit kommt in Katanga im belgischen Kongo vor.

¹⁾ Siehe S. 909 dieses Bandes.

Soddyit (Soddit).

Kristalle von rhombischer Symmetrie. $a:b:c = 0,7959:1:1,6685$ nach A. Schoep.¹⁾

Analysen.

	1a.	1b.	1c.	1d.	1e.
Fe ₂ O ₃ . . .	0,40	—	—	—	—
UO ₃ . . .	85,53	85,13	—	—	—
SiO ₂ . . .	7,86	7,88	7,76	—	—
H ₂ O . . .	—	—	—	6,12	6,35

1a.—e. Soddyit aus Kasolo, Katanga; anal. A. Schoep, C. R. **174**, 1066—1067 (1922); Bull. soc. Belge de géol. **33**, 169—197 (1923).

Die Analysen wurden mit Material vorgenommen, das bei 100° konstant getrocknet worden war. Der Verlust an Wasser betrug unter diesen Bedingungen nur 0,56%.

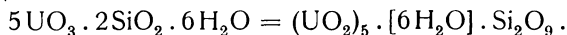
Formel. In der folgenden Tabelle bedeuten die Ziffern der Kolonne 1 die Mittelwerte aus obigen Bestimmungen, die der Kolonne 2 die nach Abzug des Fe₂O₃ auf 100 bezogenen Werte. Kolonne 3 enthält die gefundenen, Kolonne 4 die von A. Schoep zur Aufstellung seiner Formel benutzten Molekularzahlen.

	1.	2.	3.	4.
UO ₃	85,33	85,85	0,299	0,300
SiO ₂	7,83	7,87	0,131	0,125
H ₂ O	6,23	6,26	0,347	0,350

A. Schoep berechnet daraus die Formel 12UO₃ . 5SiO₂ . 14H₂O, entsprechend folgenden, theoretischen Prozentzahlen:

UO ₃ . . .	86,10,	SiO ₂ . .	7,50,	H ₂ O . . .	6,30.
-----------------------	--------	----------------------	-------	------------------------	-------

E. T. Wherry²⁾ bezweifelt diese komplizierte Formel angesichts der geringen Genauigkeit von Analysen an feinkristallinem Material in einem derartig heterogenen Vorkommen, wie dies bei dem Soddyit der Fall ist. Er gibt die Formel an:



Die Theorie erfordert dafür: UO₃ 86,2, SiO₂ 7,3, H₂O 6,5.

Eigenschaften. Die Kriställchen, welche selten größer als einige Hundertstel Millimeter sind, sind gelb durchscheinend bis undurchsichtig. Sie sind alle prismatisch ausgebildet mit sehr kleinem (110):(1 $\bar{1}$ 0) Winkel. An einem kleinen Kristall wurde festgestellt: (001).(111).(113).(114). Die Prismenflächen sind nach der *a*-Achse abgeplattet und parallel zu *c* gestreift. Die optische Achsenebene ist parallel zu (010), die Richtung von *N*_z ist die von *c*.

Brechungsindizes: $1,622 < N_\beta < 1,654 < N_\gamma < 1,705$.

Die Dichte bei 17° C ist 4,627, die Härte ist 3—4.

Im geschlossenen Röhren verliert das Mineral beim Erhitzen Wasser und entwickelt Sauerstoff, zugleich wird es schwarz, ohne seine ursprünglich gelbe Farbe wieder zurückzuerlangen. Vor dem Lötrohr ist das blaßgelbe Pulver unschmelzbar und färbt sich schwarz.

¹⁾ A. Schoep, Natuurwetensch. Tijdschrift Nr. 2, Jaarg. 9, 25—30 (1927).

²⁾ E. T. Wherry, Amer. Min. 7, 179—180 (1922).

Das Mineral ist in Säuren löslich unter Bildung von gelatinöser Kieselsäure, die Lösung ist durch das Uran gelb gefärbt. Die Radioaktivität ist infolge des hohen Urangelhaltes stark.

Vorkommen. Der Soddyit kommt, innig vergesellschaftet mit Curit, in Kasolo, Katanga (Belgisch-Kongo) in derben, kristallinen, feinkörnigen Aggregaten vor, die stellenweise sehr reine, mattgelbe, kristalline Soddyitmassen einschließen und von Adern von Curit oder Soddyit durchzogen sind.

Sklodowskit.

Synonym: Chinkolobwit.

Kristallisiert rhombisch.

Analysen.

	1a.	1b.		2a.	2b.	2c.	2d.
MgO	—	1,91	MgO	—	—	—	3,96
CaO	—	2,57	NiO	—	—	—	Spuren
CoO	—	1,27	PbO	—	—	—	1,17
SiO ₂	—	13,49	SiO ₂	—	—	—	12,53
UO ₃	—	67,25	TeO ₃	—	—	—	2,64
H ₂ O	13,33	—	UO ₃	—	—	—	66,33
	<u>99,82</u>		H ₂ O	14,23	14,42	14,17	14,27*)
							<u>100,90</u>

*) Mittel aus den drei vorangehenden H₂O-Werten.

	3a.	3b.	3c.	3d.
Na ₂ O + K ₂ O	—	—	—	1,97
MgO	—	—	—	3,74
NiO	—	—	—	0,20
SiO ₂	14,55	—	—	14,28
TeO ₃	—	—	—	1,08
UO ₃	63,78	—	—	64,72
H ₂ O	13,06	13,77	13,33	13,41
				<u>99,40</u>

1a. u. 1b. Radialstrahliger Sklodowskit; anal. A. Schoep, Bull. soc. min. **47**, 162 bis 172 (1924).

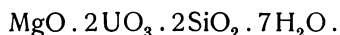
2a—d. Dichter Sklodowskit; anal. A. Schoep, l. c.

3a—d. Sklodowskitkristalle; anal. A. Schoep, l. c.; C. R. **179**, 413—415 (1924).

Formel. Die nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 bezogenen Werte der Analyse 3d für die Hauptbestandteile sind in der ersten Kolonne der folgenden Tabelle angegeben, während die zweite die Molekularzahlen enthält. In der dritten Kolonne stehen die der weiter unten angeführten Formel entsprechenden, theoretischen Prozentzahlen.

MgO	3,88	0,09	4,6
SiO ₂	14,74	0,24	14,0
UO ₃	67,31	0,22	66,6
H ₂ O	13,94	0,77	13,4

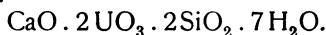
Die daraus von A. Schoep berechnete Formel lautet:



Der vermeintliche „Chinkolobwit“¹⁾ stellte sich später²⁾ als mit Sklodowskit identisch heraus. Eine Untersuchung an reichlicherem Material lieferte folgende, auf 100 bezogene Werte:

MgO	3,4
SiO ₂	13,2
UO ₃	69,3
H ₂ O	14,2

Hieraus ergab sich die gleiche Formel wie für den Sklodowskit. Die dem Sklodowskit entsprechende Ca-Verbindung ist nach A. Schoep³⁾ der Uranotil mit der Formel:



Dieser Autor vermutet, daß die einzige an reinem Material ausgeführte Analyse des Uranotils die von Bořický⁴⁾ ist, auf Grund deren dem Uranotil 7H₂O zukommen, nicht, wie man bisher annahm, 6H₂O. Uranotil ist dem Sklodowskit überhaupt ziemlich ähnlich.

Auffallend ist, daß der von A. Schoep analysierte, radialstrahlige Sklodowskit Ca enthielt, der dichte und die Kristalle hingegen keines, dafür aber eine bedeutend größere Mg-Menge.

Eigenschaften. Der Sklodowskit tritt in nadelförmigen, citronengelben, glänzenden, durchscheinenden Kristallen von bemerkenswerter Reinheit auf. Die Farbe des Pulvers ist das Gelb 0ga der Ostwaldschen Skala. Während die Länge 4—5 mm beträgt, erreicht die Dicke stets nur Bruchteile eines Millimeters. Diese Kristalle sind so zerbrechlich, daß eine leichte Berührung genügt, um sie abzurechen. Außerdem kommt der Sklodowskit in einer faserigen Gestalt, in Form von Sphäroliten von 6—7 mm Durchmesser vor. Die radialstrahlig angeordneten Kristalle sind gegen das Zentrum mit den oben beschriebenen identisch, von ähnlichen Dimensionen, aber gegen die Peripherie zu sind sie viel lichter gelb und mit einer schwarzen Substanz bedeckt, welche die Reaktion auf Kobalt gibt. Die gewöhnliche Form des Minerals ist jedoch der dichte Sklodowskit. Dieser ist blaßgelb (die Farbe des Pulvers ist das Gelb 00ga der Ostwaldschen Skala), undurchsichtig, erdig, nicht zerreibbar und ziemlich zähe. Der Bruch ist unregelmäßig, die Struktur mikrokristallin und körnig.

Die Kristalle sind prismatisch gestreckt, häufig mit pyramidalen Endigung und offenbar rhombisch.

Die Dichte ist 3,54.

Optische Eigenschaften. Die Brechungsindizes der Kristalle sind:

$$N_\alpha = 1,613; \quad N_\beta = 1,635; \quad N_\gamma = 1,657.$$

Pleochroismus: nach N_γ gelb, nach N_β (Längsrichtung) blasser gelb, nach N_α farblos.

Einzelne Kristalle zeigen ein gutes Achsenbild und die spitze Bisektrix. Andere liegen auf einer Fläche der Prismenzone, die fast senkrecht zu einer optischen Achse steht. Bei wieder anderen findet sich die stumpfe Bisektrix.

¹⁾ A. Schoep, Bull. soc. chim. de Belgique **32**, 345—346 (1923); Bull. soc. Belge de géologie **33**, 169—197 (1923).

²⁾ Derselbe, Ann. soc. géol. de Belgique **48**, 303—306 (1926).

³⁾ Derselbe, Bull. soc. min. **47**, l. c.

⁴⁾ Bořický, Ber. Böhm. Ges. Wissensch. **36** (1870).

Die Dispersion ist sehr deutlich, $\rho > v$. Für alle Lagen der Kristalle in der Prismenzone sind die Auslöschungen gerade; sie sind daher orthorhombisch. Das optische Vorzeichen ist negativ.

Beim dichten Sklodowskit ist jedes kleine Korn doppelbrechend. Der Brechungsindex ist ungefähr 1,64. Die Dichte ist 3,74.

Die Brechungsindizes für den vermeintlichen Chinkolobwit sind: ¹⁾

$$N_{\alpha} = 1,615; \quad N_{\beta} = 1,635; \quad N_{\gamma} = 1,646.$$

Die Kristalle verlieren unterhalb 100° kein Wasser. Bei 110° verlieren sie nach zweistündigem Erhitzen 1,23%₀. Bei 350° beträgt der Wasserverlust 10,51%₀. Bei 900° entweichen etwa 2%₀ Sauerstoff; wenn die Kristalle vor diesem Versuch nicht gepulvert worden sind, werden sie schwarz mit bronzertem Metallglanz.

In Salzsäure sind die Kristalle leicht löslich.

Vorkommen. Der Sklodowskit wurde bei Chinkolobwe im belgischen Kongogebiet gefunden. Man trifft seine Kristalle in den Spalten eines brecciösen Kieselgesteins neben Kasolit und anderen Mineralien.

Kasolit.

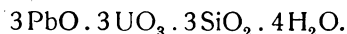
Kristallisiert monoklin. $a:b:c = 1,8566:1:1,0811$; $180 - \beta = 76^{\circ} 20'$ nach H. Buttgenbach.²⁾

Analyse.

	1.	2.	3.
MgO	0,03	—	—
CaO	0,06	—	—
PbO	36,20	34,44	32,16
Fe ₂ O ₃	0,41	0,58	0,40
CO ₂	0,85	0,53	—
SiO ₂	9,42	9,14	9,00
UO ₃	49,28	49,00	48,26
H ₂ O	3,59	3,77	3,28
	99,84		

1. Dichter Kasolit, sehr rein, ohne sichtbare Spuren von Veränderung; 2. dichter Kasolit, ein bißchen weniger frisch; 3. klare Kristalle, mit etwas Calcit und Dolomit verwachsen; alles Material aus Kasolo, Katanga; anal. A. Schoep, C. R. **173**, 1476—1477 (1921).

Formel. A. Schoep leitet aus obigen Analysen folgende Formel ab:



Eigenschaften. Der Kasolit kommt in kompakten, kristallinen Aggregaten von zuckerkörniger Struktur vor, deren Farbe ockergelb oder bräunlichgelb ist. Einzelne, außerordentlich feinkörnige Stücke ähneln dichtem Auripigment, sind gelb und fettglänzend. Die kristallinen Massen sind stellenweise von

¹⁾ A. Schoep, Ann. soc. géol. de Belgique **48**, l. c.

²⁾ H. Buttgenbach, Bull. Cl. des Sc. Ac. roy. Belg. Nr. **10**, 573 (1922).

radialstrahligen Gruppen kleiner, prismatischer, monokliner Kristalle¹⁾ überdeckt. Die eine Kristallart ist durchscheinend, bernsteingelb mit (001) (100) (110) (111), selten (201).

Die zweite Art ist undurchsichtig, ockergelb, größer als die erste, mit (001) (100) (110) (111) (201) (401). Die Messungen von A. Schoep stimmen mit früheren von H. Buttgenbach (l. c.) überein. Die Kristalle erreichen selten 2 mm Länge und 1 mm Breite.

Die Dichte bei 17° ist 5,962, die Härte liegt zwischen 4 und 5. Der Strich ist immer ockergelb.

Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die spitze Bisektrix schließt mit einer Ebene vollkommener Spaltbarkeit einen Winkel von ungefähr 90° ein.

Der Brechungsindex ist hoch.

Das Mineral ist in Salpetersäure löslich unter Bildung von gelatinöser Kieselsäure. Die Lösung ist gelb (Uran). Es löst sich ebensogut in Salzsäure und Schwefelsäure, wobei ebenfalls Kieselsäure zurückbleibt. Außerdem scheiden sich beim Lösen in Salzsäure Kristalle von Bleichlorid, in Schwefelsäure Bleisulfat ab.

Im Glühröhrchen gibt das Mineral Wasser ab.

Auf der Kohle schmilzt es in der Oxydationsflamme zu einer glasigen, schwarzen Masse zusammen, wobei sich ein Bleibeschlag bildet.

Beim Erhitzen im Luftstrom entwickeln sich bei etwa 800° Bleioxyd-dämpfe.

Radiaktivität. Der Kasolit ist nicht so stark radioaktiv wie der Curit.

Vorkommen. Das Mineral findet sich in Kasolo, Katanga (Belgisch-Kongo). Begleitminerale sind unter anderen Curit und Chalkolit.

Gummit.

Synonyma bzw. Varietäten: Gummierz, Eliasit, Pittinit, Coracit.

Analyse.

Ältere Analysen.

	1a.	1b.	1c.	1.	2.
CaO . . .	1,96	2,14	n. b.	2,05	6,00
SrO . . .	0,05	} 1,12	n. b.	} 1,08	—
BaO . . .	0,98		n. b.		—
PbO . . .	5,48	5,58	5,64	5,57	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,67	0,40	n. b.	0,53	—
Mn ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	0,05
SiO ₂ . . .	4,49	4,83	4,58	4,63	4,26
P ₂ O ₅ . . .	0,12	0,07	0,16	0,12	2,30
UO ₃ . . .	(75,71) ²⁾	75,50	74,39	75,20	72,00
As . . .	—	—	—	—	Spur
H ₂ O . . .	n. b.	10,43	10,64	10,54	14,75
		100,07		99,72	99,36

¹⁾ A. Schoep, Naturwetensch. Tijdschrift Nr. 2 Jaarg. 9, 25—30 (1927).

²⁾ Wurde aus der Differenz auf 100,00 berechnet, wobei für H₂O der Mittelwert der Analysen 1b und 1c (Kolonne 1) eingesetzt wurde.

1a.—c. Gummit aus Nordcarolina; anal. F. A. Genth, Journ. Am. Chem. Soc. 1, 87—93 (1879).

1. Mittelwerte aus 1a.—c.

2. Gummit von Johanngeorgenstadt; anal. C. M. Kersten (älteste Analyse), bei F. A. Genth (l. c.).

	3a.	3b.	4.
CaO . . .	3,38	3,01	3,04
BaO . . .	1,06	1,01	0,92
PbO . . .	n. b.	5,51	4,69
Fe ₂ O ₃ . . .	0,46	0,36	1,06
SiO ₂ . . .	5,02	5,03	5,04
UO ₃ . . .	74,67	74,92	74,50
H ₂ O . . .	9,80	9,91	9,94
		99,75	99,19

3a. u. 3b. Gummit aus Nordcarolina (orangerote Verwitterungsrinde des Uranpecherzes); anal. H. v. Foullon, J. k. k. geol. R.A. 1883, 1 flg.

4. Ebenso von einem 2. Kristall; anal. Derselbe, ebenda.

Der Wassergehalt dieses Materials zerfällt in solchen, der abgeht

über H ₂ SO ₄	1,68 %
bei 130°	5,05
bei schwacher Rotglut . . .	3,13
	9,86 %

	5.	6a.	6b.	7.	8.
MgO . . .	2,20	0,85	0,82	0,09	Spur
CaO . . .	3,09	4,54	4,36	3,41	3,87
FeO . . .	1,09	—	—	—	—
PbO . . .	4,62	5,04	4,44	4,47	3,92
Al ₂ O ₃ . . .	1,17	—	—	—	—
Mn ₂ O ₃ . . .	—	1,92	1,84	0,97	0,74
Fe ₂ O ₃ . . .	6,63	8,64	8,55	7,38	7,25
As ₂ O ₃ . . .	Spur	—	—	—	—
CO ₂ . . .	2,52	—	—	—	—
SiO ₂ . . .	5,13	4,92	5,01	4,63	4,96
P ₂ O ₅ . . .	0,84	—	—	—	—
U ₂ O ₃ ¹⁾ . . .	61,33	—	—	—	—
UO ₃ . . .	—	63,38	63,76	66,91	66,57
H ₂ O . . .	10,68	10,24	9,41	10,24	11,86
	99,30	99,53	98,19	98,10	99,7 ²⁾

5. Eliasit aus St. Joachimsthal; anal. Dr. Ragsky.³⁾

6a. u. 6b. Eliasit vom Fluthergang in St. Joachimsthal, in erbsen- bis bohnen- großen Stücken; anal. H. v. Foullon, l. c.

7. Eliasit ebendaher, in kompakten Stücken; anal. Derselbe, ebenda.

8. Eliasit, ebenfalls aus St. Joachimsthal; anal. Derselbe, ebenda.

¹⁾ Mit dem damals geltenden Atomgewicht des Urans berechnet.

²⁾ Dieses Material enthielt auch Spuren von Cu.

³⁾ J. F. Vogl, Gangverhältnisse und Mineralreichtum Joachimsthals. Teplitz 1856.

Neuere Analysen.

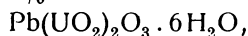
	1.	2.
CaO	10,36	6,34
BaO	1,66	—
NiO	—	1,52
CoO	—	2,50
CuO	0,15	1,39
PbO	6,39	3,90
Al ₂ O ₃	}	8,48
Mn ₂ O ₃		
Fe ₂ O ₃		
SiO ₂	2,80	15,27
UO ₂	68,20	45,42
H ₂ O	9,45	12,10
	99,01	96,92

1. Gummit aus Luswishi, Katanga; anal. C. Gillet.¹⁾

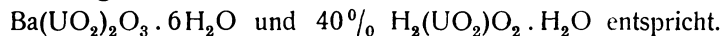
2. Umwandlungsprodukt des Gummits (vermutlich Uranotil), ebendaher; anal. Derselbe, ebenda.

Alles Uran wurde als UO₂ berechnet, doch liegt es wahrscheinlich zum Teil als UO₃ im Erz vor.

Formel und chemische Zusammensetzung. Zu den älteren Analysen 1a.—c. ist zu bemerken, daß nach F. A. Genth (l. c.) die untersuchte Substanz durchweg fein verteilten Uranotil beigemischt enthielt, dessen Gehalt sich aus der gefundenen Kieselsäure zu 33 % ergibt. Der Autor berechnete, daß der Rest einem Gemenge von 23 % eines Bleiuranates von der Formel



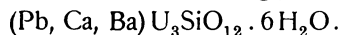
4 % eines analogen Bariumuranates



Für den von C. Kersten analysierten Gummit von Johanngeorgenstadt (Analyse 2) erhält er auf die gleiche Art:²⁾

Uranoxydhydrat	H ₂ (UO ₂)O ₂ · H ₂ O =	6,32 %
Uranotil	Ca ₃ (UO ₂) ₆ Si ₆ O ₂₁ · 18H ₂ O =	30,54
Phosphoruranylit	(UO ₂) ₃ P ₂ O ₃ · 6H ₂ O =	8,73
Calciumuranat	Ca(UO ₂) ₂ O ₃ · 6H ₂ O =	52,99
		98,58 %

H. v. Foulton (l. c.) berechnet aus seinen Analysen unter der Annahme, daß das ganze Wasser als Kristallwasser vorliegt, für den Gummit die Formel:



Man kann dafür auch schreiben:



Dieser Formel entsprechen:

RO	9,76
SiO ₂	5,25
UO ₃	75,55
H ₂ O	9,44

¹⁾ H. Buttgenbach, Ann. soc. géol. de Belgique 1922, Annexe X, 44, 5—9.

²⁾ Die Zehntel und Hundertstel Prozente haben natürlich keinen praktischen Wert.

Der Gummit gehört demnach zu den Uranaten.¹⁾

Da 1 Molekül Wasser schon über Schwefelsäure weggeht, ist es wohl als hygroskopisches Wasser aufzufassen. Es wären in diesem Falle nur 5 Moleküle wirkliches Kristallwasser.

Eigenschaften. Der Gummit ist von rötlichgelber bis tief orangeroter Farbe; er bildet amorphe, undurchsichtige Massen von harzglänzendem bis mattem, flach muscheligem bis unebenem Bruch.

Die Härte ist etwa 3, das spezifische Gewicht ist 4,7—5,08. Das Mineral zeigt starke Doppelbrechung.

Es gibt beim Erhitzen Wasser ab und wird rötlichbraun. Es ist leicht löslich in Essigsäure. Beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle erhält man ein Bleikorn. Mit Flußmitteln ergeben sich Uranreaktionen.

Varietäten. Nach H. v. Foullon (l. c.) sind Gummierz, Eliasit,²⁾ Pittinit³⁾ und Coracit⁴⁾ nur mehr oder weniger reine Varietäten des Gummits.

Vorkommen. Der Gummit findet sich in Johannegeorgenstadt, in Pfibram (Gummierz)⁵⁾, in Nordcarolina (Flat Rock Mine, Mitchell Co.), in Canada (bei Villeneuve, Ottawa County, Quebec)⁶⁾, in Texas (Llano County)⁷⁾ und in Katanga, Belgisch-Kongo⁸⁾ (in der Kupfermine bei Luswishi nördlich von Elisabethville). Er schließt oft Körnchen von Pechblende ein.

Der Eliasit kommt vor in St. Joachimsthal, in Pfibram (Sb-führend), der Pittinit in St. Joachimsthal und der Coracit am Oberen See, Nordamerika.

Entstehung. Der Gummit ist ein Zersetzungsprodukt der Pechblende und wandelt sich höchstwahrscheinlich weiter in Uranotil um.

Pittinit und Eliasit sind nach F. A. Genth (l. c.) wahrscheinlich Zwischenprodukte der Umwandlung des Uranpecherzes in Gummit.

Anhang.

Von **Friedrich Hecht** (Wien).

I. Uranhaltige Titanoniobate, Niobate, Tantalate.

Mendelejevit.

Kristallisiert regulär.

Analyse. 23,5% U_3O_8 , etwa 15% CaO, etwas Fe und seltene Erden, ferner Pb, Glühverlust etwa 1,3%.

Das Material stammte aus Uluntuj bei Sludjanka, Transbaikalien; anal. W. J. Vernadsky, C. R. **176**, 993—994 (1923).

Formel. Eine Formel konnte auf Grund der einen, unvollständigen Analyse noch nicht aufgestellt werden, jedoch kann das Mineral als ein Uranotitanoniobat des Calciums bezeichnet werden. Es gehört durch seine Eigen-

¹⁾ Manche Autoren rechnen ihn zu den Silicouranaten. Siehe: Dieses Handbuch, Bd. II, 3. Abt., S. 421.

²⁾ J. F. Vogl, l. c.

³⁾ F. A. Genth, l. c.

⁴⁾ M. R. Whitney, Am. Journ. [2] **23**, 421. — T. L. Walker, Contrib. to Canad. Miner. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. **17**, 51—54 (1924).

⁵⁾ A. Reuss, Lotos 1859, S. 56. Ref.: N. JB. Min. etc. 581 (1860).

⁶⁾ G. C. Hoffman, Am. Journ. [3] **34**, 74.

⁷⁾ W. E. Hidden u. J. B. Mackintosh, Am. Journ. **38**, 474—486 (1889).

⁸⁾ H. Buttgenbach, l. c. — A. Schoep, Bull. soc. chim. de Belgique **30**, 219 bis 222 (1921).

schaften der Gruppe des Betafits an, unterscheidet sich aber von diesem durch den geringeren Wassergehalt und die Farbe. Seine rotbraune Farbe läßt vermuten, daß es UO_2 , bzw. komplexe Anhydride davon enthält.

Eigenschaften. Die Kristalle sind Rhombendodekaeder b_1 (110), abgestumpft durch kleine Flächen a_1 (111). Sie sind ein wenig abgeplattet, die Flächen sind ungleich und infolge eines geringen Überzuges trübe, welcher primären Ursprungs zu sein scheint, gebildet unter den Bedingungen der Entstehung des Pegmatites. Der größte aufgefundene Kristall hat einen Durchmesser von 1,3 cm.

Die Kristalle sind von schwarzgrauer Farbe mit halbmattlichem Glanz.

Das Pulver ist hell rötlichbraun. Seine Härte ist 4,5. Die Dichte der Kristalle ist 4,758, die der kristallinen Massen (siehe weiter unten) ist 4,464.

Vorkommen. Der Mendelejevit findet sich in Pegmatitgängen des Granitmassivs von Transbaikalien, so vor allem bei Sludjanka am Baikalsee, in der Gegend von Uluntuj. Das Mineral ist mit großen Kristallen von Orthit, der bis zu 3% ThO_2 enthält, vergesellschaftet. Meistens bildet es nur kristalline Massen, deren Größe 20 cm überschreitet, doch wurden auch Kristalle aufgefunden. Die einzelnen Kristalle kommen im Quarz, die kristallinen Massen im Feldspat vor.

Um die Mendelejevitkristalle herum treten im Quarz sternförmige Risse (und Verfärbungen) auf, welche W. J. Vernadsky charakteristisch für die radioaktiven Mineralien scheinen und die er als eine Folge fortgesetzter Energieausströmung ansieht.

Toddit.

Analyse.	BeO	0,47
	MgO	0,22
	CaO	2,02
	MnO	2,62
	FeO	4,38
	PbO	0,44
	Al_2O_3	0,04
	Fe_2O_3	4,68
	$(\text{Ce, La, Di})_2\text{O}_3$	0,76
	$(\text{Y, Er})_2\text{O}_3$	3,42
	UO_2	8,71
	UO_3	2,37
	[U	9,65 = 11,38 U_3O_8]
	SiO_2	1,77
	TiO_2	0,85
	ZrO_2	0,06
	SnO_2	0,53
	ThO_2	0,47
	Nb_2O_5	53,73
	Ta_2O_5	8,97
	H_2O bei 110°	0,35
	H_2O über 110°	3,59
	Kohlenwasserstoffe	Spur
	Glühverlust	(3,42)

100,45

Toddit aus einem Pegmatitgang bei Dill. Township; anal. H. V. Ellsworth, Amer. Miner. 11, 332—334 (1926).

H. V. Ellsworth, der Entdecker des Minerals, betrachtet es als Columbit, in dem ein Teil des Eisens und Mangans durch Uran ersetzt ist.

Eigenschaften. Das Mineral ist pechschwarz, sehr spröde und metallisch glänzend.

Die Härte ist 6,5 Der Strich ist bräunlichgrau. Das Mineral ist optisch isotrop. Die Dichte bei 14,8° ist 5,041.

Der Toddit erzeugt zum Unterschied von Columbit im umgebenden Material radiale Risse.

Alter. Die Altersbestimmung ergab 300 Millionen Jahre, jedoch erscheint dies H. V. Ellsworth zu wenig.

Vorkommen. Das Mineral wurde in einem präkambrischen Pegmatitgang bei Dill. Township, Sudbury Distrikt, Ontario, zusammen mit Mikroklin, Quarz, etwas Muskovit und Biotit, etwas Rauchquarz und Granat gefunden. Auch Columbit ist in dem Pegmatit in geringer Menge zu finden.

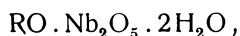
Ellsworthit.

Analyse.

	1.	2.
CaO	11,73	13,62
MnO	0,43	0,22
PbO	0,24	0,41
Al ₂ O ₃	0,42	—
Fe ₂ O ₃	4,10	3,80
Seltene Erden	0,21	—
UO ₃	18,50	10,68
SiO ₂	2,54	2,68
TiO ₂	10,47	9,79
SnO ₂	0,10	0,25
UO ₂	—	8,42
Nb ₂ O ₅	34,22	34,27
Ta ₂ O ₅	4,32	4,27
F	0,22	0,49
H ₂ O	12,22	11,42
	<u>99,72</u>	<u>100,32</u>

1. u. 2. Ellsworthit aus der Montagle Township, Hastings County; anal. E. W. Todd;¹⁾ 1. heller, 2. dunkler Typus des Minerals.

Formel. T. L. Walker und A. L. Parsons geben auf Grund dieser Analysen die Formel an:



wobei RO = UO₃, Fe₂O₃, CaO sein kann. Das Nb₂O₅ kann durch TiO₂, SiO₂, UO₂ und Ta₂O₅ vertreten werden.

Das neue Mineral steht dem Wassergehalt nach zwischen Hatchettolit und Ampangabeit. Der Unterschied der beiden Varietäten besteht im wesentlichen nur in der Oxydationsstufe des Urans. Bei der Entwässerung bemerkt man einen Wechsel der dunkelbraunen Farbe in Gelbbraun, entsprechend einer Oxydation des Urandioxyds zu Trioxyd.

Von Interesse ist ein Vergleich der Zusammensetzung des Ellsworthits mit der der anderen Niobate, Tantalate usw.:

¹⁾ T. L. Walker u. A. L. Parsons, Contrib. to Canad. Miner. 1923; Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 16, 13—20 (1923).

Pyrochlor . . .	RO . Nb ₂ O ₅ .
Hatchettolit . . .	RO . Nb ₂ O ₅ . H ₂ O .
Ellsworthit . . .	RO . Nb ₂ O ₅ . 2H ₂ O .
Ampangabeit . . .	RO . Nb ₂ O ₅ . 3H ₂ O .
Euxenit ¹⁾ . . .	RO . 2Nb ₂ O ₅ . H ₂ O .
Wiikit . . .	RO . 2TiO ₂ . H ₂ O .
Betafit . . .	2RO . 3Nb ₂ O ₅ . 3H ₂ O .
Samiresit . . .	RO . 2Nb ₂ O ₅ . 5H ₂ O .
Blomstrandit . . .	RO . 2Nb ₂ O ₅ . 3H ₂ O .

Eigenschaften. Das Mineral wurde in zwei Typen aufgefunden: die eine Varietät ist heller gelbbraun gefärbt, die andere dunkel schokoladebraun. Auch tritt gelegentlich der bernsteinfarbige Typus als Randzone um den Kern des dunkleren auf. Das Mineral ist vollkommen dicht, ohne Spaltbarkeit, diamantglänzend, mit schwach muscheligen Bruch.

Härte etwa 4; optisch isotrop; im Pulver gelblich und durchscheinend oder bräunlich, dann nur in sehr dünnen Splintern durchscheinend.

Strich bräunlichgelb bis blaßschokoladebraun.

Die Dichte der hellen Varietät ist 3,608, die der dunklen 3,758. Die Lichtbrechung ist größer als 1,74.

Es wurden jedoch später auch Kristalle²⁾ entdeckt. Diese sind meist gerundet, Kubooktaeder mit Rhombendodekaeder- und Ikositetraederflächen (311) von etwa 1 cm Größe.

Die Farbe ist schwarz bis braunschwarz, die Härte 4,5, die Dichte 3,705.

Vorkommen. Der Ellsworthit wurde in der Monteagle Township in Hastings County in Pegmatiten gefunden. Er ist neben Zirkon und Titanit in Calcit und Quarz eingebettet, in ersterem die helle, im Quarz die dunkle Varietät. Außer mit den ebenerwähnten Mineralien ist der Ellsworthit auch noch mit Mikroklin, Oligoklas, Pyrrhotin und Kupferkies vergesellschaftet.

Alter. Aus dem Pb/U-Verhältnis kann man bekanntlich auf das Alter des Uranminerals schließen, falls es primär und kristallisiert ist. Danach berechneten T. L. Walker und A. L. Parsons³⁾ das Alter der helleren Varietät zu 114, das der dunkleren zu 197 Millionen Jahren. In einer späteren Veröffentlichung gibt T. L. Walker⁴⁾ 120 bzw. 193 Millionen Jahre an. Dies ist jedenfalls viel weniger, als dem Alter der Grenvilleserie entspricht. Für Zirkon aus Pegmatiten der Renfrew Co., Ontario, berechnet T. L. Walker⁴⁾ aus dem Pb/U-Verhältnis 1580 Millionen Jahre, also bedeutend mehr, als er für den Ellsworthit findet. Es könnte also für diesen wohl eine spätere Bildung als die des Pegmatites in Frage kommen.

Radioaktivität. Manche an Ellsworthit angrenzenden Mineralien erfuhren durch dessen α -Strahlung Farbenveränderungen.

Der Ellsworthit von Hybla, Ontario, enthält pro Tonne 51 mg Radium.

T. L. Walker und A. L. Parsons³⁾ ermittelten mittels eines Elektroskopes die Stärke der Radioaktivität einiger Mineralien. Wenn die Radioaktivität von Euxenit als Einheit angenommen wird, so ergibt sich für den Ellsworthit:

helle Varietät . . . 1,023 dunkle Varietät . . . 1,114
(U = 15,40%) (U = 16,31%)

Der Ellsworthit ist also stark radioaktiv.

¹⁾ Von Maberley. ²⁾ H. V. Ellsworth, Amer. Miner. 12, 48—53 (1927).

³⁾ T. L. Walker u. A. L. Parsons, l. c.

⁴⁾ T. L. Walker, Contrib. to Canad. Miner. 1924; Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 17, 51—54 (1924).

Ampangabeit.¹⁾

Kristallisiert vermutlich rhombisch:

Analyse.

	1.	2.
CaO	1,50	0,87
MnO	—	Spuren
Al ₂ O ₃	2,10	Spuren
Fe ₂ O ₃	8,60	10,03
(Ce, La, Di) ₂ O ₃	0,60	0,67
(Y, Er) ₂ O ₃	4,00	4,71
UO ₂	19,40 ²⁾	11,98
SiO ₂	—	Spuren
TiO ₂	4,90	5,22
SnO ₂	— ³⁾	0,27
ThO ₂	2,50	1,65
Nb ₂ O ₅	34,80	50,78
Ta ₂ O ₅	8,90	1,80
H ₂ O	—	11,04
Glühverlust	12,40	—
	<hr/> 99,70	<hr/> 99,02

1. Mineral aus Ampangabé, Madagaskar; anal. G. Pisani.³⁾
 2. 127—135 (1926). "Dichte" = 4,45. " " " ; anal. G. Tschernick, Bull. soc. min. **49**,

	3.	4.
δ	3,3484	4,6441
CaO	1,83	—
MnO	1,53	n. b.
Al ₂ O ₃	1,20	—
Fe ₂ O ₃	7,20	8,33
Ce ₂ O ₃	5,50 ^{*)}	} 5,10
(La, Di) ₂ O ₃	2,10	
(Y, Er) ₂ O ₃	1,35	—
UO ₂	12,03 ^{*)}	14,34
SiO ₂	1,75	1,44
TiO ₂	2,10	0,12
SnO ₂ + WO ₃	0,30	—
ThO ₂	1,30	1,50
Nb ₂ O ₅	} 50,60	44,36
Ta ₂ O ₅		
H ₂ O (Glühverlust)	11,55	6,00
	<hr/> 100,34	<hr/> —

^{*)} = 5,75% CeO₂ und 12,50% U₃O₈.

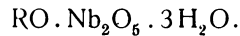
¹⁾ Dieses Mineral wurde im vorliegenden Handbuch, Bd. III, 1. Abt., S. 259—260 unter „Samarakit und Yttrotantalit“ bereits kurz behandelt. Seither ausgeführte Untersuchungen lassen jedoch eine eingehendere Beschreibung in diesem Nachtrag berechtigt erscheinen.

²⁾ In: A. Lacroix, Bull. soc. min. **35**, 194—196 (1912) ist angegeben: SnO₂ 0,80, UO 18,31.

³⁾ A. Lacroix, l. c. u. C. R. **154**, 1044 (1912).

3. u. 4. Mineral von Ambatofotsikely, Madagaskar, 3. helle, 4. dunkle Varietät; anal. M. Wunder.¹⁾

Formel. Der Ampangabeit ist ein Niobotantalotitanat, dem man die Formel zuschreiben kann:



Niob-, Tantal- und Titansäure kann man sich vereinigt denken.

Eigenschaften.²⁾ Das Mineral bildet Gruppen von annähernd parallel orientierten, rechtwinkeligen, etwas krummflächigen Prismen, die eine Länge von einigen Zentimetern erreichen und keine Endflächen haben. Es kristallisiert, wie die häufig vorkommende Parallelverwachsung mit Columbit vermuten läßt, wahrscheinlich rhombisch. Die Kristallformen konnte R.-Ch. Sabot³⁾ wegen der Rundung der Flächen nicht sicher feststellen, doch unterschied er dem allgemeinen Aussehen nach zwei Ausbildungstypen: 1. den quadratischen und 2. den zentroradialen Typus. Messungen mit dem Anlegegoniometer ergaben Winkelwerte, die sich denen für die entsprechenden Winkel von Columbit und Euxenit nähern.

Die Farbe ist rotbraun. Der Bruch ist muscheliger oder uneben und weist lebhaften Fettglanz auf.

Die Härte ist etwa 4. Die Dichte schwankt nach A. Lacroix je nach dem Wassergehalt zwischen 3,97 und 4,29. Dichtebestimmungen von R.-Ch. Sabot ergaben für die verschiedenen Varietäten: 3,3484 (hellgelbbraun), 3,4185 (gelbbraun), 3,7559 (braun), 3,9236 (dunkelbraun), 4,1201 (schwarzbraun), 4,6441 (dunkelschwarzbraun).

Das Mineral ist optisch isotrop und nur in sehr dünnen Lamellen durchsichtig. Der Brechungsindex ist nach R.-Ch. Sabot annähernd 1,55, jedoch sehr variabel.

Der Ampangabeit ist in Salzsäure leicht löslich, die Lösung ist dunkelgoldgelb gefärbt. Nach A. Lacroix ist diese Eigenschaft charakteristisch für alle wasserhaltigen, kubischen Niobotantalate von Madagaskar.

Vorkommen. Der Ampangabeit kommt in den Pegmatiten von Ampangabé und Ambatofotsikely auf Madagaskar vor. In seiner Begleitung erscheinen große Kristalle von Monazit und riesige Strüwerit- (Ilmenorutil-) Kristalle.

Oft ist Parallelverwachsung mit Columbit festzustellen. Dann treten scharfe Kristallflächen auf. Nähere Angaben darüber machte H. Ungemach.⁴⁾ Die Durchdringung der beiden Minerale ist öfters sehr regelmäßig, doch wird die Parallelorientierung der primitiven Moleküle oft durch die in der Weiterentwicklung der Kristalle bevorzugte, fächerförmige Gruppierung maskiert.

Es ist von Interesse, daß die Muttergesteine aller dieser Niobotantalotitanate von Madagaskar, die Pegmatite, alle auch Wismut führen.

Ähnlichkeit mit anderen Mineralen. Der Ampangabeit ähnelt am ehesten noch dem Ännerödit, der aber nach W. C. Brögger eine Verwachsung von Samarskit und Columbit ist, während der Ampangabeit homogen erscheint, wiewohl er, wie erwähnt, öfter mit Columbit parallel verwachsen ist.

¹⁾ R.-Ch. Sabot, Dissertation. Genf 1914. — A. Lacroix, Bull. soc. min. **35**, 1. c.

²⁾ Ref.: Z. Kryst. **61**, 364 (1924).

³⁾ L. Duparc, R.-Ch. Sabot, M. Wunder, Bull. soc. min. **36**, 5–17 (1913); R.-Ch. Sabot, 1. c.

⁴⁾ H. Ungemach, Bull. soc. min. **39**, 25 (1916).

Entstehung. Auf Grund der chemischen Analyse könnte Ampangabeit das Umwandlungsprodukt eines Minerals der Euxenitgruppe sein, etwa ein Hydroeuxenit. Für diese Anschauung sprechen auch die kristallographischen Eigenschaften. R.-Ch. Sabot gibt für die häufig auftretenden Parallelverwachsungen des Ampangabeits mit Columbit folgende Erklärung: ursprünglich existierten Verwachsungen von Columbit mit Euxenit und erst späterhin wandelte sich Euxenit durch Hydratation in Ampangabeit um.

Radioaktivität. Die Radioaktivität ist ziemlich stark. Messungen wurden von A. Lacroix¹⁾ vorgenommen.

II. Uranphosphate.

Bassetit.

Kristallisiert monoklin. $a:b:c = 0,3473:1:0,3456$; $\beta = 89^\circ 17'$.

Formel. Außer dem von A. Des Cloizeaux genauer untersuchten und beschriebenen, Autunit²⁾ genannten Mineral von Autun wurden auch Mineralien aus Cornwall so bezeichnet, von denen A. F. Hallimond³⁾ nachwies, daß es sich um zwei voneinander und von dem Mineral von Autun verschiedene Mineralien handelt, die er als Bassetit und Uranospathit (siehe diesen!) benannte. Die chemische Zusammensetzung der drei Mineralien ist wahrscheinlich die gleiche, abgesehen vom Kristallisationswasser, jedoch sind die kristallographischen Eigenschaften verschieden. Der Bassetit hat vermutlich die Zusammensetzung: $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften. Zwillingsbildung durch parallele Verwachsung der a - und der c -Achsen, so daß die Flächen von b (010) parallel sind, während die a -Achse des einen Kristallindividuums der c -Achse des anderen parallel ist.

Spaltbarkeit vollkommen nach b (010), weniger gut nach a (100) und c (001).

Die Farbe der Kristalle ist gelb; durchscheinend.

Die Dichte ist 3,10.

Optische Eigenschaften. Das Mineral ist optisch zweiachsig; Achsenwinkel $2E = 110^\circ$; die negative spitze Besektrix steht senkrecht auf b (010); Achsenebene im spitzen Winkel β um 4° gegen die c -Achse geneigt.

Brechungsindizes: $N_\beta = 1,574$, $N_\gamma = 1,580$.

Pleochroismus: nach $N_\beta = N_\gamma$ tiefgelb, nach N_α blaßgelb.

Durch Einlegen in den Exsiccator ändert sich die Lage der optischen Achsenebene, der Auslöschungswinkel nimmt bis 20° zu.

Löslichkeit. Das Mineral ist in Säuren löslich.

Vorkommen. Der Bassetit wurde in den Basset-Gruben in Cornwall aufgefunden.

Uranospathit.

Kristallisiert rhombisch; pseudotetragonal. $a:b:c = 1,0:1,0:?$

Formel. Der Uranospathit gehört ebenso wie der Bassetit (siehe diesen!) zu den beiden Mineralen aus Cornwall, die früher für Autunit gehalten wurden, deren selbständige Stellung als Minerale jedoch A. F. Hallimond⁴⁾ fordert.

¹⁾ A. Lacroix, *Minéralogie de Madagascar* 2, 128ff.; 3, 319ff. Ref.: Z. Kryst. 61, 348 (1924).

²⁾ Siehe dieses Handbuch, Bd. III, 1. Abt., S. 573.

³⁾ A. F. Hallimond, *Min. Mag.* 17, 221—234 (1915).

⁴⁾ Derselbe, ebenda.

Der Uranospathit ist ein wasserhaltiges Uranylphosphat mit vermutlich anderem Kristallwassergehalt als Autunit.

Eigenschaften. Längliche, tafelige Kristalle und Durchkreuzungszwillinge mit der Zwillingsachse senkrecht zu (110). Vollkommene Spaltbarkeit nach c (001), gute nach a (100), faseriger Bruch nach b (010).

Die Farbe ist gelb bis blaßgrün. Die Dichte ist 2,50.

Optische Eigenschaften. Zweiachsig, Achsenwinkel $2V = 69^\circ$.

Negative spitze Bisektrix senkrecht auf c (001); Achsenebene parallel der Längserstreckung der Kristalle und der faserigen Spaltbarkeit.

Brechungsindizes: $N_\gamma = 1,521$, $N_\beta = 1,510$.

Pleochroismus: nach N_β und N_γ tiefgelb, nach N_α blaßgelb.

Im Exsiccator aufbewahrt, wird das Mineral einachsig.

Löslichkeit. Das Mineral ist in Säuren löslich.

Vorkommen. Der Uranospathit wurde in Redruth, Cornwall, gefunden.

Metatorbernit.

Synonym: Metakupferuranit.

Analyse.	1.	2.	3.	4.
CaO	—	—	—	0,05
CuO	8,58	7,15	6,85	5,96
PbO	0,11	2,95	3,88	—
Al ₂ O ₃	} 0,61	0,88	n. b.	—
Fe ₂ O ₃				
P ₂ O ₅	14,40	14,42	n. b.	11,16 ¹⁾
As ₂ O ₅	—	—	—	0,13
MoO ₃	—	Spur	Spur	—
UO ₃	60,54	60,35	n. b.	35,86
Se	—	—	—	Spur
Te	—	0,63	0,76	—
H ₂ O	14,62	14,31	13,74	11,08
Unlös. (SiO ₂ ?)	0,15	0,18	0,53	35,76
	99,01	100,87		100,00

1. Material aus Tincroft, Cornwall; anal. W. Steinkuhler, Bull. soc. chim. de Belgique 32, 253—255 und 270—272 (1923).

2. und 3. Material aus Katanga, Belgisch-Kongo; anal. Derselbe, ebenda.

4. Material von Temple Mountain, Utah; anal. W. T. Schaller.²⁾

Formel. Die folgende Tabelle gibt für die Analysen 1, 2 und 4 die nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 bezogenen Prozentzahlen der Hauptbestandteile CuO, P₂O₅, UO₃ und H₂O sowie die zugehörigen Molekularzahlen an.

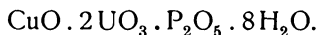
	1.		2.		4.	
	%	Mol.-Zahl	%	Mol.-Zahl	%	Mol.-Zahl
CuO	8,74	0,110	7,43	0,093	9,30	0,117
P ₂ O ₅	14,67	0,103	14,99	0,106	17,42	0,123
UO ₃	61,69	0,216	62,71	0,219	55,98	0,196 ³⁾
H ₂ O	14,90	0,827	14,87	0,825	17,30	0,960

¹⁾ Aus der Differenz auf 100,00 berechnet.

²⁾ F. L. Hess, Bull. geol. Surv. U.S. 750 D, 70 (1924).

³⁾ Der UO₃-Wert ist für die im folgenden angegebene Formel etwas zu klein (Analysenfehler?).

Daraus ergibt sich die Formel:



Eigenschaften.¹⁾ F. L. Hess²⁾ beschreibt ein hellgrünes Mineral aus Temple Mountain, Utah, dessen Analyse unter 4. gegeben ist. Unter einer Lupe konnte er rechtwinklige Blättchen unterscheiden.

A. F. Hallimond³⁾ gibt eine Zusammenstellung einiger physikalischer Daten von Torbernit und Metatorbernit an:

	Dichte	Brechungsindizes ⁴⁾ für Na-Licht		c : a
		N_ω	N_ϵ	
Torbernit	3,22	1,592	1,582	2,97
Metatorbernit {	künstlich	—	—	—
	natürlich	3,68	1,623	1,625

Metatorbernit unterscheidet sich somit vom Torbernit durch seine schwache Doppelbrechung, außerdem auch durch den optischen Charakter, der in weißem Lichte positiv ist. Bei einer genaueren Untersuchung in Immersionsflüssigkeiten ergab sich Isotropie für 515 $\mu\mu$, schwache positive Doppelbrechung für das rote, schwache negative für das blaue Spektrum; die Interferenzfarben sind auffallend anormal. Der ordentliche Strahl zeigt größere Dispersion als der außerordentliche.

Sowohl Torbernit als auch Metatorbernit sind pleochroitisch: blaßblau für Schwingungen senkrecht zur Basis, grün für Schwingungen in der Basis-ebene.

Der Metatorbernit von Gunnislake, Cornwall, tritt nach dem Autor in Rosetten und garbenförmigen Aggregaten auf.

Das Mittel aus 6 Messungen ergab den Winkel $c:d = 48^\circ 48'$; infolgedessen ist $c:a = 2,28$.

Der Metatorbernit, der weniger Wasser enthält als der Torbernit (dieser besitzt bis zu 12 Molekülen Wasser)⁶⁾, kann leicht künstlich durch Entwässerung des Torbernits erhalten werden.

Die Kristalle des natürlichen Metatorbernits aus Gunnislake sind nicht trübe und zeigen auch keine Sprünge, woraus A. F. Hallimond schließt, daß dieses Vorkommen sich in der gegenwärtigen Form aus Lösungen ausgeschieden hat und nicht durch Entwässerung aus Torbernit entstanden ist.

W. Steinkuhler⁶⁾ untersuchte Mineralien aus Tincroft, Cornwall, und aus Katanga, Belgisch-Kongo, deren chemische Zusammensetzung der des Metatorbernits entspricht. Seine Analysen sind unter 1, 2 und 3 gegeben.

In Cornwall tritt das Mineral (Material der Analyse 1) in dünnen, quadratischen Blättchen von smaragdgrüner Farbe auf, die in Quarz eingesprengt sind. Sie sind glas-, stellenweise perlmutterglänzend.

Die Härte ist 2, die Dichte bei 17° ist 3,68.

Weder Spuren von Th noch von UO₂ konnten nachgewiesen werden. Der Brechungsindex, der nach der Beckeschen Methode auf Flächen senk-

¹⁾ Z. Kryst. **62**, 350—351 (1925).

²⁾ F. L. Hess, l. c.

³⁾ A. F. Hallimond, Min. Mag. **19**, 43—47 (1920).

⁴⁾ N. L. Bowen, Am. Journ. **48**, 195—198 (1919).

⁵⁾ Siehe dieses Handbuch, Bd. III, 1. Abt., S. 576.

⁶⁾ W. Steinkuhler, l. c.

recht zur optischen Achse bestimmt wurde, liegt zwischen 1,594 und 1,600, entspricht demnach dem Brechungsindex des Torbernits.

Die Analysen 2 und 3 wurden an Material aus Katanga vorgenommen. Dieses Vorkommen stellt eine apfelgrüne bis smaragdgrüne, kompakte Masse dar, die aus mikroskopischen Kriställchen besteht.

Die Dichte bei 17° wurde für das Material 2 zu 3,84, für das Material 3 zu 3,95 bestimmt. Sie ist demnach höher, als sie für Torbernit und Metatorbernit angegeben wird.

Der Brechungsindex ist 1,600 bis 1,618; er liegt zwischen dem des Torbernits und dem des Metatorbernits.

W. Steinkuhler sieht die Ursache der Anomalien in dem hohen Bleigehalt. Das Mineral ist selbst in verdünnten Säuren leicht löslich. Schwefelsäure bildet einen Niederschlag von Bleisulfat. Th und UO_2 sind nicht vorhanden.

A. F. Hallimond¹⁾ stellte Deshydratationsversuche mit Torbernit an, welche ergaben, daß die Umwandlung von Torbernit in das erste Deshydratationsprodukt, Metatorbernit I (= Metakupferuranit nach F. Rinne)²⁾, von der Temperatur und dem Dampfdruck abhängig ist. Im Kontakt mit Wasser ist bei normalem Druck die Umwandlungstemperatur = 75°. Der Autor untersuchte drei Torbernitstufen in kristallographischer Hinsicht.

Vorkommen. Die meisten Fundstätten wurden bereits erwähnt: Gunnislake und Tincroft in Cornwall; Katanga; Temple Mountain (Utah). An diesem Fundorte kommt das Mineral in Form von dünnen Krusten in Spalten eines ausgebleichten Sandsteins vor.

Auch in Spanien ist eine Fundstätte.³⁾

Parsonsit.

Kristallisiert monoklin oder triklin (noch unentschieden).

Analyse.

	1a.	1b.	1c.	1d.	
CaO . . .	—	—	0,63	—	0,63
CuO ⁴⁾ . .	0,25	—	—	—	0,25
PbO . . .	44,71	—	—	—	44,71
Al ₂ O ₃ . . .	1,23	—	—	—	1,23
CO ₂ . . .	1,19	—	—	—	1,19
P ₂ O ₅ . . .	—	15,08	—	—	15,08
MoO ₃ ⁵⁾ . .	0,43	—	—	—	0,43
TeO ₃ ⁵⁾ . .	3,01	—	—	—	3,01
UO ₃ . . .	29,67	—	—	—	29,67
H ₂ O . . .	—	—	—	1,56	1,56
SiO ₂ } Al ₂ O ₃ } Fe ₂ O ₃ }	unlös. 1,51	—	—	—	1,51
					99,27

¹⁾ A. F. Hallimond, l. c. und ebenda 17, 326—339 (1916).

²⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 618—626 (1901).

³⁾ N. L. Bowen, l. c.

⁴⁾ Aus einer geringen Verunreinigung mit Chalkolit.

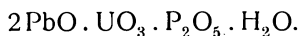
⁵⁾ Sowohl der Chalkolit als auch die Pechblende von Kasolo enthalten Mo, ersterer außerdem Te, letztere Se.

1a.—d. Gereinigter und lufttrockener Parsonsit aus Kasolo, Katanga; anal. A. Schoep, C. R. 176, 171—173 (1923).

Formel. Zieht man bei obigen Analysen die Verunreinigungen ab und bezieht die übrigen Bestandteile auf 100, so erhält man folgende Werte:

	%	Mol.-Zahl
PbO	49,11	0,22
P ₂ O ₅	16,56	0,11
UO ₃	32,59	0,11
H ₂ O	1,71	0,09

Daraus ergibt sich die Formel:



Eigenschaften. Kleine, am Rande fast farblose und durchsichtige Kristalle, deren Größe einige Zehntel Millimeter beträgt. Die Farbe dieser Kristalle ist blaßbraun. Im Innern schließen sie außerordentlich kleine, braungefärbte Körnchen ein, denen sie wahrscheinlich ihre Färbung verdanken. Die Form der Kristalle sind prismatisch ausgebildete Lamellen.

Optische Eigenschaften. Sie zeigen schwache Doppelbrechung und löschen gegen die Längsrichtung um etwa 12° aus; Längszone positiv; zweiachsig.

Der Brechungsindex ist größer als 1,99.

Die pyknometrisch gemessene Dichte bei 17° ist 6,23. Das Pulver ist stark hellbraun, ein wenig rosa. Beim Erhitzen im Glühröhrchen gibt es Wasser ab und wird gelb. Auf der Kohle schmilzt es zu einem schwarzen Kügelchen.

Es löst sich leicht in Säuren, in Salpetersäure jedoch verbleibt ein geringer, rötlich gefärbter Rückstand, welcher SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ enthält.

Vorkommen. Der Parsonsit kommt zusammen mit Kasolit, Stasit, Dewindtit, Talk, Quarz und Chalkolit unter den radioaktiven Uranmineralien von Kasolo, Katanga (im belgischen Kongo) vor.

Dumontit.

Analyse.

PbO	27,19
P ₂ O ₅	8,65
TeO ₃	1,01
UO ₃	56,49
H ₂ O	5,78
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99,12

Dumontit aus dem belgischen Kongo; anal. A. Schoep, C. R. 179, 693—695 (1924); Bull. soc. chim. de Belgique 33, 525—526 (1924).

Formel. Werden bei obiger Analyse die Verunreinigungen abgezogen, so ergeben sich für die Hauptbestandteile folgende, auf 100 bezogene Werte:

	Mol.-Zahl
PbO	0,124
P ₂ O ₅	0,061
UO ₃	0,201
H ₂ O	0,326

Daraus ergibt sich die Formel $2\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welcher folgende theoretischen Prozentzahlen entsprechen:

PbO	28,9
P ₂ O ₅	9,2
UO ₃	55,4
H ₂ O	5,8

Eigenschaften. Die prismenförmigen Kristalle sind nach *c* gestreckt, bis 2 mm lang, 0,15 mm breit, nach *a* verkürzt.

$$b : c = 1 : 1,327.$$

Farbe etwas dunkler gefärbt als der Dewindtit, in größeren Kristallen ockergelb. Die Farbe des Kristallpulvers nähert sich am meisten dem Gelb 08 *ia* der Ostwaldschen Skala.

Optische Eigenschaften. Die Kristalle sind durchscheinend und ziemlich stark pleochroitisch: dunkelgelb nach N_γ ($\parallel c$), heller nach N_α (und N_β). Auslöschung gerade. Der Winkel der optischen Achsen ist groß. Achsenebene $\perp c$. Optisch positiv.

Die Brechungsindizes sind groß und höher als 1,78.

Doppelbrechung: $N_\beta - N_\alpha = 0,010$.

Chemische Eigenschaften. Die chemischen Reaktionen sind die gleichen wie beim Dewindtit und Parsonsit (siehe diese!).

A. Schoep bestimmte auch die Dehydrationskurve. Die hauptsächliche Wasserabgabe erfolgt bei 100° (3,37%) und bei 200—250° (weitere 1,92%). Durch 1 1/2 stündiges Erhitzen auf 300° werden 5,69% Wasser abgespalten, bei 400° wird das Mineral orange gelb. Über 500° tritt Sauerstoffentwicklung ein, über 900° findet kein Gewichtsverlust mehr statt.

Ähnlichkeiten mit anderen Mineralen. Vom Parsonsit unterscheidet sich der Dumontit stark, eine gewisse chemische Analogie ausgenommen. Er ist dem Dewindtit viel ähnlicher. Unterschiede treten auf in der Form der Kristalle, in der Doppelbrechung und in den Brechungsindizes. Der Dumontit enthält auch weniger Wasser als der Dewindtit, ferner ein bißchen weniger Phosphorsäure und etwas mehr Blei.

Vorkommen. Der Dumontit kommt auf Taschen des dichten Torbernits von Chinkolobwe im belgischen Kongo vor.

Dewindtit.

Synonym: Stasit. Der Entdecker A. Schoep hielt den Dewindtit und den Stasit anfangs für dimorphe Modifikationen von gleicher chemischer Zusammensetzung, später gelang es ihm aber, an neuem, vollkommen reinem Material nachzuweisen, daß es sich bloß um verschiedene Ausbildungsweisen ein- und derselben Mineralspezies handelt. Der zuerst beschriebenen, pulverigen Varietät hatte er den Namen Dewindtit, der später entdeckten, in winzigen, rhombischen Kristallen auftretenden Varietät die Bezeichnung Stasit gegeben.

Analyse.

I. Dewindtit-Varietät. Es wurden von A. Schoep, C. R. 174, 623—625 (1922), mehrere Analysen ausgeführt, deren Mittelwerte folgende waren:

MgO	2,75
CaO	1,32
PbO	21,74
Al ₂ O ₃ }	2,06 (sehr wenig Fe ₂ O ₃)
Fe ₂ O ₃ }	
P ₂ O ₅	10,01
UO ₃	55,50
H ₂ O	5,82
Unlös.	0,40
	99,60

Vor der Analyse war das Mineral bei 100° konstant getrocknet worden. Die Chalkolitstücke, in denen der Dewindtit angetroffen wird, sind oft mit einer weißen, pulverigen Gangart vermischt, die unreinem Talk ähnelt. Bei Behandlung mit Salzsäure in der Wärme löst sich der größte Teil davon. Der unlösliche Rückstand beträgt 30,34%. Die Lösung enthält:

MgO	11,11%
CaO	n. b.
CoO	5,25
Al ₂ O ₃	33,25
SiO ₂	6,31

Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, CoO und das Unlösliche sind demnach beim Dewindtit Verunreinigungen aus der Gangart, von denen das Mineral praktisch nicht getrennt werden kann. Sie betragen 6,53%, die bei der Aufstellung der Formel abgezogen werden müssen. Da die Gangart normal 10,74% Wasser enthält, wurden auch die den 6,53% Verunreinigungen entsprechenden 0,78% Wasser von dem bei der Analyse des Minerals gefundenen Wasser im Betrage von 5,82% abgezogen.

II. Stasit-Varietät. Die Analysen 1a.—d. wurden von A. Schoep, C. R. 174, 875—877 (1922), die Analyse 2 von W. Steinkuhler, ebenda, vorgenommen.

	1a.	1b.	1c.	1d.	2.
MgO ¹⁾	—	—	—	—	—
CaO	—	—	0,30	—	—
PbO	25,53	26,20	26,08	—	26,20
P ₂ O ₅	10,32	10,62	—	—	10,60
UO ₃	56,28	55,77	—	—	56,20
H ₂ O	—	—	—	5,60	—
Unlös.	0,74	0,40	1,17	—	0,50
Glühverlust	6,60	6,71	—	—	6,24
	99,47	99,70	—	—	99,74
+ CaO	0,30	0,30	—	—	0,30
Summe	99,77	100,00	—	—	100,04

Die Analysen wurden mit dem bei 100° konstant getrockneten Pulver bewerkstelligt. Bei dieser Trocknung des Minerals wurde keine Änderung der beobachtbaren, optischen Eigenschaften wahrgenommen. Für die Analysen 1a.—d. wurde das am besten von der Gangart befreite Material verwendet. Für die Analyse 2 diente weniger reines Material.

¹⁾ MgO fand sich spurenweise.

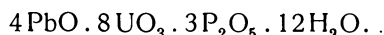
Formel. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Reihe die nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 umgerechneten Werte für die eigentlichen Komponenten der Dewindtitvarietät, in der zweiten Reihe die der weiter unten angegebenen Formel entsprechenden theoretischen Werte.

PbO	23,55	24,08
P ₂ O ₅	10,84	11,00
UO ₃	60,13	59,30
H ₂ O	5,46	5,50

In der nächsten Tabelle enthält die erste Reihe die Mittelwerte der Hauptkomponenten aus den Analysen 1a. und 1b. der Stasitvarietät, die zweite Reihe gibt die auf 100 umgerechneten Werte an, während in der dritten die Molekularzahlen stehen.

PbO	25,86	26,40	0,113
P ₂ O ₅	10,47	10,68	0,075
UO ₃	56,02	57,19	0,198
H ₂ O	5,60	5,70	0,317

Aus diesen Zahlen leitete A. Schoep (l. c.) für beide Varietäten die Formel ab:

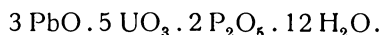


Die Stasitvarietät enthielt also mehr Blei und weniger Uran. Hingegen stimmten die Summen (PbO + UO₃) fast überein: 83,68 einerseits, 83,59 andererseits.

Wie erwähnt, analysierte A. Schoep¹⁾ später neues Material, an dem er die Identität von Stasit und Dewindtit nachwies. Von ausgewählt schönen, lufttrockenen Kristallen wurden die wesentlichen chemischen Bestandteile ermittelt. Die auf 100 umgerechneten Resultate waren:

			Mol.-Verhältnis
PbO	24,85	25,45	1,6
P ₂ O ₅	10,14	10,37	1
UO ₃	54,80	56,13	2,7
H ₂ O	7,93	8,12	6

Die auf Grund dieser Werte von A. Schoep neu aufgestellte Formel ist:



Eigenschaften. Die Dewindtitvarietät ist kanariengelb, pulverig, seltener dicht. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine, blaßgelbe, durchsichtige, sehr dünne, rechteckige oder quadratische Täfelchen, die am Rand öfters ausgezackt sind, als ob sie beginnender Lösung oder Korrosion unterworfen gewesen wären. Die Kantenlänge der Täfelchen erreicht selten mehr als 0,02 bis 0,03 mm. Zwischen gekreuzten Nikols bleiben sie dunkel, längs den Kanten gesehen sind sie doppelbrechend.

Die Stasitvarietät erscheint für das bloße Auge schmutziggelb. Unter dem Mikroskop jedoch zeigt sie kleine, stark nach h_1 (100) abgeplattete, glänzende, durchsichtige, schön goldgelbe Prismen, von denen die längsten selten 0,09 mm Länge erreichen und kaum breiter als 0,04 mm werden. Sie sind

¹⁾ A. Schoep, Bull. soc. belge de Géologie **33**, 190 ff. (1924); Bull. soc. min. **48**, 77—85 (1925).

nach h_1 spaltbar. An einem Ende sind sie durch eine Fläche p (001) begrenzt, doch kann man wegen der sehr geringen Dicke dieser Prismen von p nur die Spur wahrnehmen, die senkrecht zur Zone [001] gelegen ist. Der Bruch ist am anderen Ende unregelmäßig. Die Kristalle sind doppelbrechend mit gerader Auslöschung in der optisch positiven Längsrichtung.

Die pyknometrisch gemessene Dichte der Dewindtitvarietät bei 17° ist 4,8, die des Stasits ist 5,03.

Beide Varietäten zeigen gleiche Lichtbrechung. Es wurden bestimmt:

$$N_\alpha = 1,762, \quad N_\beta = 1,763.$$

Die direkte Messung der Doppelbrechung $N_\beta - N_\alpha$ ergab Werte zwischen 0,003 und 0,005. Die optische Achsenebene liegt parallel (001).

Beide Varietäten geben im Glühröhrchen beim Erhitzen Wasser ab und werden braunrot. Beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Eine nachherige Untersuchung mit dem Mikroskop zeigt keine merkliche Änderung bis auf eine dunklere Gelbfärbung der Kristalle. Auf der Kohle schmilzt das Mineral vor dem Lötrohr in der Oxydationsflamme leicht zu einem schwarzen Kügelchen zusammen, ohne daß ein Beschlag gebildet wird. In der Reduktionsflamme entstehen Kügelchen von metallischem Blei, wenn das Mineral vorher mit Soda gemischt wurde.

Das Mineral löst sich in Salpetersäure. Diese Lösung gibt mit Ammonmolybdat einen reichlichen Niederschlag von Phosphorammonmolybdat. Ebenso gute Löslichkeit besteht in Salzsäure und Schwefelsäure. Im ersten Falle entsteht Bleichlorid, im zweiten Bleisulfat. Die Lösungen sind durch das Uran gelb gefärbt.

Eine weitere Bestätigung der Identität des Materials gab die Dehydrationskurve: sowohl Dewindtit als auch Stasit verlieren bei etwa 400° das ganze Wasser. Gewichtsverlust wurde auch oberhalb 400° konstatiert. A.Schoep erklärt dies durch Sauerstoffabgabe. Nach Penfields Methode ausgeführte Wasserbestimmungen ergaben für lufttrockenes Material der Stasitvarietät 7,93% und 8,00% Wasser, der Dewindtitvarietät 8,17%.

Vorkommen. Das Mineral wurde in Kasolo, Katanga (Belgisch-Kongo) zum erstenmal aufgefunden. Die Dewindtitvarietät füllt die Hohlräume zwischen Chalkolitkristallen aus, von denen es leicht durch Auswaschen mit destilliertem Wasser getrennt werden kann. Auch die Stasitvarietät kommt auf dem Chalkolit vor. Das zur Feststellung der Identität beider Varietäten benützte Material stammt aus der Mine Chinkolobwe im belgischen Kongostaat.

Radioaktivität. Das Mineral ist stärker radioaktiv als der Kasolit.

III. Uranvanadate.

Uvanit.

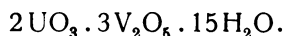
Kristallisiert rhombisch.

Analyse.

CaO	1,73
V ₂ O ₅	37,70
UO ₃	39,60
H ₂ O	18,28
	97,31

Uvanit von Temple Rock, Utah; anal. F.L. Hess, Bull. geol. Surv. U.S. 750 D, 68—70 (1924), sowie Eng. and. Min. Journ. Press 114, 272—276 (1922).

Formel. Nach der Analyse von F. L. Hess kommt dem Uvanit (Name nach Uran und Vanadin) die Formel zu:



Eigenschaften.¹⁾ Das Mineral ist feinkörnig, bräunlichgelb, die Kristalle sind nach zwei Pinakoiden spaltbar.

Die Brechungsindizes für Na-Licht sind:

$$N_\alpha = 1,817; \quad N_\beta = 1,879; \quad N_\gamma = 2,057.$$

Starke Doppelbrechung.

Pleochroismus: nach N_α lichtbraun, N_β dunkelbraun, N_γ grünlichgelb.

Vorkommen. In den asphaltischen Sedimenten von Temple Rock, San Rafael Swell, Emery County, 45 Meilen südwestlich Greenriver, Utah.

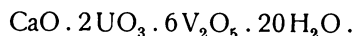
Analyse.	Rauvit.	
	K ₂ O	Spur
	MgO	0,12
	CaO	2,00
	Fe ₂ O ₃	2,39
	V ₂ O ₄	2,05
	V ₂ O ₅	36,33
	As ₂ O ₅	Spur
	SO ₃	0,13
	UO ₃	20,82
	Se	Spur
	H ₂ O	13,38
	Unlösliches } (meist SiO ₂) }	24,06
		101,28

Rauvit von Temple Mountain, Utah; anal. W. T. Schaller.²⁾

Formel.³⁾ Nach Abzug von MgO, Fe₂O₃ (welches vermutlich im Analysenmaterial als Limonit enthalten war), SO₃ und des Unlöslichen (Quarzsand) erhält man für die Zusammensetzung des Minerals folgende, auf 100 bezogene Werte:

CaO	2,7
V ₂ O ₄	2,8
V ₂ O ₅	49,0
UO ₃	28,1
H ₂ O	17,5

Wenn man V₂O₄ und V₂O₅ vereinigt, leitet sich daraus nach F. L. Hess und W. T. Schaller die Formel ab:



Die Benennung erfolgte nach den chemischen Symbolen für Ra, U und V.

¹⁾ F. L. Hess, l. c. — Arthur Schwantke, Fortschr. d. Miner., Kryst. u. Petrographie **6**, 67—100 (1920). — R. Koechlin, Mitt. min. Ges. **34**, 28—34 (1916) in Tsch. min. Mitt. **34** (1916).

²⁾ F. L. Hess u. W. T. Schaller, Journ. Washington Acad. Sci. **4**, 576—579 (1914).

³⁾ Dieselben, l. c. — F. L. Hess, Bull. geol. Surv. U.S. **750 D**, 3—78 (1924).

Eigenschaften. Der Rauvit bildet rötliche, unter dem Mikroskop unbestimmbar mikrokristalline Massen, welche Sandkörner verkitten.

Der Strich ist lichtbraun mit einem Stich ins Gelbe.

Der Brechungsindex ist annähernd 1,88.

Vorkommen. Der Rauvit kommt in V- und U-führenden Asphaltsteinen an den Stellen vor, an denen der Asphalt verwittert ist. Er ist eines der Mineralien, die sich dabei aus dem U- und V-Gehalt des Asphaltes neu gebildet haben.

Fundort: Temple Mountain, San Rafael Swell, Emery County, Utah.

Die Genesis der Uranlagerstätten.

Von G. Kirsch (Wien).

1. Die Geochemie des Urans.

In den letzten Jahren gewinnt die Erkenntnis, daß die radioaktiven Elemente als dauernde Energiequellen für den Wärmehaushalt der Erde eine ausschlaggebende Rolle spielen, immer mehr an Sicherheit. Die in Form der sogenannten Becquerelstrahlung von Uran usw. abgegebene Energie verwandelt sich der Hauptsache nach sofort in Wärme. Eine einfache Überschlagsrechnung ergibt, daß ein Gehalt unseres Planeten an radioaktiven Stoffen, wie wir ihn im Durchschnitt in den Gesteinen der Oberfläche finden, rund die 400fache Wärmemenge dauernd produzieren würde, wie die, welche die Erde dauernd durch ihre Oberfläche an den Weltraum abgibt. Es liegt daher schon aus diesem Grunde nahe, anzunehmen, daß der an der Erdoberfläche beobachtete Gehalt an Radioelementen nur in geringe Tiefen (etwa 10—15 km) reicht, oder doch mit zunehmender Tiefe stark abnimmt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führen die Untersuchungen von V. M. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern in Oslo über die Verteilung der chemischen Elemente im Inneren der Erde. V. M. Goldschmidt nimmt eine primäre Trennung der Materie unseres Planeten in drei flüssige und eine gasförmige Phase an. Die drei flüssigen Phasen sind eine Eisenschmelze, eine (Eisen)-Sulfidschmelze und eine Silicatschmelze. Die vorwiegend in die letztere eintretenden sogenannten lithophilen Elemente zeichnen sich größtenteils durch eine besonders große Sauerstoffaffinität aus. Zu ihnen gehört auch das Uran, das Thorium und das Kalium.

Die weitere Differenzierung der Silicatschmelze findet durch die Bildung fester Phasen und Absinken der Bodenkörper statt. Hierbei sind für das Eintreten eines Elementes in dieselben vor allem seine Isomorphieverhältnisse zu den zuerst ausfallenden Hauptbestandteilen maßgebend. Die Löslichkeit des Urans ist nun so groß, und seine Fähigkeit, Bestandteile der Erst- und der Hauptkristallisationen isomorph zu vertreten so gering, daß es sich nicht nur der Hauptsache nach in den granitischen und syenitischen Magmen findet, sondern auch bei weiterer Differentiation derselben in den letzten Restschmelzen stark anreichert. Kristallisierte Pechblende findet sich deswegen fast immer in Pegmatiten, die solchen Restmagmen entstammen. Die Pechblende kann auch in einem Eruptivgestein fein verteilt auftreten (wie z. B. im Bostonitporphyr von Central City, Colorado).¹⁾

¹⁾ P. R. Alsdorf, *Economic Geology*, 11, 266 (1916).

Der Gehalt von basischen Magmen an Uran beträgt im Durchschnitt 10^{-6} — 10^{-5} , der von sauren, noch nicht allzusehr differenzierten Magmen kann 10^{-5} überschreiten. Gangfüllungen, die als Differentiationsprodukte von Zinn, Wolfram und Lithionit führenden Graniten anzusprechen sind, sind mit einem durchschnittlichen Urangehalt von 10^{-4} nachgewiesen worden¹⁾; möglicherweise kommen auch höhere Gehalte vor.

Als abbauwürdig werden solche Vorkommen heute nicht angesehen. Nur, wo solche Pegmatitgänge auf Feldspat oder Glimmer abgebaut werden, wie in Norwegen, Canada oder Ostafrika, wurden Pechblende und andere seltenere Mineralien als Nebenprodukte gewonnen. Die eigentlichen Uranlagerstätten sind entweder hydrothermaler bis pneumatolytischer Bildung zu verdanken (Pechblende als Gangmineral), also als sekundäre Ablagerungen aufzufassen, oder sie bestehen aus Infiltrationen bis nahezu oberflächlichen Ablagerungen, wie die Carnotitvorkommen von Colorado oder die zuerst angefahrenen Erze in Katanga. Wenn solche Lagerstätten reich sind, so darf man für sie wohl meistens annehmen, daß sie an das Vorhandensein von Pechblende hydrothermalen Ursprungs in einiger Tiefe geknüpft sind, wie dies z. B. für das Katangavorkommen in Obercongo erwiesen zu sein scheint. Solche Uranerze (Carnotit, Silicate, Phosphate, Carbonate, Hydrate usw.) wären in diesen Fällen also als tertiäre Ablagerungen anzusehen (tertiär nicht als geologische Zeitbezeichnung).

Am besten werden diese allgemeinen Bemerkungen wohl ergänzt durch einige Beispiele typischer Uranlagerstätten.

2. Das Pechblendevorkommen von St. Joachimsthal in Böhmen.²⁾

Das Uran bringende Magma ist hier in dem in der Nachbarschaft zutage tretenden Eibenstock-Neudecker Granitmassiv zu suchen, dessen Intrusion als spät- oder nachcarbonisch angesehen wird. Die Erzvorkommen liegen in den östlich davon die Gegend beherrschenden kristallinen Joachimsthaler Schiefen. Das granitische Magma hat der Reihe nach Biotitgranit, Zweiglimmergranit (diese beiden Wolfram und Molybdän führend, wenig Zinn) und schließlich Lithionit-Albit-Granit ausgeschieden; letzterem sind Zinnerz führende Gänge angeschlossen. Weiter zeigen sich im Gebiet der St. Joachimsthaler Gruben Porphyrgänge, Minettegänge, Aplit- und Pegmatit-, sowie greisenartige Gänge. Von diesen Gesteinen gilt es nur von den Minettegängen als nicht ganz gewiß, daß sie den Differentiationsvorgängen der granitischen Teilmagmen entstammen. In der genannten Reihenfolge auftretend, zeigen sie, je jünger sie werden, eine um so größere Abhängigkeit von den beiden aufeinander senkrechten Spaltssystemen der sogenannten Mitternachts- und Morgengänge, deren Bildung in die Zeit vom Rotliegenden bis zur Kreide verlegt wird. Die Mitternachtsgänge sind es hauptsächlich, die später von den aufsteigenden Erzlösungen erfüllt wurden, während die W—O streichenden Morgengänge meist taub sind. Die mit der Entstehung dieser Spalten zu ver-

¹⁾ H. Hirschi, Schweiz. Min. Petr. Mitt., 3, 240 (1923).

²⁾ F. Becke und J. Stěp, Sitzber. Wiener Ak. 113, 585 (1904); M. Kraus, Das staatliche Uranpecherzbergbaurevier bei St. Joachimsthal in Böhmen (aus „Bergbau und Hütte“, Heft 1—10), Staatsdruckerei, Wien 1916.

knüpfenden tektonischen Vorgänge waren im älteren Tertiär sicher abgeschlossen, denn die letzten Eruptivgesteine aus dieser Zeit, Basalte und Phonolithe folgen denselben im allgemeinen nicht mehr.

Hauptsächlich die N—S streichenden Mitternachtsgänge benützend, stiegen als letzte Spaltungsprodukte des Restmagmas, bzw. der viel Metalle und Mineralisatoren enthaltenden letzten Konzentrationsschlieren, heiße Lösungen auf, die hauptsächlich Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Uran, Silber, Wismut, Zink, Schwefel, Arsen, Antimon, Phosphor, nebst Magnesium, Kalk, Mangan, Fluor, Chlor, Kieselsäure und Kohlensäure, sowie Spuren Cer, Vanadium, Molybdän, Selen und Tellur führten. Daß es sich um heiße, wäßrige Lösungen gehandelt haben muß, aus der die Pechblendebildung erfolgte und magmatische Bildung ausgeschlossen ist, geht aus folgenden paragenetischen Verhältnissen hervor: In den reicheren Pechblendemitteln ist die normale (häufigste) Bildungsfolge: Quarz (Hornstein) nebst Flußspat und Eisenglanz, dann Pechblende und schließlich, wohl nahezu gleichzeitig und mancherorts mit der Pechblende abwechselnd Braunspat oder Dolomit. Dabei kommt es vor, daß, wohl durch Nachschübe heißerer Lösungen, wenn schon Mineralien, die einer niedrigeren Temperatur ihre Entstehung verdanken, da sind, erneut Mineralien von höherer Bildungstemperatur entstehen. So wurde Braunspat von zweifellos hydrothermalen Entstehung in Fluorit eingeschlossen gefunden, so daß man wohl auch dem Flußspat und Eisenglanz, die Vorläufer der Pechblende sind, ähnliche Entstehungsbedingungen zuschreiben muß.

Im großen und ganzen hat man wohl, während der Erzbildung in den Gängen mit Temperaturabnahme zu rechnen, wenn auch die zeitweisen Nachschübe heißerer Lösungen manchmal die normale Mineralfolge umkehrten. Für die Existenzgebiete verschiedener Mineralien sind daher sowohl die Mineralfolge in einem Gange von der Höhe nach der Tiefe, als auch die Folge an einer bestimmten Stelle des Ganges charakteristisch. Von der letzteren, Quarz, Pechblende, Dolomit war schon die Rede. Von der Höhe nach der Tiefe gehend, findet sich in St. Joachimsthal in höchsten Gangpartien das Silber als Rotgültigerz, Polybasit usw., dann folgen Kobalt und Nickel und die Pechblende wird durchwegs erst in einer gewissen Tiefe unter Tag angefahren. F. Becke und J. Stöp halten die Bildung der Kobalt- und Nickelerze für zeitlich der Pechblendebildung vorangehend. Diese Autoren schreiben auch dem Biotitgehalt des Nebengesteins eine wesentliche Rolle für die Erzbildung zu. Bleiglanz ist sicherlich mit der Pechblende gleichzeitig gebildet worden, doch findet sich auch eine Bleiglanzgeneration auf Quarz und Dolomit abgesetzt. Pyrit als allgemeiner „Durchläufer“ ist für die Paragenese nicht weiter von Interesse.

Die wiederholten Nachschübe heißerer Lösungen haben wohl auch gelegentlich zur Wiederauflösung bereits gebildeter Pechblende und erneuter Ablagerung in höheren Gangpartien geführt. Die große Absätzigkeit der Pechblende mag damit in Zusammenhang stehen. Wie auch in anderen gangförmigen Lagerstätten, so bilden auch in St. Joachimsthal die Gangkreuze bevorzugte Stellen.

Die folgende Tabelle mag einen Überblick geben über den Uranroherzgehalt der Mitternachtsgänge der Westgrube in St. Joachimsthal. Die Zahlen bedeuten Kilogramm per m² Gangfläche und per m³ Aushieb, und sind aus den Ergebnissen der Jahre 1897 bis 1913 gemittelt.

	per m ²	per m ³
Schweizergang	53,42	40,33
Jungschweizergang	2,23	1,67
Bergkittlergang	4,73	3,48
Geistergang	19,16	14,82
Geisterhangendtrumm	19,26	14,82
Geisterliegendgang (am III. Wernerlauf)	11,75	9,15
Widersinniger Gang	0,42	0,30
Roter Gang, südlich des Kühganges	4,16	2,87
Radiumgang	5,83	4,14

In dieser Zeit wurde aus den Uranroherzen im Durchschnitt 13,02% U_3O_8 ausgebracht und zwar ergaben die Roherze 14,70% Scheiderz mit einem Gehalt von rund 59% U_3O_8 und 71,13% Uranscheidgrauen, die auf Schliche weiter verarbeitet wurden mit einem schließlichen Gehalt von 25–50% U_3O_8 und die absolut genommen fast die Hälfte des Gesamtertrages an U_3O_8 aus dem Roherz lieferten.

Vergleicht man damit die entsprechenden Werte für die Edelleutstollner Grube, so sind die Uranroherzhalte wie oben pro m² Gangfläche und m³ Aushieb rund zehnmal so groß, die aus dem Roherz ausgebrachte Menge U_3O_8 dagegen und ebenso die Menge Scheiderz rund 10 mal geringer (in Proz. der Roherzmenge). Es scheint daher, daß in der Edelleutstollner Grube der Gehalt an U_3O_8 pro m² gebauter Gangfläche derselbe ist, daß aber das Uran dort in „mehr dispersem“ Zustand vorliegt.

Wegen Gangdurchschnittsproben und Uranscheiderzproben siehe den Anhang zur Zusammenstellung von Pechblendeanalysen.

3. Die Uranlagerstätten von Cornwall in England.¹⁾

Auch hier sind die Uran führenden Gänge an zinnführende Granitlakkolithen gebunden, die in devonischen Schiefen aufsetzen. Die Gänge führen z. T. Silber und Blei sowie Nickel und Kobalt und die jüngsten Rot-eisenstein. Zinnführend sind die Gänge nur im Granit und seiner nächsten Umgebung. In der Schieferhülle tritt an Stelle des Zinnerzes bald Kupferkies. In diesem Kupferkies sowie in den Kobalt-Nickelgängen der Schieferhülle bricht das Uranerz ein. Auch neben Zinnerz wurde an einer Stelle etwas Pechblende gefunden. Doch haben die eigentlichen Zinnerzgänge nie Nickel oder Uran geliefert. Auch hier tritt die Pechblende sehr absätzig auf.

„Wenn wir das soeben von Cornwall entworfene Bild mit jenem aus dem Erzgebirge kombinieren, so kommen wir zu wichtigen Feststellungen bezüglich des Auftretens der Pechblende. Sie findet sich in der Umrandung von zinnführenden Graniten und zwar dort, wo die pneumatolytischen Beeinflussungen ausklingen, beziehungsweise in die hydrothermalen übergehen, also in der hydratopneumatolytischen Zone. Wir finden sie in geringer Menge noch zusammen mit den letzten Vorkommen von Zinnstein und Turmalin und noch zusammen mit Flußspat. Sie nimmt an Menge zu, dort, wo wir den heißesten Teil der Gangbildung verlassen. Von innen nach außen im Kontakthofe fortschreitend, finden wir also mit abnehmender Temperatur und abnehmendem Druck folgende Mineralsukzession: 1. Zinnstein, 2. Kupfer- mit etwas Eisen-

¹⁾ W. Petrascheck, Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt Wien 1915, S. 45.

kies, 3. Uranpecherz, 4. Nickel und Kobalt, 5. Blei-Silbererze, 6. oxydische Eisen- und Manganerze. Aus dieser ursprünglich nur räumlichen Reihenfolge kann infolge sukzessiver Abkühlung auch eine zeitliche Reihenfolge werden.“¹⁾

4. Die Uranlager von Colorado in U.S.A.)²⁾

Colorado ist eine der an Uran reichsten Landschaften. Es besitzt zunächst im Quartzhill bei Central City (Gilpin County) eine zwar mit St. Joachimsthal nicht vergleichbare aber immerhin beachtenswerte Pechblendefundstelle. Pechblendebringer sind junge saure Intrusionsgesteine. Sowohl die im Quartzhill selbst entspringenden Bostonitgänge als auch in der Nähe befindliche Monzonitporphyrgänge und der bei Georgetown (etwa 17 km WSW von Central City) sich findende sogenannte Silver Plume Granit sind stark radioaktiv und entstammen vielleicht demselben engeren Magmaniveau. Da aber von diesen Gesteinen anscheinend nur der Bostonit zur Bildung von Pechblende Anlaß gegeben hat, so muß man wohl annehmen, daß zur Bildung von Pechblende führenden Erzgängen noch besondere Bedingungen erfüllt sein müssen.

Die Erzgänge scheinen hauptsächlich zwei Typen zu bilden, die auch gemischt vorkommen. Die Einteilung in silberhaltige Bleiglanze, die mehr peripher vorkommen und wohl den obersten Niveaus in St. Joachimsthal entsprechen, und in goldhaltige Pyrite, die mehr das Zentrum des Distrikts beherrschen, kann als räumlicher Einteilungsgrund kaum erschüttert werden. Die Pechblende erscheint an den goldhaltigen Pyrit gebunden, der von manchen für jünger gehalten wird, wie die Blei, Silber und Zink führenden Gangfüllungen. In den zentralen Bezirken soll die Pechblende vor den Pyriten gebildet sein. Nach Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 94 ist dagegen die Pechblende oft gleichzeitig mit Pyrit und Chalkopyrit zur Ausscheidung gelangt und wo eine neuerliche Öffnung des Ganges stattfand, trat Verkittung mit Pyrit, Chalkopyrit, Bleiglanz und Zinkblende ein. Nickel, Kobalt und Chrom fehlen in dieser Lagerstätte vollkommen. Ebenso fehlen hier Carbonate in den Pechblende führenden Teilen der Gänge, nur in den Blei-Silbergängen bricht Kalzit ein. Wohl aber bildet auch hier Quarz und Hornstein die Gangart der Urangänge. Besonders konzentriert erscheint die Pechblende dort, wo Bostonitporphyrgänge die Erzgänge scheiden. H. Hirschi bringt dies mit Lateralsekretion des Urans aus den ersteren in Zusammenhang.

Der Hauptreichtum Colorados in bezug auf Uran ist jedoch in seinen Carnotitlagern begründet, die mindestens als sekundäre, wenn nicht tertiäre Lagerstätten aufzufassen sind. Über ein größeres Gebiet verteilt, tritt an verschiedenen Punkten der Carnotit als Imprägnation in Sandstein und an tonigen Schichten adsorbiert auf. Diese Imprägnationen bilden auf dem Colorado-plateau dünne, auch einige Zoll bis 4 Fuß dicke Lagen, letztere wohl nur ausnahmsweise, ferner Konkretionen von Eigröße in Schwärmen. Sie finden sich in Colorado und im angrenzenden Utah in Kreide- und jurassischen Schichten. Zersetzung von feinverteilten Uran- und Vanadinmineralien und Transport durch Grundwasser wird von den amerikanischen Geologen als Entstehungsweise dieser Carnotitvorkommen angenommen. Die Frage, ob auch hier mehr oder weniger saure Teilmagmen die Uranbringer waren, muß

¹⁾ Wörtliches Zitat aus vor. Anm.

²⁾ H. Hirschi, a. a. O.; W. Petrascheck, a. a. O.

einstweilen offen bleiben, weil in Colorado als Anzeichen dafür in Betracht kommende Granitaufschlüsse in der Umgebung der Carnotitgebiete fehlen. Doch werden solche in der Tiefe verborgene Intrusionen hier angenommen. Die Verhältnisse bei australischen und anderen Carnotitvorkommen berechtigen hierzu.

5. Die Katanga-Erzvorkommen.

Eine besonders innige Verknüpfung zwischen primärer und sekundärer, bzw. sekundärer und tertiärer Lagerstätte scheint in Katanga in Obercongo vorzuliegen. So wie die Carnotitvorkommen von Colorado nach ihrer Entdeckung die Produktion von St. Joachimsthal überflügelt und ihrerseits den Radiummarkt beherrschten, ebenso wurden sie wiederum durch Katanga überholt, das heute als die größte Radium-(Uran)-Fundstelle der Erde anzusehen ist. Hier werden die hydratischen, phosphatischen usw. Zersetzungsprodukte der Pechblende im Tagbau gewonnen. Doch ist auch schon die Pechblende hydrothermalen Ursprungs angefahren worden.¹⁾ Bemerkenswert ist die vollkommene Abwesenheit von gewöhnlichem Blei in dieser Lagerstätte. Auch die sekundären Uranmineralien, z. T. über 25% Blei enthaltend, führen ausschließlich Blei radioaktiven Ursprungs, wie durch Untersuchung des Atomgewichtes nachgewiesen wurde. Katanga dürfte auch die geologisch älteste Pechblendelagerstätte hydrothermalen Ursprungs sein. Wenn man nicht annehmen will, daß bereits bei der Entstehung dieser Pechblende RaG, d. i. Uranblei in dieselbe eingegangen ist, wozu angesichts der Konstanz des RaG/U-Verhältnisses kein Grund vorliegt, so ist ihre Bildung ungefähr ins oberste Präkambrium zu verlegen.

Bezüglich der technischen Verwertung der Uranerze auf Radium vgl. den Artikel von F. Paneth und C. Ulrich in diesem Hdb. Bd. III, 2.

DIE ELEMENTE CHLOR, BROM, JOD UND FLUOR.

Analysenmethoden der Halogenide.

Von E. Dittler (Wien).

Die Mineralien, welche wir in der Natur als zur Gruppe der Haloide gehörig betrachten, sind chemisch aus verschiedenen Metallen und den Halogenen Cl, Br, J und F zusammengesetzt, einige von ihnen enthalten Wasser.

Die Bestimmungsmethoden der Metalle werden dort, wo es notwendig ist und falls sie nicht schon in früheren Teilen dieses Handbuches (insbesondere Bd. IV, S. 1 u. f.) mitgeteilt wurden, bei den einzelnen Mineralen abgehandelt werden; hier sollen zunächst allgemeine Methoden über die Ermittlung und Trennung der Halogene besprochen werden.

Bestimmung des Chlors.

A. Es liegt ein wasserlösliches Chlorid vor: Steinsalz, Sylvin, Carnallit usw. Enthält die Lösung nur Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden, so säuert man sie in der Kälte mit Salpetersäure schwach an, fügt

¹⁾ R. v. Aabel (C. R. 12. Sept. 1927) beschreibt sogar auch kristallisierte Pechblende von Kasolo, die er als das primäre Mineral ansieht.

unter beständigem Umrühren Silbernitratlösung hinzu, bis sich der Niederschlag zusammenballt und keine weitere Fällung entsteht. Nun erst erhitzt man zum Sieden, läßt den Niederschlag im Dunklen absitzen, filtriert durch einen Goochtiiegel oder durch einen der jetzt vielfach gebräuchlichen Glas- oder Porzellanfiltertiiegel (wie bei Silber) und wägt nach dem Trocknen bei 130° C bis zum konstanten Gewicht.

B. Liegt ein wasserunlösliches Halogenid vor und enthält das Mineral außerdem Schwermetalle: Silber bei Kerargyrit, Bromargyrit und Jodargyrit, Kupfer bei Atakamit usw., so ist es notwendig, das Schwermetall zuerst durch Ausfällung zu entfernen.

Zu diesem Zwecke muß das Mineral erst aufgeschlossen werden, was durch Schmelzen bzw. Zusammensintern von 1 g des Minerals mit der dreifachen Menge Natriumcarbonat oder einer Mischung von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumcarbonat im Porzellantiiegel vorerst über dem Bunsenbrenner, später einige Minuten vor dem Gebläse geschieht. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgezogen, vom metallischen Silber abfiltriert und im Filtrat, wie oben angegeben, das Chlor bestimmt.

Bestimmung des Broms.

Die Bestimmung des Broms als Bromsilber wird genau so wie beim Chlor ausgeführt.

Bestimmung des Jods.

Die Bestimmung des Jods als Silberjodid wird genau so wie beim Chlor ausgeführt.

Trennung der Halogene voneinander.

Dem Kerargyrit ist meist Bromsilber und Jodsilber in der Form der tesseral kristallisierenden Mineralien Bromargyrit und Jodobromit beigemischt, während der Jodargyrit trigonal Stufe IV kristallisiert. Es wird also bei der Analyse des Kerargyrit nahezu immer die Trennung der Halogene untereinander durchzuführen sein. Die Bestimmung des Silbers in diesen Mineralien erfolgt nach bekannten Methoden.

Die Bestimmung des Silbers im Kerargyrit und ähnlichen Mineralien.

Von den verschiedenen Methoden der Silberbestimmung sei hier nur die wichtigste und am weitesten verbreitetste genannt, die Bestimmung als Silberchlorid.

Man schließt das Mineral mit Natriumcarbonat auf, löst den Rückstand in Salpetersäure, verdünnt entsprechend und fällt das Silber mit verdünnter Salzsäure, welche man nach und nach unter tüchtigem Umrühren zusetzt, aus, solange als noch ein Niederschlag entsteht. Man erwärmt auf dem Wasserbade und läßt in dem bedeckt gehaltenen Gefäß absitzen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist.

Der Niederschlag von Silberchlorid wird erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Hauptmenge des Silberchlorids wird vom Filter möglichst vollständig abgetrennt und vorläufig beiseite gestellt. Das Filter wird dann verascht, entweder direkt in einem Porzellantiiegel oder an einer über dem Porzellantiiegel gehaltenen Platinspirale. Das nun teilweise reduzierte metallische Silber wird im Porzellantiiegel mit 2—3 Tropfen Salpetersäure befeuchtet, etwas erwärmt

und nachdem das Metall vollständig gelöst ist, 1 oder 2 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt. Nun bringt man den Niederschlag hinzu, erwärmt zunächst bis zur Trockne auf dem Wasserbade und dann allmählich weiter bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten wägt man.

Weitere praktische Methoden sind die Elektrolyse in salpetersaurer Lösung und die Titration mittels Rhodanammium nach Volhard: Zusatz von Ammonium-Ferrisulfat zu der salpetersauren Lösung bis das Lösungsgemisch einen infolge Bildung von Ferrisulfocyanid bleibenden rötlichbraunen Ton angenommen hat. Näheres über diese sehr empfehlenswerte Methode siehe die Handbücher der analytischen Chemie, insbesondere A. Classen, Handbuch der analytischen Chemie, 7. Aufl., S. 382 (1920).

Die Trennung der Halogene kann durch direkte oder durch indirekte Analyse erfolgen.¹⁾

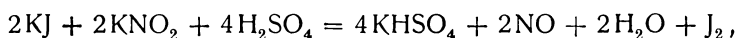
1. Trennung durch direkte Analyse.

Jod von Brom: a) Nach der Palladiumjodürmethode.

Nach Aufschluß des Minerals mittels Natriumcarbonat und Entfernung des Silbers wird die jodidhaltige Lösung schwach mit Salzsäure angesäuert, dann, solange noch eine Fällung entsteht, Palladiumchlorürlösung hinzugefügt, 1—2 Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, das Palladiumjodür PdJ_2 durch einen Goochtiegel abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen. In einer zweiten Probe der Substanz bestimmt man die Summe der Halogene als Silbersalze und erfährt die Menge des Jods aus der Differenz.

b) Nach der Methode von E. A. Gooch:

Die Methode beruht darauf, daß salpetrige Säure in einer verdünnten Lösung der 3 Halogene nur das Jod in Freiheit setzt:



welches beim Kochen entweicht. Man bestimmt daher in einer Probe die Summe der Halogene, indem man sie im wäßrigen Auszug der Sodaschmelze als Silbersalze fällt, entfernt aus einer zweiten Probe das Jod mittels salpetriger Säure, bestimmt das Chlor und eventuell das Brom im Rückstand durch Fällen mit Silbernitrat und erfährt aus der Differenz die Jodmenge. Um nach der Goochschen Methode richtige Resultate zu erhalten, muß die Lösung sehr verdünnt sein, im andern Fall entweicht Chlor und Brom mit Jod. Über die Einzelheiten der Ausführung siehe die Handbücher der analytischen Chemie.

c) Nach der Methode von P. Jannasch:

P. Jannasch verfährt genau so wie E. A. Gooch, indem er das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit setzt; anstatt aber das Jod zu vertreiben und aus der Differenz zu bestimmen, fängt er es in einem Gemische von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd auf, wodurch es in Natriumjodid verwandelt und hierauf als Jodsilber bestimmt wird. Aus dem Destillationsrückstand wird das Chlor als Chlorsilber und Bromsilber abgeschieden und gewogen.

Siehe hierzu die Ausführung: W. D. Treadwell, S. 283 (1927).

¹⁾ Siehe hierzu W. D. Treadwell, Analytische Chemie S. 282, (1923).

2. Trennung durch indirekte Analyse.

Von den indirekten Analysenmethoden interessiert den Mineralchemiker die Trennung des Jods neben Brom und Chlor.

Man bestimmt in einem Teile der Substanz die Summe der Halogensilbersalze (P), verwandelt diese durch Behandeln mit Chlor in die Chloride (Q) und bestimmt in einer zweiten Portion das Jod als Palladiumjodür (t).

Multipliziert man t mit 1,3025, so erhält man die dem Jod entsprechende Silberjodidmenge (p). Zieht man p von P ab, so erhält man die Summe des Brom- und Chlorsilbers ($P - p$).

Multipliziert man ferner t mit 0,7951, so erhält man die dem Jod entsprechende Silberchloridmenge (q), welche, von Q abgezogen, die Menge Chlorsilber ($Q - q$) ergibt, die durch Behandlung des Gemisches ($P - p$) entstehen würde.

Bezeichnet man daher das Chlorsilber mit x und das Bromsilber mit y , so hat man

$$\begin{aligned} & \text{AgCl. AgBr} \\ & x + y = (P - p), \\ & x + mg = (Q - q) \text{ (AgCl)}, \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{1-m} (P - p) - (Q - q), \\ y &= 4,2240 [(P - p) - (Q - q)] = \text{AgBr}, \\ x &= (P - p) - y = \text{AgCl}. \end{aligned}$$

Trennung von Jod, Brom und Chlor nach der Methode C. Friedheim und R. J. Meyer.

C. Friedheim und R. J. Meyer¹⁾ haben die Methode von P. Jannasch insofern verbessert, daß sie das Jod und Brom in Jodkalium auffangen und mit Natriumthiosulfat titrieren. Sie benützen den in Fig. 125 wiedergegebenen

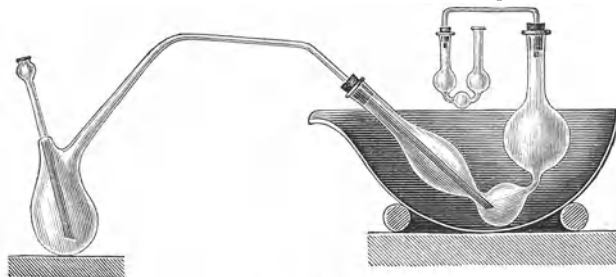


Fig. 125.

Apparat mit der Abänderung, daß in den Tubulus der Retorte ein Hahntrichter eingeschliften ist, durch welchen die Reagenzien eingeführt und ein Dampfstrom eingeleitet werden kann.

Man verfährt in folgender Weise:

Nachdem man die Vorlage mit einer genügenden Menge von Jodkalium beschickt und die Lösung der Alkalihalogene in die etwa 300 ccm fassende Retorte eingefüllt hat, setzt man den Apparat zusammen und bringt in die

¹⁾ R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. 1, 407 (1892).

Retorte etwa 2 g reines Kaliumarsenat (KH_2AsO_4). Darauf verdünnt man mit Wasser auf 100 ccm, führt den Hahntrichter ein und gibt durch denselben 20 ccm Schwefelsäure (1 Volumen H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser) hinzu, wonach die Jodausscheidung sofort erfolgt. Man erhitzt auf dem Drahtnetz langsam bis zum Sieden, was durch Einleiten von Wasserdampf unterstützt wird und treibt das gesamte Jod in die Vorlage über. Nach Entfärbung des Retorteninhaltes setzt man das Kochen noch einige Zeit fort, konzentriert jedoch niemals unter 50 ccm, zieht bei untergehaltener Flamme den Apparat aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titriert das Jod mit 20 n-Thiosulfat. Die ganze Operation dauert höchstens eine halbe Stunde.

Brom: Die inzwischen abgekühlte Retorte verbindet man wieder mit der mit frischer Jodkaliumlösung beschickten Vorlage. Hernach gibt man durch den Hahntrichter eine Lösung von 10 g Kaliumdichromat in 50 ccm Wasser hinzu, verdünnt den Retorteninhalt auf 180—200 ccm und erwärmt. Wenn durch Erwärmen die Hauptmenge des Broms übergetrieben ist, entfernt man die Flamme und leitet noch eine Viertelstunde lang einen mäßigen Dampfstrom ein, wonach das in der Vorlage durch das Brom freigemachte Jod wie vorhin titriert wird.

Chlor: Das im Destillationsrückstande zurückgebliebene Chlor läßt sich nicht titrimetrisch bestimmen. Man verdünnt die erkaltete Lösung in einem Becherglas stark mit Wasser, setzt etwas verdünnte Salpetersäure hinzu, darauf Silbernitrat und erwärmt schwach, um die Ausscheidung von Silbernitrat zu vermeiden. Das Chlorsilber wird in bekannter Weise gewaschen und gewogen.

Die Methode eignet sich zur Bestimmung geringer Mengen von Brom in Salzlösungen, wie z. B. in den technischen Endlaugen. H. E. Boeke¹⁾ hat das Verfahren mit großem Vorteil zur Bestimmung kleiner Mengen von Brom im Carnallit verwendet:

Etwa 10 g Carnallit werden mit der oben angegebenen Menge Kaliumbichromat in Wasser gelöst und durch den eingeschliffenen Hahntrichter des Destillierkolbens 20 ccm von mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure eingeführt; darauf wird mit Wasser auf etwa 200 ccm aufgefüllt. In der Vorlage, welche fast ganz in ein Gefäß mit Kühlwasser eintaucht, befindet sich eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in Wasser und auch das Perrohr auf der Vorlage ist mit Kalilauge beschickt. Vorlage und Ableitungsröhr sind mittels Kautschukpfropfens verbunden, welcher während der Destillation ein- oder zweimal gelüftet wird. Der Inhalt des Kolbens wird etwa 20 Minuten gekocht und hierbei auf 150 ccm eingeengt, hierauf wird noch etwa 20 Minuten ein Kohlensäurestrom bei Verkleinerung der untergestellten Flamme eingeleitet; so geht wohl alles Brom des Carnallits in die Vorlage über und etwas, aber sehr wenig Chlor; 10 g reines Chlornatrium scheiden beim Destillieren nur 1 ccm 0,01 Jod in der mit Jodkalium beschickten Vorlage aus; 0,35 mg Cl war also übergegangen. 10 g Carnallit ergaben bei einmaliger Destillation eine Abscheidung von 27,12 ccm 0,01 Jod; auch verflüchtigt sich etwas Salzsäure. Während der Destillation darf nicht zu sehr gekühlt werden, damit der Inhalt der Vorlage sich erwärmt und das mitgebildete Kaliumhypobromit in Bromat übergeht. Nach beendeter Destillation

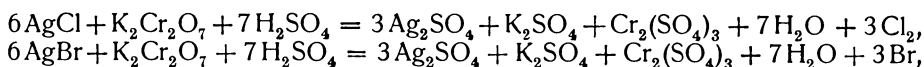
¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 368 (1908).

wird der Kolben von der Vorlage entfernt und das Einleitungsrohr abgespült, ebenso die Glasperlen. Das Destillat wird jetzt mit 2 g Zinkstaub in einem geräumigen, mittels eines Trichters abgeschlossenen Erlenmeyer während etwa 10 Minuten gekocht, damit die Halogensauerstoffsalze in Halogenide übergehen und in den Destillationskolben filtriert. Nochmals werden 10 g Kaliumbichromat und 20 ccm Schwefelsäure zugefügt und eventuell mit Wasser auf etwa 200 ccm Wasser verdünnt. Die Vorlage wird diesmal mit einer Lösung von 1—2 g Jodkalium beschickt und ausreichend gekühlt; hierbei läßt sich bequem ein beliebiges Niveau im Kühlgefäß innehalten, indem man ein vertikal gestelltes Glasrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbindet und das unten einströmende Wasser oben absaugt. Der Kolbeninhalt wird in 20 Minuten auf etwa 150 ccm eingeeengt und noch 20 Minuten unter Einleiten von Wasserdampf mit verkleinerter Flamme kochend gehalten. Das Destillat wird hierauf mit 0,01 n-Thiosulfat titriert.

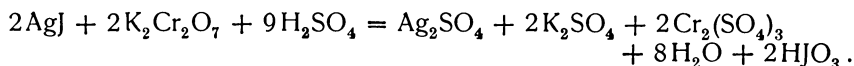
Bei den Kontrollversuchen mit bekannten Bromidmengen zeigte sich, daß sich niemals ein zu hoher Wert bei dieser Methode ergibt; die Bromverluste übersteigen nach H. E. Boeke, auf 10 g Salz berechnet, kaum 0,005 %.

Noch eine zweite empfehlenswerte indirekte Methode¹⁾ zur Bestimmung aller drei Halogene sei angeführt:

Man fällt nach Aufschluß alle drei Halogene als Silbersalze und wägt. Nachher behandelt man diese mit $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter Schwefelsäure bei 95° C, wobei das Chlor- und Bromsilber unter Entwicklung von Chlor und Brom nach folgenden Gleichungen zerstört werden:



während das Jodsilber in nicht flüchtige Jodsäure verwandelt wird:



Nach Vertreibung des Chlors und Broms reduziert man die Jodsäure mittels SO_2 , wobei Jodsilber ausfällt, das abfiltriert und gewogen wird. In dem Filtrat des Jodsilbers fällt man das Silber, das vorher an Chlor und Brom gebunden war, mittels Jodkalium, wägt das Jodsilber und berechnet aus den so ermittelten Daten das Chlor und Brom wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{wenn die angewandte Substanz} &= A, \\ \text{Summe der Silbersalze} &= a, \\ \text{Silberjodid} &= b, \\ \text{Silberchlorid und Silberbromid} &= a - b, \\ \text{Silberjodid, entsprechend } AgCl + AgBr &= c, \end{aligned}$$

so ist

$$[2,57865 \cdot c - 3,2340 (a - b)] \frac{24,7384}{A} = \% \text{ Cl},$$

$$[4,22398 (a - b) - 2,57865 \cdot c] \frac{42,556}{A} = \% \text{ Br}.$$

Ausführung: Man fällt die Lösung der Alkalisalze mit Silbernitrat, filtriert durch Asbestfilterröhrchen, trocknet und wägt. Nun bringt man dieses Röhrchen samt dem Filter, das man vorher mittels eines Glasstabes aus dem

¹⁾ N. Beck, Chem. Ztg. 39, 405 (1915).

Röhrchen hinausgestoßen hat, in einen Erlenmeyerkolben, versetzt für je 0,3 bis 0,4 g Silbersalz mit 2 g $K_2Cr_2O_7$ und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt 2 Stunden lang bei $95^\circ C$. Man kann die Dauer der Reaktion bedeutend abkürzen, wenn man den noch feuchten Niederschlag mit der Chromschwefelsäure erhitzt, aber dann muß man in einer besonderen Probe die Summe der Silbersalze bestimmen. Gegen Ende der Einwirkung der Chromschwefelsäure leitet man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, bis alles Chlor und Brom entfernt sind. Nun verdünnt man die Flüssigkeit auf etwa 300—400 ccm mit Wasser, filtriert den Asbest ab und fügt zum Filtrat Natriumbisulfid in geringem Überschuß tropfenweise hinzu, bis ein schwacher bleibender Geruch auftritt. Sofort scheidet sich Jodsilber aus, das abfiltriert und gewogen wird; aus dem Filtrat des Jodsilbers fällt man den Rest des Silbers mit Jodkalium und wägt das dem Chlor und Brom entsprechende Silberjodid.

Die gewonnenen Resultate sind sehr befriedigend.

Über weitere Bestimmungen der Halogene vgl. W. D. Treadwell, l. c., S. 268 (1923).

Fluoride.

Der Fluorwasserstoff kommt in der Natur in der Form von Fluoriden vor, deren wichtigstes der Fluorit ist. Ein wichtiges Mineral ist ferner der in Grönland vorkommende Kryolith.

Die Analyse dieser beiden Mineralien sei hier mitgeteilt, während bezüglich der Bestimmung des Fluorgehaltes der Silicate wie z. B. des Topas, Turmalins, Lepidoliths, des Apatites u. a. auf diese Mineralien verwiesen sei (Silicatanalyse, Bd. I, S. 586).

Analyse des Flußspats.

1. Bekanntlich läßt sich der Flußspat durch Schmelzen mit Natriumcarbonat nicht völlig aufschließen. Der wäßrige Auszug der Schmelze enthält zwar immer beträchtliche Mengen Fluor, aber nie die Gesamtmenge desselben.

Mischt man aber das Fluorid mit Kieselsäure oder einem Silicat, so findet vollständige Zersetzung statt.¹⁾ Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so gehen Fluornatrium und Natriumsilicat in Lösung, während das Calcium als Carbonat ungelöst zurückbleibt und durch Behandeln mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

2. Alle Fluoride werden leicht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate übergeführt, die man weiter auf ihren Gehalt an Basen untersuchen kann.

3. Die meisten Fluoride bleiben beim Erhitzen unverändert. Erhitzt man sie aber an feuchter Luft, so geben sie bei Gegenwart von Kieselsäure den Fluorwasserstoff mehr oder weniger vollständig ab.

4. Die sauren Fluoride entwickeln beim Erhitzen leicht Fluorwasserstoff, daher werden die Reagenzgläser, worin das Erhitzen vorgenommen wird, stark geätzt.

¹⁾ Einzelheiten hierüber und über die Methode siehe die Handbücher der analytischen Chemie sowie das Lehrbuch W. D. Treadwell (Wien u. Leipzig 1923).

Quantitative Bestimmung des F im Flußpat.

Etwa 1 g des feingepulverten Minerals wird innigst mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge reiner Kieselsäure und mit der 6 fachen Menge Natriumkaliumcarbonat gemischt und geschmolzen, hierbei geht der größte Teil der Kieselsäure und alles Fluor in die Schmelze, während das Calcium in Calciumcarbonat übergeführt wird. Das Erhitzen der Mischung muß sehr langsam geschehen, weil sonst wegen der zu starken Kohlensäureentwicklung die Masse leicht überschäumt. Die geschmolzene, dünnflüssige Masse verwandelt sich bald in einen dicken Teig oder sintert nur etwas zusammen. Durch Steigern der Hitze läßt sich die zusammengesinterte Masse kaum mehr schmelzen, was aber auch gar nicht nötig ist. Man soll sogar ein zu starkes Erhitzen vermeiden, da leicht durch Verflüchtigung der Alkalifluoride Verluste stattfinden können. Die Beendigung der Aufschließung erkennt man an dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, filtriert und der unlösliche Rückstand gründlich ausgewaschen. Das alkalische Filtrat, welches alles Fluor und viel Kieselsäure enthält, wird von letzterer durch Versetzen mit viel Ammoncarbonat (etwa 4 g festes Salz) getrennt. Man erwärmt längere Zeit bei etwa 40°C , läßt über Nacht stehen, filtriert den voluminösen Niederschlag von Kieselsäure ab und wäscht mit ammoncarbonathaltigem Wasser aus. Das Filtrat, welches nunmehr nur sehr geringe Mengen von Kieselsäure enthält, verdampft man im Wasserbade zur Trockne, verdünnt etwas mit Wasser, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, wobei die Lösung sich rot färbt und hierauf Salzsäure, bis die Lösung eben farblos erscheint. Nun erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung sich wieder rot färbt; nach dem Erkalten entfärbt man sie wieder durch sorgfältigen Zusatz von Salzsäure. Man wiederholt diese Operation so lange, bis auf Zusatz von 1—1,5 ccm 2 fach normale Salzsäure die rote Lösung eben entfärbt wird; diese Operation führt man am besten in einer Platinschale aus; sie kann aber auch unbedenklich in einer Berliner Porzellanschale vorgenommen werden.

Die so bereitete Lösung enthält immer noch geringe Mengen Kieselsäure, welche entfernt werden müssen. Man versetzt die Lösung zu diesem Zwecke mit 1—2 ccm ammoniakalischer Zinkoxydlösung¹⁾, kocht, bis das Ammoniak vollständig vertrieben ist und filtriert den aus Zinksilicat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag, wäscht mit Wasser, erhitzt hierauf das Filtrat zum Sieden, fällt mit überschüssigem Chlorcalcium, filtriert und behandelt den aus Calciumfluorid und Calciumcarbonat bestehenden Niederschlag wie folgt:

Man trocknet zunächst, bringt soviel wie möglich von dem Niederschlag in einen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche der Hauptmasse zu und glüht. Nach dem Erkalten übergießt man die Masse mit verdünnter Essigsäure in geringem Überschuß, wodurch der Kalk in Acetat verwandelt, das Calciumfluorid aber nicht merklich angegriffen wird und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Die trockene Masse nimmt man mit Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Dann bringt man von dem Niederschlage soviel wie möglich in einen gewogenen Platintiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche der Hauptmasse im Tiegel zu, glüht schwach und wägt. Mit dem Glühen

¹⁾ Zur Bereitung der ammoniakalischen Zinkoxydlösung löst man feuchtes, reines Zinkoxyd in Ammoniak auf. Das Zinkhydroxyd wird am besten dargestellt durch Lösen von chemisch reinem Zink in Salzsäure, Fällern mit Kalilauge und Filtrieren und Waschen des Niederschlags.

des Calciumfluorides braucht man nicht zu ängstlich zu sein, denn es ist nur wenig flüchtig. Zur Kontrolle raucht man das Calciumfluorid nach dem Wägen mit möglichst wenig überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig ab, glüht schwach und wägt das Calciumsulfat.

Das Gewicht des so erhaltenen Calciumsulfates sollte genau im Verhältnis von CaF_2 (78,09): CaSO_4 (136,16) stehen, was aber nie ganz exakt zutrifft, weil es fast unmöglich ist, den Calciumfluoridniederschlag ganz frei von Kieselsäure zu erhalten.¹⁾

Quantitative Bestimmung des Calciums im Flußspat.

Der Aufschluß für die Bestimmung des Calciumoxyds erfolgt genau so wie bei der Fluorbestimmung. Nach dem Auslaugen mit kaltem Wasser wird filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag löst man in Salzsäure auf, scheidet die Kieselsäure durch Rösten ab und bestimmt das CaO in bekannter Weise nach vorhergehender Abscheidung des Eisens und der Tonerde.

Kryolith.

Hauptbestandteile: Na, Al, F.

Einfache Methode: Das feingepulverte Mineral wird ähnlich wie beim Flußspat in einem Platintiegel mit der 6 fachen Menge Natriumkaliumcarbonat innig gemengt und dann zusammenschmolzen. Nach dem Erkalten digeriert man die Schmelze in einer Porzellan- oder Platinschale mit Wasser, bis sie vollkommen zerfallen ist, setzt Ammoniumcarbonat im Überschuß hinzu²⁾ und erwärmt im Wasserbade, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar ist. Hierauf filtriert man ab, wäscht den aus alkalihaltigem Aluminiumhydroxyd und eventuell auch Kieselsäure bestehenden Niederschlag mit Wasser, versetzt die Lösung mit Kaliumacetat oder -nitratlösung, erwärmt, bis das Calciumcarbonat kristallinisch geworden ist, und filtriert ab. Der aus Calciumcarbonat und -fluorid bestehende Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit dem Filter in einem Platintiegel getrocknet, sodann nach Einäscherung des Filters schwach geglüht. Nach dem Erkalten setzt man verdünnte Essigsäure hinzu, um das Calciumcarbonat zu lösen, erhitzt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist, sammelt das Fluorcalcium auf einem Filter, wäscht es mit Wasser aus und glüht es mit dem Filter im Tiegel.

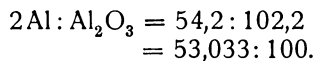
$$\begin{aligned} 2\text{F} : \text{CaF}_2 &= 38 : 78,09 \\ &= 48,662 : 100. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Aluminiums und Natriums übergießt man das Mineral in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt im Sandbade, bis diese zum Teil verdampft ist, läßt erkalten und löst den Rückstand in Wasser. Die wäßrige Lösung, welche das Aluminium und das Natrium als Sulfate enthält, wird mit einem möglichst geringen Überschuß von Ammoniak versetzt; nach der Fällung des Aluminiums erhitzt man so lange, bis der Geruch nach Ammoniak kaum mehr wahrnehmbar ist, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert ab und wäscht ihn erst durch Dekantation, dann

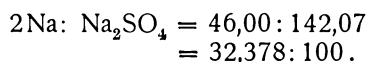
¹⁾ Weitere Fluorbestimmungen vgl. N. G. Stark, Z. anorg. Chem. **70**, 173 (1911) und Z. f. anal. Chem. **51**, 14 (1912). Über die Bestimmung des Fluors als Kieselfluorwasserstoffsäure vgl. S. Penfield u. W. D. Treadwell, Z. f. anal. Chem. **43**, 469 (1904).

²⁾ Bei Anwesenheit von Kieselsäure setzt man nach Fällung mit Ammoniumcarbonat noch ammoniakalische Zinkoxydlösung hinzu.

auf dem Filter mit heißem Wasser aus. Der etwas getrocknete und noch feuchte Niederschlag wird samt dem Filter in einen Platin- oder auch Porzellantiegel gebracht und nach dem Veraschen des Filters über dem Gebläse geglüht:



Das Filtrat von der Aluminiumfällung wird in einer Platinschale allmählich zur Trockne verdampft, durch mäßiges Glühen von den Ammoniumsalzen befreit, bis Gewichtskonstanz eintritt und das Natrium als Sulfat bestimmt. Durch Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat verwandelt man vor dem Glühen etwa vorhandenes Natriumhydrosulfat in Sulfat. Das Natriumsulfat soll vollkommen weiß sein, andernfalls ist es in Wasser nochmals zu lösen, abzufiltrieren und das Filtrat nochmals einzudampfen:



Quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoff.

Der Apparat zur Fluorbestimmung nach P. Jannasch.¹⁾

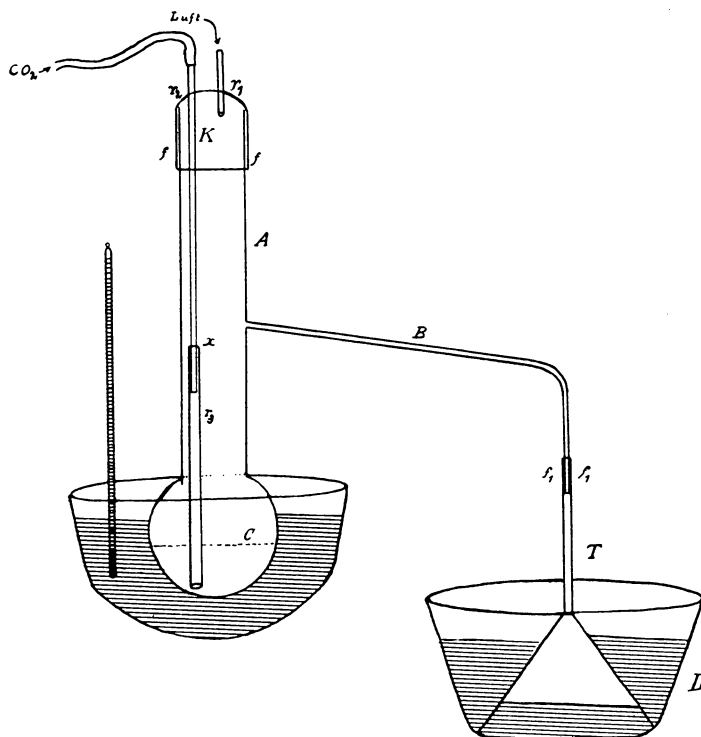


Fig. 126 a.

Derselbe besteht nur aus Platin und wurde nach Angaben von der Firma Heraeus in Hanau geliefert. Er stellt ein Destillierkölbchen A dar von

¹⁾ P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 415 (1904).

17 cm Höhe, dessen Kugel 75 ccm Flüssigkeit faßt. Der Hals besitzt eine Länge von 11 cm und einen Durchmesser von 1,9 cm. Die $\frac{1}{2}$ cm weite Ansatzröhre *B*, etwas über der Mitte der Hauptröhre beginnend, mißt 22 cm und ist am Ausgang 8 cm senkrecht nach unten gebogen. Ihr etwas verjüngtes Ende paßt luftdicht an die Tragröhre des ungefähr 70 ccm fassenden Platintrichters *T*. (Will man eine absolut tadellose Absorption der entweichenden Flußsäure erreichen, so braucht man denselben nur durch ein aufgelötetes Platinsieb zu verschließen). Der Kolbenhals wird verschlossen mit der möglichst dicht anliegenden Platinkapsel *K*, welche ihrerseits zwei Einleitungsröhren trägt, wovon die eine, r_1 (4,8 cm lang), dicht unter der Oberfläche endet, während die andere, r_2 und r_3 (20,6 cm lang), bis fast auf den Boden der Kugel reicht. Um nach Belieben einen Gasstrom durch die Flüssigkeit, bzw. nur durch den Luftraum des Kolbens leiten zu können, ist der Rohrteil r_3 abnehmbar, schließt aber bei *x* luftdicht auf. Bevor der Versuch in Gang gesetzt wird, schiebt man das Ende des Entwicklungsrohres *B* in den umgestülpten Trichter fest hinein und stellt letzteren auf den Boden der als Vorlage dienenden, 400 ccm raumhaltigen Platinschale *D*, in welcher sich 75–100 ccm Natronlauge befinden, die man sich jedesmal durch Abwägung von 4 g chemisch reinem Natronhydrat (aus Natrium) usw. frisch bereitet. Zur Erprobung des Apparates gibt man ungefähr 0,5 g über Schwefelsäure getrocknetes Natriumfluorid in das Kölbchen, klammert dasselbe in ein Stativ und schüttelt mittels eines langen Trichters 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Um sicher zu sein, daß alles Salz auf den Boden der Kugel gelangt und nicht etwa Spuren davon im Kolbenrohr haften bleiben, bedient man sich eines Wägegläschens von der Form Fig. 127, dessen Röhre

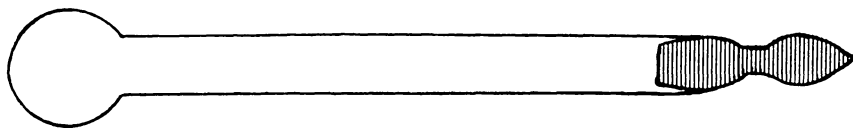


Fig. 127.

15 cm lang ist und also bis in die Mitte der Platinkugel reicht. Beim Füllen stülpt man den vorher ausgetrockneten Platinkolben über das geöffnete Wäge-
röhrchen bis zu dessen Kugel hinab und dreht jetzt das Ganze um usw. Die Öffnung des Apparates wird nun mit *K* fest verschlossen und die Fuge *ff*, sowohl wie diejenige $f_1 f_1$, mit einer konzentrierten Guttaperchalösung in Benzol sorgfältig überpinselt. Die lange Röhre r_2 verbindet man mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, die kurze r_1 mit einem Luft enthaltenden Gasometer und läßt die Kohlensäure relativ langsam, die Luft dagegen schneller durch den Apparat streichen. Man bediene sich zur Herstellung der Verbindungen nur tadelloser, etwas dickwandiger Schläuche und befestige sie an den Platinröhrchen endgültig mit Ligaturen aus weichem Kupferdraht. Außerdem ver-
sehe man sie dicht am Rohrende mit Klemmschrauben zur event. Unterbrechung der Gasströme. Die Kohlensäure, wie die Luft, passiert vor ihrem Eintritt in das Kölbchen einen vierfachen Trockenapparat (Woulffsche Flasche mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr, Fig. 128). Die Platinkugel taucht zu $\frac{3}{4}$ ihrer Höhe in konzentrierte Phosphorsäure. In diesem Bade steigert man

allmählich die Temperatur bis zu einem Maximum von 155—160°. Hierbei gehen, wie spezielle blinde Versuche zeigten, nur Spuren von Schwefelsäure über (durchschnittlich in 5 Stunden 0,1% auf $\frac{1}{2}$ g Substanz berechnet), welche die spätere Fällung des Fluors als Calciumfluorid nicht im geringsten benachteiligen. Die freigemachte Flußsäure wird durch den Kohlensäure-Luftstrom aus dem Apparat fortgetrieben und in der Vorlage, wo ihr die Platintrichereinrichtung eine große Absorptionsfläche bietet, von der Natronlauge lebhaft und vollständig aufgenommen. Durch die entweichenden Gasblasen findet in der Vorlage ab und zu ein leichtes Spritzen statt; es empfiehlt sich deshalb, die Platinschale mit einem durchbohrten Uhrglase zu bedecken, wodurch nicht nur zufälligen Verlusten vorgebeugt, sondern auch an dem Blankbleiben des Glases erkannt wird, daß keine Flußsäure aus der Flüssigkeit entwichen ist. Das Vorhandensein eines absolut dichten Verschlusses am Apparat prüft man zeitweise dadurch, daß man um die Stellen f_1 , f_2 usw. einen mit Ammoniak benetzten Glasstab führt, wobei keine weißen Nebel aufsteigen dürfen. Nachdem der Versuch 4—6 Stunden gedauert hat (die Zeitdauer richtet sich nach der Menge der verwendeten Substanz) entfernt man die Flamme und läßt den Gasstrom in etwas schnellerem Tempo durch den Apparat gehen, um die letzten, etwa noch vorhandenen Flußsäurespuren zu entfernen. Nach völligem Erkalten des Apparates kann derselbe nun auseinandergenommen werden. Hierbei überzeugt man sich durch Stichproben von dem Gelingen der Operation. Die in der Platinkugel befindliche Schwefelsäure zeigte, in ein Becherglas umgegossen, durchaus keine Partikelchen von unzersetztem Salz, und die mit derselben veranstaltete Prüfung auf Flußsäuregehalt ergab ein negatives Resultat. Zu diesem Zweck wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, schwach ammoniakalisch gemacht, erkalten gelassen und mit einigen Tropfen Chlorcalcium versetzt, wobei nicht eine Spur von Trübung entstand. Tauchte man aber einen mit Flußsäure befeuchteten Platindraht in die Lösung, so zeigten sich sofort deutliche Streifen von Calciumfluoridniederschlag.

Das übergegangene Fluorid wird nun, wie im folgenden, bei Kryolith beschrieben, als Calciumfluorid bestimmt.

Zur Analyse des Kryoliths bringt man in den Destillationskolben 0,5 g feines Mineralpulver mittels des 15 cm langen Wägegläschens und zwar so, daß man den Kolben umgestürzt über das Wägegläschen bringt, beide dann umdreht und so die Substanz auf den Boden des Platinapparates kommt. Nachdem letzterer eingeklemmt ist, setze man den Platintrichter in die mit 150—200 ccm reiner NaOH (etwa 4 g NaOH enthaltend) gefüllte große Platinschale, führe den Hals des Trichters durch ein durchbohrtes Uhrglas und verbinde ihn mit dem Einsatzrohr des Kolbens. Das Uhrglas hat den Zweck, etwaige Spritzverluste zu vermeiden.

Sobald dies alles vorbereitet ist, schüttet man mit Hilfe eines langen Trichters 20 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure zu dem Mineralpulver und

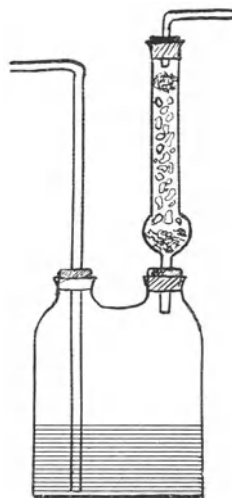
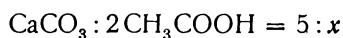


Fig. 128.

verschließt den Apparat vollständig, indem man die Einschliffstellen zur Sicherheit mit Kollodium verdichtet. Die längere Röhre wird jetzt mit einem Kippschen CO_2 -Entwickler, die kurze mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Es ist wieder darauf zu achten, daß zur Herstellung der Verbindungen nur tadellose, dickwandige Schläuche verwendet werden und dieselben an den Platinröhrchen mit Ligaturen aus weichem Kupferdraht zu befestigen sind. Die Kohlensäure wie die Luft passieren vor ihrem Eintritt in den Kolben einen einfachen Trockenapparat. Die Platinkugel selbst taucht zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe in konzentrierte Phosphorsäure. In diesem Bade wird allmählich die Temperatur auf $150\text{--}160^\circ$ gesteigert, wobei absolut keine Schwefelsäure übergeht. Nach 4—5 stündigem Erhitzen, wobei man in den letzten 2 Stunden den Luft- und Kohlensäurestrom etwas schneller gehen läßt, ist die Austreibung vollständig beendet. Nachdem Trichter und Uhrglas mit heißem Wasser abgespült sind, wird zur Fällung des Fluornatriums übergegangen, die Lösung also in der Platinschale zum Sieden erhitzt und dazu unter Umrühren eine heiße 25% ige reine Chlorcalciumlösung gegeben. Wegen der dabei entstehenden reichen Kohlensäureentwicklung ist es ratsam, die Platinschale nach Zugabe eines Teiles des Fällungsmittels gleich mit einem Uhrglas zu bedecken, damit das durch die entweichende Kohlensäure veranlaßte Spritzen keine Fehler verursacht.

Der nochmals aufgekochte Niederschlag wird auf einem genügend großen Filter gesammelt, so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers ohne Rückstand verdampft, das Filter samt Niederschlag noch feucht in die, zuvor auf einer einfachen Handwage tarierte, zur Fällung benutzte Schale gebracht, auf freier Flamme verascht und einige Minuten geblüht.

Man durchfeuchtet schließlich mit Wasser und gibt die berechnete, mit 100 ccm Wasser verdünnte Menge Eisessig dazu. Es sind nach dem Ansatz:



wenigstens 6 g Eisessig zur Sättigung nötig.

Nachdem alle Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben ist, setzt man noch ein wenig Essigsäure (1:5) zu und dampft zur Trockne. Sobald der Rückstand in der Platinschale den sauren Geruch völlig verloren hat, kann man mit heißem Wasser aufnehmen, das grauschwarze Fluorcalcium abfiltrieren und im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz glühen. Wegen der umständlichen und Schwierigkeiten bietenden Verarbeitung der schwefelsauren Lösung in dem Destillationskolben schließt man zur Bestimmung der übrigen Bestandteile des Kryoliths diesen in einer besonderen Portion mit Bortrioxyd auf, verjagt letzteres mit Salzsäuremethylester usw.

Die Ermittlung des Fluorgehaltes im Kryolith kann auch titrimetrisch ausgeführt werden, wenn man als Absorptionsflüssigkeit 200 ccm $\frac{1}{5}$ -Normalnatronlauge in der Platinschale vorlegt und den Kohlensäurestrom zur Überführung der Flußsäure durch Luft ersetzt. Nach 5 stündigem Erhitzen wird die Platinschale samt Trichter und Uhrglas weggenommen, worauf man die beiden letzteren und die Randpartien der Platinschale mit warmem Wasser sorgfältig abspritzt. Nach Zusatz von etwas Phenolphthalein ist nunmehr die Titrierung der Lösung mit $\frac{1}{5}$ -Normalsalzsäure und Zurücktitrierung auf Rot mit $n/10$ -Natronlauge zu erledigen (1 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH = 0,038 g F).

Beispiel: 200 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH-Vorlage: 0,4873 g angewandte Substanz.

Zur Zurücktitration wurden 139,7 ccm n/5-HCl gebraucht, also waren 60,3 ccm nötig, um den Fluorwasserstoff zu absorbieren:

$$60,3 \times 0,0038 = 0,2391 \text{ g F} = 49,06\%$$

Anmerkung:

Eine ganz neue Art der Fluorbestimmung hat Wilhelm Graf zu Leiningen-Westerburg¹⁾ ausgearbeitet. Sie beruht auf der Entwicklung des H_2F_2 -Gases aus kieselsäurefreiem Material und Überführung desselben in ein besonders präpariertes Glasrohr, dessen Ätzverlust man nach vollendeter Austreibung feststellt. Es ist dies ein interessantes, wenn auch keineswegs direktes Verfahren, welches gewiß in vielen praktischen Fällen gut brauchbar sein dürfte. Die wissenschaftliche Arbeit wird aber stets die direkte Methode als nur allein positiv beweiskräftig jeder indirekten Methode vorziehen.

Vorkommen des Chlors.

Von C. Doelter (Wien).

Außer in den unten angeführten Mineralien kommt Chlor im Meerwasser, in Quellwässern, Flüssen und Binnenseen vor, ferner gasförmig in vulkanischen Emanationen.

Vorkommen in Gewässern:

Alle Gewässer enthalten Chlor; bei Flußwässern ist dies durch Zersetzung von chlorhaltigen Mineralien erklärlich, bei dem Meerwasser ist die naheliegende Erklärung, das Chlor werde durch das Flußwasser herbeigeführt, nicht gut denkbar, weil die Menge des Chlors zu groß ist; F. W. Clarke²⁾ bemerkt, daß im Ozeanwasser $\text{Cl} > \text{SO}_3 > \text{CO}_2$ ist, dagegen beträgt im Flußwasser durchschnittlich die Menge von CO_2 mehr als die SO_3 und diese ist wieder größer als Cl.

Ebenso ist für die Basen Na, Mg, Ca die Anordnung der Menge nach, für das Ozeanwasser und für das Flußwasser das Umgekehrte. Man kann den großen Überschuß von Chlor im Seewasser dadurch nicht erklären; im Flußwasser ist Natrium im großen Überschuß gegen Chlor, im Seewasser umgekehrt (vgl. E. Ruppin).³⁾

Viele Forscher nehmen daher an, es sei das Chlor der ursprünglichen Atmosphäre der Erde entnommen. Siehe darüber T. Sterry Hunt⁴⁾ und R. Daly.

Wahrscheinlich ist es, daß vulkanische Exhalationen, namentlich auch in der postvulkanischen Zeit Chlor auf die Oberfläche gebracht haben; wir wissen ja, daß auch während der Eruptionen Salzsäure den Kratern entströmt und die vielen Chlorverbindungen, welche wir an Vulkanen finden, zeigen, daß Chlor nicht nur aus der Lava kommt, sondern, daß die bei vulkanischen Prozessen exhalieren Gase vielfach aus Chlorverbindungen bestehen; die Chloride sind ja sehr flüchtig.

Demnach ist als Quelle des Chlors in den Mineralien der Vulkanismus

¹⁾ Wilhelm Graf zu Leiningen-Westerburg, Chemikerzeitung **26**, Serie II, 967 (1902).

²⁾ F. W. Clarke, Data of Geochemistry 1916, 139.

³⁾ E. Ruppin, Z. anorg. Chem. **69**, 233 (1910).

⁴⁾ T. Sterry Hunt, Am. Journ. Sc. (2) **29**, 176 (1865); vgl. auch J. Joly, Tr. R. Soc., Dublin, **7**, 23 (1899).

anzunehmen und sowohl das Magma, wie auch die in der postvulkanischen Periode auftretenden Gase enthalten Chlor.

G. F. Becker¹⁾ hat berechnet, daß ein geringer Zustrom von vulkanischem Chlor genügt, um den Gehalt an Chloriden, bzw. den Überschuß des Meerwassers, gegenüber dem Flußwasser zu erklären.

Allerdings nahm man früher an, die vulkanischen Gase stammten aus dem Ozean, in welchem Falle diese Erklärung hinfällig wäre; indessen ist diese Hypothese heute unwahrscheinlich geworden.

Analysen von Solquellen.²⁾

In 1000 T. Sole	1	2	3	4	5
NaCl	12,71000	21,248	32,978	38,7315	224,363
KCl	0,09660	0,147	0,041	Spur	—
LiCl	0,03910	—	—	—	—
CsCl	0,00017	—	—	—	—
RbCl	0,00021	—	—	—	—
NH ₄ Cl	—	—	0,007	—	0,025
CaCl ₂	3,03100	1,767	8,578	15,9230	—
MgCl ₂	0,39870	0,016	2,166	12,9060	1,802
SrCl ₂	0,00810	—	0,096	—	—
BaCl ₂	—	0,158	0,006	—	—
KBr	0,02220	—	—	—	—
MgBr ₂	—	0,011	0,115	0,4685 (NaBr)	0,030
KJ	—	—	0,080 (CaJ ₂)	0,0133 (NaJ)	—
K ₂ SO ₄	—	—	—	—	0,612
Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	2,000
CaSO ₄	—	—	—	—	4,165
SrSO ₄	0,01950	—	—	—	—
BaCO ₃	—	0,002	0,004	—	—
SrCO ₃	—	—	0,059	—	—
CaCO ₃	0,19618	0,444	2,764	—	0,010
MgCO ₃	0,00958	0,124	1,377	—	Spur
FeCO ₃	0,00609	0,009	0,038	—	—
MnCO ₃	Spur	—	Spur	—	—
SiO ₂	0,00040	0,016	0,102	—	0,011
Al ₂ O ₃	0,00020	—	0,041 (Ton)	—	0,008†)
Phosphate	Spur	0,001 *)	—	—	—
Ammoniaksalze	Spur	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff	Spur	—	—	—	—
Organische Substanz	Spur	—	—	—	—

*) Kalkphosphate.

†) Tonerde und Eisenoxyd.

1. Solwasser von Dürkheim. In 1008 Fuß erbohrt. Temp. 18,1—19,4°; anal. R.Bunsen u. G.Kirchhoff, Pogg. Ann. **113**, 358 (1860).

2. Grubenwasser der Zeche Johann bei Steele, Steinkohlengebirge; anal. von der Mark, Correspondenzblatt des naturhist. Vereins der preuß. Rheinlande und Westfalens (3) **4**, 86 (1867).

3. Solwasser bei Tarentum, Pennsylvanien erbohrt, 17,5°; anal. E. Stieren in Kopp und Will, Jahresber. Chem. f. 1861, 1112.

4. Solquelle bei Hallowell, Amos Hubbs, Canada. In 57 Fuß Tiefe erbohrt; anal. T. Sterry Hunt in Logan Geol. of Canada 1863, 547.

5. Edelsole von Reichenhall; anal. Buchner in Liebig u. Kopp, Jahresber. Chem. f. 1859, 623.

¹⁾ G. F. Becker, Smithsonian Misc. Coll. **55**, Nr. 6 (1910).

²⁾ Nach J. Roth, Chem. Geol. **1**, 444 (1879).

Analysen von Salzquellen (nach F. W. Clarke).¹⁾

	A	B	C	D	E	F
Cl	55,83	53,08	57,38	52,74	58,79	60,78
Br	0,04	0,51	0,31	—	Spur	Spur
J, kombiniert	0,03	0,02	—	—	—	0,04
J, frei	—	—	—	—	—	0,11
SO ₄	3,12	6,03	5,37	8,36	0,94	0,15
CO ₃	2,63	2,34	—	1,88	0,61	0,17
PO ₄	—	—	—	—	—	0,05
Na	33,09	31,47	28,17	30,15	30,38	34,81
K	0,27	0,96	0,15	—	3,76	0,02
Li	—	—	—	—	Spur	—
Ca	3,72	3,56	6,15	4,74	4,90	3,14
Mg	1,13	1,57	2,30	2,09	0,40	0,60
Al	—	—	—	—	—	0,01
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0,02	—
Fe'	—	—	—	—	—	Spur
Fe ₂ O ₃	0,06	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,08	0,16	0,17	0,04	0,20	0,12
X	—	0,30	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- A. Cincinnati, artesischer Brunnen; anal. E. S. Wagner, Bull. geol. Surv. U.S. **32**, 133, (1886).
 B. Upper Blue Lick Spring, Kentucky; anal. J. E. Judge u. A. Fennel, ebenda.
 C. Montesano Springs, Missouri; anal. P. Schweitzer, Geol. Surv. Missouri **3**, 77 (1892).
 D. Tiefbohrung Brunswick, Missouri, aus 1505 Fuß Tiefe; ebenda.
 E. Utah Hot Springs, 55° C; anal. F. W. Clarke.
 F. Pahua, Neuseeland; anal. W. Skey, Tr. N. Zeal. **10**, 433 (1877).

	G	H	I	J	K
Cl	61,09	52,72	56,58	58,76	58,81
Br	0,15	0,42	0,04	0,37	0,19
J	0,03	0,54	Spur	0,14	0,01
F	—	—	—	—	Spur
SO ₄	0,18	Spur	0,78	0,12	—
S	—	—	—	—	0,23
CO ₃	—	7,66	3,13	1,07	2,12
PO ₄	—	Spur	Spur	0,02	Spur
AsO ₄	—	—	Spur	—	—
B ₃ O ₇	Spur	Spur	—	0,72	—
BO ₂	—	—	0,01	—	—
Na	34,04	33,08	32,60	36,18	33,61
K	—	Spur	1,16	0,42	0,48
Li	0,07	Spur	0,04	0,22	0,01
NH ₄	0,12	—	0,07	—	0,03
Ca	3,21	4,15	4,05	1,10	2,65
Sr	0,24	—	0,12	0,34	Spur
Ba	—	—	0,01	0,08	0,42
Mg	0,82	1,34	0,61	0,29	1,37
Mn	—	—	—	—	—
Fe'	0,03	—	0,04	0,14	—
Fe ₂ O ₃	—	0,09	—	—	—
Al	0,01	Spur	—	—	Spur
Cu	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,01	—	0,76	0,03	0,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ F. W. Clarke, Data of Geochemistry 1916, 183.

- G. Salsomaggiore; anal. R. Nasini u. F. Anderlini, G. Chim. it. **30**, 305 (1900).
 H. Marienquelle, Bayern; anal. A. Lipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 309 (1897).
 I. Kochbrunnen, Wiesbaden; anal. R. Fresenius, J. Nassau. Ver. Nat. **50**, 20 (1897).
 J. Arva-Polhora, Ungarn; anal. W. Kalman u. M. Gläser, Min. Mitt. **18**, 20 (1898/99).
 K. Harrogate, England; anal. T. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **39**, 500 (1881).

Wenn wir absehen von den eigentlichen Solquellen, so haben wir noch eine Reihe von Mineralquellen, welche Chlor führen, namentlich sind wichtig die Thermen, welche Chlor enthalten. Die bekannteste in Europa ist wohl die dem Granit entstammende Karlsbader Therme, welche Chlornatrium enthält; doch gibt es viele andere, F. W. Clarke¹⁾ hat eine Reihe von solchen Springs mit beträchtlichem Chlorgehalt aus den Vereinigten Staaten angeführt.

Ursprung des Chlors.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß das Chlor der vulkanischen Exhalationen aus dem Meerwasser stammt.

Ferner ist bezüglich des Ursprungs des Chlors auch das Vorkommen in Meteoriten zu berücksichtigen. Manche dieser enthalten das wasserfreie Eisenchlorid (Lawrencit); G. A. Daubrée²⁾ fand im Eisen von Ofivak, welches ja eher als terrestrisches Eisen angesehen wird, den Lawrencit.

V. M. Goldschmidt³⁾ hat in seiner Besprechung der geochemischen Verteilungsgesetze der chemischen Elemente in seiner dritten Abteilung den Silicatschmelzen auch die Haloiden: Chlor, Fluor, Brom und Jod eingereicht. Bezüglich der Dampfhülle hat er Chlor nur mit einem Fragezeichen angeführt.

Wir haben also als Ursprung des Chlors, welches die zahlreichen Chlorverbindungen bildet, vor allem das Magma anzusehen. Ein Teil des Chlors verbleibt in der Lava, der andere tritt gasförmig aus und bildet die vulkanischen und postvulkanischen Exhalationen. Der Durchschnitt des Chlors aus einer Vesuvlava aus dem Jahre 1858 war nach C. F. Rammelsberg⁴⁾ 0,24%. In vielen Gesteinsanalysen, namentlich in neueren, findet man merkliche Mengen von Chlor; namentlich, was sehr verständlich, in solchen, welche Sodalith enthalten, wie Phonolithe, Nephelinite, Basalte. Aber auch andere Gesteine enthalten wenigstens Spuren von Chlor.

R. T. Chamberlin,⁵⁾ welcher die Gase, die in Gesteinen eingeschlossen sind, untersuchte, fand kein Chlor mehr, was aber nicht ausschließt, daß solches ursprünglich vorhanden war; es wird sich aber rasch mit Alkalimetall vereinigt haben. Dagegen enthalten viele Laven noch Chlorgas (S. 991).

Was die Gase anbelangt, so ist von neueren Arbeiten namentlich auf die von A. Brun⁶⁾ hinzuweisen, welcher die Exhalationen so vieler Vulkane untersuchte; namentlich in den Gasen des Krakatauas fand er viel freies Chlor. Diese Gase können im Laufe der geologischen Perioden zur Anreicherung des Ozeans mit Chlornatrium beigetragen haben.

¹⁾ F. W. Clarke, l. c., Publ. Nr. 106 des Carnegie Instit. 1908.

²⁾ G. A. Daubrée, Études synthet. de géol. experim., Paris 1879, 557.

³⁾ V. M. Goldschmidt, Videnskap, Skrifter 1923, Nr. 3.

⁴⁾ Nach J. Roth, Chem. Geol. III, zweite Abt. 283 (1893).

⁵⁾ R. T. Chamberlin, Geol. I, 588, 602 (1904).

⁶⁾ A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Genève, Bände 19, 22, 25, 27, 28, 29 (1905—1910).

In der Obsidianlava vom Krakataua, fand A. Brun per Kilogramm 380 bis 543 ccm Gas von folgender Zusammensetzung:

Cl ₂	59,64	49,94	82,04	93,2
HCl	11,63	15,54	—	—
SO ₂	7,99	11,61	2,46	—
CO ₂	6,73	6,87	8,89	—
CO	4,78	5,68	—	—
O	0,50	—	—	—
N ₂	8,73	10,36	6,61	7,0
	100,00	100,00	100,00	100,0

Dagegen fand A. Gautier¹⁾ bei der Untersuchung der Gase der Vesuv-eruption von 1906 nur 0,78% Chlorwasserstoff, dagegen sehr viel Wasserdampf, sowie auch Stickstoff.

F. A. Perret²⁾ untersuchte die Lava des Kilauea im Sommer 1911 und fand darin:

(Na, K)Cl	75 mg pro kg
NH ₄ Cl	15 mg pro kg

Außerdem waren in dem Material 310 ccm Gase von folgender Zusammensetzung enthalten:

Cl ₂	Spur
HCl	4,6%

Außerdem war vorhanden 14,4% SO₂, dann CO, CO₂, H und N.

Bezüglich des Chlorgehaltes der Gewässer, namentlich der Grubenwässer, muß auf die Arbeiten von Alfred C. Lane³⁾ verwiesen werden, welcher auf die Verschiedenheit der Wasser geringerer und größerer Tiefe hingewiesen hat. Unterhalb 1500 m sind solche Wässer oft salzhaltiger als das Meerwasser. In seiner letzten Schrift⁴⁾ hat derselbe Forscher besonders auf den Chlorcalciumgehalt aufmerksam gemacht; wichtig für uns sind auch seine Betrachtungen der Provenienz des Chlors; er bemerkt, daß Chlor im vulkanischen Magma, in vulkanischen Gläsern und auch im Wasser der Quarzeinschlüsse gefunden wurde, abgesehen vom Apatit. Ich gebe hier seine Tabelle der Gase, welche in vulkanischem Glas enthalten ist.

	1	2	3	4	5
ccm Gas pro kg bei 9° C u. 760 mm .	417	371	370	754	165
Cl ₂ mit etwas S ₂ Cl ₂	14,47	18,29	18,34	Spur	13,45
HCl-Gas	50,75	45,82	50,10	89,22	6,06
SO ₂ ⁴⁾	8,31	13,45	0,89	7,72	{ 65,83
CO ₂	9,83	fehlt	15,46		
O ₃	1,43	fehlt	Spur	Spur	Spur
N und CO	15,21	22,44	15,21	3,06	14,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Vom River Manoek bei Garoet, Java (Tji Manoek).

¹⁾ A. Gautier, Bull. soc. chim. (4) 5, 977 (1909).

²⁾ F. A. Perret, Am. Journ. 36, 475 (1913). Ref. N. JB. Min. etc. 1914, I, 365.

³⁾ Alfred C. Lane, Ref. in N. JB. Min. etc. 1911, II, 207—209.

⁴⁾ Derselbe, Bull. of the Amer. Association of Petroleum Geologists 2, 1283, Dez. 1927. In der Originalabhandlung steht SO, wohl ein Druckfehler.

2. Von dem Vulkan Patoeha, 30 Kilometer südl. von Bandoeng, Java.
3. Von einem großen Obsidianstrom von Kendang bei Pasir Kiamis, westl. von Garoet, Java.
4. Von Lipari.
5. Von Montaña Blanca, Pico de Teyde, Canarische Inseln, Tenerife.

Schließlich möchte ich auf seine Tabelle von Wasseranalysen amerikanischer Provenienz hinweisen, in welcher beträchtliche Mengen von Chlor ausgewiesen sind. Diese Chlormengen sind oft größer als die Mengen von Mg, Ca und Na, was, wenn auch nur ausnahmsweise auftretend, sehr merkwürdig ist.

Wichtig ist auch das Verhältnis Na:Cl, welches in vielen seiner angeführten Analysen weniger als 1 beträgt und bei diesen zwischen 0,17 und 0,57 beträgt. Andere Analysen von Gewässern zeigen allerdings ein Verhältnis Na:Cl größer als 1. In einem Falle ist dies sogar größer als 20, in den meisten Fällen schwankend zwischen 1,7 und 9,8. Verfasser bespricht auch die Ansichten über das Vorkommen von Chlor und Wasser in vulkanischen Exhalationen (siehe darüber die Arbeiten von A. Brun).¹⁾

Siehe bei A. C. Lane auch andere Publikationen über diesen Gegenstand, welche hier nicht besprochen werden können.

Demnach haben wir den vulkanischen Ursprung der Chloride genügend bestätigt, aber nur ein Teil derselben ist in der Natur direkt aus vulkanischem Material entstanden; die meisten sind erst auf sekundärem Wege ausgeschieden worden.

Übersicht der Chlorverbindungen.

Chlor bildet eine große Anzahl von Verbindungen, welche hier angeführt werden sollen.

Chlornatrium	Bleichlorid
Chlorkalium	Manganchlorür
Chlorammonium	Aluminiumchlorid
Chlorkupfer	Ferrichlorid
Chlorsilber	Bischofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Quesilberchlorür	Eriochalit $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
Calciumchlorid	Chloraluminat $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Magnesiumchlorid	

Die eben genannten Verbindungen sind die einfachen; weitere sind folgende, in welchen mehrere Metalle vorhanden sind:

Huantajayit (Na, Ag)Cl	Lawrencit
Embolit Ag(Cl, Br)	

Wir haben ferner die Doppelchloride:

Bäumlerit	Douglasit
Chloromanganokalit	Tachhydrit
Rinneit	Kremersit
Pseudocotunnit	Erythrosiderit
Carnallit	

¹⁾ A. Brun, Exhalaison volcanique, Genève 1911.

Ferner erscheinen die Oxychloride: (Vgl. S. 1010.)

Matlockit	Atacamit
Mendipit	Cumengeit
Penfieldit	Boleit
Lorettoit	Pseudoboleit
Petterdit	Koenenit
Terlinguait	Hydromelanothallit
Eglestonit	Atelit
Fiedlerit	Tallingit
Laurionit	Footeit
Percylith	Kempit
Melanothallit	Chloroxiphit
Diaboleit	Sarawakit, Daubr�eit

Sonstiges Vorkommen von Chlor in Mineralien. Es gibt noch eine Reihe von Mineralien, in welchen Chlor vorhanden ist; darunter sind besonders Silicate, so in der Gruppe des Sodaliths, in der Skapolithgruppe, Friedelitgruppe.

Ferner kommt Chlor in vielen Phosphaten und Arsenaten, auch Vanadaten vor und wir haben eine eigene Abteilung derselben behandelt: die Apatitgruppe.

Unter den Sulfaten haben wir eine Anzahl von solchen, welche als Komplexverbindungen von Sulfat und Chlorid zu betrachten sind, so Trudellit, Kainit, Sulfohalit. Spangolith, Connellit und Arzrunit sind chlorhaltige Verbindungen.

Von Carbonaten sind zu nennen: Phosgenit, Northupit.

Ferner sind zu erwähnen: Nadorit, Heliophyllit, Ochrolith.

Vorkommen von Fluor.

Freies Fluor wurde bisher, mit Ausnahme von gasförmigen Einschlüssen, so im Fluorit von Wölsendorf, nicht aufgefunden. H. Becquerel und H. Moissan¹⁾ fanden in einem Flußspat von Quinc  gasförmiges Fluor und nach Lebeau²⁾ enthält der Smaragd von Chanteloube ebenfalls Fluor. In den Exhalationen des Vesuvs wurde bisher kein freies Fluor gefunden, was bei der großen Reaktionsfähigkeit des Fluors nicht zu verwundern ist. Dagegen fand R. V. Matteucci³⁾ Fluorwasserstoff in den Vesuvgasen der Eruption von 1898.

In den Fluoriten scheint Fluor übrigens nicht nur in den zwei erwähnten Fällen, sondern auch in mehreren anderen beobachtet zu sein. Namentlich der Flußspat von Wölsendorf, welcher, wie wir sehen werden, in so mancher Hinsicht interessant ist, enthält merkliche Mengen von Fluor (siehe Näheres darüber bei Fluorit). Fluor wurde besonders im sog. Autozonit (Schönbein) gefunden.⁴⁾

Jedenfalls ist Fluor wie auch Chlor in Mineralien von vulkanischem Ursprung. V. M. Goldschmidt⁵⁾ rechnet Fluor zu den lithophilen Elementen; dieses Element dürfte jedenfalls im Magma in nicht ganz geringen Mengen vorhanden sein und auch die postvulkanischen Exhalationen enthalten Fluorverbindungen, unter denen das Siliciumfluorid keine geringe Rolle spielen dürfte. Kieselflußsäure wird als Fluorquelle zu berücksichtigen sein.

¹⁾ H. Becquerel u. H. Moissan, C. R. 111, 669 (1890).

²⁾ Lebeau, ebenda 121, 601 (1895).

³⁾ R. V. Matteucci, ebenda 129, 65 (1899).

⁴⁾ F. L. Sine, Contr. Canad. Miner. Nr. 20, 22 (1925).

⁵⁾ V. M. Goldschmidt, l. c.

Schon A. Scacchi¹⁾ hat in der Campania Fluorverbindungen in vulkanischen Tuffen konstatiert. Da eine Anzahl von Silicaten, wie Topas und Glimmer fluorhaltig ist, so dürfte auch im Magma Fluor vorhanden gewesen sein.

Besonders in den Pegmatiten scheint Fluor eine große Rolle gespielt zu haben; die Apatit führenden Gänge sind jedenfalls stark fluorhaltig gewesen; dann ist namentlich die Zinnerzformation durch Fluormineralien gekennzeichnet, so daß man behaupten kann, daß viele primär gebildete Gesteine fluorhaltig waren. Der Flußspat selbst, ist ja auch ein pneumatolytisches Mineral, wenngleich er sich auch mitunter auf sekundärem Wege bilden kann, aber das Fluor stammt aus vulkanischem Material.

Die Menge des im Magma vorhandenen Fluors ist größer als die des Broms und Jods.

Über die Verbreitung des Fluors im Mineralreiche berichtete K. Andrée.²⁾

K. Andrée macht auf die universelle Verbreitung des Fluors in der Natur aufmerksam, namentlich in Korallen verschiedener Schalen von Land- und Süßwassertieren, wie auch von Meerestieren; der Fluorgehalt stammt aus dem Meerwasser. Es ist in manchen Fällen möglich, daß das Fluor des Meerwassers unter Mitwirkung von Organismen konzentriert wurde. Fluoritisierung geht auch unter Mitwirkung von Thermen vor sich.

Sekundär ist der Gehalt des Fluors in Sedimenten oder Pflanzenteilen, in welchen er ebenfalls gefunden wurde und dann auch in Knochen und tierischen Resten. Über Vorkommen von Fluor siehe bezüglich der Mineralwässer auch Casares, F. Parmentier, G. Lepierre³⁾ u. a. Übrigens kann der Fluorgehalt in Mineralwässern sowohl sekundär sein, was meistens der Fall sein dürfte, er kann aber in Thermen auch direkt vulkanischen Ursprungs sein.

Was den Fluorgehalt von Mineralquellen anbelangt, so haben wir darüber viele Angaben. P. Carles⁴⁾ wies Fluor zuerst in dem Wasser des Bourbonnais und von Nérís nach; später hat er eine große Zahl von Wässern untersucht und Fluorgehalte von 0,002—0,02 per Liter gefunden.

Das Mineralwasser der Grande Grille von Vichy enthält auf einen Liter 4,35 mg und das Wasser von Luxeuil 2,96 mg Fluor; beide Quellen sind vulkanischen Ursprungs. Eine Quelle von Ojo Caliente (N.-Mexico) enthält Fluor nach F. W. Hillebrand.⁵⁾

Besonders A. Gautier hat dem Fluorgehalt der vulkanischen Emanationen und der Gewässer Aufmerksamkeit geschenkt. Er untersuchte speziell das Gas einer Vesuvfumarole. In einem Liter des aufgefangenen trockenen Gases wurde 0,110 mg Fluor aufgefunden, dies beträgt also den 7652sten Teil des Gesamtvolums, oder da sich doch etwas Wasserdampf in der Flasche zeigte, richtiger den zehntausendsten Teil.

In einem Liter des einem 150 m tiefen Bohrloch der toscanischen Suffioni entnommenen Gases fand er auf einen Liter trockenen Gases 0,255 mg Fluor. Dies wäre demnach 0,268 mg HF, auf das Gesamtvolumen berechnet 1:127,000. Der Liter des in der Kühlschlange kondensierten Wassers enthält 3,72 mg Fluor

¹⁾ A. Scacchi, Rend. Accad. Napoli, Okt. 1882; Z. Kryst. **7**, 630 (1883). Der Ursprung der fluorhaltigen Mineralien wird auf Fluorsiliciumexhalationen zurückgeführt.

²⁾ K. Andrée, Tsch. min. Mit. **28**, 535 (1909).

³⁾ G. Lepierre, C. R. **128**, 1289 (1899).

⁴⁾ P. Carles, C. R. **144**, 37 (1907).

⁵⁾ F. W. Hillebrand, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 113, 114 (1893).

Gasmengen in Mt. Pelée-Laven.

Gewichtsprozentage in den Gesteinen

	CO ₂	CO	H ₂	N ₂	A	SO ₂	S ₂	Cl ₂	F ₂	H ₂ O	Totalgehalt der Gesteine
MP ₄	0,02219	0,00242	0,00002	0,00210	nicht best.	nicht best.	0,00650	0,00308	0,00573	0,08874	0,13066
MP ₅	0,01782	0,00225	0,00002	0,00095	0,00001	0,00030	0,00108	0,00110	0,00505	0,05957	0,08818
MP ₆	0,02575	0,00139	0,00001	0,00249	0,00003	0,00004	0,00435	0,00398	0,00192	0,04543	0,09145
MP ₁	0,01614	0,00173	0,00004	0,00327	nicht best.	nicht best.	0,00915	0,03669	0,00803	0,06289	0,13794
MP ₇	0,00801	0,06132	0,00019	0,00131	Spur	0,00015	0,00076	0,01544	0,00867	0,38076	0,41658

Volumen in Prozenten des ganzen Gasvolumens bei 1200° und 760 Millimeter Druck

Kubikzent. des Gases per Gramm Gestein

MP ₄	8,609	1,473	0,199	1,228	nicht best.	nicht best.	1,732	0,934	2,575	83,248	7,1
MP ₅	10,109	2,007	0,252	0,854	0,008	0,117	0,422	0,387	3,317	82,525	4,8
MP ₆	20,260	1,391	0,185	2,494	0,023	0,017	1,908	1,575	1,420	70,726	4,3
MP ₁	7,441	1,256	0,435	2,371	0,007	nicht best.	2,892	10,495	4,289	70,812	5,9
MP ₇	0,824	0,214	0,427	0,213	Spur	0,010	0,053	0,991	1,038	96,227	20,5

Atomprozentage

	Kohlenstoff	Hydrogen	Oxygen	Stickstoff	Argon	Schwefel	Chlor	Fluor
MP ₄	3,455	57,241	34,876	0,840	nicht best.	1,186	0,639	1,763
MP ₅	4,140	56,623	35,795	0,581	0,003	0,331	0,264	0,263
MP ₆	7,541	49,519	39,219	0,224	0,078	1,333	1,097	0,988
MP ₁	3,324	54,360	27,016	1,809	0,003	2,208	8,008	2,372
MP ₇	0,352	65,070	33,029	0,142	Spur	0,041	0,668	0,700

Hierbei bedeuten MP₄, MP₅, MP₆, Hypersthenandesite, während MP₁ sich auf einen Bimsstein bezieht und MP₇ bei der Untersuchung der glasigen Schicht einer Brotkrustenbombe galt.

oder 3,92 mg HF. Die Temperatur dieses Suffioni war 150°; die Suffioni, welche CO₂, NH₃, CH₄, H₂S, B₂O₃, H₂O, N, Ar, He führen, sind schwach sauer.

Über den Fluorgehalt der Quellen und des Meerwassers siehe auch den Aufsatz von R. Kremann über Wasser, Bd. III, S. 896.

Über die weite Verbreitung des Fluors in thermalen und vulkanischen Absätzen siehe A. Gautier.¹⁾

Auch in den aus festem Granit durch Erhitzen gewonnenen Gasen fanden sich Spuren von Fluor.

Wie das Fluor in vulkanischen Gesteinen verbreitet ist, so kommt es auch in Meteoriten vor, in welchen es in vielen Fällen durch F. Berwerth und neulich durch G. P. Merrill²⁾ nachgewiesen wurde.

Während, wie wir sahen, Chlorwasserstoffgas und auch freies Chlor in vulkanischen Gasen häufig sind, war Fluor im allgemeinen sehr selten gefunden worden. E. S. Shepherd u. H. E. Merwin³⁾ haben bei der Untersuchung der Gesteine und Auswürflinge des Mont Pelée auch die in diesen enthaltenen Gase untersucht. Diese bestehen zumeist aus Wasserdampf, enthalten aber neben Chlor auch beträchtliche Mengen von Fluor. Vorstehend die von diesen Autoren gegebene Tabelle (S. 995).

Verzeichnis der Fluoride.

Villiaumit NaF	Fluocerit
Fluorit CaF ₂	Yttrocalcit
Sellait MgF ₂	Yttrocerit
Fluocerit (Ce, La, Dy)F ₃	Hieratit K ₂ SiF ₆
Hydrofluocerit	Kryptohalit
Fluellit AlF ₃ · H ₂ O	Avogadroit
Kryolith Na ₃ AlF ₆	Malladrit
Kryolithionit	Kaliumfluostannat
Chiolith 3AlF ₃ · 5NaF	Pachnolith
Prosopit	Thomsenolith
Yttrofluorit	Evigtokit (Gearsutit)
Yttrocalciumfluorid	Ralstonit

Unter den Oxyhalogeniden sind Fluorverbindungen wenig vertreten: Nocerin.

Außer in den Haloiden kommt Fluor noch in einer Reihe von Mineralien vor.

Phosphate: Apatit, Phosphorit, Svabit, Fermorit, Rodophosphit, Amblygonit, Piemontit, Spodiosit, Wagnerit, Herderit, Triplit, Tilasit, Jezekit, Staffelit.

Aerseite: Durangit.

Silicate: Topas, Zuyit, Prolektit, Chondrodit, Humit, Klinohumit, Mosandrit, Johnstrupit, Rinkit, Vesuvian, Custerit, Hjortdahlit, verschiedene Glimmer, namentlich Zinnwaldit, Lepidolith, Turmalin.

Manche Kaoline enthalten nach A. Gautier kleine Mengen von Fluor.

¹⁾ A. Gautier, C. R. **157**, 820 (1913).

²⁾ G. P. Merrill, Proc. Nat. Acad. **4**, 178 (1918). Ref. N. JB. Min. etc. 1921, II, 33.

³⁾ E. S. Shepherd u. H. E. Merwin, Journ. of Geol. **35**, 97 (1927).

Weitere fluorhaltige Silicate sind Rowlandit, Melinophan, Leukophan, Leifit, Narsarsukit, Britholit.

Von Zeolithen ist der Apophyllit fluorhaltig.

Von Silico-Zirkoniaten ist zu erwähnen der Eudialyt.

Sulfate: Sulfohalit, Creedit.

Carbonate: Bastnäsit, Parisit, Kordylit, Weibyeit.

Vorkommen von Brom.

Auch dieses Element dürfte im Magma vorhanden sein, obgleich eine Analyse eines bromhaltigen vulkanischen Gesteins bisher nicht vorliegt, V. M. Goldschmidt¹⁾ rechnet es, wie Chlor und Fluor, zu seinen lithophilen Elementen. Gegenüber Chlor kommt aber dieses Element nur in kleinsten Mengen vor, was ja auch die nur ganz geringe Zahl von bromhaltigen Mineralien beweist.

Brom ist aber meistens ein Begleiter des Chlors in dessen Verbindungen, doch scheinen meistens die Mengen so gering zu sein, daß sie in den Analysen nicht vorkommen.

Die Hauptquelle des Broms ist das Meerwasser, daneben gibt es noch eine Anzahl von Quellen, wie die von West-Virginia und Michigan (siehe Tabelle).

An einigen Orten sind die Salzlager so reich an Brom, daß dieses industriell gewonnen werden kann, so hat H. E. Boeke eine Tabelle des Bromgehaltes verschiedener Gruben des Staßfurter Reviers gegeben (S. 998).

Ferner hat F. W. Clarke²⁾ eine Zusammenstellung einiger bromhaltiger Laugen gegeben; in Michigan wird das Brom industriell gewonnen.

In freiem Zustande ist begreiflicherweise Brom in der Natur nicht vorhanden, da sich Bromgas mit Wasserstoff sofort zu Bromwasserstoff verbinden würde. Es wird von R. V. Matteucci³⁾ über einen Bromgehalt in Fumarolen des Vesuvs berichtet; es dürfte sich wahrscheinlich um Bromide handeln, obgleich in Analogie mit dem dort vorkommenden Chlorwasserstoff das Vorkommen von gasförmigem Bromwasserstoff nicht unmöglich ist. In der Natur findet sich Brom als Bromid und in Lösung als Bromion Br'.

Was die Menge der Bromsalzbestandteile der Erdrinde anbelangt, so beläuft sich eine Schätzung von J. H. L. Vogt⁴⁾ auf etwa 0,001 ‰; die feste Erdkruste würde nach ihm einige zehntausendstel Prozente enthalten; in der Reihenfolge der Elemente nach ihrer Menge berechnet, würde Brom den fünfundzwanzigsten Rang einnehmen.

W. Ackroyd⁵⁾ schätzt die Menge des Broms auf 0,000583 ‰ der Erdmasse; den Gehalt an Brom des Meerwassers schätzt er auf 0,01—0,015 ‰. Im Verhältnis zu Chlor im Meerwasser (Ostsee, Adria, Atlantischer Ozean, Mittelmeer) ist 1:300 anzunehmen (nach E. Berglund).⁶⁾

¹⁾ V. M. Goldschmidt, l. c.

²⁾ F. W. Clarke, Bull. Phys. Soc. Washington 1889, II.

³⁾ R. V. Matteucci, Rend. Accad. Napoli (3) 36, 100 (1897).

⁴⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1898, 225, 324. Siehe auch F. W. Clarke, l. c.

⁵⁾ W. Ackroyd, Ch. N. 86, 187 (1902).

⁶⁾ E. Berglund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2888 (1885).

Aus dem Meerwasser ist Brom in verschiedene Seepflanzen gelangt, übrigen kommt es auch in gewissen Süßwasserpflanzen vor.

Bromgehalt der Salzminerale (nach E. H. Boeke).

	100 $\frac{\text{Mol. Br}}{\text{Mol. Br} + \text{Mol. Cl}}$	Gew.-Proz. in den Kristallen
Lösung	1	—
Bischofit	0,5	0,39
Carnallit	0,32	0,28
Sylvin, aus an Carnallit gesättigter Lösung .	0,34	0,36
Sylvin, aus Mg-freier Lösung	0,18	0,19
Tachydit	0,22	0,20
Steinsalz, aus stark Mg-haltiger Lösung . .	0,018	0,025
Steinsalz, aus Mg-freier Lösung	0,012	0,016

H. E. Boeke¹⁾ hat sich eingehend mit dem Bromgehalt der Kalilagerstätten beschäftigt; namentlich hat er nachgewiesen, daß sowohl Carnallit als auch Sylvin und Tachydit merkliche Mengen von Brom enthalten, die aber an verschiedenen Stellen des Zechsteinmeeres sehr verschieden sind. Siehe die Tabellen von H. E. Boeke bei diesen Mineralien.

Er hat ferner ein chemisches Profil der Salzablagerung von der Anhydritregion bis zum grauen Salztou im Berlepsch-Bergwerk, Staßfurt gegeben. Nach seinem Profil geht die Anhydritregion von 0—40 m, die Polyhalitregion von 40—90 m, die Kieseritregion von da bis 140 m; hierauf folgen die Carnallitregion mit 15 m, das Steinsalzmittel mit 20 m. Bei 175 m haben wir Hartsalz, bei 180—186 m wieder Carnallit. H. E. Boeke hat nun den Bromgehalt bestimmt. Er bestimmte sowohl den Bromgehalt als auch die Gewichtsprozent Carnallit, sowie den Chlorgehalt. Ich gebe einige seiner Daten:

Strecke	g Salz	Gew.-Proz. Br
0—1,5	50	0,013
50—51,5	50	0,018
85—86,5	30	0,025
100—101,5	30	0,025
120—121,5	20	0,090
139—140,5	10	0,125
144—146	10	0,175
150—151,5	20	0,057
158—160	50	0,055
168—170	50	0,030
178—180	20	0,030
180—182	20	0,074
182—184	20	0,115
187—187,6	10	0,134

Hierbei ergab sich, daß der Carnallit in der Kieseritregion stärker bromhaltig ist, als in der eigentlichen Carnallitregion; dabei ist der hohe Bromgehalt dort nicht auf Vorhandensein von Sylvin zurückzuführen. Der jüngere Carnallit weist weniger Bromgehalt auf, als der ältere.

Weitere Details siehe bei Carnallit und Sylvin.

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. 45, 369 (1908).

Fehlen des Jods in den Kalisalzen. Es ist einigermaßen merkwürdig, daß dem Brom der Kalisalze nicht auch Jod beigemischt ist. H. E. Boeke¹⁾ hat sich damit beschäftigt und hat auch Versuche ausgeführt, um zu ermitteln, ob Brom die Fähigkeit hat, das Chlor in den betreffenden Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalzen isomorph zu vertreten. Es ergab sich, wie seine Tabelle zeigt, daß dies fast nie der Fall war. Die kleine Menge Jod, welche in Chlornatriumkristallen angetroffen wurde, rührt wahrscheinlich von Einschlüssen her (siehe S. 1003).

Trotzdem wird man annehmen müssen, daß auch das Zechsteinmeer jodhaltig war, aber es wurde von den betreffenden Salzen nicht aufgenommen. Wahrscheinlich wurden die Jodverbindungen umgesetzt.

Ferner wird Brom von L. Hollunder aus einem Zinkerz erwähnt, dann wurde es von A. Duflos und Ch. Mène²⁾ in Steinkohlen gefunden, endlich von R. F. Marchand im Regen- und Schneewasser.

Von bromhaltigen Mineralwässern nenne ich die von Bourbonne und Cheshire, dann aber natürlich die Salzsolen. Ich gebe unten eine Tabelle bromhaltiger Wässer.

Bromide.

Brom kommt nur in wenig Mineralien vor, hauptsächlich in Silberbromid, Embolit, Jodobromit, Bromcarnallit, Ammoniumbromid.

Es ist aber wahrscheinlich, daß auch NaBr, KBr in isomorpher Mischung mit NaCl und KCl vorkommen. Wir werden daher auch diese Verbindungen betrachten.

Bromgehalt von Quellen und Seen.

Nr.	Bromgehalt	Vorkommen
1	0,51	Von Upper Blue Lick Spring, Kentucky.
2	0,31	Von Montesano, Missouri.
3	0,42	Von der Marienquelle, Bayern.
4	0,27	Von Arva-Polhora, Ungarn.
5	1,13	Von Congress Spring, Saratoga, New York.
6	0,37	Von Franklin, Artesischer Brunnen, Ballston, New York.
7	0,53	Von Conneautville, Pennsylvania, aus 2,667 Fuß Tiefe.

1. Anal. J. F. Judge u. A. Fennel nach F. W. Clarke, l. c., S. 183.
2. Anal. P. Schweizer, Bull. geol. Surv. Missouri **3**, 77 (1892).
3. Anal. A. Lipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 309 (1897).
4. Anal. W. Kalmann u. M. Gläser, Min. Mitt. **18**, 443 (1898/99).
5. Anal. C. F. Chandler, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 32, 38 (1889).
6. Anal. wie oben.
7. Anal. A. E. Robinson u. C. F. Mabery, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 915 (1889).

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 388 (1908).

²⁾ A. Duflos u. Ch. Mène nach R. Abegg u. Fr. Auerbach, Handb. anorg. Chemie **4** (1913).

Bromgehalt des Meerwassers.

Nr.	Bromgehalt*)	Vorkommen
1	0,188	Mittel aus 77 Analysen. Meereswasser, gesammelt von der Challenger-Expedition.
2	0,179	Vom Atlantischen Ozean, vom Kap der Guten Hoffnung bis England. Mittel aus 22 Analysen.
3	0,19	Vom Atlantischen Ozean bei Dieppe.
4	0,19	Vom Irischen Meer.
5	0,17	Vom Golf von Mexico bei Florida.
6	0,18	Vom Mittelmeer bei Karthago.
7	0,19	Vom Mittelmeer zwischen Bizerta bis Marseille.
8	0,17	Vom Marmarameer.
9	0,18	Vom Schwarzen Meer.
10	0,18	Mittel von 4 Analysen. Rotes Meer.
11	0,26	„Mare Morto“ der Insel Lacroma (Adriatisches Meer).

*) Bromgehalt im festen Rückstand.

1. Anal. W. Dittmar nach F. W. Clarke, l. c., S. 128.
2. Anal. C. J. S. Makin, Ch. N. **77**, 155 (1898).
3. Anal. T. Schloesing, C. R. **142**, 320 (1906).
4. Anal. Th. Torpe u. E. H. Morton, Ann. d. Chem. **158**, 121 (1871).
5. Anal. G. Steiger nach F. W. Clarke, l. c., Nr. 1.
6. Anal. T. Schloesing wie Nr. 3.
7. Anal. wie oben.
8. Anal. Natterer, Monatsh. f. Chem. **16**, 405 (1895).
9. Anal. S. Kolotoff, J. Russ. Phys. Chem. **24**, 82 (1893).
10. Anal. C. Schmidt, Bull. Ac. St. Pétersb. **24**, 231 (1878).
11. Anal. W. Loebisch u. L. Sipöcz, Tsch. min. Mit. 1876, 171.

Vorkommen von Jod.

Jod ist viel verbreitet in der Natur, kommt aber stets in geringen Mengen vor.

Freies Jod gibt R. V. Mateucci¹⁾ mit freiem Brom in den Gasen der Vesuverruption 1889 und 1895 an. Ferner konstatierte H. Erdmann²⁾ dasselbe in den Lavagasen. Ebenso spricht A. Bergeat³⁾ von dem Vorkommen von Jod als Fumarolenprodukt auf der Insel Vulcano. Ferner wird angegeben, daß sich freies Jod in dem braunen Salmiak der vulkanischen Bildungen von der Insel Lanzarote nachweisen ließ (siehe bei Salmiak). Da Jod bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert, so konnte sein Vorkommen im freien Zustande wohl möglich sein.

Freies Jod färbt das Wasser der Quelle von Woodhall Spa bei Lincoln (U.S.A.) tiefbraun.

Jodwasserstoff wurde in den Emanationen des Vesuvs ebenfalls gefunden.

Jod wird teilweise in Salzlagern, besonders aber in den Salpeterablagerungen von Chile, in dem Caliche gefunden.

Zahlreiche Mineralquellen enthalten Jod, so besonders die Salzsolen, dann aber auch andere Quellen, wie die von Saxon (Wallis), und andere.

¹⁾ R. V. Mateucci, l. c.

²⁾ H. Erdmann nach R. Abegg, 4 (II), 216 (1913).

³⁾ A. Bergeat, Z. prakt. Geol. 1899, 43.

Bemerkenswert ist auch das Vorkommen in Steinkohle, z. B. zu Commentry (nach Bussy). Ferner wird Jod angegeben aus einem Kalkstein bei Lyon, aus bituminösem Liasschiefer in Württemberg, aus Alaunschiefer von Latorp in Schweden, endlich nach A. Gautéier¹⁾ auch im Granit. Dieser Forscher gibt als Maximum des Jodgehaltes 1,25 mg in 1000 g Granit an (Fundort Caunteret). Dagegen war der benachbarte Ophit frei davon (siehe S. 1004). Jod findet sich besonders in den Phosphoriten.

Auch das Meer enthält ziemlich viel Jod, so im Mittelmeer, wo es zuerst A. Balard entdeckte, dann auch in der Ostsee und anderen Meeren. Nach A. Gautier soll Jod im Meerwasser nicht in der Form von Jodiden, sondern in organischer Form vorkommen. Die Träger des Jods sind Tang und andere pflanzliche wie auch tierische Organismen.

Ursprünglich ist aber das Jod, wie auch Chlor und Fluor durch vulkanische Tätigkeit zu uns gelangt, sei es im Magna selbst, sei es als vulkanische Exhalation; wie bei Brom kennen wir aber keine selbständige Jodverbindung unter den in Eruptivgesteinen vorkommenden Mineralien.

Nach F. W. Clarke²⁾ ist der Anteil der Erdrinde an Jod = $1 \times 10^{-3}\%$, in der festen Edkruste $1:10^{-5}\%$. W. Ackroyd³⁾ gibt $5,8 \times 10^{-8}\%$ an.

Das Verhältnis Br:J = 1:10 bis 1:12 im Meerwasser, das von Cl:J = 1:0,00012. Nach A. Gautier enthält ein Liter 24 mg Jod.

Jodgehalt der Mineralien und Gesteine.

Daß Jod in kleinen und kleinsten Mengen in manchen Gesteinen vorkommt, war schon vor längerer Zeit bekannt, so namentlich in Phosphoriten und Kalksteinen. In neuerer Zeit wurde jedoch das Vorkommen von Jod in sehr vielen Gesteinen und Mineralien und zwar sehr verschiedener Zusammensetzung, namentlich durch die Arbeiten von Th. v. Fellenberg,⁴⁾ von Th. v. Fellenberg und Gulbrand Lunde,⁵⁾ sowie anderer bekannt.

Namentlich war früher Jod in Gesteinen ozeanischen Ursprungs aufgefunden worden, so fand B. Lambert⁶⁾ im Jurakalk des Mont d'Or bei Lyon, im Kalkstein von Montpellier, hauptsächlich in versteinungsreichen Schichten, Jod.

Nach Sigwart⁷⁾ kommt Jod in den Liasschiefern bei Balingen (Württemberg) vor, Genteles entdeckte es im Tonschiefer von Latorp.

Auch in Phosphoriten hat man Jod schon vor längerer Zeit gefunden, so fand es Fr. Sandberger⁸⁾ in Phosphoriten der Lahnggend, F. Kuhlmann⁹⁾ in französischen Phosphoriten der Gegend von Montauban.

Bezüglich des Steinsalzes waren die Ansichten durch längere Zeit

¹⁾ A. Gautier, C. R. 132, 932 (1901).

²⁾ F. W. Clarke, l. c.

³⁾ W. Ackroyd, l. c.

⁴⁾ Th. v. Fellenberg, Biochem. Zeitschrift 139 (1923).

⁵⁾ Derselbe u. G. Lunde, ebenda 175 (1926); sowie Norg. Tidskrift 9, 48 (1926).

⁶⁾ B. Lambert, zitiert bei K. Kraze.

⁷⁾ Sigwart, Jahresber. Ver. Naturkunde in Württemberg 9, 58 (1853).

⁸⁾ Fr. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1887, I, 95.

⁹⁾ F. Kuhlmann, C. R. 75, 1678 (1872).

einander widersprechend; während Henry¹⁾ in jedem Steinsalz Jod vermutete, wurde dies später von A. Chatin²⁾ als irrig nachgewiesen. J. Köttsdorfer³⁾ wies im Seesalz Jod nach. Durch neuere Arbeiten von E. Erdmann und K. Kraze wurde dann Jod in den Bestandteilen der Kalilagerstätten nachgewiesen.

Über den **Jodgehalt** der Zechsteinlager hat M. Rosza⁴⁾ berichtet. Er hat Steinsalz, Sylvin und Carnallit auf ihren Jodgehalt untersucht; im Steinsalz fand er kein Jod, dagegen im Sylvin und Carnallit. Der Gehalt an Jod im ersteren betrug in 1 kg Sylvin 0,06 mg und im Carnallit 0,07 bis 0,09 mg. Demnach ist Carnallit am reichsten an Jod.

Der Jodgehalt scheint namentlich auf Flüssigkeitseinschlüsse zurückführbar, da die jodfreien Proben bei Sylvin und Carnallit viel seltener solche Flüssigkeitseinschlüsse führen, als die jodhaltigen Proben. Einen Jodgehalt in Kalisalzen haben früher K. Kraze und dann K. Koelichen⁵⁾ nachgewiesen. Siehe bei Carnallit, wo auch weitere Arbeiten über diesen Gegenstand behandelt werden.

H. E. Boeke meint, daß auch, wenn das Zechsteinlager jodhaltig war, was ja sehr wahrscheinlich ist, kein Jod als Bestandteil der abgelagerten Salze gefunden werden kann; es müßte sich in den Laugeneinschlüssen oder in den letzten Resten der Lösung angehäuft haben. Versuche darüber hat H. E. Boeke ebenfalls ausgeführt, welche ihn zu dem Schlusse führten, daß auch in den Endlaugen sich Jodide nicht erhalten konnten.⁶⁾

Er führt das Fehlen des Jods auf die Zersetzung des Jodids, welche eine Folge des mitanwesenden Eisens sein soll; das Jodid würde sich sehr schnell zersetzt haben.

Dazu ist aber zu bemerken, daß das Jod sich ursprünglich in Form von organischen Verbindungen befunden hat.

Das Meerwasser enthält überhaupt keine Jodide, sondern wie A. Gautier nachwies, organische Jodverbindungen.

Bezüglich des Jodcarnallits schließt sich M. Rosza der Ansicht von H. E. Boeke an, er bemerkt, daß sowohl die marinen Versteinerungen des Salztones als auch der Umstand, daß sich unmittelbar über dem Hauptsalzlager zahlreiche Anhydritschichten ausbilden konnten und dann von neueinbrechendem Meerwasser, bzw. von entstandenem Laugengemisch bedeutende Mengen von Magnesit abgeschieden wurden, das Entstehen einer jodhaltigen und hygroskopischen Deckschicht ausschließen. Die letzten Laugenreste konnten nicht zum Bestehen einer jodhaltigen Deckschicht führen. M. Rosza wendet sich gegen die Annahme der gänzlichen Assimilierung des Jodgehaltes durch Seepflanzen und auch gegen die weitere Annahme, daß infolge der Zersetzung von Jodverbindungen das Jod an die Atmosphäre abgegeben wurde.

Die Behauptungen von H. E. Boeke scheinen jedoch nicht in vollem Umfange richtig zu sein. K. Kraze⁷⁾ hat verschiedene Salzminerale auf Jod untersucht, wobei sich allerdings Carnallit, wie H. E. Boeke betonte, als jodfrei erwies, nicht aber Sylvin, Steinsalz und Kieserit. Allerdings ist in den

¹⁾ Henry, Journ. pharm. chim. **14**, 245 (1848); Journ. prakt. chem. **47**, 231 (1849).

²⁾ A. Chatin, l. c.

³⁾ J. Köttsdorfer, Z. anal. Chem. **17**, 305 (1878).

⁴⁾ M. Rosza, ZB. Min. etc. 1917, 172.

⁵⁾ K. Koelichen, Kali 1913, 457.

⁶⁾ Siehe dagegen A. Frank, Z. f. angew. Chem. **20**, 1279 (1907).

⁷⁾ K. Kraze, Inaug.-Dissert. Halle 1911.

deutschen Salzlageren nur etwa der zehnte Teil des Jodgehaltes vorhanden, welchen die beim Eindampfen von Meerwasser auskristallisierenden Salze aufweisen. Einem Jodgehalt von 0,83 mg in 10 kg Seesalz steht ein Gehalt von 0,75 mg Jod im jüngeren Steinsalz gegenüber; einem Gehalt von etwa 1,03 mg Jod in 10 kg „sels mixtes“ ein Gehalt von 0,1 mg in 10 kg Hartsalz von Bleicherode. In den galizischen Ablagerungen, welche mit Wahrscheinlichkeit direkt aus Meerwasser hervorgegangen sind, ist der Jodgehalt noch bedeutend höher, als in den aus dem Mittelmeerwasser auskristallisierten Salzen; speziell im Kainit von Kalusz hat sich, wie gesagt, das Jod angereichert.

Jodgehalt der Salzminerale (nach K. Kraze).

Salzmineral	mg Jod gefunden in 10 kg
Seesalz von Berre	0,83
Sels mixtes von Berre	mehr als 1,03
Steinsalz von Kossow	1,7
Kainit von Kalusz	8,7
Hartsalz von Bleicherode	0,1
Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt	0,4
Jüngeres Steinsalz	0,075

Jod findet sich auch im Salzwasser, welches an manchen Orten bei der Petroleumbohrung mit gefördert wurde. So wird in Holländisch-Indien das Jod gewonnen; Jodgehalt des Wassers 100 bis 135 g. Siehe darüber B. Mrazek.¹⁾

Das Jod, welches Quellen aus dem Bereiche von Posidonenschiefer oder Kulmkieselschiefer, wie der von Rönneburg entstammt, ist organischen Ursprungs.

Jodgehalt der Mineralien (Th. v. Fellenberg).²⁾

Name	Fundort	mg Jod in 1000 kg
Boracit	Toscana	440
Apatit	Sulzbach	300
"	Zillertal	440
Pyromorphit	Przibram	10000
"	Braubach	400
Topas "	Schneckenstein	546
"	Villa Rica	380
Turmalin	Pierpoint	656
"	Minas Geraes	400
"	Pierpoint	130
Vesuvian	Wilui	130
"	Ala	1250
Skapolit	Passo campolungo	2200
Bergkristall	Binnental	200
Rauchtopas	Tillialp	500
Amethyst	Brasilien	420
Feuerstein	Rügen	630
Anhydrit	Bex	300
Gips	Pillonpass	270
"	"	230
Gipskristall	"	270
Calcit	"	50

¹⁾ B. Mrazek, Lagerst. d. Erdöls, Z. Petroleum 1926.

²⁾ Th. v. Fellenberg, Ergeb. d. Physiol. Jahrg. 1926.

Name	Fundort	mg Jod in 1000 kg
Erze.		
Hämatit	Elba	440
Limonit	Baltscheidertal	870
Pyrit	Rügen, Effingen	750
Ged. Cu	"Corocoro"	200
" "	Cornwall	670
Cuprit	Austral. Bura-Bura	38000
Buntkupfer	Kupferberg	310
Proustit	Joachimstal	550
Zinkblende	Freiberg	950
Zinnstein	Grauppen	70
" "	" "	500
Cerussit	Leadhill	0
Galenit	Freiberg	120
Wulfenit	Bleiberg	8550
Wolframit	Zinnwald	550
Pechblende	Joachimsthal	940
Gesteine.		
Granit	zwischen Marjelensee und Fieschergletscher	440
Gneisgranit	ebenda	810
Porphygranit	Aletschgletscher	380
Bimsstein	" "	250
Gneis	Eggishorn	380
Protogin	zwischen Brieg und Rehalp	440
Pegmatit	Gaißpfadsee	350
Sericit-Quarzitschiefer	zwischen Brieg und Rehalp	220
Amphibolit	Marjelensee	250
Serpentin	Gaißpfadsee	380
Strahlsteinschiefer	Marjelensee	190
Hornblendenschiefer	zwischen Brieg und Rehalp	350
Muscovitglimmer	Pas de Lona	350
Biotit	Binnental	330
Chloritfels	Marjelensee	200
Quarzit	zwischen Marjelensee und Fieschergletscher	1100
"	Aletschgletscher	3700
"	Schatter	8850
Calcit	Aletschgletscher	230
Kalkstein	Belpberg	440
Dolomit	Binnental	320
Marmor	Ponte Stazzenese	600
"	M ^{te} altissimo, Carrara	450
"	Seravezza	120

In einer von Th. v. Fellenberg und Gulbrand Lunde¹⁾ gemeinsam verfaßten Abhandlung werden weitere Gesteine und Mineralien, namentlich norwegischer Provenienz untersucht, wobei auch der Bromgehalt bestimmt wurde.

¹⁾ Th. v. Fellenberg u. Gulbrand Lunde, Norsk Geolog. Tidskr. 9, 48 (1926). Ref. N. JB. Min. etc. 1928, I, 86.

Hier die Tabelle:

Mineralien und Gesteine	Jod mg im kg	Brom mg im kg
Granit, Frederikshalld	0,20	2
Laurvikit, Laurvik	0,30	—
Labradorfels, Ekersund	0,23	—
Obsidian, Island	0,32	—
Basalt, Dattenberg bei Linz a. Rh.	0,31	8
Marmor, Carrara	0,55	—
„ Velfjorden	0,07	—
Titaneisen, Blaufjell, Ekersund	0,77	—
Hypersthen, Suggendal, Ekersund . . .	0,94	8
Labradorit, „ „	0,44	< 0
Biotit, Kragerö	0,50	5
Hornblende, Kragerö	0,16	10
Skapolith, Risør	0,23	—
Sodalith, Brevik	0,90	< 2
Phlogopit, Bamle, Ödegarden	0,63	—
Apatit, gelb, „ „	0,18	—
Mikroklinperthit, Halvorsrød, Raade	0,37	5
Albit „ „	0,15	2
Muscovit „ „	0,69	—
Fluorit „ „	0,55	—
Rauchquarz „ „	0,33	< 2

Fehlergrenze: Bei Jod 0,05 mg, bei Brom 1 mg.

Die Verfasser können nicht sagen, in welcher Form das Jod im Gestein vorhanden ist. In den Eruptivgesteinen sind 0,2 bis 0,3 mg pro kg vorhanden, in den Mineralien etwas größere Mengen. Wahrscheinlich hat in den pegmatitischen Restlösungen, aus welchen sich die Mineralstufen gebildet haben, eine selektive Anreicherung der Jodverbindungen stattgefunden.

Die Jodmengen der Mineralien stehen in keiner Beziehung zum Chlorgehalt. Es wurde auch keine Beziehung zwischen Jod- und Bromgehalt gefunden.

Vor kurzem erschien noch eine Arbeit von W. N. Benson u. C. L. Charter,¹⁾ welche den Jodgehalt des Bodens und der natürlichen Gewässer von Neuseeland behandelt. Sie schließen sich an die Arbeiten von Th. v. Fellenberg an.

Als Resultate ihrer Untersuchungen ergab sich, daß Glimmerschiefer, Grauwacke und tertiäre marine Sedimente mehr als 1,5 Teile pro Million, Jod enthalten.

Böden, welche mehr als 1,5 bis 5 Teile pro Million Teile Gestein enthalten, sind gebildet aus intermediären und basischen vulkanischen Gesteinen. Gehalte von 5 bis 21 Teilen Jod in einer Million Teilen des Gesteins sind ableitbar aus Graniten und Basalten.

Der Maximalgehalt von 70 Teilen Jod wurde in Böden gefunden, welche von Andesiten oder gewissen Basalten herrühren.

Schließlich berichten die Verfasser auch über den Jodgehalt der neuseeländischen Gewässer.

Über den Jodgehalt von Eruptivgesteinen und im Magma siehe auch E. Wilke-Dörfurt.²⁾

¹⁾ W. N. Benson u. C. L. Charter, Am. Journ. 5. Ser. 4, 39 (1927).

²⁾ E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. Chem. 168, 204 (1927).

Jodmineralien.

Die jodhaltigen Mineralien sind entweder Jodide oder Jodate, hierin unterscheidet sich Jod von den anderen Haloelementen, Chlor, Fluor und Brom, welche keine Sauerstoffverbindungen in der Natur aufweisen.

Jodide.

Ammoniumjodid, Kupferjodür (Marshit), Miersit, Cuprojodargyrit, Jodobromit (Jodbromchloresilber), Silberjodid (Jodyrit), Quecksilberjodid (Coccinit).

Jodat.

Lautarit.

Jodochromat.

Dietzeit.

Oxychloridjodat.

Schwarzenbergit.

Jodgehalt einiger Quellen.

Ort	Jodgehalt	Analysator
Cincinnati, Ohio . . .	0,03	E. S. Wayne, siehe S. 1007
Pahua, Neuseeland		
gebunden . . .	0,04	} " siehe S. 1007
frei . . .	0,11	
Marienquelle, Bayern . .	0,54	" siehe S. 1007
Arva Polhora, Ungarn . .	0,14	" siehe S. 1007

Jod- und Bromgehalt deutscher Mineralquellen.¹⁾

In 1 kg Wasser.

Ort	Gehalt in Gramm	Milli-Mol.
Alstaden	J' 0,00259	0,0204
"	auf NaJ berechnet	0,00306 g
Arnstadt	Br' 0,6287	7,863
"	J' 0,0047	0,037
"	NaBr 0,8100	—
"	NaJ 0,0056	—
Bentlage in Mutterlauge .	Br' 6,511	81,43
"	J' 0,2432	1,917
Dürkheim in "	Br' 0,01490	—
Dürrenberg in "	Br' 7,995	99,99
"	J' 0,080	0,63
Heilbrunn	Br' 0,0458	0,572
"	J' 0,0255	0,201
Rothenfelde in Mutterlauge	Br' 10,97	137,2
"	J' 0,088	0,69
Salzungen, Mutterlauge .	Br' 2,230	27,89
"	J' 1,230	9,693
Seeg "	Br' 0,01175	0,1470
"	J' 0,01484	0,1170
"	NaBr 0,01514	—
"	NaJ 0,01753	—
Künstgrubenquelle Sulza	Br' 0,0047	0,059
"	J' 0,619	0,15
"	NaJ = 0,938	—
Sulzbrunn, Quellensalzlauge	J' 0,794	6,26

¹⁾ Nach „Deutsches Bäderbuch“, Leipzig 1907.

Th. v. Fellenberg hat neulich auch die Quellen von Tölz untersucht. Er fand in 1 kg folgende Mengen von Jod:

Marienquelle	0,17050 g
Adelheid	0,22500
Krankenheil	0,424000
Passug Ulricusquelle . . .	0,740
„ Fortunatus	0,1005

Die bekannte Jodquelle von Hall in Ober-Österreich enthält (Analyse E. Ludwig und Panzer):

Tassiloquelle, Bromjon . . .	0,07195 g
„ „ Jodjon	0,02627
Güntherquelle, Bromjon . . .	0,009511
„ „ Jodjon	0,004442
Marie-Valeriequelle, Bromjon	0,06569
„ „ Jodjon	0,02792

Weitere Bestimmungen sind:

	%
Artesischer Brunnen, Cincinnati, Ohio, nach E. S. Wayne bei A. C. Peale ¹⁾ . . .	0,03
Upper blue Lick Spring, Kentucky, nach J.T. Judge u. A. Fenssel bei A. C. Peale ¹⁾	0,02
Pahua, Neuseeland, bei W. Skey ²⁾	0,04
Freies Jod der Quelle	0,11
Salsomaggiore, Italien, bei R. Nasini u. F. Anderlini ³⁾	0,03
Marienquelle, Bayern, bei A. Lipp ⁴⁾	0,54
Arva Polhora, Ungarn, bei W. Kalmann u. M. Gläser ⁵⁾	0,14

VERBINDUNGEN VON CHLOR, BROM, JOD, FLUOR MIT METALLEN.

Von **C. Doelter** (Wien).

Wir gelangen nunmehr zu den Elementen der siebenten Vertikalreihe: Chlor, Brom, Jod, Fluor; das Mangan, welches im periodischen System hierher gehört, hat in den Mineralien eine andere Stellung wegen seiner Ähnlichkeit mit den Eisenmineralien; wir haben es bereits nach Eisen behandelt, da zwischen den Sauerstoffverbindungen beider Metalle Beziehungen vorhanden sind.

Die Verbindungen, welche wir hier zu betrachten haben, werden in der Mineralogie

Haloidsalze

genannt; wir haben außer den Salzen keine anderen Verbindungen von Chlor, Brom, Jod und Fluor zu behandeln, nur die Jodate machen eine Ausnahme; Chlorate fehlen in der Natur.

Bereits früher haben wir den Dietzeit behandelt, welcher ein Jodochromat ist.

¹⁾ A. C. Peale, Bull. geol. Surv. U.S. **32**, 133 (1886).

²⁾ W. Skey, Trans. N. Zealand Inst. **10**, 423 (1877).

³⁾ R. Nasini u. F. Anderlini, Gazz. chim. it. **30**, 305 (1900).

⁴⁾ A. Lipp, l. c., siehe S. 999.

⁵⁾ W. Kalmann u. M. Gläser, l. c., siehe S. 999.

Die genannten Elemente kommen in Verbindung mit den Metallen: Natrium, Kalium, Ammonium, Kupfer und Silber vor, ferner mit zweiwertigen Elementen: Calcium, Quecksilber, Magnesium; weiter haben wir Verbindungen mit Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, dann mit Blei, Mangan und Eisen, sowie auch mit Aluminium.

Einteilung.

Die ziemlich zahlreichen natürlichen Verbindungen, welche hierher gehören, sind teils reine Haloide, teils solche, welche außer Chlor, Brom, Jod und Fluor auch Sauerstoff enthalten; es gibt also reine Haloidsalze und Oxychloride bzw. Oxyfluoride. Nur wenige dieser Verbindungen enthalten Wasser, die meisten sind wasserfrei. Eine Einteilung in wasserfreie und wasserführende erübrigt sich demnach.

Dagegen ist die Frage, ob man die sauerstofffreien reinen Haloidsalze abtrennen soll, wichtiger; bei den Mineralogen wird gewöhnlich eine Unterscheidung der einfachen Haloidsalze und der Oxyhaloide durchgeführt; in den meisten Lehrbüchern werden die beiden Gruppen getrennt; dies wurde auch hier eingehalten. An die Oxyhaloide reihen sich die Sauerstoffsalze, wie Jodate an.

Es lassen sich eine Anzahl von Mineralgruppen aufstellen: so die Gruppe des Chlornatriums und Chlorsilbers, welche die Chloride des Na, K, Ag, sowie die Bromide und Jodide enthält, dann die Hg-Haloide, die Bleihaloide. Hieran reihen sich die Verbindungen von Ca, Mg, Cl und Fe, dann die Gruppe der Mangan- und Eisenhaloide, dann die Gruppe der Aluminiumchloride und Aluminiumfluoride. Eine weitere Gruppe ist die der Yttrium-, Cer-, Lanthan-, Didym- und Erbiumfluoride. Dies sind die reinen Haloide, an welche sich jetzt die Oxychloride bzw. Oxyfluoride anschließen, welche sich in drei Gruppen einteilen lassen:

Verbindungen mit Ca, Mg, Fe, Mn, Al,	
" "	Kupfer,
" "	Blei.

Ferner haben wir noch einige Mineralien zu betrachten, bei denen außer einem Metall und Fluor noch das Silicium auftritt.

Zu diesen Haloiden gehört das reine Siliciumfluorid, dann die Verbindungen des Siliciumfluorids mit Kalium- oder Ammoniumfluorid.

Was die spezielle Einteilung betrifft, so kann man die Haloide entweder nach den einzelnen Metallen anordnen, wobei allerdings bei den Doppelsalzen die Schwierigkeit auftritt, nach welchem der beiden Metalle man einteilen soll oder man kann überhaupt die einfachen Haloide von den Doppelsalzen unterscheiden; beide Arten der Anordnung sind ja bisher gewählt worden.

Die hier gebrauchte Einteilung ist folgende:

Wir gehen bei der Betrachtung der Haloidsalze des Mineralreiches in erster Linie nach den Metallen vor, so daß eine vollständige Trennung der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride nicht durchgeführt wurde; ebenso haben wir einfache Haloide und Doppelhalogenide voneinander nicht getrennt, wie dies bei P. Groth durchgeführt wurde. Bereits C. Hintze hat recht zweckmäßige Gruppen dieser Art unterschieden, wobei auch die durchaus unnötige Einteilung in wasserfreie und wasserführende Salze zu unterbleiben hat. Auch das genetische Moment wurde berücksichtigt, wobei namentlich die Verbindungen der Salzlagerstätten zusammengezogen wurden. So ist

Bischofit nicht bei Fluorit und Sellait, sondern bei Carnallit und Tachhydrit betrachtet worden. Wir haben folgende Gruppen:

1. **Alkalihalogenide.**

- A. Einfache: Chloride des Natriums, Kaliums und Ammoniums,
Bromide des Natriums, Kaliums und Ammoniums,
Jodide des Natriums, Kaliums und Ammoniums,
Fluorid des Natriums.

B. Doppelhalogenide der Alkalien:

Es sind hier die Doppelsalze der Chloride, des Natriums, Kaliums und auch Ammoniums miteinander und mit solchen von Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Manganchlorür, Ferri- und Ferrochlorid zu betrachten. Der genetischen Beziehungen wegen wurden hier Bischofit und Tachhydrit zugereiht. Wir haben hier folgende Mineralien:

Bischofit, Carnallit, Tachhydrit, Bäumlertit (dazu kommen Brom- und Jodcarnallit, ferner Ammoniumcarnallit).

Dann reihen sich die Doppelsalze an:

Chloromanganokalit, Rinneit, Douglasit, Erythrosiderit, Kremersit.

2. **Halogenide des Silbers und Kupfers.**

Chlorsilber, Silbernatriumchlorid (Huantahayit), Chlorbromsilber, Bromsilber, Jodobromsilber (Jodobromit), Jodsilber.

3. **Kupferhalogenide.**

Cuprochlorid, Cuprojodid, Miersit (Silber-Kupferjodid), Eriochalcit.

4. **Quecksilberhalogenide.**

Mercurochlorür (Hornsilber), Mercurojodid.

5. **Magnesium- und Calciumhalogenide.**

Sellait, Magnesiumchlorid, Chloromagnesit (hierher gehört Bischofit, welchen wir aber bei den Haloiden der Salzlagerstätten betrachtet haben), Calciumchlorid, Fluorit (Hydrophilit-Fluorit, Pseudonocerit).

6. **Aluminiumfluoride und Aluminiumchloride.**

A. Aluminiumchlorid, Fluellit oder Aluminiumfluorid-Monohydrat, Aluminiumchlorid-Monohydrat (Chloraluminat).

B. Doppelchloride und Doppelfluoride:

Kryolith, Kryolithionit, Chiolith mit Chodnewit, Nipholith, Arksutit, Prosopit, Pachnolith, Thomsenolith, Gearksutit, Ralstonit.

7. **Bleihalogenide.**

Bleichlorid (Cotunnit), Pseudocotunnit (Kaliumbleichlorid).

8. **Eisen- und Manganhalogenide.**

Manganchlorür (Scacchit), Eisenchlorür (Lawrencit), Molysit, Eisenchlorid.

9. **Halogenide der seltenen Erden.**

A. Fluocerit (auch Tysonit oder Cerfluorid), Hydrofluocerit.

B. Doppelsalze:

Yttracalcit, Yttriumcalciumfluorid, Ytrocercit, Yttrifluorit (Calciumyttriumfluorid).

10. **Siliciumfluoride.**

Kaliumsiliciumfluorid (Hieratit), Natriumsiliciumfluorid (Maladrit), Ammoniumsiliciumfluorid (Kryptohalit), Borfluorid (Avogadroit), Kaliumfluostannat.

Oxyhalogenide.

Wir teilen dieselben nicht in Oxychloride und Oxyfluoride ein, sondern in Oxyhalogenide des Calciums und Magnesiums, dann in solche des Kupfers, Oxyhalogenide des Quecksilbers, des Bleis und Oxychloride mit Kupfer und Blei. Ein Manganoxychlorid ist der Kempit.

11. **Oxyfluoride des Magnesiums und Calciums.**

Nocerin, Metanocerin, Fluoborit, Koenenit.

12. **Oxychloride des Kupfers.**

Atacamit, Paraatacamit, Hydromelanothallit, Atelit, Tallingit, Footeit, Melanothallit.

13. **Oxychloride des Quecksilbers.**

Quecksilberoxychlorid (Terlinguait), Eglestonit.

Es gibt auch zwei Mineralien, welche Wismutoxychloride und Antimonoxychloride sind: Daubreit und Sarawakit.

14. **Bleioxychloride.**

A. Matlockit, Mendipit, Penfieldit, Daviesit, Lorettoit, Petterdit.

B. Hydroxylhaltige Bleioxychloride:

Fiedlerit, Laurionit, Paralaurionit, Percylith, Diaboleit.

15. **Kupfer- und Bleioxychloride.**

Cumengeit, Boleit, Pseudoboleit, Diaboleit, Chloroxiphit.

Die Alkalihalogenide.

In der Natur kommen von diesen nur die Chloride des Natriums, des Kaliums und des Ammoniums, ferner das Natriumfluorid vor. Da aber Steinsalz, Sylvin und Carnallit Spuren von Brom enthalten und im Meerwasser Brom und Jod enthalten sind, so kann man sagen, daß die Bromide und Jodide des Natriums und des Kaliums, wenn auch nur in äußerst geringen Mengen, vorkommen.

Die Chloride, Bromide und Jodide des Lithiums, Rubidiums und Cäsiums kommen nicht in Mineralien vor. Künstlich hat man diese Haloidsalze herstellen können. Der Rb-Gehalt einiger Chloride deutet aber auf Anwesenheit von RbCl.

Mischbarkeit der Alkalihalogenide.

Die Chloride des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Lithiums wurden ursprünglich für isomorph untereinander gehalten, so bezeichnete P. Groth¹⁾ noch 1882 die Haloide der einwertigen Metalle als untereinander isomorph. Durch spätere kristallographische Untersuchungen, sowie durch das Studium von Mischkristallen kam man aber zu dem Resultate, daß eine Isomorphie nicht vorliege (siehe unten).

P. Groth²⁾ hat sich daher gegen die Annahme einer Isomorphie zwischen den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Natriums und Kaliums ausgesprochen, wobei er auf die Verschiedenheit der Molekularvolumina hinweist:

¹⁾ P. Groth, Tab. Übers. d. Min. 1882, 40.

²⁾ Derselbe, Chem. Kryst. 1, 166 (1906).

Chloride	Bromide	Jodide
LiCl . . . 20,39	LiBr . . . 24,90	LiJ . . . 32,75
NaCl . . . 26,72	NaBr . . . 31,97	NaJ . . . 40,72
KCl . . . 37,11	KBr . . . 42,90	KJ . . . 52,57
RbCl . . . 42,80	RbBr . . . 48,90	RbJ . . . 59,07
CsCl . . . 41,80	CsBr . . . 47,40	CsJ . . . 56,85
NH ₄ Cl . . . 34,01	NH ₄ Br . . . 39,62	NH ₄ J . . . 57,51

Für isomorph werden die Verbindungen: LiCl, LiBr und LiJ gehalten.

Verhältnis des Chlorkaliums zu Chlornatrium. Man bemerkt bei den meisten Analysen des Chlornatriums das Fehlen des Kaliums oder einer Anwesenheit von minimalen Mengen; dies deutet auf geringe Mischbarkeit. Ein älterer Versuch, bei welchem aus einer Lösung in äquivalenten Mengen von Natrium- und Kaliumchlorid eine Lösung hergestellt wurde und aus dieser die Kristallabscheidung beobachtet wurde, ergab, daß zuerst reines Chlorkalium auskristallisierte, bis die Lösung für beide Salze gesättigt war. Von da an schied sich das eutektische Gemenge beider ab.

Mischkristalle der Chloride. Es wurden Versuche sowohl aus Lösungen, als auch im Schmelzfluß gemacht.

F. Krickmeyer¹⁾ versuchte, aus Lösungen Mischkristalle zu erhalten; er erhielt aber bei den Chloriden des Kaliums und Natriums solche nicht, ebensowenig wie Mischkristalle mit LiCl; ferner war es auch nicht möglich, Mischkristalle der Chloride des Natriums oder des Kaliums mit Salmiak zu erhalten (siehe übrigens auch unten über Mischungen von KCl und NaCl).

Interessant sind auch die Versuche von T. V. Barker,²⁾ aus Lösungen von KCl, KBr, KJ, KCN, RbCN schieden sich Würfel in paralleler Orientierung ab; siehe S. 1012.

Trotzdem also diese Verbindungen parallele Verwachsungen bilden, ist T. V. Barker der Ansicht, daß keine Isomorphie vorliege.

Aus Schmelzfluß lassen sich Mischkristalle in allen Konzentrationen herstellen (siehe S. unten). Die Arbeiten von N. S. Kurnakoff und S. F. Žemczuznyi, sowie von R. Brand). Diese Mischkristalle zerfallen aber bei der Abkühlung. Näheres siehe S. unten bei dem System KCl–NaCl.

Zusammenstellung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Alkalihalogenide.

Wir behandeln hier:

1. Die Mischbarkeit und die Fähigkeit, parallele Verwachsungen zu bilden (nach V. Barker).
2. Strukturverhältnisse der Alkalihalogenide.
3. Dichten der Alkalihalogenide.
4. Dichten der Schmelzen.
5. Quotienten aus Molekularvolumen fest und Molekularvolumen beim Schmelzfluß.
6. Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide (nach R. Spangenberg (Tabelle 1 bis 11)).
7. Molekularrefraktion.
8. Ultrarote Eigenschwingungen nach C. Schaefer.

¹⁾ F. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 21–83 (1896).

²⁾ T. V. Barker, Z. Kryst. **45**, 32 (1907).

9. Ausdehnungskoeffizienten nach W. Klemm (S. 1019).
10. Kubischer Ausdehnungskoeffizient nach P. Baxter u. Clayton Wallace.
11. Siedepunkte.
12. Bildungswärme der Salzpaare.
13. Dielektrizitätskonstanten.
14. Schmelzpunkte und Äquivalentleitvermögen nach W. Biltz und W. Klemm.

Parallele Verwachsungen der Alkalihalogenide.

Th. V. Barker, welcher, wie bereits früher erwähnt, sich mit den isomorphen Mischkristallen der Haloide beschäftigt hat, befaßte sich namentlich mit den parallelen Verwachsungen. In einer Tabelle hat er die Beziehungen zwischen paralleler Verwachsung und der Ähnlichkeit im Molekularvolumen angegeben.

Er unterscheidet als Resultate der bis dahin (1908) angestellten Mischversuche drei Gruppen A, B und C von Verwachsungen.

1. Gegenseitiges Verhalten von Gliedern der Gruppe A.

Jedes Salzpaar bietet zwei Fälle: 1. Das eine Salz kommt zur Abscheidung auf dem zweiten, oder das zweite auf dem ersten. Es ergibt sich, daß entweder die Verwachsung in beiden Fällen parallel oder in beiden Fällen unregelmäßig war, d. h. es war die Abscheidung von KCl auf NaCl und jene von NaCl auf KCl parallel, aber RbBr schied sich auf NaCl und NaCl auf RbBr unregelmäßig orientiert ab.

Aus den Beobachtungen dieser umfangreichen Gruppe schließt Th. V. Barker, daß parallele Verwachsungen bedingt sind durch Ähnlichkeit des Molekularvolumens, unregelmäßige Verwachsung kommt nur bei großer Verschiedenheit desselben vor.

2. Glieder der Gruppe A mit Gliedern der Gruppe B.

Hier sind die Verwachsungen unregelmäßig, was dafür spricht, daß diese Salzpaare keine analoge Struktur haben.

Der Unterschied im Molekularvolumen ist beträchtlich, während andere Paare, welche keine parallele Verwachsungen geben, sich hierin näherstehen.

3. Gegenseitiges Verhalten der Gruppe B.

Bei den Verwachsungen von Chlorammonium und Bromammonium deuteten die Beobachtungen nach Th. V. Barker darauf hin, daß die Ähnlichkeit im Molekularvolumen eine wichtige Bedingung für die Bildung paralleler Verwachsungen ist.

Im folgenden sind die bisherigen Mischversuche zusammengestellt.

1. Glieder der Gruppe A untereinander:

$\text{NH}_4\text{J}—\text{KJ}$, Mischbarkeit in allen Verhältnissen (Gossner).

$\text{KCl}—\text{KBr}$, fast unbegrenzte Mischbarkeit (Fock).

$\text{KJ}—\text{KBr}$, KJ nimmt bis zu 30% KBr auf (Fock).

$\text{KCl}—\text{KJ}$, Lücke in der Mischungsreihe, nicht quantitativ bestimmt (Gossner).

2. Glieder der Gruppe A mit solchen von B:

$\text{NH}_4\text{Cl}—\text{KCl}$, 18% NH_4Cl bzw. 3% KCl (Fock).

$\text{NH}_4\text{Br}—\text{KBr}$, 40% NH_4Br bzw. 1,5% KBr (Fock).

$\text{NH}_4\text{Cl}—\text{NH}_4\text{J}$, große Lücke in der Mischungsreihe (Gossner).

$\text{NaCl}—\text{NH}_4\text{Cl}$, keine Mischbarkeit (Krickmeyer).

3. Glieder der Gruppe B untereinander:

$\text{NH}_4\text{Cl}—\text{NH}_4\text{Br}$, Mischbarkeit in allen Verhältnissen (Gossner).

Die Beweiskraft dieser Tabelle wird vielleicht dadurch etwas abgeschwächt, daß NaCl und KCl überhaupt keine Mischkristalle in Lösungen bilden, obgleich sie zur gleichen Gruppe A gehören.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{KCl} \quad 37,49 \\ \text{NH}_4\text{Br} \quad 43,45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \quad 42,15 \\ \text{KBr} \quad 43,30 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \quad 42,15 \\ \text{NaBr} \quad 32,21 \end{array} \right. ?$	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{KBr} \quad 43,30 \\ \text{NH}_4\text{Cl} \quad 34,96 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{KJ} \quad 53,06 \\ \text{NH}_4\text{Br} \quad 43,45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{RbJ} \quad 59,62 \\ \text{NH}_4\text{Br} \quad 43,45 \end{array} \right.$	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} \quad 26,92 \\ \text{NH}_4\text{Br} \quad 43,45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{KBr} \quad 43,30 \\ \text{NH}_4\text{Br} \quad 43,45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{KJ} \quad 53,06 \\ \text{NH}_4\text{Cl} \quad 34,96 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaBr} \quad 32,21 \\ \text{NH}_4\text{Br} \quad 43,45 \end{array} \right.$

Bezüglich der Alkalihalogenide hat auch Br. Gossner¹⁾ Betrachtungen angestellt; vergleicht man die Molekularvolumina folgender Haloide:



so kommt man zu dem Resultat, daß der größeren Differenz im Molekularvolumen nicht unbedingt die geringere Mischbarkeit entsprechen muß.

Von den obigen Haloiden sind vollkommen mischbar:

NH_4Cl und NH_4Br , dann KCl und KBr , sowie NH_4J mit KJ .

Diese Salzpaare mit kontinuierlicher Mischbarkeit haben große Ähnlichkeit der Molekularvolumina.

Die Chloride des Kaliums und des Ammoniums nehmen sich nur in ganz geringem Maße in Kristallen auf, ebenso NH_4Br und KBr , aber KCl mit KBr mischen sich in allen Verhältnissen.

Bei KCl , KBr , KJ besteht ein Parallelismus zwischen Volumdifferenz und dem Grade der Mischbarkeit.

Das System KCl — KBr wurde auch von A. Fock²⁾ untersucht, ebenso die Mischkristallbildung bei KBr und KJ . Zwischen Kaliumchlorid und Kaliumjodid fand er keine Mischbarkeit.

Das System KCl — KBr wurde dann von Br. Gossner³⁾ untersucht, indem er versuchte, Mischkristalle beider aus wäßrigen Lösungen herzustellen. Er fand, daß eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen besteht. Die Dichten der erhaltenen Mischkristalle bilden zwischen 2,650 und 2,062 eine kontinuierliche Reihe. Die erhaltenen Kristalle, durchaus Würfel, waren aber nicht immer ganz durchsichtig, sondern in den meisten Fällen nur in den äußeren Teilen durchsichtig; besonders die Kristalle von mittlerer Zusammensetzung zeigen optische Anomalien.

Nach Br. Gossner mischen sich KCl und KJ , ebenso das Bromid und das Jodid des Kaliums nur innerhalb gewisser Grenzen. Bei dem letzten Salzpaar ist die Differenz des Molekularvolumens viel größer als bei Kaliumchlorid-Kaliumbromid.

Kristallstruktur der Alkalihalogenide.

Über die Kristallstruktur der Alkalihalogenide im allgemeinen berichten R. W. G. Wykoff,⁴⁾ dann E. Posnjak und R. W. G. Wykoff.⁵⁾ Sie haben Neubestimmungen der von G. Bragg, W. Duane, P. Debye und P. Scherrer,

¹⁾ Br. Gossner, Z. Kryst. **44**, 490 (1907).

²⁾ A. Fock, ebenda **28**, 359 (1897).

³⁾ Br. Gossner, ebenda **33**, 122 (1904) und **40**, 67 (1905).

⁴⁾ R. W. G. Wykoff, Journ. Washington Ac. **11**, 429 (1921).

⁵⁾ E. Posnjak u. R. W. G. Wykoff, ebenda **12**, 248 (1922).

sowie W. P. Davey und A. W. Hull berechneten Alkalihaloidgitter nach der Braggschen Methode vorgenommen.

Es kann hier nicht auf die Details näher eingegangen werden, bemerkt sei, daß 20 Alkalihalogenide untersucht wurden, welche die Übereinstimmung der Überlegungen von G. Bragg erwogen.

Rechnet man für diese Alkalihalogenide, welche untersucht wurden, die Gitterabstände unter Zugrundelegung der von G. Bragg angegebenen Atomradien, so weichen diese Werte von den experimentell gefundenen nur selten um 2%, meistens jedoch etwas weniger als 1% ab. Siehe auch S. 1020 bei K. Spangenberg, ferner S. 1015 bei F. Rinne.

Tabelle nach R. W. G. Wykoff.

Substanz	Typus	a_w	Ionenabstand	σ_x
LiF	B 1	4,14	2,07	—
LiCl	B 1	5,17	2,585	2,02
LiBr	B 1	5,48	3,46	2,711
LiJ	B 1	6,06	3,00	3,94
NaF	B 1	4,615	2,31	2,78
NaBr	B 1	5,95	2,975	3,20
NaJ	B 1	6,47	3,235	3,62
KF	B 1	5,36	2,68	2,48
KBr	B 1	5,59	3,295	2,73
KJ	B 1	7,11	3,555	3,03
RbF	B 1	—	—	—
RbCl	B 1	6,60	3,30	2,76
RbBr	B 1	6,93	3,465	—
RbJ	B 1	7,36	3,68	3,49
CsF	B 1	6,03	3,015	4,52
CsCl	B 1	4,12	3,56	—
CsBr	B 1	4,30	3,73	4,39
CsJ	B 1	4,55	3,94	4,54

R. W. G. Wykoff, Journ. Washington Ac. 11, 420 (1921). — E. Posnjak u. R. W. G. Wykoff, ebenda 12, 242 (1922) nach Z. Kryst. 66, 97 (1927).

Tabelle nach P. P. Ewald und C. Hermann.¹⁾

Substanz	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	NH ₄ I
a_w	6,53	6,90	7,24
d	3,27	3,45	3,62
e	4,62	4,88	5,12
f	5,65	5,97 ₆	6,27
Molekularvolumen	69,6	84,1	94,9
Substanz	AgF	AgCl	AgBr
a_w	4,92	5,54	5,76
d	2,46	2,77	2,88
e	3,48	3,92	4,07
f	4,26	4,80	4,99
Molekularvolumen	29,8	42,5	47,8

¹⁾ P. P. Ewald u. C. Hermann, Z. Kryst. 65, Strukturübersicht 73 (1926).

Substanz	LiF	LiCl	LiBr	LiJ
a_{10}	4,02 ₀	5,14 ₃	5,49 ₀	6,00 ₀
d	2,0 ₀	2,67 ₃	2,74 ₅	3,00 ₀
e	2,84 ₃	3,63 ₃	3,88	4,24 ₃
f	3,48 ₁	4,45 ₃	4,75 ₄	5,19 ₈
Molekularvolumen	16,2	34	41,4	54,0

Substanz	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
a_{10}	4,21 ₉	5,628	5,96 ₂	6,46 ₂
d	2,31 ₀	2,84	2,98 ₁	3,23 ₁
e	3,26 ₆	3,979	4,21 ₅	4,56 ₈
f	4,00 ₀	4,873 ₆	5,162	5,59 ₆
Molekularvolumen	24,7	44,57	53,0	67,5

Substanz	KF	KCl	KBr	KJ
a_{10}	5,33	6,27 ₇	6,58 ₆	7,05 ₃
d	2,67	3,13 ₉	3,29 ₃	3,52 ₆
e	3,97	4,43 ₈	4,65 ₆	4,98 ₆
f	4,62	5,43 ₆	5,70 ₃	6,10 ₆
Molekularvolumen	37,9	61,8	71,5	87,5

Substanz	RbF	RbCl	RbBr	RbJ
a_{10}	5,63	6,54	6,85 ₄	7,32 ₅
d	2,82	3,27	3,42 ₇	3,66 ₃
e	3,98	4,62	4,84 ₆	5,17 ₉
f	4,88	5,66	5,93 ₅	6,43 ₃
Molekularvolumen	44,6	70,0	80,5	98,6

Weitere Untersuchungen über die Alkalihalogene rühren von F. Rinne¹⁾ her. Er gibt ferner ein Schema der Elementarkörper der Alkalihalogenide. Er gibt eine Tabelle für verschiedene Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride der Metalle Li, Na, K, Rb und Cs; von diesen wurden röntgenographisch festgelegt:

LiF, NaCl, KCl, KBr.

Z_M und Z_H bedeuten die Ordnungszahlen für Metall und Halogen, a ist die Würfelkante und a^3 entsprechend das Volumen des Elementarkörpers.

	LiF	NaCl	KCl	KBr
Z_M	3	11	19	19
Z_H	9	17	17	35
Mol-Gew. in 10^{-24} g	42,33	95,40	121,76	194,74
Dichte	2,601	2,170	1,990	2,756
a in 10^{-8} ccm	4,08	5,63	6,27	6,47
a^3 in 10^{-24} ccm	67,92	105,15	246,70	271,14
$\frac{1}{4}a^3$ in 10^{-24} ccm	16,98	26,29	61,68	67,79

¹⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1919, 164.

Die berechneten Zahlen für a , a^3 , $\frac{1}{4}a^3$ stimmen ziemlich gut, wenn auch nicht immer mit den aus der Beobachtung sich ergebenden, überein.

	KF	KJ	NaF	NaBr	NaJ
Z_M	19	53	11	11	11
Z_{H_2}	0	17	9	35	53
Mol.-Gew.	94,82	121,76	68,54	167,96	270,94
δ	2,491	1,990	2,766	3,014	3,550
a in 10^{-8} cm . .	5,85	6,91	4,69	6,06	6,51
a^3 in 10^{-21} ccm .	152,80	353,60	99,12	222,90	275,67
$\frac{1}{4}a^3$ in 10^{-21} ccm .	38,22	88,25	26,29	55,70	68,92

Aus der Struktur schließt F. Rinne, daß eine Isomorphie zwischen Chlorkalium und Chlornatrium und ähnlichen Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorhanden ist, wohl aber bei höheren Temperaturen. Demnach ist Isomorphie eine Eigenschaft, welche auch mit der Temperatur zusammenhängt. Durch geeignete Wärmeerhöhung kann zwischen Stoffen, die wie NaCl und KCl bei gewöhnlicher Temperatur nicht isomorph sind, das Band des Isomorphismus geknüpft werden.

Gitterkonstanten der Alkali- und Ammoniumhalogenide.

(Nach R. J. Havighurst.)¹⁾

Die nach der Debye-Scherrer-Methode durchgeführten Bestimmungen ergaben:

	a_w	Dichte	
		Havighurst	Berechnet
NaCl	5,628	2,161	2,161
KCl	6,280	1,984	1,987
KBr	6,578	2,755	2,749
KJ	7,052	3,120	3,123
RbCl	6,571	2,808	2,798
RbBr	6,868	3,364	3,349
RbJ	7,325	3,561	3,550
CsCl	4,110	3,993	3,974
NH ₄ Cl	3,866	1,526	—
NH ₄ Br	4,047	2,436	—
NH ₄ I	7,244	2,512	—

Wheeler P. Davey²⁾ hat Röntgenspektrogramme nach der Hullschen Pulvermethode aufgenommen. Es wurde auf dem Film gleichzeitig auf der einen Hälfte das Röntgenspektrogramm des Natriumchlorids entworfen. Die Zahlen sind im Vergleiche der Würfelkante des Chlornatriums, dessen Würfelkante mit $1,814 \text{ \AA}$ angenommen wird, berechnet.

¹⁾ R. J. Havighurst, Z. Kryst. **64**, 164 (1926).

²⁾ Wheeler P. Davey, Phys. Rev. **21**, 143 (1923); N. JB. Min. etc. 1924, II, 156.

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	2,007	2,310	2,664	3,663	3,004
Cl	2,566	—	3,138	3,267	4,118
Br	2,745	2,968	3,285	3,418	4,287
J	3,537	3,231	3,525	3,656	4,558

Nach H. Ott¹⁾ sind die Größen a_w für die nachfolgenden Haloide:

	a_w
LiF	4,01 _{96±10}
NaBr	5,96 _{2±2}
KCl	6,27 _{7±2}
KBr	6,58 _{6±2}
RbCl	6,53 _{5±1}
RbBr	6,85 _{4±2}

Auch P. Debye²⁾ hat sich mit der Struktur der Alkalihalogenide beschäftigt. Die Strukturen von NaCl, NaF, LiF, KCl und KBr sind direkt bestimmt worden. Die Struktur ist eine ionenartige. Sowohl die positiven wie die negativen Ionen bilden kubisch flächenzentrierte Gitter mit der gegenseitigen Verbindung. Die Struktur ist vergleichbar der Struktur des Bleiglanzes. Die Schwerpunktsordnung besitzt kubische und holoeidrische Symmetrie.

R. Gross³⁾ diskutierte die durch die Braggschen Untersuchungen sich ergebenden Widersprüche mit den kristallographischen Vorstellungen. Es handelt sich namentlich um das Zustandekommen einer niedrigeren Symmetrie, wie sie durch Ätzfiguren wahrscheinlich gemacht wird. Es ist aber hier nicht möglich, auf diese rein kristallographischen Ausführungen näher einzugehen. Siehe über denselben Gegenstand auch die Ausführungen von P. Niggli.⁴⁾

Dichten der Alkalihalogenide.

(Nach P. Baxter und C. Clayton-Wallace.)⁵⁾

Verbindung	Dichte bei			
	0	25	50,4	70,19
NaCl	2,168	2,161	2,156	2,153
NaBr	3,213	3,203	3,194	—
NaJ	3,617	3,665	3,653	—
KCl	1,992	1,987	1,981	1,978
KBr	2,756	2,749	2,740	—
KJ	3,132	3,123	3,144	—
RbCl	2,806	2,798	2,792	—
RbBr	3,358	3,349	3,340	—
RbJ	3,560	3,550	3,542	—
CsCl	3,988	3,974	3,961	3,952
CsBr	4,449	4,433	4,418	—
CsJ	4,525	4,509	4,493	—

¹⁾ H. Ott, Z. Kryst. **66**, Strukturber., 99 (1927).

²⁾ P. Debye, Phys. Ztschr. **19**, 474 (1918).

³⁾ R. Gross, Centralbl. Miner. usw. 1918, 1.

⁴⁾ P. Niggli, Geometr. Krist. usw. Leipzig 1910.

⁵⁾ P. Baxter und C. Clayton-Wallace, Journ. Am. Chem. Sc. **38**, 259 (1816); Z. Kryst. **56**, 211 (1921).

Dichte der Alkalihalogenide beim Schmelzpunkt.

(Nach S. Motylewsky.)¹⁾

Stoff	Dichte bei der Schmelztemperatur		Dichte bei gewöhnlicher Temperatur
	Motylewsky	Quincke	
NaCl	1,74	1,612	2,150
KCl	1,60	1,612	1,977
NaBr	2,36	2,44	3,014
KBr	2,16	2,199	2,690
NaJ	2,71	—	3,55
KJ	2,47	2,497	3,070
CaCl ₂	2,20	2,120	2,216
BaCl ₂	3,49	3,700	3,851

Die Dichte der Alkalihalogenide und anderer Salze (Carbonate und Sulfate der Alkalien) wurde von C. Brunner²⁾ zwischen 800—1000° bestimmt; sie folgt folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} \text{Stoff} & \qquad \delta \\ \text{KCl} & = 1,450 - 0,00057 (t - 900) \\ \text{NaCl} & = 1,500 - 0,00054 (t - 900) \\ \text{KBr} & = 1,991 - 0,00080 (t - 900) \\ \text{NaBr} & = 2,2125 - 0,00080 (t - 900) \\ \text{LiCl} & = 1,375 - 0,00043 (t - 900) \\ \text{LiBr} & = 2,30 - 0,0007 (t - 900) \end{aligned}$$

Der Wert für LiBr ist nur angenähert, da Lithiumbromid beim Trocknen und Schmelzen HBr abgab.

**Quotienten aus Molekularvolumen (fest) bei Zimmertemperatur
und Molekularvolumen (flüssig) beim Schmelzpunkte.**

Ionenschmelzen.

Alkalimetallhalogenide.

(Nach R. Lorenz und W. Herz, siehe auch W. Klemm.³⁾)

Verbindung	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
Li	0,69	0,72	0,74	—
Na	0,82	0,71	0,73	—
K	0,81	0,77	0,77	0,79
Rb	—	0,81	0,81	0,81
Cs	—	0,71	0,71	0,71

Das Mittel beträgt 0,70.

¹⁾ S. Motylewsky, Z. anorg. Chem. **38**, 410 (1904).²⁾ C. Brunner, Z. anorg. Chem. **38**, 350 (1904).³⁾ W. Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 305ff. (1926).

**Molekularvolum der festen Chloride bei Zimmertemperatur,
verglichen mit dem Schmelzpunkt.**

(Nach W. Klemm.)

Verbindung	Mol.-Vol.	Schmelzpunkt
LiCl	20,5	614°
NaCl	26,9	868
KCl	37,4	768
RbCl	43,25	717
CsCl	42,2	645

Tabelle der relativen Ausdehnungskoeffizienten.

(Nach W. Klemm.)

Die angegebenen Werte sind mit 10^{-5} zu multiplizieren. Schmelzpunkte im allgemeinen größer als 600°; gute Leiter.

Verbindung	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
Li	24	29	28	—
Na	29	35	33	33
K	35?	37	38	42
Rb	33	39	41	39
Cs	34	38	42	38

Vergleich der Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide.

K. Spangenberg¹⁾ hat Studien über diesen Gegenstand durchgeführt. In den nachfolgenden Tabellen für die Haloide von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, α -Cäsium und β -Cäsium sind die Dichten angegeben. Die mit einem Stern versehenen Zahlen sind aus den linearen Beziehungen der Molekularvolumina errechnete Werte. Für die übrigen wurden von K. Spangenberg neue Bestimmungen ausgeführt.

Tabelle 1.

Dichten der Alkalihalogenide.

(Nach K. Spangenberg.)

Dichte	F	Cl	Br	J
Li	2,640	2,068	3,464	4,061
Na	2,808	2,168	*3,213 3,203	3,665
K	2,490	1,989	3,750	3,129
Rb	*3,740	2,803	3,353	3,557
α -Cs	4,520	*3,359	*3,747	*3,818
β -Cs	*5,343	3,984	4,445	4,523

Die mit einem Stern versehenen Zahlen sind aus den linearen Beziehungen der Molekularvolumina errechnete Werte.

In der folgenden Tabelle sind die mit den Dichten der vorigen Tabelle sich ergebenden Molekularvolumina eingetragen und ihre Differenzen beim

¹⁾ K. Spangenberg, Z. Kryst. 57, 494 (1922).

Übergang zum benachbarten, durch ein anderes Atom ausgezeichneten Salz, mit Δ_a , die Differenzen in den Reihen der Kationen mit Δ_k eingetragen.

Tabelle 2.
Molekularvolumina und Gitterdimensionen.
(Nach K. Spangenberg.)

Mol.-Vol.	F	Δ_a	Cl	Δ_a	Br	Δ_a	J
Li	9,83	10,67	20,50	4,58	25,08	7,88	32,96
Δ_k	5,13	—	6,47	—	7,05	—	7,95
Na	14,96	12,01	26,97	5,16	*32,04	8,78	40,91
Δ_k	8,37	—	10,52	—	11,15	—	12,15
K	23,33	14,16	37,49	5,79	43,28	9,78	53,06
Δ_k	4,60	—	5,65	—	6,04	—	6,65
Rb	*27,93	15,21	43,14	6,18	49,32	10,39	59,71
Δ_k	5,66	—	6,95	—	7,46	—	8,32
α -Cs	33,59	16,50	*50,09	6,69	*56,78	11,25	*68,03
$\Delta_{Rb-\beta-Cs}$	+ 0,48	—	- 0,90	—	- 1,46	—	- 2,29
β -Cs	*28,41	13,83	42,24	5,62	47,86	9,56	57,42

Berechnete Werte sind mit * gekennzeichnet.

Ferner hat derselbe die Gitterkonstante und die Ionenabstände berechnet.

Tabelle 3.
Kantenlängen der Elementarwürfel.
(Nach K. Spangenberg.)

Gitterabstände $2d_{100}$ in Å	F	Cl	Br	J
Li	4,017	5,134	5,490	6,014
Na	4,621	5,625	5,963	6,463
K	5,360	6,277	6,585	7,048
Rb	5,691	6,578	6,879	7,333
α -Cs	6,052	6,914	7,209	7,657
β -Cs	3,605	4,115	4,290	4,559

Tabelle 4.
Ionenabstände. (Nach K. Spangenberg.)

Ionenabstände r in Å	F	Δ_a	Cl	Δ_a	Br	Δ_a	J
Li	2,019	0,558	2,567	0,178	2,745	0,262	3,007
Δ_k	0,302	—	0,245	—	0,237	—	0,225
Na	2,311	0,501	2,812	0,170	2,982	0,250	3,232
Δ_k	0,369	—	0,327	—	0,311	—	0,292
K	2,680	0,459	3,139	0,154	3,293	0,231	3,524
Δ_k	—	—	0,150	—	0,147	—	0,143
Rb	2,846	0,443	3,289	0,151	3,440	0,227	3,667
Δ_k	0,180	—	0,168	—	0,165	—	0,162
α -Cs	3,026	0,431	3,457	0,148	3,605	0,224	3,829
$\Delta_{\beta Cs-\alpha Cs}$	0,096	—	0,107	—	0,110	—	0,119
β -Cs	3,122	0,442	3,564	0,151	3,715	0,233	3,948

Siehe auch H. Grimm, Z. f. phys. Chem. **98**, 364 (1921). Die Zahlen weichen etwas ab, da die Dichten zum Teil noch nach H. Schneider eingetragen sind.

Ferner hat derselbe Forscher die Gesetzmäßigkeiten in der Lichtbrechung zusammengestellt. Von den vielen Tabellen des Autors können nur die wichtigsten hier wiedergegeben werden.

Tabelle 5.
Brechungsquotienten.
(Nach K. Spangenberg.)

N_D	F	Cl	Br	J
Li	1,3915	1,662	1,784	1,955
	—	*1,6834!	*1,7852	*1,9587
Na	1,3258	1,54432	1,6412	1,7745
	—	—	*1,6390	*1,7758
K	1,361	1,49038	1,55945	1,66700
	*1,3598	—	—	—
Rb	1,398	1,4936	1,5528	1,6474
	*1,3957	—	—	*1,6477
α -Cs	1,478	*1,534	*1,582	*1,661
β -Cs	1,578	1,6418	1,6984	1,7876
	*1,5799	—	—	—

Berechnete Werte sind mit * bezeichnet.

Tabelle 6.
Brechungsquotiente der Alkalihalogenide.
(Nach K. Spangenberg.)

N_C	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J	N_F
Li	^o 1,3902	^o 1,6570	^o 1,7761	^o 1,9410	^o 1,3949	^o 1,6737	^o 1,8037	^o 1,9877	Li
Na	1,3246	1,54068	1,6355	^o 1,7643	1,3285	1,55340	1,6555	^o 1,7995	Na
	—	—	*1,6320	*1,7647	—	—	*1,6538	*1,8005	
K	*1,3582	1,48721	1,55473	1,65888	*1,3627	1,49835	1,57158	1,68755	K
Rb	^o 1,3939	1,4903	1,5483	1,6397	^o 1,3988	1,5016	1,5646	1,6672	Rb
	*1,3932	—	—	*1,6405	*1,3988	—	—	*1,6670	
α -Cs	^o 1,4756	^o 1,5312	^o 1,5773	^o 1,6532	^o 1,4819	^o 1,5428	^o 1,5943	^o 1,6814	α -Cs
β -Cs	^o 1,5750	1,6377	1,6924	1,77845	^o 1,5828	1,6523	1,7126	1,8115	β -Cs

Die mit * versehenen Werte sind aus Beziehung I, die mit ^o versehenen Werte sind aus Beziehung II berechnet. (Siehe K. Spangenberg, S. 517.)

Aus der Zusammenstellung von K. Spangenberg ergibt sich namentlich eine Neuberechnung der Molekularvolumina, Gitterdimensionen und Ionenabstände.

Ferner wurden die Molekularrefraktionen nach der Formel von von Lorentz-Lorenz¹⁾ und dann auch nach Gladstone-Dale²⁾ berechnet.

¹⁾ Die Lorentz-Lorenzsche Formel lautet:

$$MR_D = \frac{n_D - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

²⁾ Die Gladstone-Dalesche Formel ist:

$$MR = (n - 1) \frac{M}{d}$$

Die von K. Fajans und H. Grimm gefundenen Gesetzmäßigkeiten kehren mit vollkommener Analogie bei den Molekularrefraktionen wieder.

Tabelle 7. Molekularrefraktion. (Nach K. Spangenberg).

$MR_D = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	F	Δ_a	Cl	Δ_a	Br	Δ_a	J
Li	2,337	5,250	7,587	2,973	10,560	5,418	15,978
Δ_k	—	—	*7,778!	—	*10,572	—	*16,019
Na	0,679	—	0,930	—	1,000	—	1,095
Δ_k	3,016	5,501	8,517	3,043	11,560	5,513	17,073
K	—	—	—	—	*11,529	—	*17,093
Δ_k	2,146	—	2,329	—	2,423	—	2,678
Rb	5,162	5,684	10,846	3,137	13,983	5,768	19,751
Δ_k	*5,147	—	—	—	—	—	—
α -Cs	1,578	—	1,703	—	1,795	—	1,957
$\Delta_{Rb-\beta Cs}$	6,740	5,809	12,549	3,229	15,778	5,930	21,708
β -Cs	*6,706	—	—	—	—	—	*21,715
Δ_k	2,767	—	3,023	—	3,171	—	3,435
α -Cs	9,507	6,065	*15,572	3,377	*18,949	6,194	*25,143
$\Delta_{Rb-\beta Cs}$	2,688	—	2,702	—	2,686	—	2,558
β -Cs	9,428	5,797	15,251	3,213	18,464	5,802	24,266
	*9,454	—	—	—	—	—	—

Berechnete Werte sind mit * bezeichnet.

Tabelle 8. Molekularrefraktion.

MR_C	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J	MR_F
Li	^o 2,330	^o 7,542	^o 10,481	^o 15,817	^o 2,355	^o 7,692	^o 10,756	^o 16,356	Li
Na	3,006	8,469	11,479	^o 16,903	3,039	8,634	11,764	^o 17,478	} Na
	—	—	*11,429	*16,910	—	—	*11,741	*17,493	
K	*5,127	10,791	13,886	19,561	*5,184	10,994	14,233	20,224	K
Rb	^o 6,679	12,478	15,671	21,503	^o 6,753	12,721	16,056	22,230	} Rb
	*6,668	—	—	*21,525	*6,753	—	—	*22,225	
α -Cs	^o 9,466	^o 15,503	^o 18,824	^o 24,912	^o 9,573	^o 15,783	^o 19,276	^o 25,751	α -Cs
β -Cs	*9,388	15,173	18,343	24,057	*9,493	15,449	18,753	24,806	β -Cs

Die mit * versehenen Werte sind aus Beziehung I, die mit ^o versehenen Werte sind aus Beziehung II berechnet.

Für die Molekularrefraktionen für verschiedene Wellenlängen bestehen, bei beinahe vollkommener einfacher Proportionalität, ebenfalls lineare Beziehungen, wenn man Salze mit gleichem Anion vergleicht. Für Salze mit gleichem Kation gelten jedoch diese analogen Beziehungen nicht.

Tabelle 9. Molekularrefraktion nach Gladstone-Dale.

$MR = (n-1) \frac{M}{d}$	Fluor			Chlor		
	MR_C	MR_D	MR_F	MR_C	MR_D	MR_F
Li	—	3,847	—	—	13,573	—
Na	4,855	4,873	4,913	14,579	14,678	14,922
K	—	8,423	—	18,264	18,383	18,681
Rb	—	11,115	—	21,150	21,292	21,637
α -Cs	—	16,054	—	—	—	—
β -Cs	—	16,422	—	26,934	27,107	27,551

MR = (n - 1) $\frac{M}{d}$	Brom			Jod		
	MR _C	MR _D	MR _F	MR _C	MR _D	MR _F
Li	—	19,659	—	—	31,480	—
Na	20,361	20,544	21,002	—	31,681	—
K	24,009	24,213	24,738	34,959	35,390	36,481
Rb	27,042	27,264	27,846	38,194	38,653	39,836
α -Cs	—	—	—	—	—	—
β -Cs	33,138	33,424	34,105	44,701	45,227	46,599

Endlich ergeben sich auch für die Dispersion Beziehungen. K. Spangenberg fand weiter, daß im Absolutwerte der Brechungsquotienten ein charakteristischer Gang zu bemerken ist, der in Reihen mit gleichem Anion durch die stets niedrigsten Werte für diejenigen Salze gekennzeichnet werden kann, die wie NaF, KCl, RbBr aus Ionen des gleichen Edeltypus aufgebaut sind.

Tabelle 10.
Reziprok-relative Dispersion.
(Nach K. Spangenberg.)

$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	F	Cl	Br	J
Li	^o 83,3	^o 39,6	^o 28,4	^o 20,5
Na	84,5	42,8	32,1	^o 22,0
K	—	—	—	*21,7
Rb	*80,0	44,0	33,2	23,3
α -Cs	^o 80,8	43,7	33,9	23,5
β -Cs	*70,7	—	—	—
	^o 75,9	^o 46,0	^o 34,2	^o 23,4
	^o 74,1	43,95	34,6	23,8

Die mit * versehenen Werte sind aus den linearen Beziehungen I, die mit ^o versehenen aus den Beziehungen II berechnet.

Tabelle 11.

Raumerfüllungsverhältnis	r_a	*0,53	0,73	0,92	0,95
$\frac{(2d_{100})^3}{\frac{1}{3}\pi(r_a^3 + r_k^3)n}$	r_k	F	Cl	Br	J
Li	0,45	16,13	16,81	11,35	13,69
Na	0,51	20,93	20,36	13,89	16,28
K	0,69	19,26	20,58	15,40	17,63
Rb	0,77	18,45	20,57	15,73	17,90
α -Cs	0,83	18,36	20,54	16,56!	18,75
β -Cs	0,83	15,53	17,32	13,96	15,83

Die Änderungen des Brechungsvermögens bei einseitiger Druckbelastung scheinen nur vom Kation abhängig und von der Verschiedenheit der Struktur weniger beeinflusst zu sein.

Alle Natriumsalze sind senkrecht zur Druckwirkung (wie Steinsalz), alle Salze des K, Rb und -Cs dagegen senkrecht zur Druckrichtung einzustellen (so Sylvin).

Ultrarote Eigenschwingungen der Haloide.
(Nach C. Schaefer.)¹⁾

Stoff	Eigenschwingung in μ	Autor	Methode
NaCl	52	Rubens	Reststrahlen
KCl	63,4	"	"
AgCl	81,5	"	"
KBr	82,6	"	"
TlCl	91,6	"	"
KJ	94,1	"	"
AgBr	112,7	"	"
TlBr	117,0	"	"
TlJ	151,8	"	"

Kubischer Ausdehnungskoeffizient der Haloide.

Verbindung	Temperaturen		
	0—25°	25—50°	50—70°
NaCl	0,000125	0,000106	0,000074
NaBr	0,000122	0,000119	—
NaJ	0,000135	0,000136	—
KCl	0,000082	0,000117	0,000083
KBr	0,000112	0,000125	—
KJ	0,000122	0,000114	—
RbCl	0,000111	0,000082	—
RbBr	0,000113	0,000101	—
RbJ	0,000112	0,000092	—
CsCl	0,000137	0,000136	0,000109
CsBr	0,000141	0,000137	—
CsJ	0,000146	0,000142	—

Nach P. Baxter u. C. Clayton Wallace, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 259 (1816);
Z. Kryst. **56**, 211 (1921).

Bildungswärme der Mischkristalle.

Salzpaar	Bildungswärme der Mischkristalle sofort nach dem Schmelzen	Bildungswärme 1½ bis 2½ Monate bei Zimmertemperatur
	Cal g	Cal g
KCl—NaCl	— 16	0,00
KBr—NaBr	— 6,4	— 2,3
KJ—NaJ	— 4	— 2,5
KCl—KBr	— 8,5	— 6,3
KBr—KJ	— 4,1	— 1,6
KCl—RbCl	— 0,6	— 0,6

¹⁾ C. Schaefer, Fortschr. d. Miner. etc. **9**, 50 (1924).

Dampfdrucke der Alkalihalogenide.

O. Ruff und Susanna Mugdan¹⁾ haben die Siedepunkte bestimmt; hier folgen ihre Zahlenwerte:

LiCl	1337°	KJ	1319°
LiBr	1265	RbCl	1388
Lij	1189	RbBr	1340
NaCl	1442	Rbj	1304
NaBr	1369	CsCl	1289
NaJ	1299	CsBr	1297
KCl	1415	Csj	1280
KBr	1388		

Dielektrizitätskonstanten der Alkalihalogenide.

NaCl	6,1	KCl	4,8
KBr	5,1	KJ	5,4
TlJ	35	TlCl	50
TlBr	61		

Diese Werte sind von Th. Liebisch und H. Rubens²⁾ für $\lambda = 300 \mu$ bestimmt worden.

Spezifische und Äquivalentleitfähigkeiten geschmolzener Chloride.³⁾

LiCl			NaCl			KCl		
t°	κ	$\frac{\mu}{n}$	t°	κ	$\frac{\mu}{n}$	t°	κ	$\frac{\mu}{n}$
613	5,85	166	800	3,54	133,5	768	2,12	103,5
620	5,86 _s	167	850	3,66	141	800	2,19	108
631	5,94	169	900	3,77	148	850	2,30	116
681	6,14	178	950	3,88	156	900	2,40	123
702	6,21	181				930	2,47	128
746	6,40	189						
762	6,44	191						
786	6,53	195						
801	6,58 _s	197,5						

$\mu = 166 + 0,170 (t - 613)$	$\mu = 133,5 + 0,150 (t - 800)$	$\mu = 103,5 + 0,150 (t - 768)$
$d = 1,501 - 0,00043 (t - 600)$	$d = 1,549 - 0,00063 (t - 800)$	$d = 1,539 - 0,000595 (t - 750)$
(Jaeger)	(Jaeger)	(Jaeger)

Spezifische und Äquivalentleitfähigkeiten geschmolzener Fluoride, Bromide und Jodide.⁴⁾

NaF			NaBr			NaJ		
t°	κ	$\frac{\mu}{n}$	t°	κ	$\frac{\mu}{n}$	t°	κ	$\frac{\mu}{n}$
988	3,05	65,8	740	2,93	129	661	2,48	136
1000	3,15	68,1	800	3,06	137	700	2,56	142
1010	3,24	70,3	850	3,23	147	750	2,63	149
1020	3,32	72,2	900	3,30	154	800	2,70	156
1030	3,40	74,2				850	2,76	163
1040	3,48	76,1				900	2,83	171
						950	2,90	179

$\mu = 65,8 + 0,20 (t - 988)$	$\mu = 129 + 0,155 (t - 740)$	$\mu = 136 + 0,145 (t - 661)$
$d = 1,942 - 0,00056 (t - 100)$	$d = 2,306 - 0,00072 (t - 780)$	$d = 2,698 - 0,00106 (t - 700)$
(Jaeger)	(Jaeger)	(Jaeger)

¹⁾ O. Ruff u. Susanna Mugdan, Z. anorg. Chem. 117, 147 (1921). — Siehe auch O. Ruff, G. Schmidt u. S. Mugdan, Der Dampfdruck der Alkalihalogenide, Z. anorg. Chem. 123, 83 (1922).

²⁾ Th. Liebisch u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 1919, 192.

³⁾ W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. Chem. 152, 273 (1926).

⁴⁾ Dieselben, ebenda 152, 277 (1926).

KF			KBr			KJ		
846	2,04	61,8	728	1,61	90	684	1,31	88,8
900	2,31	71,5	760	1,66 ₅	94 ₅	710	1,36	93,3
920	2,41	75,1	810	1,78 ₅	103	760	1,45	102
940	2,51	78,8	860	1,87	110	810	1,55	111
960	2,60							
980	2,70							
1000	2,79							
$\mu = 61,8 + 0,18 (t - 846)$			$\mu = 90 + 0,160 (t - 728)$			$\mu = 88,8 + 0,175 (t - 684)$		
$d = 1,878 - 0,00067 (t - 900)$ (Jaeger)			$d = 2,106 - 0,00080 (t - 750)$ (Jaeger)			$d = 2,431 - 0,00102 (t - 700)$ (Jaeger)		

Schmelzpunkts-Äquivalentleitvermögen der Haloide.¹⁾

Einfluß des Anionenwechsels; die Schmelzpunkte stehen in Klammern.

NaJ 136 (661°)	NaCl 133,5 (800°)	NaBr 129 (740°)	NaF 65,1 (988°)
KCl 103,5 (768°)	KBr 90 (728°)	KJ 88,8 (684°)	KF 61,8 (846°)
AgCl 111,5 (455°)	AgJ 99,2 (552°)	AgBr 92,4 (422°)	
PbCl ₂ 40,7 (498°)	PbBr ₂ 18,9 (373°)		
HgJ ₂ 0,52 (252°)	HgBr ₂ 0,051 (235°)	HgCl ₂ 0,0025 (277°)	
AlJ ₃ 50 · 10 ⁻⁶ (191°)	AlCl ₃ 15 · 10 ⁻⁶ (194°)	AlBr ₃ < 3 · 10 ⁻⁶ (97,5°)	

Geschmolzene Alkalimetallhalogenide bestehen fast vollständig aus Ionen. Die Kationen der Schmelzen besitzen eine nach Maßgabe ihrer Masse abnehmende, mit Steigerung der Temperatur im gleichen Absolutbetrage zunehmende Beweglichkeit. Der Wechsel der Anionen ist von auffällig geringem Einfluß auf die Möglichkeit des Elektrizitätstransportes. Eine Ausnahme hiervon machen die Fluoride, deren relativ geringes Leitvermögen mit dem Vorhandensein polymerer Moleküle in Einklang gebracht werden könnte.

Steinsalz.

Synonyma: Natriumchlorid, Halit, Chlornatrium, Kochsalz, Bergsalz, Soude muriatée, Sel gemme, Halites, Sal marina, Sal gemma.

Kristallsystem. Regulär holoedrisch.

¹⁾ W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 285 (1926).

Kristallgitter.

Über diesen Gegenstand, welcher hier nicht ausführlich behandelt werden kann, existieren eine Reihe von Arbeiten, namentlich von W. L. Bragg,¹⁾ P. Niggli,²⁾ P. Ewald,³⁾ F. Rinne⁴⁾ u. a.

Nach W. L. Bragg sitzen bei Steinsalz 4 Natriumatome und 4 Chloratome in den 8 Ecken eines im übrigen von Masse freien Würfels; sein Volumen muß, wenn die Dichte mit 2,173 und M das absolute Gewicht des Moleküls NaCl ist, gleich:

$$\frac{M}{2D}$$

sein. Die primitiven Abstände d gleichwertiger Gitterebenen sind für Steinsalz:

	$\frac{d}{\lambda}$	
(100)	78° 36' 2,53,
(110)	74° 1,82,
(111)	80° 2,95,

wenn der Einfallswinkel auf eine Schär gleichwerter Gitterebenen, deren primitiver Abstand d ist; λ ist die Wellenlänge des zur Messung von verwendeten intensivsten Röntgenlinie der Pt-Antikathode.

P. Ewald bildet das Gitter des Steinsalzes ab, Na und Cl sind von je 6 gleichberechtigten Nachbarn umgeben.

P. Niggli gibt ebenfalls eine Abbildung der Struktur; jedes Natriumion ist nach dem Hexaederschema von 6 Chlorionen umgeben und ebenso jedes Chlorion in gleicher Weise von 6 Metallionen. Die Richtungen der kürzesten Abstände ungleichartiger Ionen sind die Richtungen:

$$(100) (\bar{1}00) (010) (0\bar{1}0) (001) (00\bar{1}).$$

Auf den 12 einander angehörigen Richtungen (110) (zugleich Normalen zu den Rhombendodekaederflächen) liegen die kürzesten Entfernungen gleichartiger Ionen.⁵⁾

Das Steinsalzgitter ist eine Norm für viele ähnliche Verbindungen. P. Ewald⁶⁾ bezeichnet es als polares Gitter oder Ionengitter. Natrium wie Chlor sind von je 6 gleichberechtigten Nachbarn umgeben. Siehe die Abbildungen bei P. Ewald und W. R. G. Wykoff.⁷⁾

Ferner findet sich im Strukturbericht von P. Ewald und C. Hermann⁸⁾ eine Darstellung der Struktur, wo alle Einzelheiten einzusehen sind. Siehe auch bei Alkalihalogeniden S. 1004.

Für hohe Temperaturen hat F. Rinne⁹⁾ das Gitter bis 750° verfolgen können. Aus seinen zahlreichen Versuchen geht hervor, daß Steinsalz auch bei Glühtemperaturen von 30—80° unter seinem Schmelzpunkt noch sehr deutliche Laediagramme liefert.

¹⁾ W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 248 (1914). Ref. N. JB. Min. etc. 1916, II, 4.

²⁾ P. Niggli, Z. Kryst. **56**, 183 (1921).

³⁾ P. Ewald, Z. Kryst. **61**, 5 (1925).

⁴⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1919, 164.

⁵⁾ P. Niggli, Allgem. Min. 619, spez. Min. 45 (1926).

⁶⁾ P. Ewald, Z. Kryst. **61**, 5 (1924/25).

⁷⁾ R. W. G. Wykoff, Geophys. Lab. N. **603**, 358 (1926).

⁸⁾ P. Ewald u. C. Hermann, Z. Kryst. **65**, Strukt.-Ber. 72 (1927).

⁹⁾ F. Rinne, Z. Kryst. **64**, 455 (1926).

Gegenüber den Verhältnissen bei Zimmertemperatur sind die sehr schwachen Sekundärstrahlen ausgeblieben, die schwachen und mittelstarken zum kleineren Teil, die starken und sehr starken sind dagegen fast sämtliche erhalten geblieben.

Hier noch eine Literaturübersicht:

- H. G. J. Moseley u. C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **26**, 210 (1913).
 W. L. Bragg u. W. H. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **88**, 428 (1913).
 M. v. Laue u. Stan. van der Lingen, *Phys. Z.* **15**, 76 (1914).
 F. Rinne, *ZB. Min.* etc. 1919.
 W. L. Bragg, R. W. James u. C. R. Bosanquet, *Phil. Mag.* **41**, 309 (1921).
 Dieselben, ebenda **42**, 1 (1921).
 Dieselben, ebenda **44**, 433 (1922).
 R. W. James, *Phil. Mag.* **49**, 585 (1925).
 A. H. Compton, H. N. Beets u. O. K. Defoe, *Phys. Rev.* **25**, 618 (1925).
 F. Rinne, *Z. Kryst.* **64**, 655 (1926).
 P. P. Ewald u. C. Hermann, ebenda **66**, Strukturübersicht 103 (1927).
 R. H. Havinghurst, *Phys. Rev.* **27**, 243 (1926).
 J. A. Bearden, ebenda **27**, 796 (1926) u. **28**, 869 (1926).

Analysen.

Wegen der geringen Unterschiede in den Analysenresultaten ist hier eine Einteilung nach Fundorten am Platze.

Staßfurter Revier.

	1.	2.	3.	4.
NaCl	97,55	99,73	98,42	—
Na	—	(39,74)	(39,11)	39,11
Cl	—	(59,99)	(59,20)	59,61
Na ₂ SO ₄	0,43	—	—	0,04
MgSO ₄	0,23	—	—	—
MgCl ₂	—	—	0,24	0,24
CaCl ₂	—	Spur	0,53	0,04
CaSO ₄	1,49	0,27	0,99	0,35
KCl	—	Spur	—	—
H ₂ O	0,30	—	—	—
	100,00	100,00	100,18	99,39

1. Anal. C. F. Rammelsberg, *Z. Dtsch. geol. Ges.* **9**, 379 (1858).
2. Anal. Schöne bei Heintz, *Z. ges. Naturw.* **11**, 345; nach *Chem. Jahresber.* 1858, 739.
3. Anal. Bennemann, wie oben.
4. Anal. Scholz, wie oben.

Erfurter Revier.

	5.	6.	7.
NaCl	98,04	99,58	93,65
KCl	Spur	—	—
MgCl ₂	0,06	0,03	0,04
CaSO ₄	1,49	0,20	6,35
H ₂ O	—	0,09	0,12
	100,00	99,90	100,16

Bei Analyse 5 wurde auch 0,41% CaCl₂ konstatiert.

5. Von Erfurt; anal. C. Söchting, Z. ges. Naturwiss. 7, 404 (1856).
6. Von ebenda; anal. Heintz, ebenda 22, 291.
7. Von ebenda; anal. wie oben.

Württemberg.

	8.	9.	10.	11.	12.
NaCl . . .	99,97	98,36	98,81	99,63	99,98
NaSO ₄ . . .	—	0,03	—	—	—
MgCl ₂ . . .	—	—	—	0,28	—
MgSO ₄ . . .	—	—	—	—	0,02
MgCO ₃ . . .	—	0,13	0,15	—	—
CaCl ₂ . . .	—	—	0,02	0,09	—
CaCO ₃ . . .	—	0,52	0,16	—	—
CaSO ₄ . . .	0,02	0,55	0,11	—	—
Ton . . .	0,01	0,53	0,80	—	—
	100,00	100,12	100,05	100,00	100,00

Bei Analyse 12 KCl Spur.

8. Von der Grube Wilhelmglück, südlich von Schwäbisch-Hall am Kocher; anal. C. Fehling, Württemberg naturw. Jahresh. 4, 36; auch N. JB. Min. etc. 1850, 614.
9. Von ebenda, anal. wie oben.
10. Von ebenda, anal. wie oben.
11. Von ebenda; anal. G. Bischoff, Lehrb. chem. Geol. II, 1675 (1855).
12. Von Stetten bei Haigerloch in Hohenzollern; anal. G. Bischof, wie oben.

	13.	14.	15.	16.
NaCl . . .	100,00	99,15	99,60	91,30
CaSO ₄ . . .	Spur	0,29	0,14	1,20
Ton . . .	—	0,56	0,26	7,50
	100,00	100,00	100,00	100,00

13. Von dem Salzbergwerk Friedrichshall zwischen Jaxtfed und Kochendorf; anal. Kinzelbach, Württemberg naturw. Jahresh. 16, 292 (1869).
14. Von ebenda; anal. Holz, ebenda.
15. Von ebenda; anal. Kielmayer, ebenda.
16. Von ebenda; anal. Elwert, ebenda.

Alpen.

	17.	18.	19.	20.
NaCl	98,14	99,43	99,85	99,93
KCl	Spur	—	—	—
MgCl ₂	—	0,12	0,15	0,07
CaCl ₂	—	0,25	—	—
CaSO ₄	1,86	0,20	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

17. Von Hallstatt (Oberösterreich); anal. G. Bischof, wie An. 9.
18. Von Hall in Tirol; anal. wie oben.
19. Faserige Varietät, von Berchtesgaden; anal. G. Bischof, wie An. 9.
20. Gelbe Varietät, von ebenda; anal. wie oben.

Galizien und Ungarn.¹⁾

	21.	22.	23.	24.	25.	26.
δ	—	—	2,148	2,205	2,186	—
NaCl	100,00	90,23	100,05	99,954	99,93	99,34
K ₂ SO ₄	—	1,35	—	—	—	—
MgCl ₂	Spur	0,45	—	—	—	—
Mg	—	—	—	0,005	0,01	—
MgSO ₄	—	0,61	—	—	—	—
CaSO ₄	—	0,72	—	—	—	0,11
Ca	—	—	—	0,008	0,013	—
SO ₄	—	—	—	0,007	0,017	—
CaCl ₂	—	—	—	—	—	0,05
Fe	—	—	—	0,012	0,01	0,01
H ₂ O	—	0,86	0,02	0,015	0,02	0,14
Ton	—	5,88	—	—	—	—
Rückstand	—	—	—	0,056	0,06	0,38
	100,00	100,10	100,07	100,057	100,06	100,03
Na	—	—	39,41	39,36	39,36	—
Cl	—	—	60,64	60,59	60,57	—

21. Von Wieliczka (Galizien); anal. G. Bischof, Lehrb. chem. Geologie II, 1675 (1853).

22. Von ebenda; anal. J. Stolba, nach Jahresber. Chem. 1880, 1417.

23. Von Deesakna, Comitat Szolnok-Doboka (Ungarn); anal. J. Loczka, Földtani Közlöny **21**, 353 (1891); Z. Kryst. **20**, 82 (1892).

24. Von Thorda (Siebenbürgen), etwas verunreinigt; anal. J. Loczka, Math.-naturw. Ber. aus Ungarn **8**, 99 (1890); Z. Kryst. **22**, 320 (1892).

25. Von Vizákna; anal. wie oben.

26. Von ebenda; anal. A. v. Kripp, J. k. k. geol. R.A. **19**, 86 (1860).

Frankreich.

	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.
NaCl	91,00	96,20	99,30	97,80	90,30	99,80	93,12
Na ₂ SO ₄	3,30	—	—	—	2,00	—	—
MgCl ₂	0,60	—	—	—	—	—	—
MgSO ₄	—	0,21	—	—	—	—	—
CaCl ₂	0,50	—	—	—	—	—	—
CaSO ₄	—	0,42	0,50	0,30	5,00	—	2,73
CaCO ₃	—	—	—	—	—	—	0,62
H ₂ O	0,95	3,07	—	—	0,70	0,20	1,46
Ton	—	—	0,20	1,90	2,00	—	2,09
Unlösl.	3,65	0,10	—	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,02

27. Von St. Nicolas, Dép. Meurthe u. Moselle; anal. A. Delesse u. J. de Lapparent, Revue de géologie **10**, 37 (1873); nach J. Roth, Chem. Geol. II, 557 (1883).

28. Von Varangeville; anal. Lange u. Naville nach A. Lacroix, Min. de France II, 745 (1896).

¹⁾ Technische Analysen siehe S. 1039.

29. Von Vic (Lothringen); anal. F. Berthier, Ann. mines **10**, 250 (1825).
 30. Von ebenda; anal. wie oben.
 31. Von ebenda; anal. wie oben.
 32. Von ebenda; anal. wie oben.
 33. Von Dieuze (Lothringen); anal. Scheurer-Kestner, nach Jahresber. f. Chem. 1863, 841.

Vom Vesuv.

Wir haben zahlreiche Analysen der Haloidsublimationen von diesem Vulkan. Da jedoch in den meisten das Chlorkalium vorherrscht, so bringe ich diese erst bei Chlorkalium.

Hier bringe ich nur solche Analysen, bei welchen mehr Natrium als Kalium nachgewiesen wurde. (Davon macht Nr. 37 eine Ausnahme.)

	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	40a.
NaCl . .	83,1	62,45	94,3	46,16	81,93	54,20	73,89	89,24
KCl . .	13,9	37,55	—	53,84	15,41	43,71	24,18	—
K ₂ SO ₄ . .	—	—	1,0	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ . .	1,6	—	0,2	—	—	—	—	9,80
MgSO ₄ . .	—	—	0,4	—	—	—	—	0,42
CaSO ₄ . .	0,7	—	2,7	—	1,26	—	—	—
MnCl ₂ . .	—	—	0,6	—	—	—	—	—
H ₂ O . .	—	—	0,8	—	—	—	—	0,29

34. Eruption 1822; anal. A. Laugier, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 112.
 35. Eruption 1850; anal. A. Scacchi, Ann. mines, Sér. D, **17**, 322.
 36. Eruption 1855; anal. Ch. Ste. Claire Deville, Bull. soc. géol. **13**, 620 (1856).
 37. Eruption 1850; anal. G. Bischof, Chem. Geol. II, 1669 (1853).
 38. Dicke, weiße Salzkruften vom Krater 1881 gebildet; anal. G. Freda, Gazz. chim. It. **16** (1889); N. JB. Min. etc. 1890, II, 374.
 39. Weiße, knotige Krusten von der Lava nach Mauro 1887; anal. wie oben.
 40. Weiße Krusten von der Lava nach Mauro 1880; anal. wie oben.
 40a. Vom Vesuv, Ausbruch 1871; anal. Norawski u. Schinnerer, Verh. k. k. geol. R.A. 1872, 161.

Die zahlreichen Analysen der Sublimationsprodukte vom Vesuv, bei welchen Kaliumchlorid bedeutend vorherrscht, siehe unten, vgl. auch S. 1038.

Spanien, England.

	41.	42.	43.	44.
NaCl	95,86	98,55	98,32	98,32
MgCl ₂	0,35	0,11	0,18	0,02
CaCl ₂	0,27	0,99	0,21	0,01
CaSO ₄	1,61	0,44	0,62	0,65
Unlöslich . .	0,82	—	0,31	1,00
	98,91	100,09	99,64	100,00

41. Vom Monte Corona, Prov. Santander (Spanien); anal. Gebrüder Cajigal, nach C. Tenne u. S. Calderon, Miner. der iber. Halbinsel. Berlin 1902, 133.
 42. Von Cardona, Cataluña (Spanien); anal. Fournet, nach denselben. Es sei bemerkt, daß C. F. Rammelsberg diese Analyse irrtümlich Söchtling zuschreibt.) C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 190.)

43. Von Cheshire (England); anal. A. Dufrénoy, *Miner.* II, 150 (1845).
 44. Von ebenda; anal. Henry, *Phil. Trans.* 1810, I, 97.

Afrika.

	45.	46.
NaCl . . .	97,77	94,84
Na ₂ SO ₄ . . .	—	0,47
MgO . . .	0,09	—
MgCl ₂ . . .	—	0,44
CaO . . .	0,60	—
SO ₃ . . .	0,92	—
CaSO ₄ . . .	—	4,09
H ₂ O . . .	—	0,16
Ton . . .	0,15	—
	<hr/> 99,53	<hr/> 100,00
Na . . .	38,47	
Cl . . .	59,30	

45. Vom Djebel Usdum (Algerien); anal. A. Terreil, *Bull. soc. géol.* **28**, 747 (1866).
 46. Vom Ssajangebirge; anal. C. Schmidt, nach *Chem. Jahresber.* 1883, 1846.

Amerika.

	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.
NaCl . . .	38,64	91,40	98,33	94,54	98,88	98,88	99,08
KCl . . .	—	—	—	0,31	—	—	—
Na ₂ SO ₄ . . .	—	—	—	3,53	—	—	—
MgCl ₂ . . .	0,28	2,95	0,04	—	0,23	Spur	—
MgSO ₄ . . .	—	0,90	0,06	—	—	—	—
CaSO ₄ . . .	0,27	4,23	1,48	—	0,76	0,79	0,45
Gips . . .	—	—	—	0,79	—	—	—
CaCO ₃ . . .	1,81	—	—	—	—	—	—
CaCl ₂ . . .	—	—	—	—	0,13	Spur	Spur
Al ₂ O ₃ . . .	2,35	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	0,01	0,14	—	—	0,47
Unlösl. . .	55,35	0,52	—	0,50	—	0,33	—
Glühverl. . .	1,42	—	0,07	—	—	—	—
	<hr/> 100,12	<hr/> 100,00	<hr/> 99,99	<hr/> 99,81	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

47. Von Chañarcillo (Atacamawüste), große schöne Würfel; anal. L. Darapsky, *N. JB. Min. etc.* 1890, I, 69.

48. Von Lambar am Fluß Paraguay; anal. Parody bei A. Delesse, *Rev. de Géol.* 1861, 81.

49. Von Haiti, vom Cerro de Sal, 15 Meilen vom Hafen „bena bona“; anal. A. C. Goessmann, nach J. D. Dana, *System Min.* 1868, 112.

50. Von Salton (Californ.); anal. E. T. Allen, *U.S. geol. Surv. Bull.* No. 220 (1903); *Ref. Z. Kryst.* **42**, 308 (1904).

51. Aus dem Steinsalzlager von Petite Anse (Louisiana); anal. Rodell, *Am. Journ.* **36**, 308 (1863).

52. Von ebenda; anal. A. C. Goessmann, wie An. 49.

53. Von Saltville, Smythe Cy (Virginia); anal. E. Hayden, *N. JB. Min. etc.* 1844, 600.

	53a.
Na	35,55
K	4,58
Cl	59,20
CaO	0,21
SO ₃	0,30
Mg	0,08
H ₂ O	0,13
Unlöslich	0,36
	100,40

Daraus folgt:

NaCl	90,38
KCl	8,80
MgCl ₂	0,19
CaSO ₄	0,49

53a. Von der Salzlagerstätte von Malagash, N.S. kommt mit Sylvin, Anhydrit und Magnesit vor; anal. H. C. Rickaby, Contr. to the canadian minerals, Univers. Toronto, Geol. Ser. 16, 46 (1923).

Der unlösliche Teil besteht aus Anhydrit und Kieselsäure. Das Salz enthält Brom bis zu $\frac{1}{10}$ %.

	54.	55.	56.	57.	58.	59.
NaCl	99,687	97,51	71,82	98,731	99,00	82,71
CaCl ₂	0,023	—	—	Spur	0,52	—
MgCl ₂	0,095	0,10	—	0,013	0,15	—
Na ₂ SO ₄	—	0,57	21,98	—	—	5,32
K ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	8,43
CaSO ₄	0,090	1,51	0,99	1,192	—	—
MgSO ₄	—	—	1,29	—	—	—
Na ₂ CO ₃	—	—	3,56	—	—	2,46
Al ₂ O ₃	—	—	0,13	0,010	—	0,15
Fe ₂ O ₃	—	0,11				
SiO ₂	—	—	—	0,024	—	—
Unlöslich	0,017	0,20	0,23	—	—	—
H ₂ O	0,79	—	—	0,30	0,28	0,82
	100,702	100,000	100,000	100,270	99,95	99,89

54. Von Goderich, Canada; anal. Gould bei T. Sterry Hunt, Geol. Surv. Canada, Rept. Progress, S.233 (1876—77).

55. Von Kingman, Kansas; anal. E. H. S. Bailey und E. C. Case, Kansas Univ. Geol. Surv. 7, 73 (1902).

56. Inkrustation von Tuthill, Marsh, Kansas; anal. Univ. Kansas.

57. Von Petit Anse, Louisiana; anal. F. W. Taylor, Mineral Resources U.S. 1883; U.S. Geol. Surv., S. 564.

58. Stalaktit aus einem aufgelassenen Werk zu Redhaugh colliery, Gateshead, England; anal. W. H. Dunn bei P. P. Bedson, Journ. of the Soc. chem. Ind. 68, 98 (1889). Diese Analyse wurde von F. W. Clarke umgerechnet.

59. Von Katwee Lake, nördl. vom Albert Eduard Nyanzasee, Zentralafrika; anal. H. S. Wellcome. Ref. im Journ. of the Soc. chem. Ind. 9, 734 (1890).

Steinsalzanalysen aus Argentinien.

	60.	61.	62.	63.	64.	65.
NaCl . . .	88,82	63,19	95,62	47,07	79,15	89,95
KCl . . .	2,40	—	0,88	—	—	1,68
MgCl ₂ . . .	—	7,01	0,18	—	—	2,19
CaCl ₂ . . .	—	20,95	1,28	—	—	2,27
Na ₂ SO ₄ . . .	—	—	—	26,52	1,15	—
K ₂ SO ₄ . . .	—	2,66	—	14,19	—	—
MgSO ₄ . . .	0,69	—	—	0,99	—	—
CaSO ₄ . . .	8,09	6,66	0,56	11,23	2,09	3,91
Na ₂ CO ₃ . . .	—	—	—	—	7,40	—
K ₂ CO ₃ . . .	—	—	—	—	1,57	—
Unlöslich . . .	—	—	1,50	—	7,77	—
	100,00	100,47	100,02	100,00	99,13	100,00

60. Von der Laguna Colorada, Prov. Catamarca; anal. M. Siewert, veröffentlicht bei Napp, República Argentina 1876.

61. Von ebenda; anal. wie oben.

62. Von ebenda; anal. wie oben.

63. Effloreszenz auf dem Wege von Córdoba nach S. Juan; anal. wie oben.

64. Inkrustation auf Granit von der Quebrada de la Calera bei Tambillo, westl. von der Sierra de Famatina; anal. wie oben.

65. Von der Saline zwischen Borbollon und Huanacache, Prov. Mendoza; anal. wie oben.

Sämtliche Analysen nach L. Harperath, Boletin Acad. Nacional de Córdoba, Buenos Aires 10, 427 (1887).

	66.	67.	68.
NaCl . . .	68,00	91,90	77,05
MgCl ₂ . . .	—	0,67	—
Na ₂ SO ₄ . . .	11,71	—	18,00
K ₂ SO ₄ . . .	10,40	4,04	0,82
MgSO ₄ . . .	1,08	—	0,22
CaSO ₄ . . .	9,41	3,59	0,73
H ₂ O . . .	—	—	0,93
Unlöslich . . .	—	—	2,25
	100,60	100,20	100,00

66. Distrikt zwischen Córdoba und Catamarca bei St. José; anal. M. Siewert bei L. Harperath.

67. Von ebenda, Zentraldistrikt; anal. wie oben.

68. Zwischen Soto und Chepe, Prov. Córdoba; anal. wie oben.

	69.	70.	71.	72.	73.	74.
NaCl . . .	96,610	85,459	99,625	69,671	71,779	84,258
MgCl ₂ . . .	—	1,310	—	—	—	0,925
Na ₂ SO ₄ . . .	0,691	8,469	—	12,835	21,543	6,312
K ₂ SO ₄ . . .	—	—	—	4,623	1,281	—
MgSO ₄ . . .	—	0,310	—	1,001	0,213	—
CaSO ₄ . . .	0,043	2,651	—	8,362	3,250	4,621
H ₂ O . . .	0,999	0,211	0,372	0,641	0,821	0,649
Unlöslich . . .	1,314	1,021	0,124	2,123	0,654	3,216
	99,657	99,431	100,121	99,256	99,541	99,981

69. Von Mistoles, Mar Chiquita; anal. L. Harperath, Boletin Acad. Nacional Buenos Aires 10, 427 (1887).

70. Von ebenda; anal. wie oben.

71.—74. Von Quilino, Prov. Córdoba; anal. wie oben.

	75.	76.	77.	78.	79.
Na ₂ . . .	38,991	32,743	36,386	37,619	29,311
K ₂ . . .	—	7,257	3,792	—	7,328
Mg ₂ . . .	—	—	—	0,203	—
MgO . . .	—	—	—	0,400	—
CaO . . .	—	—	—	1,022	—
Cl ₂ . . .	60,454	57,144	59,614	58,665	51,911
SO ₂ . . .	—	—	—	2,261	—
H ₂ O . . .	0,374	1,199	0,244	0,177	4,310
Unlöslich .	0,124	1,314	0,025	—	7,197
	99,943	99,657	100,061	100,347	100,057

75. Von Quilino, Prov. Córdoba; anal. L. Harperath, Bolet. Acad. Nacional. Buenos Aires 10, 427 (1887).

76. Von Mistoles, Mar Chiquita; anal. wie oben.

77. Von Ambargasta, Prov. Santiago del Estero; anal. wie oben.

78. Weiße, kleine Kristalle von Alto de las Salinas, Prov. Tucuman; anal. wie oben.

79. Von Puna, Prov. Saha; anal. wie oben.

	80.	81.	82.	83.	84.
Na ₂ . . .	38,763	38,864	39,186	39,200	35,117
Na ₂ O . . .	—	0,036	—	—	0,214
Ca ₂ . . .	0,276	—	—	—	—
CaO . . .	0,475	0,014	—	—	3,664
Cl ₂ . . .	60,321	59,987	60,305	60,500	54,564
SO ₃ . . .	0,678	0,050	—	—	5,661
H ₂ O . . .	0,421	0,995	0,228	0,240	0,642
Unlöslich .	0,066	0,050	0,254	0,020	0,079
	101,000	99,996	99,973	99,960	99,941

80. Von Puna, Salina de Casabindo, Prov. Jujuy; anal. wie oben.

81. Von Laguna Verde, Prov. Catamarca; anal. wie oben.

82. Von Laguna Colorada, Prov. Catamarca; anal. wie oben.

83. Von ebenda; anal. wie oben.

84. Von Laguna Blanca, Prov. Catamarca; anal. wie oben.

	85.	86.	87.	88.	89.
Na ₂ . . .	29,515	35,651	35,300	39,099	38,268
Na ₂ O . . .	—	—	0,003	—	—
K ₂ . . .	8,433	4,349	—	—	0,437
K ₂ O . . .	0,024	—	—	—	—
CaO . . .	0,367	—	0,209	—	—
Cl ₂ . . .	53,250	58,986	54,453	60,343	59,469
SO ₃ . . .	0,554	—	0,304	—	—
H ₂ O . . .	7,697	0,893	0,286	0,222	0,700
Unlöslich .	0,131	0,063	9,291	0,179	1,407
	99,971	99,942	99,846	99,843	100,281

85. Von Leoncito, Prov. de la Rioja; anal. wie oben.

86. Von Chemical, Prov. de la Rioja; anal. wie oben.

87. Vom Cerro Rayado, Prov. de la Rioja; anal. wie oben.
 88. Von Unquillo, Prov. de la Rioja; anal. wie oben.
 89. Vom Río Bermejo, Prov. San Juan; anal. wie oben.

	90.	91.	92.	93.
Na ₂	10,346	38,914	38,569	31,174
Na ₂ O	—	—	0,004	—
K ₂	4,655	0,513	—	3,320
Mg ₂	1,768	—	—	—
MgO	5,500	—	—	—
Ca ₂	—	—	—	0,629
CaO	9,703	—	0,454	1,232
Cl ₂	24,840	60,541	59,544	52,991
SO ₃	24,863	—	0,599	1,760
H ₂ O	5,690	0,106	0,252	0,306
Unlöslich . .	12,969	—	0,569	8,579
	100,334	100,074	99,991	99,991

90. Von Río de la Sal, Prov. San Juan; anal. wie oben.
 91. Von San Guillermo, Prov. San Juan; anal. wie oben.
 92. Von ebenda; anal. wie oben.
 93. Von Valle del Cura, Prov. San Juan; anal. wie oben.

Umrechnung der Analysen 75—93 auf Salze.

	75a.	76a.	77a.	78a.	79a.
NaCl	99,502	83,567	92,492	95,350	74,510
KCl	—	13,913	7,239	—	13,989
MgCl ₂ . . .	—	—	—	0,802	—
MgSO ₄ . . .	—	—	—	1,197	—
CaSO ₄ . . .	—	—	—	2,474	—
H ₂ O	0,374	1,202	0,244	0,177	4,308
Unlöslich . .	0,124	1,318	0,025	—	7,193
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	99,502	97,480	99,731	96,152	88,499
Summe der Sulfate	—	—	—	3,671	—

	80.	81a.	82a.	83b.	84a.
NaCl	97,614	98,855	99,518	99,740	89,735
CaCl ₂ . . .	0,765	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ . . .	—	0,066	—	—	0,641
CaSO ₄ . . .	1,140	0,034	—	—	8,903
H ₂ O	0,415	0,995	0,228	0,240	0,642
Unlöslich . .	0,066	0,050	0,254	0,020	0,079
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	99,379	98,855	99,518	99,740	89,735
Summe der Sulfate	1,140	0,100	—	—	9,544

	85a.	86a.	87a.	88a.	89a.
NaCl . . .	75,111	90,730	89,893	99,599	97,062
KCl . . .	16,114	8,313	—	—	0,837
Na ₂ SO ₄ . .	—	—	0,009	—	—
K ₂ SO ₄ . . .	0,044	—	—	—	—
CaSO ₄ . . .	0,901	—	0,507	—	—
H ₂ O . . .	7,699	0,894	0,286	0,222	0,698
Unlöslich . .	0,131	0,063	9,305	0,179	1,403
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	91,225	99,043	89,893	99,599	97,899
Summe der Sulfate	0,945	—	0,516	—	—

	90a.	91a.	92a.	93a.
NaCl . . .	25,691	98,915	98,122	80,034
KCl . . .	8,861	0,979	—	6,343
MgCl ₂ . . .	6,925	—	—	—
CaCl ₂ . . .	—	—	—	1,745
Na ₂ SO ₄ . . .	—	—	1,011	—
MgSO ₂ . . .	16,444	—	—	—
CaSO ₄ . . .	23,484	—	1,046	2,992
H ₂ O . . .	5,670	0,106	0,252	0,306
Unlöslich . .	12,925	—	0,569	8,580
	100,000	100,000	101,000	100,000
Summe der Chloride	41,477	99,894	98,122	88,122
Summe der Sulfate	39,928	—	1,057	2,992

Löslicher Teil der Salze in den Analysen 75—93.

	75b.	76b.	77b.	78b.	79b.
NaCl . . .	100,000	85,727	92,742	95,519	84,193
KCl . . .	—	14,273	7,258	—	15,807
MgCl ₂ . . .	—	—	—	0,803	—
MgSO ₄ . . .	—	—	—	1,199	—
CaSO ₄ . . .	—	—	—	2,479	—
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	100,000	100,000	100,000	96,322	100,000
Summe der Sulfate	—	—	—	3,678	—

	80b.	81b.	82b.	83b.	84b.
NaCl . . .	93,086	99,897	100,000	100,000	90,387
CaCl ₂ . . .	0,769	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ . . .	—	0,068	—	—	0,645
CaSO ₄ . . .	1,145	0,035	—	—	8,968
	95,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	98,855	99,897	100,000	100,000	90,387
Summe der Sulfate	1,145	0,103	—	—	9,613

	85b.	86b.	87b.	88b.	89b.
NaCl	81,491	91,607	99,429	100,000	99,145
KCl	17,483	8,393	—	—	0,855
Na ₂ SO ₄	—	—	0,010	—	—
K ₂ SO ₄	0,048	—	—	—	—
CaSO ₄	0,978	—	0,561	—	—
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	98,974	100,000	99,429	100,000	100,000
Summe der Sulfate	1,026	—	0,591	—	—

	90 b.	91 b.	92 b.	93 b.
NaCl	31,560	99,020	98,934	87,838
KCl	10,885	0,980	—	6,962
MgCl ₂	8,507	—	—	—
CaCl ₂	—	—	—	1,915
Na ₂ SO ₄	—	—	0,011	—
MgSO ₄	20,200	—	—	—
CaSO ₄	28,848	—	1,055	3,285
	100,000	100,000	100,000	100,000
Summe der Chloride	50,952	100,000	98,934	96,715
Summe der Sulfate	49,048	—	1,066	3,285

Mischungen von Natriumchlorid mit Natriumcarbonat.

	94.	95.	96.	97.
NaCl	50,19	63,02	76,01	41,00
KCl	0,50	0,27	0,03	0,91
Na ₂ CO ₃	11,12	6,49	2,11	55,33
Na ₂ SO ₄	1,13	Spur	0,75	2,76
H ₂ O	37,06	30,22	21,10	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

94.—97. Sublimationsprodukte der Eruption 1865 des Aetna; anal. A. Silvestri, N. JB. Min. etc. 1870, 260.

Mutterlaugen.¹⁾

	98.	99.	100.	101.	102.	103.	104.
Cl	56,33	63,93	62,42	62,70	60,18	44,99	55,56
Br	0,94	1,16	2,07	2,21	1,33	1,02	0,22
J	—	Spur	—	—	—	0,04	—
SO ₄	9,38	0,06	0,93	0,69	Spur	14,07	15,08
Na	22,83	10,24	0,46	0,04	25,27	25,97	10,62
K	2,58	5,27	0,57	0,53	0,49	11,18	6,40
Li	—	—	—	—	—	Spur	0,01
NH ₄	—	—	—	—	—	0,09	—
Ca	0,38	11,26	26,00	25,97	9,82	0,28	0,07
Mg	7,56	8,08	7,55	7,86	2,91	2,37	8,81
SiO ₂	—	—	—	—	—	—	0,02
Organische Substanz	—	—	—	—	—	—	3,21
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00

¹⁾ Nach F. W. Clarke, Data of Geochemistry 1920.

- 98. Mutterlauge vom Leslie Salzraffineriewerke San Mateo, Californien; anal. R. F. Gardner.
- 99. Mutterlauge, Maximalkonzentration von Syracuse, New York; anal. C.A. Goessmann, Am. Journ. Sc. 2. Serie, 44, 80 (1867).
- 100. Mutterlauge von Pomeroy, Ohio; anal. A. R. Merz u. R. F. Gardner.
- 101. Mutterlauge von Hartford, West-Virginia; anal. A. R. Merz u. R.F. Gardner.
- 102. Mutterlauge von Saginaw, Michigan; anal. R. F. Gardner.
- 103. Mutterlauge von der Saline Medellin, Antioquia, Columbia; anal. J. B. Bous-singault, Ann. chim. phys. 5. Serie, 2, 102 (1874).
- 104. Mutterlauge von Allendorf a. d. Werra; anal. E. Reichardt, Ref. im Journ. chem. Soc. 42, 24 (1882).

Technische Analysen.

Die Zahl der veröffentlichten technischen Analysen ist eine überaus große; es ist unmöglich, hier dieselben halbwegs vollständig wiederzugeben. Ich bringe hier nur eine Auswahl, namentlich aus Europa.

	1.	2.	3.	4.
NaCl	98,612	98,883	43,83	39,42
KCl	—	—	49,97	33,92
MgCl ₂	0,153	0,047	—	—
MgSO ₄	1,092	0,801	0,59	1,33
CaSO ₄	—	—	1,06	11,46
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,008	Spur	—	—
H ₂ O	—	—	0,90	2,50
Ton	—	—	6,47	11,20
			102,82	99,83

- 1. Von der Saline Sülbuk bei Hildesheim, altes Bohrloch; anal. nach Otto v. Buschmann, Salz I, 113 (1909).
- 2. Von ebenda, neues Bohrloch; anal. wie oben.
- 3. Von Stibnik, Galizien; siehe Otto v. Buschmann, S. 271.
- 4. Von ebenda wie oben.

	5.	6.	7.	8.
NaCl	98,19	91,684	98,42	96,63
Na ₂ SO ₄	0,23	2,837	—	0,10
MgCl ₂	—	0,066	0,12	0,08
MgSO ₄	0,20	0,213	—	—
CaSO ₄	0,38	0,425	—	3,09
Unlöslich	—	0,160	0,10	—
SiO ₂	—	—	—	0,06
Beimengung	—	—	1,15	—
H ₂ O	—	4,450	0,10	0,04
		99,835		

- 5. Von Worcestershire; anal. Fürer bei O. v. Buschmann, l. c., S. 408.
- 6. Grobes Tuzlaer Sudsalz (Bosnien); anal. Pöch bei O. v. Buschmann, l. c.
- 7. u. 8. Beide von Port Clarence in Durham C^r; nach O. v. Buschmann, S. 410.

	9.	10.	11.	12.	13.	14.
NaCl	98,376	98,642	99,687	98,554	99,142	98,99
KCl	—	—	0,032	—	—	—
MgCl ₂	Spur	Spur	0,095	0,013	—	—
CaCl ₂	0,119	0,040	—	0,994	0,126	—
Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	0,09
MgSO ₄	—	—	—	—	—	0,12
CaSO ₄	0,505	0,318	0,090	0,439	0,425	0,29
Unlöslich	—	—	0,017	—	—	0,05
H ₂ O	1,000	1,000	0,079	—	0,184	0,31
Verlust	—	—	—	—	0,123	0,15
				100,000	100,000	100,00

9. Von Schweizerhalle; anal. A. P. Bolley nach O. v. Buschmann, l. c., I. Bd., S. 614.

10. Von Rheinfelden, Schweiz; anal. A. P. Bolley nach O. v. Buschmann, l. c., I. Bd., S. 614.

11. Von Ontario, Canada; anal. W. K. Laney bei O. v. Buschmann, l. c., I. Bd. S. 685.

12. Von Cardona, Catalonien; anal. W. Söchting bei O. v. Buschmann, l. c., I. Bd., S. 532.

13. Salinas de la Trinidad bei S. Cárlos de la Rápita, Tortosa; anal. R. Codina-Laenglin nach O. v. Buschmann, l. c., I. Bd., S. 540.

14. Von ebenda; anal. R. Cassandra, wie oben.

Steinsalzanalysen von galizischen Bergwerken.

Saline Stebnik.¹⁾

Salzgehalt	49,845	53,720	63,014
Ton	47,891	43,951	34,681
Wasserverlust bei 160°	2,143	2,119	1,694
Wasserverlust über 160° und Verlust	0,121	0,210	0,611

	15.	16.	17.
NaCl	90,281	87,873	90,698
KCl	Spur	0,151	Spur
MgCl ₂	0,286	1,300	0,723
CaCl ₂	0,508	0,522	0,207
CaSO ₄	8,245	8,962	7,403
H ₂ O über 160° und Verlust	0,680	1,192	0,969

15. Aus dem Hangenden 8° unter dem Tagkranz.

16. 66° unter dem Tagkranz, oberer Horizont.

17. Aus 80° Tiefe, unterer Horizont.

Saline Lacko.

Das dortige Salzflöz erreicht eine Mächtigkeit von 30—40°, streicht nach Stunde 2 und verflächt unter 55°. Das Hangende ist bituminöser Tonschiefer und das Liegende blauer Tonschiefer mit Gips, worauf Sandstein folgt. Die Lagerung ist unregelmäßig, wellenförmig, bald ausgebaucht, bald verdrückt.

¹⁾ Die nachfolgenden Analysen von galizischen und siebenbürgischen Salzlagerstätten wurden von K. v. Hauer nach Untersuchungen Anton v. Kripps zusammengestellt und im J. k. k. geol. R.A. 19, 75 (1869) veröffentlicht. (1° = 1 österr. Klafter.)

Salzgehalt	52,970	67,787	65,767
Ton	41,215	30,680	32,965
Wasserverlust bei 160°	5,013	1,423	1,132
Wasserverlust über 160° und Analysenabgang	0,802	0,110	0,136
100 Teile des Salzes enthielten:			
NaCl	77,811	87,465	95,074
MgCl ₂	Spur	Spur	—
Na ₂ SO ₄	1,068	1,221	0,258
CaSO ₄	20,973	10,530	3,554
H ₂ O über 160° und Verlust	0,148	0,784	1,114

- 18. 1° vom Hangenden. (1° = 1 österr. Klafter.)
- 19. Aus der Mitte des Salzflözes.
- 20. Liegend 69° vom Tagkranz.

Saline Kaczyka.

Das Salzlager hat im Mittel 120° Mächtigkeit und besteht aus einem Komplex von Niederschlagsschichten, die 80—97% lösliche Salze enthalten. Die Beimengungen bestehen hauptsächlich aus blauem Salzton, Gips, Kalk und nicht selten auch Schwefel. Das Hangende besteht aus abwechselnden Schichten von rotem, blauem und grauem Ton. Im blauen Ton kommen Gipsstückchen, hauptsächlich Alabaster vor.

Salzgehalt	95,5	97,5	98,8
Tongehalt	3,98	1,99	0,99
Wasserverlust bei 160°	0,3	0,3	0,1

Zusammensetzung des Salzanteils in 100 Teilen:

	21.	22.	23.
NaCl	95,275	94,733	97,768
CaCl ₂	—	0,244	0,222
Na ₂ SO ₄	0,081	—	—
CaSO ₄	4,038	4,634	1,820

- 21. Steinsalz aus 20° unter dem Tagkranz.
- 22. Steinsalz aus 30° unter dem Tagkranz.
- 23. Steinsalz aus 38° unter dem Tagkranz.

Saline Kossow.

Das dortige Steinsalzlager streicht nach Stunde 23, verflächt südwestlich unter einem Winkel von 60°, erreicht eine Mächtigkeit von 30° und ist bis auf eine Tiefe von 80° aufgeschlossen.

	Steinsalz aus 40°	60°	80° Tiefe
Salzgehalt	94,5	98,0	94,7
Ton	5,3	1,7	4,9
Wasserverlust bei 160°	0,2	0,2	0,3
	24.	25.	26.
NaCl	97,334	97,946	97,552
MgCl ₂	Spuren	—	Spuren
CaCl ₂	0,254	0,176	0,251
CaSO ₄	2,102	1,607	1,923
H ₂ O über 160°	0,310	0,271	0,274

Saline Kalusz.

In Wasser lösl. Salze .	94,071	99,850	76,070
In Wasser unlöslich .	5,490	0,150	22,680
H ₂ O	0,439	—	1,250

Die löslichen Salze enthalten in 100 Teilen:

	27a.	27b.	28.
NaCl	29,997	63,871	91,675
KCl	63,012	36,111	—
MgCl ₂	0,135	—	0,236
CaCl ₂	0,336	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	0,145
CaSO ₄	5,431	—	7,708
H ₂ O	1,089	0,028	0,236

27a. u. b. Kristallinische Salze aus dem ersten Horizonte der Ankehrschachtricht, oberster Horizont; a) rote, b) blaue.

28. Steinsalz mit Tonbeimengung 10° vom Tauben-Hangend der Hauptschachtricht; anal. R. v. Schwind.

In Wasser lösliche Salze .	91,134
In Wasser unlöslich . . .	7,796
H ₂ O	1,070

Der lösliche Teil enthält in 100 Teilen:

	29.
NaCl	38,803
KCl	54,924
MgCl ₂	0,092
K ₂ SO ₄	0,154
CaSO ₄	5,769
H ₂ O	0,258

29. Kalisalze, 1½° mächtig. Hangendschicht 15° vom Tauben-Hauptschachtricht; anal. R. v. Schwind.

In Wasser lösliche Salze .	52,163	62,242	54,815	43,438
In Wasser unlöslich . . .	47,482	37,505	44,922	56,260
H ₂ O	0,355	0,253	0,163	0,302

Zusammensetzung des löslichen Anteiles in 100 Teilen:

	30.	31.	32.	33.
NaCl	91,511	91,526	91,412	89,112
MgCl ₂	0,841	0,643	0,804	0,959
CaCl ₂	0,013	0,019	0,011	0,022
K ₂ SO ₄	7,304	7,184	7,312	9,510
H ₂ O	0,331	0,637	0,461	0,397

30.—33. Proben des Haselgebirges aus der Mitte des Salzflözes, dessen Durchschnittsgehalt an Salz repräsentierend.

In Wasser lösliche Salze .	64,198	55,787	41,941
In Wasser unlöslich . . .	35,272	43,762	57,376
H ₂ O	0,530	0,451	0,683

Zusammensetzung des löslichen Anteiles in 100 Teilen:

	34.	35.	36.
NaCl	91,040	89,621	86,950
MgCl ₂	0,731	0,971	0,514
CaCl ₂	—	0,049	—
Na ₂ SO ₄	0,026	—	0,026
CaSO ₄	7,731	9,057	11,856
H ₂ O	0,472	0,302	0,654

34. u. 35. Haselgebirge; aus dem Liegenden des Salzflözes.

36. Hangendes des 20° tiefen Horizontes. Unterster Horizont.

Salinen Siebenbürgens.

	NaCl	CaCl ₂	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	Unlöslich (Ton)	Summe	Wasser- verlust bei 160 bis 170° C
Vizakna.							
37. Reines, weißes, dichtes Steinsalz	99,343	0,047	0,114	—	0,377	99,881	0,139
38. Sehr unreines, gipsiges Steinsalz							
39. Reines, graues, dichtes Steinsalz							
40. Reines, weißes körniges Steinsalz	99,771	—	0,010	—	0,219	100,000	0,156
41. Reines, gemischtes Steinsalz							
42. Reines, graues Steinsalz	95,658	—	0,499	0,328	3,238	99,723	0,487
43. Haldensalz, länger liegendes	98,363	0,055	0,613	—	0,743	99,774	0,185
44. Steinsalz vom Salzrücken neben dem Tököli-Grubenteiche	97,460	0,096	0,163	—	1,726	99,445	0,186
45. Gemischtes Salz aus Johann Nep.-Grube	96,488	0,034	0,625	—	2,666	99,813	0,318
	99,530	0,045	0,102	—	0,323	100,000	0,152
Torda.							
46. Reines Steinsalz aus 90° Tiefe	99,399	0,080	0,092	—	0,429	100,000	0,135
47. Erdiges " " 90° "	93,108	0,032	4,053	—	2,720	99,913	0,935
48. Reines " " 52° "	99,477	—	0,036	—	0,487	100,000	0,169
49. Erdiges " " 52° "	90,988	0,021	2,631	—	6,233	99,873	0,858
50. Reines " " 32° "	99,445	—	0,061	—	0,494	100,000	0,183
51. Erdiges " " 32° "	87,431	0,099	4,472	—	7,752	99,754	1,022
52. Gipsiges " " 32° "	73,749	0,112	16,174	—	9,804	99,939	3,379
Desakna.							
53. Weißes großkristall. Salz aus der Josefi-Grube und der 31°-Tiefe	99,552	0,026	0,213	—	0,209	100,000	0,131
54. Blaugraues großkristall. Salz aus dem Josefi - Pfeilerbau, 31° Tiefe	98,467	0,071	0,887	—	0,575	100,000	0,122
55. Graues, mergeliges aus dem Josefi westlich. Grubenabteil, 33 1/2° Tiefe	75,451	—	12,704	3,280	8,361	99,766	1,372

	NaCl	CaCl ₂	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	Unlöslich (Ton)	Summe	Wasser- verlust bei 160 bis 170° C
Maros Ujvár.							
Oberster Horizont-Tagebau:							
56. a) weißes Steinsalz	99,801	—	0,067	—	0,132	100,000	0,085
57. b) graues „	97,740	0,082	0,556	—	1,458	99,836	0,385
58. c) erdiges „	97,039	0,085	0,826	—	1,846	99,796	0,418
Aus dem Schachtvorbau un- mittelbare Salzgrenze, 31° Tiefe:							
59. d) weißes Salz	99,795	—	0,046	—	0,159	100,000	0,165
60. e) grünes „	99,589	0,005	0,231	—	0,175	100,000	0,130
Aus dem Schurfstollen der Grubenabteilung in 60° Tiefe:							
61. f) graues Steinsalz	98,986	0,034	0,494	—	0,313	99,827	0,338
Aus der Sole der 5. Gruben- Abteilung, nördlich tiefster Punkt 61° Tiefe							
62. g) weißes Salz	99,952	—	0,008	—	0,040	100,000	0,387
63. h) graues „	99,282	—	0,264	—	0,454	100,000	0,523
64. i) erdiges u. gipsiges Salz	91,993	0,046	3,230	—	4,520	99,789	0,700
Parajd.							
65. Vom zu Tage anstehenden Salzfelsen	99,415	—	0,096	—	1,489	100,000	0,166
66. Aus Josefi-Parallelkammer, 16° Tiefe	99,466	0,058	0,235	—	0,241	100,000	0,664
67. Aus Josefi-Grubensole, 46° Tiefe	99,810	—	0,088	—	0,102	100,000	1,649
68. Aus dem Schurfschacht der Josefi-Grubensole, 74° Tiefe	97,436	—	1,063	0,035	1,177	99,711	2,040
69. Aus dem Schurfstollen im Salzberge, 6° über d. Niveau des Rosondbaches	63,389	—	2,888	0,052	33,268	99,597	12,324
Szlátina.							
Aus dem Salzrücken:							
70. a) Franzisci-Stollen, 16° Tiefe	95,629	—	1,038	0,035	3,102	99,804	0,341
71. b) Adalbert-Stollen, 12—14° vom Tag	94,590	0,038	1,334	—	3,949	99,911	0,359
Aus dem mittleren Horizont:							
72. Franzisci-Grube, 30—32° vom Tag	97,871	0,013	0,699	—	1,132	99,715	0,202
Aus dem tiefsten Horizonte:							
73. Josefi-Grube, 70° vom Tag	99,386	—	0,216	0,032	0,366	100,000	0,141
74. Fasersalz aus Josefi, 30° vom Tag	99,756	—	0,032	—	0,212	100,000	0,062
Rónaszék.							
Vom Salzrücken:							
75. Salzion aus Josefi-Sturzschaft, 7° Tiefe vom Schachtkranz	6,795	—	0,788	1,695	90,011	99,289	5,013
76. Salzion vom untersten Franz- Schacht Circumser Stollen, 18° Tiefe	6,089	—	25,669	1,590	66,293	99,641	9,200

	NaCl	CaCl ₂	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	Unlöslich (Ton)	Summe	Wasser- verlust bei 160 bis 170° C
Aus oberen Horizonten:							
77. Salz aus Josefi - Sturzschart, 7° Tiefe	99,744	—	0,025	—	0,231	100,000	0,656
78. Salz aus Anton-Förderschacht, 9° Tiefe	96,106	0,074	0,681	—	2,963	99,824	0,500
79. Salz aus Franz-Wasserstollen, 18° Tiefe	93,190	—	0,810	0,008	5,760	99,768	0,484
80. Aus dem Salzloche d. Ferd.- Treibschachtes, 6° unterm Salzrücken	99,802	—	0,043	—	0,155	100,000	0,150
Aus mittlerem Horizonte:							
81. Salz aus Neu-Anton ober dem Verhau, 28° Tiefe	97,852	0,047	0,134	—	1,784	99,817	0,341
82. Salz aus Franz 1. Kreuz-Ver- hau-Feldorte, 42° tief	99,417	0,063	0,301	—	0,219	100,000	0,130
83. Salz aus dem Ferd.-Haupt- verhau 35° Tiefe	99,927	—	0,009	—	0,064	100,000	0,116
Aus unteren Horizonten:							
84. Aus Neu-Anton-Grubensole, 42° Tiefe	98,217	—	0,408	—	0,296	99,921	0,136
85. Aus Franz nördl. Hauptver- hau-Sole, 59° tief	99,946	—	0,008	—	6,046	100,000	0,115
86. Aus Ferd. unterer Versuchs- strecke, 43° Tiefe	98,950	0,046	0,549	—	0,365	99,911	0,096
87. Kristallsalz der Josefi-Grube, 38° Tiefe	99,940	—	Spur	—	0,060	100,000	0,081

Sugatag.

Aus der Decke des Salzrückens:							
88. Aus der 20°-Tiefe des Michael- NW.-Vorsink	8,457	—	0,414	0,058	90,700	99,629	2,312
89. Aus der 27°-Tiefe des Michael- NW.-Vorsink	11,507	—	0,059	0,163	87,425	99,454	2,380
90. Aus der 20°-Tiefe des Gabriel nördl. Wasserschachtes	24,450	—	12,097	0,781	62,030	99,358	3,529
91. Aus 27° Tiefe des Gabriel westl. Wasserschacht	7,266	—	70,880	0,512	21,131	99,789	15,072
Oberster Horizont:							
92. Salz aus der Michael-Grube	96,562	0,089	1,952	—	1,409	100,012	0,260
93. " " " " " "	99,513	0,010	0,199	—	0,278	100,000	0,184
94. " " " " " "	99,833	—	0,028	—	0,139	100,000	0,149
95. Salz aus 24° Tiefe der Michael- Grube	98,100	0,151	1,561	—	Spur	99,812	0,307
96. Salz aus der 48°-Tiefe der Michael-Grube	99,992	—	0,008	—	Spnr	100,000	0,102
97. Salz aus 36° Tiefe der Gabriel- Grube, taube Einlagerung	100,000	—	Spur	—	Spur	100,000	0,092
98. Salz aus 47° Tiefe der Gabriel- Grube	99,998	—	Spur	—	0,002	100,000	0,116
99. Salz aus 47° Tiefe der Gabriel- Grube, Verhau Nr. 6	99,815	—	0,003	—	0,182	100,000	0,124
100. Salz aus der Sole der Gabriel- Grube	99,056	0,068	0,529	—	0,160	99,813	0,186

Analysen des Steinsalzes vom Benther Salzgebirge.

A. Bretnütz¹⁾ hat eine größere Anzahl von Analysen besonders des jüngeren Steinsalzes, dann auch älterer Steinsalzsichten des genannten Salzgebirges durchgeführt.

Nach der vom Verfasser gegebenen Übersicht sind Unterschiede zwischen jahresringfreiem Steinsalz und der von ihm umgebenen Schnur vorhanden; der Anhydrit erfährt in der Schnur eine Anreicherung, aber in stark wechselnden Beträgen (was kaum zu erwarten war). Der Kieserit tritt in der jüngeren Salzfolge in der Schnur mit höheren Werten auf, als im jahresringfreien Salz, bei dem rötlichen älteren Steinsalz sind beide Werte gleich.

Sylvin ist im älteren Steinsalz in der Schnur etwas reichlicher vertreten, als in der Salzsicht, im jüngeren Steinsalz zeigt er in beiden gleichen Wert.

Einen auffälligen Rückgang erfährt er gleich dem Kieserit, im Steinsalz zwischen „brecciöser Leitschicht“ und rotem Salzton.

Gemeinsam ist den Steinsalzsichten des gesamten Profils der Gehalt an Anhydrit, Sylvin und Carnallit. Der Kieserit fehlt in dem älteren Steinsalz, während er sich in dem rötlichen Salz in nicht unerheblicher Menge findet.

Die untersuchten Proben beziehen sich nicht auf reines Steinsalz, sondern auf Gemenge von vorwiegendem Steinsalz mit Anhydrit, Kieserit, Carnallit und Sylvin. A. Bretnütz hat versucht, die einzelnen Mineralien zu trennen und zwar zum Teil nach dem spezifischen Gewicht, zum Teil durch Auszüge in organischen Flüssigkeiten, besonders in Alkohol (vgl. S. 1055).

Die Angaben von A. Bretnütz beziehen sich meist auf Salze, nicht auf Elemente, wobei natürlich die Berechnungsmethode auf die Werte von Einfluß ist.

	101.	102.
	Steinsalz %	Schnur %
Na	38,268	36,218
K	0,305	0,269
Mg	0,236	0,549
Ca	0,272	1,322
Cl	59,175	56,079
SO ₄	1,524	5,077
Wasser	0,254	0,500
Unlösliches	0,015	0,123
	100,049	100,137

Jüngeres Steinsalz aus Ronnenberg.

¹⁾ A. Bretnütz, Inaug.-Diss. Technische Hochschule Hannover 1911.

Berechnung der Analyse 101 auf Salze.

α. Steinsalz 101	I. (Fresenius) %	II. (Lunge- Böckmann) %	III. (Wiernik) %	IV. (Kalisyndikat) %
NaCl	97,125	96,064	96,630	97,125
KCl	0,581	0,581	0,581	—
MgCl ₂	0,058	0,922	0,461	0,430
CaCl ₂	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	1,289	0,600	—
K ₂ SO ₄	—	—	—	0,679
MgSO ₄	1,094	—	0,583	0,623
CaSO ₄	0,923	0,923	0,923	0,923
Wasser	0,254	0,254	0,254	0,254
Unlösliches	0,015	0,015	0,015	0,015
	100,050	100,048	110,047	100,049

jüngeres Steinsalz aus Ronnenberg (1. Probe).

Berechnung der Analyse 102 auf Salze.

Schnur 102	I. (Fresenius) %	II. (Lunge- Böckmann) %	III. (Wiernik) %	IV. (Kalisyndikat) %
NaCl	91,822	89,506	90,822	91,836
KCl	0,512	0,512	0,512	—
MgCl ₂	0,179	2,174	1,075	0,578
CaCl ₂	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	2,831	1,226	—
K ₂ SO ₄	—	—	—	0,599
MgSO ₄	2,488	—	1,359	1,984
CaSO ₄	4,486	4,486	4,486	4,486
Wasser	0,500	0,500	0,500	0,500
Unlösliches	0,123	0,123	0,123	0,123
	100,110	100,105	100,103	100,106

	103. Ronnenberg (2. Probe)	104. Steinsalz %	Schnur %
NaCl		97,273	93,554
KCl		0,578	0,550
MgCl ₂		0,113	0,050
MgSO ₄		0,426	1,865
CaSO ₄		1,320	3,139
Wasser		0,014	0,048
Unlösliches		0,384	0,672
		100,108	99,878

jüngeres Steinsalz, in der Nähe des Sylvinitlagers von Ronnenberg.

	105.	106.	107.	108.	109.	110.	111.
Steinsalz . .	98,226 %	93,060 %	98,652 %	97,273 %	97,076 %	97,583 %	98,102 %
Carnallit . .	0,082	0,251	0,057	0,474	0,275	0,648	0,025
Sylvin . . .	0,483	1,041	0,021	4,451	0,520	0,257	0,032
Kieserit . . .	—	2,165	—	0,489	1,258	0,870	—
Anhydrit . .	1,116	3,334	0,937	1,320	0,923	0,587	1,795
Feuchtigkeit	0,026	0,026	0,038	0,063	0,009	0,010	0,010
Unlösliches	0,013	0,018	0,030	0,014	0,015	0,010	0,007
	99,946 %	99,895 %	99,935 %	100,084 %	100,076 %	99,965 %	99,971 %

105. Jüngstes Steinsalz, „Deutschland“ 450-m-Sole.

106. Steinsalz, „Deutschland“ 450-m-Sole. Anhydrit. Roter Salztön.

107. Steinsalz, „Deutschland“ 450-m-Sole. „Brecciöse Leitschicht.“

108. u. 109. Grauer Salztön-Hauptanhydrit. Jüngeres Steinsalz, „Ronnenberg“ 653-m-Sole.

110. Rötliches, älteres Steinsalz, „Ronnenberg“ 653-m-Sole.

111. Graues, älteres Steinsalz, „Hansa-Silberberg“ 450-m-Sohle.

Analysen von Salzgesteinen von Glückauf-Sonderhausen.

110.		0,0—1,0 m		Mineralbestand:	
Na . . .	30,81	NaCl . . .	78,19	78,19 %	Steinsalz
K . . .	2,94	KCl . . .	5,60	5,12	Sylvin
Mg . . .	2,48	MgSO ₄ . .	11,42	13,13	Kieserit
Ca . . .	0,50	MgCl ₂ . .	0,66	1,67	Anhydrit
Cl . . .	50,53	CaSO ₄ . .	1,67	1,89	Carnallit
SO ₄ . . .	10,28	H ₂ O . . .	2,59		
H ₂ O . . .	2,59	Al ₂ O ₃ . .	0,04		
Al ₂ O ₃ . .	0,04	Fe ₂ O ₃ . .	0,03		
Fe ₂ O ₃ . .	0,03	SiO ₂ . . .	0,05		
SiO ₂ . . .	0,05		100,25		
	100,25				

110. Unteres Hartsalz, „kieseritischer Halit“; anal. M. Naumann, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. 32, 618 (1911).

111.		1,0—2,0 m		Mineralbestand:	
Na . . .	24,62	NaCl . . .	62,87	62,87 %	Steinsalz
K . . .	10,39	KCl . . .	19,81	19,75	Sylvin
Mg . . .	0,39	MgSO ₄ . .	1,53	1,77	Kieserit
Ca . . .	3,99	MgCl ₂ . .	0,31	13,48	Anhydrit
Cl . . .	47,89	CaSO ₄ . .	13,48	0,90	Carnallit
SO ₄ . . .	10,68	H ₂ O . . .	0,89		
H ₂ O . . .	0,89	Al ₂ O ₃ . .	0,25		
Al ₂ O ₃ . .	0,25	Fe ₂ O ₃ . .	0,03		
Fe ₂ O ₃ . .	0,03	SiO ₂ . . .	0,52		
SiO ₂ . . .	0,52		99,65		
	99,65				

111. Hartsalz, „anhydritischer Sylvinhalit“; anal. wie oben.

112.		2,0—2,5 m		
Na . . .	31,49	NaCl . . .	79,91	Mineralbestand:
K . . .	2,50	KCl . . .	4,77	79,91% Steinsalz
Mg . . .	0,22	MgSO ₄ . . .	1,11	4,77 Sylvin
Ca . . .	4,25	CaSO ₄ . . .	14,41	1,28 Kieserit
Cl . . .	50,68	H ₂ O . . .	0,16	14,41 Anhydrit
SO ₄ . . .	11,06	Al ₂ O ₃ . . .	0,02	
H ₂ O . . .	0,16	Fe ₂ O ₃ . . .	0,01	
Al ₂ O ₃ . . .	0,02	SiO ₂ . . .	0,05	
Fe ₂ O ₃ . . .	0,01		<u>100,44</u>	
SiO ₂ . . .	0,05			
	<u>100,44</u>			

112. Hartsalz, anhydritischer Halit; anal. wie oben.

113.		2,5—3,0 m		
Na . . .	28,09	NaCl . . .	71,37	Mineralbestand:
K . . .	6,44	KCl . . .	12,27	71,37% Steinsalz
Mg . . .	0,34	MgSO ₄ . . .	1,57	12,27 Sylvin
Ca . . .	4,15	CaSO ₄ . . .	14,08	1,79 Kieserit
Cl . . .	49,11	H ₂ O . . .	0,32	14,08 Anhydrit
SO ₄ . . .	11,16	Al ₂ O ₃ . . .	0,17	
H ₂ O . . .	0,32	Fe ₂ O ₃ . . .	0,04	
Al ₂ O ₃ . . .	0,17	SiO ₂ . . .	0,40	
Fe ₂ O ₃ . . .	0,04		<u>100,22</u>	
SiO ₂ . . .	0,40			
	<u>100,22</u>			

113. Hartsalz, anhydritischer Sylvinhalit; anal. wie oben.

114.		1,0—2,0 m		
Na . . .	20,85	NaCl . . .	52,92	Mineralbestand:
K . . .	13,50	KCl . . .	25,72	52,92% Steinsalz
Mg . . .	0,83	MgSO ₄ . . .	2,43	24,68 Sylvin
Ca . . .	4,33	MgCl ₂ . . .	1,33	2,79 Kieserit
Cl . . .	45,28	CaSO ₄ . . .	14,70	14,70 Anhydrit
SO ₄ . . .	12,31	H ₂ O . . .	2,64	3,88 Carnallit
H ₂ O . . .	2,64	Al ₂ O ₃ . . .	0,17	
Al ₂ O ₃ . . .	0,17	Fe ₂ O ₃ . . .	0,04	
Fe ₂ O ₃ . . .	0,04	SiO ₂ . . .	0,39	
SiO ₂ . . .	0,39		<u>100,34</u>	
	<u>100,34</u>			

114. Vom oberen Hartsalzlager, anhydritischer Sylvinhalit; anal. wie oben.

Seltene Elemente im Steinsalz. Außer den bei den Analysen angeführten Elementen kommt im Steinsalz mitunter Brom, seltener Jod vor (vgl. S. 1003). Ferner sind zu erwähnen Rubidium, Cäsium, Ammonium. Eisengehalt ist auf Einschlüsse zurückzuführen. Über Kohlenwasserstoffe siehe unten.

Helium ist ebenfalls konstatiert (siehe S. 1050).

Gaseinschlüsse im Steinsalz. Das sogen. Knistersalz enthält Gase, so fand G. Bischof im Staßfurter Salz entzündliche Gase.

Im Knistersalz von Wieliczka fand J. B. Dumas¹⁾ Wasserstoff und vermutete darin auch Kohlenwasserstoff. H. Rose²⁾ erhielt außer Wasserstoff auch Kohlenmonoxyd und Kohlenwasserstoff.

R. Bunsen fand die folgende Zusammensetzung:

Grubengas	84,60
CO ₂	2,00
N	10,35
O	2,58
	99,53

H. Rose³⁾ fand im blauen Steinsalz von Staßfurt beim Auflösen keine Spur von Wasserstoffgas. Dasselbe bestätigten J. Bruckmoser⁴⁾, sowie W. Prinz.⁵⁾ Daraufhin unternahm F. Cornu⁶⁾ eine neuerliche Prüfung des blauen Steinsalzes von Staßfurt vor, wobei er zu dem Schlusse kam, daß nur das blaugefärbte Gasentwicklung zeigt (?). Da jedoch die früher erwähnten Untersuchungen an dem Salz von Wieliczka Gase ergaben, so kann man nicht behaupten, daß dies eine besondere Eigenschaft des blauen Steinsalzes sei.

Heliumgehalt. R. J. Strutt⁷⁾ fand im Steinsalz folgende Mengen:

ccm He	g U ₃ O ₈	ccm He
100 g	100 g	g U ₃ O ₈
0,0233	7,1 · 10 ⁻⁶	3,3

Der große Gehalt an Helium kann nicht vom Uran herrühren, sondern ist wahrscheinlich aus dem Kalium entstanden.

S. Valentiner⁸⁾ hat speziell das blaue Steinsalz von Wilhelmshall zu Anderbeck auf Helium untersucht. Er fand in 12,1 g blauem Steinsalz 1,5 ccm Helium, oder in 100 g 0,13 ccm, also bedeutend mehr als R. J. Strutt in gewöhnlichem Steinsalz; er hält aber eine zufällige Ursache des Unterschiedes der beiden Messungen für möglich.

Alkalische Reaktion des Steinsalzes. Bereits A. Kenngott⁹⁾ konstatierte, daß farbloses Steinsalz nicht alkalisch reagiert und ebenso fanden K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler¹⁰⁾, daß auch blaues Steinsalz keine derartige Reaktion zeigt. Zu demselben Resultate gelangten L. Wöhler und H. Kasarnowski.¹¹⁾ Dagegen will F. Cornu¹²⁾ beim blauen Steinsalz von Staßfurt alkalische Reaktion erhalten haben, was nach ihm bereits der Bergprobierer Zimmermann in Leopoldshall gefunden hätte. Er fügt aber hinzu, daß er in vielen Fällen saure oder neutrale Reaktion erhielt.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt¹³⁾ geben alkalische Reaktion des durch

¹⁾ J. B. Dumas, Ann. chim. phys. **43**, 316 (1830).

²⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **48**, 353 (1839).

³⁾ Derselbe, Z. Dtsch. geol. Ges. **14**, 5 (1862).

⁴⁾ J. Bruckmoser, Tsch. min. Mitt. **25**, 53 (1906).

⁵⁾ W. Prinz, Bull. soc. géol. belge **22**, 63 (1908).

⁶⁾ F. Cornu, ZB. Min. etc. 1910, 325.

⁷⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy Soc. **80**, 272 (1908); Z. Kryst. **48**, 676 (1911).

⁸⁾ S. Valentiner, Kali, **6**, 1 (1912); N. JB. Min. etc. 1913, I, 195.

⁹⁾ A. Kenngott, N. JB. Min. etc. 1867, 302.

¹⁰⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tsch. min. Mit. **18**, 321 (1899).

¹¹⁾ L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Z. anorg. Chem. **47**, 365 (1905).

¹²⁾ F. Cornu, ZB. Min. etc. 1910, 326.

¹³⁾ E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 78 (1898).

Kathodenstrahlen braun und blau gefärbten Steinsalzes an. R. Abegg bestritt dies.

Für das künstlich durch Natriumdampf gefärbte Steinsalz fanden sowohl K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler, wie auch L. Wöhler und H. Kasarnowski alkalische Reaktion. Für solches, welches mit Kaliumdämpfen gefärbt worden war, erhielt F. Cornu¹⁾ alkalische Reaktion, namentlich bei gelb gefärbtem Salz.

Genauere Studien über alkalische Reaktion des Blausalzes führt G. Spezia durch; diese stehen im Widerspruch mit den Angaben von F. Cornu (siehe bei blauem Steinsalz).

Löslichkeit.

Die **Lösungsgeschwindigkeit** verschiedener Kristallflächen des Steinsalzes untersuchte A. Körbs²⁾; wobei er fand, daß die Lösungsgeschwindigkeit nur in sehr geringem Grade mit der Flächenart veränderlich ist.

F. Ritzel³⁾ untersuchte den Einfluß der Löslichkeit durch Harnstoff, wobei er fand, daß verschiedene Flächen verschiedene Löslichkeit besitzen, Oktaeder und Würfel besitzen verschiedene Löslichkeit, wobei die Form mit der größten Oberflächenspannung die löslichere sein muß (nach der P. Curieschen Theorie). Je nach dem Harnstoffgehalt ändert sich die Löslichkeit des Würfels und des Oktaeders, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

g-Harnstoff auf 100 ccm	Löslichkeit des Würfels	Löslichkeit des Oktaeders
0	5,541	5,453
5	5,240	5,240
9,6	4,971	4,966
13	4,874	4,868
18	4,733	4,725
23	4,663	4,648
28	4,559	4,540

Auflösungsstreifen fand Bussati⁴⁾, parallel den Oktaederflächen, wobei die Gestalt und die Ausdehnung solcher Streifen sich mit der Konzentration der Lösung verändert; ebenso mit der Dauer der Einwirkung; so gehen Steinsalzwürfel in verdünnten Lösungen in Kombinationen mit dem Oktaeder, auch mit dem Rhombendodekaeder über. (Vgl. S. 1054.)

Löslichkeit von Chlornatrium in Wasser.

Temperatur	NaCl-Teile in 100 Tln. Wasser	Temperatur	NaCl-Teile in 100 Tln. Wasser
-1 °	32,5	44,75 °	36,64
-6,25	34,22	55	36,99
-5,95	34,17	59,93	37,14
0	35,7	70	38,10
3,6	35,72	74,45	37,96
5,3	35,94	82,05	38,90
13,75	35,8	93,65	38,90
20,85	35,65	101,7	40,76
25,45	35,90	108,5	39,4
38,55	36,52	109,73	49,83

¹⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 53.

²⁾ A. Körbs, Z. Kryst. 43, 444 (1907).

³⁾ F. Ritzel, ZB. Min. etc. 1910, 498.

⁴⁾ Bussati, Rend. soc. toscana, sc. nat. 1883, 262. Ref. N. JB. Min. etc. 1887, I, 423.

Weitere Daten siehe in Gmelin-Kraut, [III], 1, 358 (1906); namentlich von A. L. Étard¹⁾ und von A. E. Nordenskjöld.²⁾

Formeln für die Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur gaben u. a. A. E. Nordenskjöld und Andreaë. Ersterer fand:

$$\text{Log } S = 0,4484 + 0,0105 \frac{t}{100} + 0,0319 \left(\frac{t}{100} \right)^2.$$

Andreaë³⁾ stellte die Formel auf:

$$S = 35,63 + 0,007889(t - 4) + 0,0003113(t - 4)^2.$$

Raupenstrauch⁴⁾ gibt die Formel:

$$S = 39,575 + 0,008588(t - 0,5) + 0,00027955(t - 0,5)^2.$$

Löslichkeit von Natriumchlorid.

Hundert Mol. Wasser lösen nach Käthe Sudhaus⁵⁾ Mol.-Teile von NaCl bei

10°	10,99
19,3	11,4
20,7	11,02
29	11,06
30	11,09
40	11,20
49,1	11,15
50	11,29
54,5	11,35
60	11,42

Nach C. Möller⁶⁾ erhöht ein Druck von 20—40 Atm. die Löslichkeit etwas. Bei der Lösung findet geringe Konzentration statt.

Die Siedetemperatur wäßriger Chlornatriumlösungen ist nach Droop Richmond folgende (wobei angegeben ist g NaCl in 100 g Wasser):

g	θ		g	θ
7,6	102,2°		22,3	107,1°
11	103		24	107,7
14,9	104,2		26	108,7
16,1	104,8		28,7	109,5
18,8	106,1			

Weitere Angaben siehe bei Kraut-Gmelin (Bd. II, 1 S. 359).

Dichte der Chlornatriumlösungen.

Diese Werte haben auch für Mineralogie und Geologie Bedeutung, da sich aus der Dichte des Meerwassers bei 15° den Chlornatriumgehalt berechnen läßt. Nach Kraut-Gmelin fand T. L. Ekman den Chlornatriumgehalt durch Multiplikation der vier ersten Dezimalen der Dichte mit 0,013.

¹⁾ A. L. Étard, C. R. **98**, 1277 (1884).

²⁾ A. E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. **136**, 315.

³⁾ Andreaë, Journ. prakt. Chem. **22**, 465 (1884).

⁴⁾ Raupenstrauch, Monatshefte f. Chemie **6**, 563 (1885).

⁵⁾ Käthe Sudhaus, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37**, 18 (1914).

⁶⁾ C. Möller, nach Kraut-Gmelin, l. c. 359; l. c. 360.

Z. B. wenn $\delta = 1,0166$ bei 15°C , so ist der Gehalt an $\text{NaCl} = 166 \times 0,013$ oder $2,158\%$.

Spez. Gewicht der Chlornatriumlösungen bei 15° (nach Gerlach¹⁾, laut Kraut-Gmelin).

% NaCl	Dichte	% NaCl	Dichte
1	1,00725	14	1,10384
2	1,01450	15	1,11146
3	1,02174	16	1,11938
4	1,02899	17	1,12730
5	1,03624	18	1,13528
6	1,04366	19	1,14315
7	1,05108	20	1,15107
8	1,05851	21	1,15931
9	1,06593	22	1,16755
10	1,07335	23	1,17580
11	1,08097	24	1,18404
12	1,08859	25	1,19228
13	1,09622	26	1,20098

Bei der Temperatur von 18° fanden Barnes und A. J. Scott²⁾ für die Dichten bei einem Prozentgehalt an Chlornatrium:

% NaCl	Dichte
25,37	1,1928
17,35	1,1277
9,34	1,0665
2,991	1,0202
1,746	1,0111

Die Änderung der Dichte mit der Temperatur läßt sich nach Andrea durch folgende Formel ausdrücken:

$$\delta' = \delta - 0,000434 (t' - t) + 0,00000017 (t' - t)^2.$$

Die zahlreichen übrigen Arbeiten über Dichte von Kochsalzlösungen siehe bei Kraut-Gmelin.³⁾

Leitvermögen bei 18° :

Normalität	0	0,0005	0,002	0,01	0,1
Molek. Leitf.	(110,3)	107,18	105,55	101,95	92,02

Beobachter F. Kohlrausch und Mathy⁴⁾.

Bei 140° :

Normalität	0	0,000463	0,00185	0,00926	0,0952
Molek. Leitf.	(512)	494,1	482,7	463,1	405,2

Beobachter W. A. Noyes und Coolidge.⁵⁾

Bei 218° :

Normalität	0	0,000421	0,000169	0,00084	0,0868
Molek. Leitf.	(782)	749,9	728,9	680,9	585,8

Beobachter W. A. Noyes und Coolidge.

¹⁾ Gerlach, Z. f. anal. Chem. **8**, 279.
²⁾ Barnes u. A. J. Scott, Journ. phys. Chem. **2**, 536 (1898).
³⁾ Kraut-Gmelin, l. c. 360.
⁴⁾ F. Kohlrausch u. Mathy, Sitzber. Berl. Ak. 1899, 665.
⁵⁾ W. A. Noyes u. Coolidge, Journ. Am. Chem. **26**, 134.

Bei 281°:

Normalität . . .	0	0,000374	0,00140	0,00749	0,0774
Molek. Leif. . .	(984)	933,8	902,3	837,3	677,1

Beobachter W. A. Noyes und Coolidge.

Bei 306°:

Normalität . . .	0	0,000348	0,00139	0,00696	0,0707
Molek. Leif. . .	(1078)	1011,5	974,1	901,1	692,0

Siehe auch bei W. A. Noyes und Coolidge, die Werte für den Dissoziationsgrad.

Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit von Steinsalz.

E. Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen¹⁾ haben die Veränderlichkeit der Löslichkeit bis zu einem Drucke von 1500 Atmosphären ermittelt, wobei die Genauigkeit der Zahlenwerte mit 0,03% angegeben wird.

Hundert g Wasser lösen:

Druck	Temperatur	NaCl in g
1 Atm.	24,05	35,90
250	24,05	36,25
500	24,05	36,55
1000	24,05	37,02
1500	24,05	37,36

Der Druckeffekt ist demnach ein geringerer, namentlich verglichen mit der Temperaturwirkung, was übrigens bereits vor Jahren F. Braun behauptet hatte.

Löslichkeit der verschiedenen Flächen der Steinsalzkristalle. M. Le Blanc und G. v. Elissafoff²⁾ haben an einem Spaltstück von Steinsalz von Friedrichshall (Württemberg) Löslichkeitsversuche ausgeführt.

Es wurden aus dem Spaltstück Würfel und Oktaeder geeigneter Größe hergestellt. Bei den Spaltstücken wurden nur zwei parallele Flächen untersucht, die übrigen waren mit Picein abgedeckt. Als Lösung diente eine 23% enthaltende Chlornatriumlösung; die Versuche wurden in einem Thermostaten, welcher die Temperatur von 25,1° besaß, durchgeführt; ein Rührer besorgte die Durchmischung. Die Auflösungs- bzw. Kristallisationsgeschwindigkeit ergab sich aus den unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln vor und nach dem Versuche ausgeführten Wägungen der Präparate.

Als Resultat ihrer Untersuchungen geben die beiden Verfasser an, daß der von F. Ritzel gefundene Wert von 0,34%, welcher den Unterschied zwischen der Löslichkeit der Würfel- und der Oktaederfläche angibt, nicht richtig ist. M. Le Blanc und G. v. Elissafoff fanden, daß dieser Unterschied höchstens ein Zehntel des von F. Ritzel angegebenen Wertes betragen kann. Sie sind sogar der Ansicht, daß es zweifelhaft ist, überhaupt einen solchen Unterschied anzunehmen; sie sind auch der Meinung, daß Schlüsse aus Geschwindigkeitsvorgängen auf Gleichgewichtsvorgänge nicht unbedingt übertragen werden können.

¹⁾ E. Cohen, Katsuji Inouye u. C. Euwen, Z. f. phys. Chem. **75**, 257.

²⁾ M. Le Blanc u. G. v. Elissafoff, Ber. sächs. Ak. **65**, 199, nach Ref. N. JB. Min. etc. 1914, I, 364.

Löslichkeit des Steinsalzes in Alkohol.

Darüber hat A. Bretnütz¹⁾ Versuche ausgeführt, sowohl mit Methylalkohol, als auch besonders mit Äthylalkohol.

Mit Methylalkohol hatte früher Lobry de Bruyn²⁾ Versuche ausgeführt. Hundert Gewichtsteile Methylalkohol lösen bei 18°:

Natriumchlorid	1,41 Teile
Kaliumchlorid	0,5 "
Magnesiumsulfat, wasserfrei	1,18 "

A. Bretnütz wiederholte diesen Versuch und fand, daß 100 g Methylalkohol 1,319 g Steinsalz bei 18,5° lösen.

Calciumsulfat ist in reinem Methylalkohol unlöslich.

Löslichkeit in Äthylalkohol. Nach Lobry de Bruyn³⁾ lösen bei 19,5° 100 Gewichtsteile Alkohol 0,065 Gewichtsteile Natriumchlorid und 0,034 Gewichtsteile Kaliumchlorid.

A. Bretnütz⁴⁾ hat auch diesen Versuch nachgeprüft, er fand, 100 Gewichtsteile Alkohol (100%) hatten gelöst:

NaCl Mittel von zwei Versuchen	0,0742 g
KCl " " " "	0,0289

Bei Steinsalz fand derselbe als Mittel von 10 Versuchen, daß 100 g Alkohol 0,0706 g Steinsalz lösen. Dichte des Alkohols 0,794.

Die Abhängigkeit der Reinheit des Alkohols auf die Löslichkeit des Steinsalzes zeigt folgende Tabelle:

100 g Alkohol lösen g Steinsalz:

Alkohol von 100°	0,070 g
" " 95	0,184
" " 90	0,414
" " 80	1,636
" " 75	2,630
" " 70	3,804
" " 65	4,865

A. Bretnütz prüfte auch, ob im Steinsalz die anderen Chloride bezüglich ihrer Löslichkeit in Alkohol beeinflußt werden. Zu diesem Zwecke werden je 0,5 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid mit 20 g Natriumchlorid innig gemengt und mit 1 Liter Alkohol von der Dichte 0,794 durch 9 Stunden geschüttelt. Die Daten sind folgende:

Hundert Gewichtsteile Alkohol lösen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chlormagnesium	0,0283	0,008	—	—	—	—
Chlorkalium	0,0114	0,0112	0,0110	0,0190	0,0110	0,0015
Chlornatrium	0,0742	0,0738	0,0740	0,0739	0,0742	0,0746
Gesamtsalz	0,1139	0,0858	0,0851	0,0849	0,0852	0,0761

¹⁾ A. Bretnütz, l. c., vgl. S. 1046.

²⁾ Lobry de Bruyn, Z. f. phys. Chem. 10, 782 (1892).

³⁾ Derselbe, ebenda.

⁴⁾ A. Bretnütz, l. c.

Während Natriumchlorid in seiner Löslichkeit fast nicht beeinflusst wird, erreichen die Zahlen für Kaliumchlorid nur ungefähr ein Drittel des früher angegebenen Betrags, daher die Löslichkeit dieses Salzes durch die Anwesenheit von Natriumchlorid etwas heruntergedrückt wird.

Löslichkeit in Amylalkohol und Aceton.

100 g Amylalkohol (S.P. 131°) lösen 0,0073 Steinsalz,
100 g Aceton (S.P. 56—57°) lösen 0,0012 Steinsalz.

Steinsalz ist in Äther, Benzol und Terpentinöl nahezu unlöslich (nach A. Bretnütz).

A. Bretnütz benützt die verschiedene Löslichkeit der genannten Salze in Alkohol zur Trennung der Salzmineralien.

Calcium im Steinsalz kann nicht als Chlorid vorliegen.

Das Magnesium im Steinsalz kann durch 4 bis 5 Ausschüttlungen ermittelt werden. Auch ließ sich ermitteln, ob bei einem Rest von Schwefelsäure dieser an Kalium oder Natrium gebunden ist. Siehe darüber die Originalarbeit.

Synthese.

Steinsalz kann sich sowohl aus Schmelzfluß, als auch durch Sublimation und selbstverständlich auch aus Lösungen abscheiden.

Im Jahre 1820 sagt Pansner¹⁾, daß jedes Steinsalz, vor dem Lötrohr geschmolzen, in Würfeln auskristallisiert. Dagegen erklärte sich K. C. v. Leonhard.²⁾ A. Reich³⁾ erhielt aus reinem Chlornatrium sowohl als aus Steinsalz durch Schmelzen kristalline Aggregate und Kristalle, welche aus Oktaedern bestanden, die treppenförmig aneinandergelagert waren. Würfel hat auch L. Bourgeois⁴⁾ aus Schmelzfluß erhalten.

Interessant ist auch in bezug auf die Färbung des Steinsalzes ein Versuch von J. Marguerite⁵⁾, welcher aus Schmelzfluß Kristalle erhielt; war das Salz gefärbt, so blieb die Farbe, wenn die Luft abgeschlossen war, erhalten, dagegen, wenn diese Zutritt hatte, Entfärbung eintrat.

Selbstverständlich kann man Chlornatrium auch durch Sublimation erhalten.

Juvenile Bildungen in Hochöfen. Als Sublimationsprodukte ist Chlornatrium häufig beobachtet worden, sowohl in Kristallen, als auch in kristallinen Aggregaten.

Solche Neubildungen finden sich in vielen Hochöfen, namentlich in Zorge, Königshütte, Rotehütte und Ilsenburg.

E. Zimmermann⁶⁾ beobachtete die Neubildung von Syngenit, Steinsalz und Sylvin im Kalisalzbergwerk Glückauf-Sondershausen. Das Steinsalz kommt in weißgetriebenen Würfeln vor, deren Kantenlänge 3—4 cm aufweist. Sylvin kommt nur untergeordnet vor.

¹⁾ Pansner, Leonhards Taschenb. **14**, 590 (1820).

²⁾ K. C. v. Leonhard, Oryktogn. 1821, 620.

³⁾ A. Reich bei A. Kenngott, Übers. m. Forsch. 1852, 15.

⁴⁾ L. Bourgeois, Reprod. artif. des min., Paris 1884, 98.

⁵⁾ J. Marguerite, Journ. prakt. Chem. **71**, 377 (1857).

⁶⁾ E. Zimmermann, Kali **3**, 525 (1903).

Die genannten Mineralien bilden aufsitzende Kristalle an den Wänden einer einfallenden Strecke; diese Strecke befindet sich im Anhydrithartsalz und war zeitweilig mit Lauge gefüllt. Nach Auspumpen der Lauge zeigten sich die erwähnten Kristalle. Die warme Lauge, welche eine Temperatur von 25—26° besitzt, wurde von Dr. Kluss untersucht; sie hat folgende Zusammensetzung. Ein Liter von dem spezifischen Gewicht 1,237 hat Gehalt:

NaCl	226,370 g
KCl	117,634
MgCl ₂	28,872
MgSO ₄	5,529
CaSO ₄	2,574

Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Chlornatriums.

Während die natürlichen Kristalle dieser Verbindung fast immer in Würfeln vorkommen und sehr selten in Oktaedern, kann man auf künstlichem Wege bei verschiedener Lösungskonzentration (im Sinne der physikalischen Chemie), verschiedene Kristallformen erhalten; man kann dies als den Einfluß der Lösungsgenossen bezeichnen. P. Pavlow¹⁾ hat allgemeine Betrachtungen über diesen Gegenstand angestellt und festgestellt, 1. daß aus verschiedenen Lösungsmitteln Kristalle von verschiedenem Habitus ausfallen, 2. daß aus einem Lösungsmittel, welches eine höhere Konzentration der gesättigten Lösung besitzt, ein Kristall erscheint, der ein höheres thermodynamisches Potential der Flächen hat. Siehe auch W. Nernst²⁾ über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen.

Wenden wir dies auf Steinsalz an, so werden wir aus den zahlreichen Versuchen ersehen, wie sehr gerade bei Chlornatrium die Kristallform mit der Konzentration wechselt.

Schon Romé de l'Isle³⁾ konstatierte, daß bei Zusatz von Urin zu der Chlornatriumlösung sich Oktaeder bilden, statt der sonst stets auftretenden Würfel. Gabriel⁴⁾ erhielt auf diese Weise Kombinationen von Würfel und Oktaeder. R. Haüy⁵⁾ stellte fest, daß man bei Auskristallisieren von Chlornatrium in frischem Urin reine Oktaeder erhalte.

J. W. Retgers⁶⁾ hat zahlreiche Versuche ausgeführt. Aus rein wäßrigen Lösungen kristallisiert Chlornatrium in Hexaedern, welche durch zahlreiche Einschlüsse oft trübe erscheinen. Er beschäftigte sich mit dem Einflusse des Harnstoffes, wobei er fand, daß reine Oktaeder beim Verdampfen einer Lösung dann entstehen, wenn eine nicht zu geringe Menge Harnstoff zugesetzt worden war; dagegen bei geringen Mengen dieses Zusatzes Würfel, wie aus wäßrigen, reinen Lösungen. Übrigens vermutet J. W. Retgers, daß nicht der reine Harnstoff das beeinflussende Medium sei, sondern eine Komplexverbindung $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Rohrzucker und auch Traubenzucker wirken wie

¹⁾ P. Pavlow, Z. Kryst. **40**, 555 (1904).

²⁾ W. Nernst, Z. f. phys. Chem. **4**, 372 (1889); **38**, 493 (1901).

³⁾ Romé de l'Isle, Cristallogr. I, 379 (1783).

⁴⁾ Gabriel bei Romé de l'Isle.

⁵⁾ R. Haüy, Miner. II, 357 (1801).

⁶⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. **9**, 267 (1892).

Verdickungsmittel und erzeugen daher als Kristallskelette unvollkommen ausgebildete Würfel, ohne oktaedrische Abstumpfung.

Auch mit Harnstoff verwandte Körper verursachen merkwürdigerweise keine Oktaeder, so oxalsaurer Harnstoff und Schwefelharnstoff, ebensowenig Acetamid. Ebensowenig waren andere organische Körper, die mit Chlornatrium Additionsprodukte bilden von formänderndem Einfluß. Setzte man Säuren zu der wäßrigen Lösung, wie Salzsäure oder Salpetersäure, so erfolgte keine Änderung, nur waren die erhaltenen Würfel rein; dasselbe gilt für Alkalien, wie Natronlauge oder Kalilauge. Ammoniak ergab trübe Würfel. Bei Natriumcarbonat erfolgte eine teilweise Abstumpfung einer Ecke.

Bei Alkohol ergab sich, wenn das zerriebene Chlornatrium lange Zeit mit fast absolutem Alkohol gekocht worden war, bei der Abkühlung meistens Würfel, in einigen Fällen aber auch Kombinationen desselben mit dem Oktaeder.

Folgende Zusätze lieferten immer Würfel: Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Nitrats von Ca und Mg, Platinchlorid; letzteres bildete das zerfließliche Doppelsalz: $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ebensowenig gaben andere Doppelsalze des Chlornatriums mit Goldchlorid und Zinnchlorid, Oktaeder. Bleichlorid verursachte skelettartige Trichter des Würfels.

Eisenchlorid und Kupferchlorid haben günstigen Einfluß auf die Reinheit der Kristalle, indem diese wasserklar sind, wie dies auch oben schon bei den Alkalien bemerkt wurde.

Sirupdicke Phosphorsäure gibt beim ersten kristallinen Niederschlag kleine hohle Pyramiden von NaCl , diese können mit Oktaedern verwechselt werden; jedoch wäre dies nach J. W. Retgers nicht die richtige Deutung.

Folgende Stoffe ergaben nur Würfel:

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumphosphat (HNa_2PO_4), Borax, Borsäure, Oxalsäure; bei Kleesalz, bei welchem früher F. Beudant¹⁾ Oktaeder erhalten hatte, zeigten sich hohle Pyramiden, welche vielleicht als Oktaeder anzusehen sind.

Übrigens hatten im Gegensatz zu J. W. Retgers, F. Beudant und L. Frankenheim²⁾ mit Borsäure Oktaeder erhalten.

Die Chloride des Zinks, Nickels, Kobalts und Mangans, sowie auch Quecksilberchlorid ergeben gewöhnlich nur Würfel, ebenso auch Carnallitlösung.

Oktaeder erzielte J. W. Retgers mit Cadmiumchlorid, Chromchlorid; als das grüne, in Wasser lösliche Chlorid CrCl_3 zugesetzt wurde, bildeten sich anfangs nur Würfel, später Kubooktaeder und einzelne gut ausgebildete Oktaeder.

L. Wulff³⁾ hatte bei Zusatz von Soda scheinbar einzelne Oktaederflächen erhalten. Nach A. Körbs⁴⁾ liegt aber keine wirkliche Oktaederfläche vor, wie dies schon L. Wulff vermutet hatte.

O. Lehmann⁵⁾ erhielt aus einer stark mit Chlorcalcium versetzten Chlornatriumlösung kleine Oktaeder.

R. Brauns⁶⁾ unterschied bei der Kristallisation des Chlornatriums zwischen

¹⁾ F. Beudant, Ann. chim. phys. **8**, 41 (1818).

²⁾ L. Frankenheim, Pogg. Ann. **111**, 158 (1860).

³⁾ L. Wulff, Sitzber. Berliner Ak. 1894; nach Z. Kryst. **27**, 521 (1897).

⁴⁾ A. Körbs, Z. Kryst. **43**, 455 (1907).

⁵⁾ O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, I, 305 (1887).

⁶⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1894, II, 259.

einfachen Zusätzen (von nur einem Salz) und gemischten Zusätzen mehrerer Salze. Er operierte sowohl mit Chlornatrium, als auch mit Chlorkalium und waren die Resultate bei beiden dieselben. Setzt man zu diesen Lösungen ein Gemenge von Chlorcalcium und Chlormagnesium, oder auch Magnesiumsulfat hinzu, so erhält man klare und scharfe Oktaeder von Chlornatrium bzw. von Chlorkalium, mitunter auch Kubooktaeder; es entspricht dies der Bildung in der Natur, da Steinsalzoktaeder sich in der Carnallitregion von Leopoldshall finden.

H. Traube¹⁾ setzte zur Chlornatriumlösung weinsaures Antimonoxyd-Barium und erhielt Kombinationen von Würfel, Oktaeder und Rhombendekadeaeder, jede der Formen eventuell vorherrschend. An einigen Kristallen konnte außerdem noch das Auftreten des Ikositetraeders (211), des Triakisoktaeders (221), (332) und des Tetrakishexaeders (210), (410) in schmalen Flächen beobachtet werden. Die Kristalle waren 1—2 mm groß. Der Versuch gelang aber derart nur, als die Lösung völlig eingetrocknet worden war; es waren zusammenhängende Krusten, welche auf Kristallen des Doppelsalzes $\text{Ba}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + \text{NaCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ saßen, aber von diesem durch Hohlräume getrennt waren.

H. Traube meinte, das weinsaure Salz habe nicht zur Bildung der flächenreichen Kristalle beigetragen.

Nur Würfel hatte H. Traube erhalten bei Zusatz von weinsaurem Antimonoxyd-Kalium, -Strontium oder -Barium, als diese der Lösung einfach zugesetzt worden waren.

St. Berent²⁾ hat das kapillare Verhalten der Flächen von Steinsalz und Sylvin gegenüber Mutterlaugen untersucht; um derart die theoretisch abgeleiteten Bedingungen für die Leichtigkeit der Entstehung verschiedener Fallreihen experimentell zu prüfen. Er fand, daß der Randwinkel, den die Mutterlauge auf verschiedenen Flächen desselben Kristalls bildet, verschieden ist. Er ist bei Steinsalz am kleinsten auf der Würfelfläche, am größten auf der Oktaederfläche.

Wenn ein Körper infolge von Verunreinigungen seiner Mutterlauge die Kristallform ändert, so bildet jetzt die neue Mutterlauge den kleinsten Randwinkel auf derjenigen Fläche, welche bei der neuen Kristallform die herrschende ist. So geht durch Zugabe von Harnstoff die Kristallform des Steinsalzes aus der Würfelform in die Oktaederform über, folglich muß jetzt der kleinste Randwinkel von der Kochsalz-Harnstofflösung auf der Oktaederfläche gebildet werden. Die Berechnung der Adhäsionskonstanten zeigt, daß bei einem Kristall diejenige Fläche am häufigsten ist, welche die größte Adhäsionskonstante besitzt.

Im Gegensatz zu den Anschauungen von St. Berent ist A. Pockels³⁾ der Ansicht, daß der Randwinkel, erzeugt durch Auftropfen einer Chlornatriumlösung auf frischen Spaltflächen von Steinsalz, bei gesättigter Lösung Null war oder nur wenige Grade betrug.

A. Knop⁴⁾ erhielt aus einer Lösung in Urin nach einem halben Jahre große wasserhelle Hexakisoktaeder; bei rascherer Kristallisation scheinbare

¹⁾ H. Traube, N. JB. Min. etc. 1892, II, 164.

²⁾ St. Berent, Z. Kryst. **26**, 529 (1896).

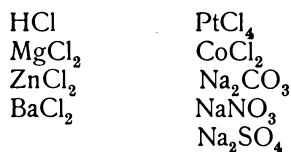
³⁾ A. Pockels, Naturw. Rundschau **14**, 383 (1899); nach Ref. Z. Kryst. **35**, 183 (1902).

⁴⁾ A. Knop, Ann. Chem. u. Pharm. **127**, 68 (1863).

Oktaeder, aus Ecken von Hexakisoktaedern zusammengesetzt. Die Form entsprach nach P. Groth ungefähr (543). Beim Umkristallisieren in reinem Wasser schieden sich jene Hexakisoktaeder in Kombination mit Würfeln wieder aus.

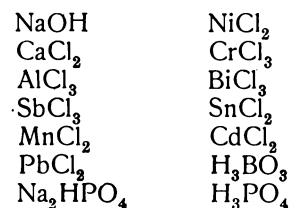
Eine ausgedehnte Versuchsreihe verdanken wir P. Orloff.¹⁾

Bei der Kristallisation entstehen Würfel wie aus Wasser, wenn folgende Substanzen zugesetzt wurden. (Es üben also diese keinen formverändernden Einfluß aus):

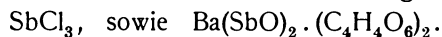


Mit Salzsäure resultieren auch nadelförmige Kristalle, diese beziehen sich aber ebenfalls auf das Hexaeder und zeigen nur selten Andeutungen von Oktaederflächen.

Hexaeder, aber auch Kombinationen solcher mit Oktaedern und sogar Oktaeder allein ergeben folgende Stoffe:



Hexaeder, Oktaeder und Rhombendodekaeder ergeben:



Dabei herrschen die zwei letztgenannten Formen vor.

HgCl₂ gibt Hexaeder und Rhombendodekaeder, wobei die letzte Form vorherrscht.

Gibt man zur Lösung von Chlornatrium Glykokoll, so erhält man Hexaeder, Hexakisoktaeder und andere schwer bestimmbare Formen.

P. Orloff hat auch seine Ansichten über die Ursache, aus welcher diese Stoffe solchen Einfluß auf die Kristallform des Chlornatriums ausüben, geäußert:

Diese Salze haben große Neigung mit Wasser und Chlornatrium verschiedene Hydrate und Doppelsalze zu bilden. Wenn man also zu der Lösung des Salzes solche Stoffe beimengt, so verändern sich die Eigenschaften der Lösung so vollständig, daß andere Kristallformen zu erwarten sind, als bei der gewöhnlichen Kristallisation.

P. Orloff hat auch Versuche ausgeführt, um das angebliche Hydrat: NaCl · 10H₂O darzustellen, was ihm aber nicht gelang; er vermutet daher, daß dieses nicht existiere; es ist aber meiner Ansicht nach möglich, daß dieses Hydrat ein so kleines Stabilitätsfeld hat, daß es leicht übersehen werden kann.

Über die verschiedene Kristalltracht bei verschiedenen Lösungsgenossen

¹⁾ P. Orloff, Journ. russ. chem.-phys. Ges. **28**, 713 (1896). Ref. Z. Kryst. 31, 516 (1899).

hat auch A. Körbs¹⁾ Versuche ausgeführt. Er betont, daß die Wirkung der zugesetzten Lösungsgenossen stark von der Geschwindigkeit, mit welcher die Kristallbildung erfolgt, abhängig ist; er hat daher seine Versuche so ausgeführt, daß sie eine Dauer von mindestens 2 bis 3 Tage hatten. Bei J. W. Retgers, welcher die Kristallisation meist unter dem Mikroskop verfolgte, konnten daher Fehler entstehen. So fand A. Körbs im Gegensatz zu J. W. Retgers bei Zusatz von Borax oktaedrische Abstumpfungen, ebenso haben eine ähnliche Wirkung Borsäure und Chlorcalcium.

Andererseits erwiesen sich Stoffe, wie Natronlauge und Kleesalz, welche L. Frankenheim als von Einfluß angegeben hatte, ebenso wie Natrimcarbonat (nach E. Bertrand), nicht als wirksam; dasselbe gilt von Phosphaten und von Oxalsäure.

A. Körbs hat namentlich organische Stoffe als Lösungsgenossen verwendet; er fand, daß die Stoffe, welche einen bedeutenden Einfluß auf die Kristallisation des Chlornatriums haben, folgende sind:

Anorganische Stoffe: Chromchlorid, Cadmiumchlorid, Mischung von Calciumchlorid mit Magnesiumsulfat (siehe bei R. Brauns, S. 1058).

Organische Stoffe: Harnstoff, Formamid, Alkohol, Pyridin, Eisessig, Ammoniumacetat und andere Acetate, Glykokoll.

So konnte A. Körbs mit Glykokoll Chlornatriumkristalle in dreifacher Ausbildung erhalten: als Würfel, als Oktaeder und als Kombination mehrerer Pyramidenwürfel. Der Einfluß des Formamids läßt sich zu dem des Glykokolls addieren, wenn diese beiden Stoffe gleichzeitig in einer Chlornatriumlösung enthalten sind.

Keinen Erfolg hatten: Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Saccharin, Acetanilid, Anilin, Hydroxylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Di- und Triäthylamin Methylaminchlorhydrat, methylsulfonsaures Amin.

Während Äthylalkohol, wie schon J. W. Retgers fand, von Einfluß ist, erhielt A. Körbs bei Methyl-, Propyl-, Butylalkohol kein Resultat, ebensowenig wie bei Monophenylalkohol.

Sehr wirksam ist hochkonzentrierte Essigsäure, welche scharfe, klare Oktaeder ergibt. Als Zusätze von Mono-, Di- und Trichloressigsäure zugegeben wurden, ergab sich ein negatives Resultat.

Weniger aktiv waren die essigsauren Salze; Ammoniumacetat gibt leicht Kubooktaeder oder sogar reine Oktaeder, während bei Natriumacetat der Einfluß geringer ist; gering ist der Einfluß von Bleiacetat.

Ganz wirkungslos waren: Schwefel-, Salz-, Phosphor- und Salpetersäure, ebenso Ameisensäure, Butter-, Wein-, Pikrinsäure, Phenol u. a.

Von Einfluß ist auch Pyridin, sein Verhalten kommt dem des Alkohols gleich; es entstehen Kubooktaeder.

Von Interesse war, daß Formamid, welches Chlornatrium in seiner Kristallgestalt so sehr beeinflußt, bei Chlorkalium keine Wirkung hatte, dasselbe gilt für Glykokoll, Essigsäure, Pyridin; andere Alkalihaloide, wie Bromkalium, Jodkalium, Salmiak zeigten gegenüber den angeführten organischen Stoffen ein negatives Resultat. Nur bei Salmiak hatte Formamid den Einfluß, daß sich schöne klare Würfel bildeten.

Die wirksamsten Lösungsgenossen sind also, A. Körbs zufolge bei Chlornatrium: Harnstoff, Formamid und Glykokoll.

¹⁾ A. Körbs, Z. Kryst. 43, 450 (1907).

A. Johnsen,¹⁾ welcher das Wachstum und die Auflösung der Kristalle im allgemeinen studierte, hat gefunden, daß ein Spaltstück von Steinsalz in einer um 4 Prozent untersättigten Lösung sich schließlich in ein Ikositetraeder umwandelte; dessen Flächen besitzen unter den gegebenen Bedingungen die absolut größte Auflösungsgeschwindigkeit.

Umgekehrt ging ein Steinsalzwürfel beim Wachstum in einen Pyramidenwürfel als Endkörper über; bei geringerem Grade der Übersättigung zeigte der Wachstumskörper Oktaederflächen, in einer um 7% untersättigten Lösung entstand als Endkörper eine Kombination von Rhombendodekaeder und Ikositetraeder.

Verglichen mit den Würfelflächen sind die Auflösungsgeschwindigkeiten bei Rhombendodekaeder und Ikositetraeder bedeutend größer.

Mit dem Wachstum von Chlornatriumkristallen sowohl in rein wäßriger, als auch in harnstoffhaltiger Lösung, auch in meerwasserähnlicher, beschäftigte sich C. Fastert.²⁾

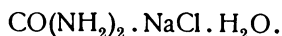
In reiner Chlornatriumlösung wachsen die Flächen eines verzerrten Chlornatriumwürfels gleich schnell. Durch Harnstoff ward die Löslichkeit vergrößert. Die Löslichkeitsvermehrung einer reinen gesättigten Chlornatriumlösung y ist vom Harnstoffzusatz x abhängig, nach der Gleichung:

$$y = 3^{\frac{\log x}{\log 2}}$$

Hier eine Tabelle, in welcher HZ den Harnstoffzusatz in Prozenten, H_c die Harnstoffkonzentration darstellt:

% HZ	LV in g pro 100 ccm gesättigte NaCl-Lösung	δ	% H_c
5	0,044	1,1995	5,00
10	0,124	1,2000	10,03
15	0,234	1,2006	15,09
20	0,372	1,2013	20,20
25	0,529	1,2022	25,37
30	0,709	1,2032	30,60
35	0,910	1,2042	35,88
40	1,134	1,2054	41,28
45	1,370	1,2067	46,81
50	1,602	1,2080	52,25

Die Löslichkeitsvergrößerung erklärt sich nicht aus dem Wassergehalt des Harnstoffs, sondern aus der Bildung einer Doppelverbindung:



Die Menge der in der Lösung vorhandenen Doppelverbindung ist abhängig von der zugesetzten Harnstoffmenge. Man kann für jeden HZ die Menge $\text{NaCl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ berechnen, die mit $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und NaCl in der Lösung im Gleichgewicht ist.

C. Fastert³⁾ hat auch gefunden, daß beim Eindampfen einer meerwasserähnlichen Lösung Chlornatrium bei 25° innerhalb der Stadien der oberen

¹⁾ A. Johnsen, Vortrag auf der Vers. Naturf. u. Ärzte Königsberg 1910. Ref. Z. Kryst. **53**, 296 (1914).

²⁾ C. Fastert, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **33**, 275 (1912).

³⁾ Derselbe, l. c., S. 323.

Carnallitregion und der Bischofitregion als Oktaeder, bei 93° nur in der letzteren Region als Oktaeder auskristallisiert, in allen übrigen Stadien aber in Würfelform.

Kristallform des beim Eindampfen einer meerwasserähnlichen Lösung bei 83° sich abscheidenden Natriumchlorids.

Region	Kristallform von NaCl	NaCl	Loewit	Kieserit	Carnallit	Bischofit
Steinsalzregion . . .	(100)	82,8	—	—	—	—
Loewitregion . . .	(100)	9,39	0,63	—	—	—
Kieseritregion . . .	(100)	6,15	—	2,08	—	—
Carnallitregion . . .	(100)	0,29	—	0,40	1,98	—
Bischofitregion . . .	(11)	0,11	—	0,06	0,22	6,23

Die Zahlen geben nach C. Fastert die Übersicht über den quantitativen Kristallisationsverlauf, ausgehend von der Lösung 1064 H₂O, 100 NaCl, 2,2 KCl, 7,8 MgCl₂, 3,8 MgSO₄.

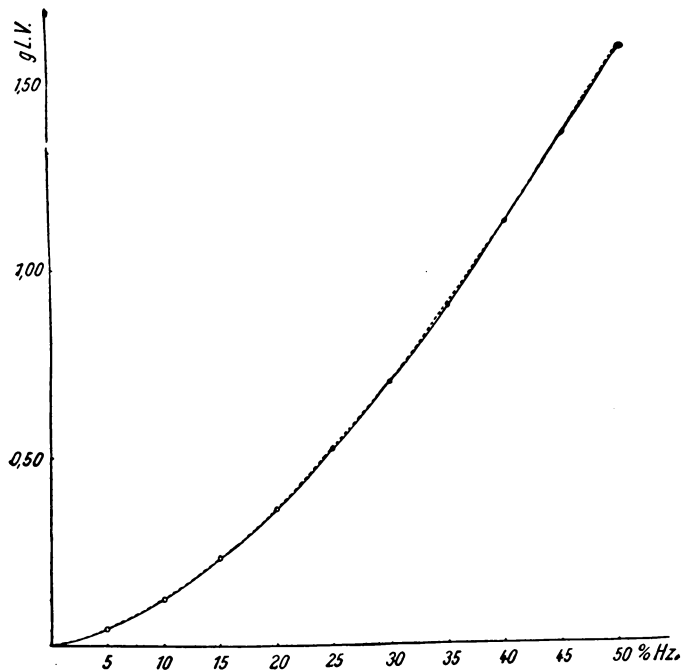


Fig. 129. Kurve der Löslichkeitsvergrößerung.

Hz = Harnstoffzusatz in %.
 LV = Löslichkeitsvergrößerung in g.
 (Pro 100 ccm gesättigte NaCl-Lösung.)
 (Nach C. Fastert.)

In allen Punkten des Bischofitfeldes des J. H. van't Hoff'schen Diagramms kristallisiert Chlornatrium bei 25° in reinen Oktaedern. Die Ursache

der Oktaederbildung beim Eindampfen einer meerwasserähnlichen Lösung ist deren hoher Gehalt an Chlormagnesium.

Das Oktaeder ist in der Natur auf chlormagnesiumreiche Lösungen zurückzuführen, während Triakisoktaeder als Auflösungserscheinungen zu deuten sind.

Über Auflösungserscheinungen an Chlornatriumkristallen in reiner wäßriger Lösung sowie in harnstoffhaltiger Lösung siehe C. Fastert.

Ferner hat sich damit W. Poppe¹⁾ beschäftigt, er hat Versuche mit würfelförmigen Ausgangskörpern, ferner mit Kombinationen von Würfeln und Rhombendodekaedern, sowie mit Kubooktaedern als Ausgangskörper durchgeführt. Es wurden bei diesen Versuchen mit einer Untersättigung von 0,5%, von 1% und von 2% gearbeitet; er fand, daß bei zunehmender Übersättigung die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit schnell abnehmen.

Dann hat sich auch W. Schnorr²⁾ mit der Auflösung von Chlornatriumkristallen in harnstoffhaltigen Lösungen beschäftigt, sowie mit den Endkörpern der Auflösung, wobei er zu folgenden Resultaten kam:

1. Die Form der Auflösungskörper und der Endkörper der Auflösung ist abhängig von dem Untersättigungsgrade des Lösungsmittels.

2. Harnstoffzusatz bewirkt nicht nur beim Wachstum sondern auch bei der Auflösung eine Formbeeinflussung, diese macht sich in der Form des Auflösungskörpers und der Endkörper der Auflösung geltend.

3. Bei den Endkörpern der Auflösung bilden sich scharfe Ecken an den Polen der Flächen, welche an dem Endkörper des Wachstums verherrschen.

4. Bei der Formbeeinflussung durch verschiedenen Harnstoffzusatz scheinen Schwellenwert und Höhenwert sowohl für Wachstum, als auch für die Auflösung die gleichen Werte zu haben.

5. Bei bestimmtem Harnstoffzusatz und bei bestimmter Untersättigung besitzt jede Fläche während des ganzen Auflösungsprozesses eine konstante Auflösungsgeschwindigkeit.

6. Die Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächenarten nehmen mit steigender Untersättigung ab.

7. Höherer Harnstoffgehalt bewirkt eine Erhöhung des Unterschiedes der Auflösungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraeder- und der Oktaederflächen.

8. Der Endkörper der Auflösung zeigte sich in manchen Fällen abhängig von der Form des Ausgangskörpers.

Versuche von K. Spangenberg. K. Spangenberg³⁾ ging von der Erwägung P. Niggli's aus, welcher eine Abhängigkeit der relativen Wachstumsgeschwindigkeit der Formen des Steinsalzes von der Konzentration solcher Komplexe bei denen das Natriumion als Koordinationszentrum anzusehen ist. Er wies eine solche Abhängigkeit nach. Es gelang ihm dies durch Leitfähigkeitsmessungen.

Die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration an Harnstoff zeigt folgende Tabelle:

¹⁾ W. Poppe, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **38**, 363 (1914).

²⁾ W. Schnorr, Z. Kryst. **54**, 329 (1914).

³⁾ K. Spangenberg, Z. Kryst. **59**, 375 (1924) und F. Gille u. K. Spangenberg, ebenda **65**, 204 (1927).

Harnstoffgehalt	Molekulares Leitvermögen λ
0,0	53,2
11,81	50,0
17,52	46,8
24,97	43,7
39,36	37,0

Prozentische Abnahme der Leitfähigkeit:

$$\eta = \frac{100(\lambda_{\text{NaCl}} - \lambda_{\text{NaCl}} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2)}{\lambda_{\text{NaCl}}}$$

= H	$10^3 \eta = 4$	$10^3 \eta = 2,5$	$10^3 \eta = 1$
11,81	13	11	9
17,52	20	17	14
24,97	28	23	20
39,36	43	38	33

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei verschiedenen Harnstoffgehalten. Bezogen auf 33,4° C.

$\eta_{\text{NaCl}} \cdot 10^3$	H	C. 10
5,43	0	176
3,30	0	166
1,10	0	188
4,98	12,5	185
2,79	12,5	167
0,98	12,5	174
4,39	30	199
2,9	30	183
3,78	50	204

Die Temperaturkoeffizienten wachsen mit steigendem Harnstoffgehalt.

Daraus folgt, daß der praktisch als Nichtelektrolyt zu betrachtende Harnstoff in konzentrierten Lösungen von NaCl deren Leitfähigkeit ziemlich stark beeinflusst.

Diese Abnahme ist für größeres η_{NaCl} bei gleichem Harnstoffgehalt deutlich größer als für kleineres η_{NaCl} .

Die von C. Fastert festgestellte Löslichkeitserhöhung, die oben angeführten Tatsachen, sowie die Existenz des Doppelsalzes lassen auf diesem ähnliche Komplexe in der konzentrierten, harnstoffhaltigen Chlornatriumlösung schließen.

Ferner wurden von F. Gille und K. Spangenberg festgestellt, daß nicht etwa die durch Harnstoffzusatz erhöhte Zähigkeit der Chlornatriumlösungen die Ursache der Verringerung der Leitfähigkeit sein kann.

Ferner haben die Genannten die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der Oktaeder und Rhombendodekaederflächen in harnstoffhaltigen Lösungen bestimmt:

Wachstumsgeschwindigkeitsverhältnisse $\frac{v_{111}}{v_{100}}$ und $\frac{v_{110}}{v_{100}}$ von NaCl in harnstoffhaltiger Lösung bei 33,4° C.

ε = mittlerer wahrscheinlicher Fehler der Verhältnisse $\frac{v_{hkl}}{v_{100}}$

v_{hkl} = Mittelwert der doppelten Verschiebung der Fläche $\{hkl\}$.

H_c	v_{111}	v_{110}	v_{100}	$\frac{v_{111}}{v_{100}}$	ε	$\frac{v_{110}}{v_{100}}$	ε
0	17,1	36,6	5,4	3,19	± 0,25	6,8	± 0,54
3,5	20,8	52,9	9,4	2,2	± 0,3	5,6	± 0,4
8,0	22,3	—	32,6	0,68	± 0,03	—	—
12,7	54	—	112	0,48	—	—	—
13,1	76,8	—	239	0,32	± 0,02	—	—
13,5	—	38,3	5,9	—	—	6,5	± 0,4
13,8	—	20,9	3,6	—	—	5,8	± 0,5
20,0	—	26,9	8,7	—	—	3,1	± 0,4
21,9	12,5	—	38,4	0,32	± 0,03	—	—
22,4a	—	56,3	28,5	—	—	1,98	± 0,2
22,4b	—	20,1	12,4	—	—	1,63	± 0,11
31,5	13	—	57	0,23	—	—	—
33,5a	3	20,0	10,5	0,29	—	1,91	± 0,14
33,5b	27,5	—	108	0,25	± 0,01	—	—
39,1	—	40,8	23,8	—	—	1,74	± 0,12
43,0	33	—	80	0,40	—	—	—
	68	—	270	0,25	—	—	—

Weitere Einzelheiten mögen in der Originalarbeit der Genannten eingesehen werden.

Über diesen Gegenstand hat auch G. Friedel¹⁾ Untersuchungen ausgeführt. Er nimmt an, daß Harnstoffzusatz zur gesättigten Lösung von Natriumchlorid das Verhältnis

$$v_{111} : v_{100}$$

verringert und auch der Diffusionskoeffizient D erniedrigt wird. Nach ihm werden die Wachstumsgeschwindigkeiten der Würfel- und Oktaederflächen einander ähnlicher und bleiben bei immer stärkerem Zusatz von Harnstoff einander ähnlich. Er bestreitet auch die Behauptung von K. Spangenberg, daß ein Wert des Verhältnisses $v_{111} : v_{100} = 0,3$ erreicht werden könnte.

Auch G. Friedel ist der Ansicht, daß der Einfluß der Lösungsgenossen, also hier Harnstoff, auf die Zähigkeitserhöhung der Lösung zurückzuführen sei.

Gegen die Ausführungen von G. Friedel wenden sich F. Gille und K. Spangenberg.

Nach F. Gille und K. Spangenberg beeinflusst Harnstoffzusatz eine Natriumchloridlösung derart, daß die zunächst nur hydratisierten Ionen auch noch Harnstoff, wohl im Austausch gegen Wasser festhalten. Ihre elektrolytische Beweglichkeit wird dadurch verkleinert.

Von den beiden Ionen ist es besonders das Na-Ion, welches sich an das $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ anlagert.

Dieser Vorgang findet in um so stärkerem Maße statt, je mehr Harn-

¹⁾ G. Friedel, Bull. soc. min. 48, 12 (1925).

stoff bei gleichbleibendem Natriumchloridgehalt und je mehr NaCl bei konstanter Harnstoffkonzentration vorhanden ist. Eine Temperaturerhöhung wirkt dieser Komplexbildung entgegen.

Lösungswärme, Bildungswärme.

Beim Lösen von Chlornatrium in 15 Teilen Wasser wird nach M. Berthelot¹⁾ Wärme absorbiert. Beim Vermischen von 36 Teilen Chlornatrium mit 100 Teilen Wasser sinkt die Temperatur nach F. Rüdorff²⁾ um 2,5.

Die Lösungswärme ist nach J. Thomsen³⁾ 1,18 Cal.

A. Raoult⁴⁾ fand, daß die Gefrierpunktserniedrigung in 1%iger Lösung 0,600 beträgt. Rosetti⁵⁾ fand dafür 0,645.

Mäßig verdünnte Lösungen von Schwefelsäure oder konzentrierter Salpetersäure fällen das Chlornatrium aus der gesättigten wäßrigen Lösung, ebenso nach J. Marguerite⁶⁾ Chlorwasserstoffgas.

Die Bildungswärme ist: $\text{Na} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{NaCl} + 97\,000 \text{ cal.}$

Ätzfiguren.

Man erhält solche durch Einwirkung von feuchter Luft. Darüber sind einzusehen die Arbeiten von J. Leydolt⁷⁾, Fr. Mohs⁸⁾ und L. Sohncke⁹⁾, welch letzterer besonders ausführlich darüber berichtete.

Fr. Exner¹⁰⁾ leitete einen Wasserstrahl kurze Zeit senkrecht auf die Würfel- fläche und erhielt Figuren, deren Seiten parallel den Kanten lagen, deren Ecken aber stets etwas abgerundet waren. L. Sohncke⁹⁾ bestätigte diese Beobachtung, als er den Steinsalzwürfel in eine fast konzentrierte Lösung von Chlornatrium legte, wobei sich der Steinsalzwürfel nach einigen Tagen in einen rundlichen, undeutlichen, kaum bestimm- baren Pyramidenwürfel um- wandelte. Die Umwandlung in einen Pyramidenwürfel war bereits von Fr. Mohs gefunden worden, welcher den Pyramidenwürfel als (210) be- zeichnete.

Dagegen wiesen die Bestimmungen von L. Sohncke nicht auf den Mohsschen Pyramidenwürfel, wahrscheinlich überhaupt auf keinen bestimmten Pyramidenwürfel.

R. Brauns¹¹⁾ setzte die Versuche von L. Sohncke fort, indem er Spalt- stücke von Steinsalz durch zwei Monate an feuchter Luft liegen ließ, welche gegen Verdunstung durch eine Papierhülle geschützt waren, und erhielt Ätz- figuren, welche verschiedene Flächen aufweisen, nämlich eine ganze Reihe teilweise sehr komplizierter Pyramidenwürfel. Er wendete dann noch andere Lösungsmittel an, wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Salpetersäure, Salz- säure, Fluorsiliciumwasserstoff, wobei er stets Tetrakis- hexaeder (*h* 10) erhielt.

¹⁾ M. Berthelot, C. R. **78**, 1722 (1873).

²⁾ F. Rüdorff, nach Jber. f. Chem. 1869, 57.

³⁾ J. Thomsen, nach Kraut-Gmelin, l. c. 361.

⁴⁾ A. Raoult, C. R. **87**, 167.

⁵⁾ Rosetti, bei Kraut-Gmelin, wie oben.

⁶⁾ J. Marguerite, C. R. **43**, 50 (1856).

⁷⁾ J. Leydolt, Sitzber. Wiener Ak. **15**, 59 (1855).

⁸⁾ Fr. Mohs in Grundriß Miner. II, 27 (1824).

⁹⁾ L. Sohncke, N. JB. Min. etc. 1873, 938.

¹⁰⁾ Fr. Exner, Sitzber. Wiener Ak. **69**, 6 (1874).

¹¹⁾ R. Brauns, ebenda, 1889, I, 113.

J. Beckenkamp¹⁾ erwähnt, daß bei Steinsalz die Abhängigkeit der Molekularwirkung von der Richtung nur gering sei, was auch die nahezu gleichen Elastizitätskonstanten c_{12} und c_{14} beweisen, wodurch Steinsalz im Gegensatz zu Sylvin stehe (vgl. bei Sylvin). Daher leitete er die Schwierigkeit ab, aus Ätzfiguren die Zugehörigkeit zu einer niederen Klasse des regulären Systems nachzuweisen.

A. Ben-Saude²⁾ hatte angegeben, daß bei Mischkristallen von Chlor-natrium und Chlorkalium Ätzfiguren auftreten, wobei ein dem Würfel sehr nahestehendes Tetrakishexaeder ($h10$) auftritt, oft schief gestreift durch Kombination mit einem Pentagonikositetraeder.

Th. V. Barker³⁾ bemerkt übrigens, daß die aus Ätzfiguren sich ergebende Symmetrie nicht unbedingt der wahren entsprechen muß; die Symmetrie kann zwar nicht höher, wohl aber niedriger sein. Es wäre denkbar, daß die wahre Symmetrie von NaCl, CsCl, CsJ, KJ einerseits von NH_4Cl , KCl, KBr, RbCl, RbBr, CsBr, andererseits die gleiche sei und möglicherweise niedriger, als die der pentagon-ikositetraederschen Klasse. Vgl. die Ergebnisse von F. Rinne bezüglich der Struktur, S. 1015.

W. Vernadsky⁴⁾ ätzte mit Methylalkohol.

Über Ätzfiguren siehe auch G. Tammann.⁵⁾

Schmelztemperatur von Natriumchlorid.

960°	F. Braun	1875
776, 772 . . .	Th. Carnelley	1876, 1878
772	H. Moissan	1891
815,4	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
779, 780 . . .	H. Le Chatelier	1894
811, 814,5 . .	J. Mc Crae	1895
792	W. Ramsey und N. Eumorphopoulos	1896
820	O. Ruff u. W. Plato	1903
810	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
805	K. Arndt	1906
804,3, 804,1 .	W. Plato	1906, 1907
819	N. Kurnakow u. S. Žemczužnyj	1907
819	S. Žemczužnyj u. F. Rambach	1910
797	A. Wolters	1910
803, 808 . . .	O. Menge	1911
806	C. Sandonnini	1911
796	P. de Cesaris	1911
798	H. Brand	1911
801 ± 1	W. P. White	1911
802	O. Sackur	1912
798	H. Gemsky	1913
800	E. Korreng	1913
800	G. Tammann u. G. Veszi	1927

¹⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **34**, 606 (1901).

²⁾ A. Ben-Saude, Bull. soc. min. **6**, 263 (1883).

³⁾ Th. V. Barker, ebenda **45**, 39 (1908).

⁴⁾ W. Vernadsky, nach P. Groth, Chem. Kryst. I, 177 (1906).

⁵⁾ G. Tammann, Z. anorg. Chem. **146**, 42 (1925).

F. Braun, Pogg. Ann. **154**, 190 (1875).
 Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **29**, 498 (1876); **33**, 280 (1878).
 H. Moissan, Bull. soc. chim. [3] **5**, 882 (1891).
 V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 3140 (1894).
 H. Le Chatelier, C. R. **118**, 352, 711 (1894).
 J. Mc Crae, Ann. Phys. u. Chem. [3] **55**, 97 (1895).
 W. Ramsay und N. Eumorphopoulos, Phil. Mag. [5] **41**, 364 (1896).
 O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2363 (1903).
 K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 224 (1905).
 K. Arndt, Z. f. Elektroch. **12**, 342 (1906).
 W. Plato, Z. f. phys. Chem. **55**, 737 (1906); **58**, 364 (1907).
 N. Kurnakow u. S. Zemczužnyj, Z. anorg. Chem. **52**, 191 (1907).
 S. Zemczužnyj u. F. Rambach, ebenda **65**, 409 (1910).
 A. Wolters, Diss. Göttingen 1909. N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **30**, 56 (1910).
 O. Menge, Z. anorg. Chem. **72**, 177 (1911).
 C. Sandonnini, R. Acc. d. Linc. [5] **20**, 1, 458 (1911).
 P. de Cesaris, ebenda S. 598.
 H. Brand, Diss. Berlin 1911. N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **32**, 628 (1911).
 W. P. White, Z. anorg. Chem. **69**, 327 (1911).
 O. Sackur, Z. f. phys. Chem. **78**, 551 (1912).
 H. Gemsky, Diss. Berlin 1913. N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **36**, 517 (1913).
 E. Korreng, ebenda, Beil.-Bd.
 G. Tammann u. G. Veszi, Z. anorg. Chem. **150**, 360 (1915).

Physikalische Eigenschaften.

Spaltbarkeit. Sehr vollkommen nach dem Hexaeder spaltbar.

Die Zerreißungsfähigkeit ist normal zu diesen Spaltflächen am geringsten, ebenso die Zugfestigkeit. Siehe darüber die Untersuchungen von L. Sohncke,¹⁾ dann von A. Sella und W. Voigt.²⁾

Die Beobachtungen der letzteren Forscher ergaben, daß die Tragfähigkeit eines Stabes von Steinsalz nicht nur von der kristallographischen Orientierung, sondern auch von der Orientierung der begrenzenden Seitenflächen abhängig ist.

Die **Tragfähigkeit** ergibt sich aus dem Querschnitt q der dünnsten Stelle und dem Gewicht P , bei welchem Zerreißung eintritt. Die Grenzspannung oder Tragfähigkeit pro Flächeneinheit in Gramm für einen Querschnitt von 1 qmm ist

$$p = \frac{P}{q} .$$

I. Es wurden Stäbe mit der Längsrichtung und einer Querrichtung in einer Würfelebene untersucht, wobei φ den Winkel der Längsrichtung mit einer Hauptachse bedeutet.

φ	0°	15°	30°	45°
Maximum von p	608	588	773	1320
Minimum von p	537	500	712	1040
Mittelwert	571	553	737	1150

II. Stäbe mit der Längs- und Querrichtung in einer Rhombendodekaeder-

¹⁾ L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177 (1869).

²⁾ A. Sella u. W. Voigt, Nachr. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1892, 239; Z. Kryst. **24**, 405 (1895).

fläche. Der Winkel der Längsachse gegen eine Kristallachse wird mit ψ bezeichnet.

ψ	0°	32°	54 $\frac{1}{3}$ °	72°	90°
Maximum von p	967	2240	2520	2360	1900
Minimum von p	858	1640	1890	2040	1780
Mittelwert	917	1870	2160	2240	1840

III. Stäbe mit Längsrichtung in einer Hauptachse, wobei χ den Winkel der Querdimensionen gegen die beiden anderen Achsen bezeichnet.

χ	0°	22 $\frac{1}{2}$ °	45°
Maximum von p	608	753	967
Minimum von p	537	660	858
Mittelwert	571	714	917

IV. Stäbe mit der Längsrichtung in der Halbierungslinie des Winkels zweier Hauptachsen. Wenn ω den Winkel der einen Querdimension gegen die Ebene derselben zwei Achsen bezeichnet, so hat man:

ω	0°	19°	38°	45°
Maximum von p	1320	1750	1960	1900
Minimum von p	1040	1550	1640	1780
Mittelwert	1150	1620	1730	1840

Daher hängt die Tragfähigkeit eines rechteckigen Prismas von der Orientierung seiner Seitenflächen ab. Für beide Längsflächen ist p am kleinsten, wenn eine der Seitenflächen in eine Würfel­fläche fällt, am größten, wenn sie mit 45° dagegen geneigt ist. Das Verhältnis der Mittelwerte von p für die beiden Lager der Seitenflächen ist für die zwei untersuchten Längsrichtungen fast genau gleich, nämlich 1,6.

Die Eigenschaft, welche die Tragfähigkeit des Steinsalzes bestimmt, wäre demnach nicht eine Volumfestigkeit, sondern eine Flächenfestigkeit, da die gemessenen Werte sich durch die Annahme erklären lassen, daß die Oberflächenschicht mit der Orientierung der Grenzfläche wechselt.

In einer anderen Arbeit weist W. Voigt¹⁾ nach, daß während die Stäbchen durchaus nach Spaltungsflächen reißen, sie sich anders bei der Drillung verhalten. Bei dieser lagen die Bruchflächen senkrecht zu jenen größten Spannungen der Richtung des größten Zuges.

Über Kontraktionsrisse beim „Schrecken“ durch plötzliche Abkühlung siehe O. Lehmann.²⁾

Bruch muschel­ig.

Gleitflächen wies H. Reusch³⁾ nach, es sind dies die Granatoederflächen, welche sich durch die Körnerprobe nachweisen lassen. Über diesen Gegenstand hat auch O. Mügge gearbeitet. Siehe auch L. A. Coromilas,⁴⁾ G. Tschermak,⁵⁾ J. Brewster.⁶⁾

Schlagfigur. O. Mügge⁷⁾ hat sich auch mit den Translationen bei

¹⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **48**, 657 (1893); N. JB. Min. etc. 1895, I, 245.

²⁾ O. Lehmann, Z. Kryst. **11**, 610 (1886).

³⁾ H. Reusch, Monatsber. Berliner Ak. 1867, 222; Pogg. Ann. **132**, 443 (1867).

⁴⁾ L. A. Coromilas, Z. Kryst. **1**, 407 (1877).

⁵⁾ Tsch. Min. Mit. Beil.-Bd. J. k. k. geol. R.A. 1876, 242.

⁶⁾ J. Brewster, Trans. Roy. Soc. 1816, I, 77.

⁷⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1898, I, 142.

Steinsalz beschäftigt. Die Schlagfigur, welche eine stumpfe Nadel (Körnerprobe) hervorbringt, beruht auf Biegung durch Translation. Die Schlagstelle ist von einer vierseitigen erhöhten Pyramide umgeben, deren vier Flächen Translationsstreifung nach den Dodekaederflächen zeigen. Da die Linien der Schlagfigur markierenden Sprüngen entsprechen, also „Reißflächen“.

Dreieckige gleichschenkelige Rißfiguren wurden von G. Cesàro¹⁾ beschrieben, sie entstehen beim Streichen mit einer Messerspitze über eine Spaltfläche an der Streichlinie, wenn man den Strich ungefähr senkrecht zur Würfelfläche führt. Nach O. Mügge entstehen solche Risse, und zwar mikroskopische, wenn man mit einer spitzen Nadel streicht, makroskopisch bilden sie sich mit einer stumpfen Nadel, die mit großem Druck über die Fläche geführt wird.

A. Johnsen²⁾ erhielt bei Oktaedern von Steinsalz, welche aus einer harnstoffhaltigen Lösung entstanden waren, durch Pressen Streifen parallel der Höhenlinie von (111).

W. Vernadsky,³⁾ hat über die verschiedenen Systeme von Gleitflächen Untersuchungen ausgeführt. Er führte seine Versuche entweder mechanisch oder aber durch Anlegen einer geschmolzenen Kugel von Borax an die kalte Fläche des Kristalls aus.

Im Innern des Kristalls fand er immer nur Gleitung nach (110), in den äußeren Schichten auch eine Gleitung nach verschiedenen Tetrakishexaederflächen. Ein Eingehen auf die umfangreiche Arbeit ist hier nicht möglich.

Härte des Steinsalzes.

Der Härtegrad ist 2. Genaue Untersuchungen über die Härte verdanken wir Fr. Exner,⁴⁾ G. Cesàro⁵⁾ und Egon Müller.⁶⁾ Die Härtekurve auf den Würfelflächen ist symmetrisch nach den Kanten und Diagonalen und weist vier Maxima auf in den Diagonalen, während die Minima parallel den Kanten sind. Ebenso haben wir auf den Rhombendodekaederflächen vier Minima und vier Maxima. Würfel- und Dodekaederflächen zeigen in keiner ihrer Richtungen einen Härteunterschied. Dagegen weisen die Oktaederflächen in allen Richtungen Unterschiede auf mit Ausnahme der drei Kombinationskanten: Oktaeder-Würfelfläche.

Auf den Oktaederflächen zeigt die Kurve sechs Maxima und sechs Minima. Die mittlere Härte der Würfelflächen ist geringer als die der Oktaederflächen und zwischen ihnen steht die mittlere Härte der Rhombendodekaederflächen.

G. Cesàro untersuchte die Inversen der Härtekurven bei Steinsalz und Sylvin.

Auf der Würfelfläche erscheint ein diagonales Quadrat, auf (110) ein Rhombus von 120°, dessen kurze Diagonale mit der langen des Dodekaeders zusammenfällt.

Auf der Oktaederfläche erhielt er ein regelmäßiges Sechseck mit drei kurzen und drei langen Kanten. Ähnlich verhielt sich Sylvin.

¹⁾ G. Cesàro, Ann. soc. géol. Belgique 17, 93 (1890); Z. Kryst. 21, 303 (1893).

²⁾ A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1902, II, 146.

³⁾ W. Vernadsky, Trav. Univers. Moscou 13 (1897). Ref. Z. Kryst. 31, 519 (1899); ebenso N. JB. Min. etc. 1899, II, 351.

⁴⁾ Fr. Exner, Preisschrift Wien 1876.

⁵⁾ G. Cesàro, Ann. soc. géol. Belgique 15, 204 (1888).

⁶⁾ Eg. Müller, Z. Kryst. 46, 310 (1909).

Eg. Müller konstruierte einen neuen Apparat zur Härtebestimmung, welchen er Rotationsklerometer nennt; seine Resultate stimmen mit denen F. Exners überein.

Über Härteanisotropie bei Steinsalz und anderen Mineralien haben A. Reis und L. Zimmermann Untersuchungen ausgeführt. Die Ergebnisse, die von allgemeinem Interesse sind, können jedoch hier nicht ausführlich wiedergegeben werden.

Von Steinsalz untersuchten sie frische Spaltstücke, dann aber auch kleine Würfel durch Verdunsten von wäßriger Lösung unter Zusatz von Harnstoff erzeugt.

Es konnte keine Abhängigkeit der Härte von der Ritzrichtung erkannt werden, da die Mittelwerte der Härten parallel den Kanten mit denjenigen der Härten parallel den Diagonalen fast übereinstimmen. V. Pöschl hatte übrigens früher bei seinen recht genauen Untersuchungen diesen ähnliche Resultate erhalten.

Die Untersuchungen von V. Pöschl¹⁾, wie auch von A. Reis²⁾ und L. Zimmermann weichen demnach von den älteren Untersuchungen Fr. Exners ab; dieser letztere hatte Unterschiede im Verhältnisse 1 : 2 gefunden. V. Pöschl hatte nach seiner Methode die Belastung in Gramm für 20 μ Ritzbreiten gefunden:

Parallel zu (100) 5, 7, 8. Parallel zur Diagonale 6, 9, 8.

Härte des Natriumchlorids.
(Nach A. Reis und L. Zimmermann.)²⁾

Kristall Nr.	Ritzrichtung	Belastungen von				10 μ Ritzbreite werden bewirkt durch g
		2 g bewirken μ	5 g Ritzbreiten von μ	10 g μ	20 g μ	
1. (natürliches Steinsalz)	parallel der Kante	7,8	13,0	20,0	37	3,3
	parallel der Diagonale	7,5	11,2	17,7	40,8	4,0
2. (natürliches Steinsalz)	parallel der Kante	7,5	12,5	18,5	39	3,5
	parallel der Diagonale	7,8	12,7	19,0	—	3,3
3. (künstliche Kristalle)	parallel der Kante	7,5	10,7	—	—	3,6
	parallel der Diagonale	7,5	11,1	—	—	3,4

Die **Kompressibilität des Steinsalzes** nach L. H. Adams, E. D. Williamson und J. Johnston³⁾ berechnet sich zwischen 0 und 10000 Atmosphären aus der Formel:

$$A_v = a + b(P - P_0) + c(P - P_0)^2,$$

$$\text{worin } b \times 10^6 = 4,006,$$

$$c \times 10^{11} = 2,95.$$

Die Kompressibilität K per megabar $\times 10^6$ ist bei 0 Atmosphären = 4,12, bei 10000 Atmosphären = 3,53.

¹⁾ V. Pöschl, Härte 1909.

²⁾ A. Reis u. L. Zimmermann, Z. Krist. 57, 471 (1922).

³⁾ L. H. Adams, E. D. Williamson u. J. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 39 (1919). Ref. Z. Kryst. 56, 212 (1921).

Plastizität des Steinsalzes.

Diese Eigenschaft ist in vieler Hinsicht wichtig genug, um etwas ausführlicher behandelt zu werden. Sie tritt namentlich hervor unter Druck und bei Temperaturerhöhung.

Fr. Kick¹⁾ zeigte, daß man eine 10,5 mm hohe Säule von Steinsalz ohne Zertrümmerung auf 7—8 mm zusammenpressen kann. Die Substanz wurde in ein zylindrisches Kugelgefäß gelegt, unten wie oben durch Kupferplatten geschlossen und dann einem Druck in der Richtung der Achse des Gefäßes unterworfen, hierbei trat seitliche Ausbauchung und die erwähnte Zusammenpressung ein, ohne daß das Salz undurchsichtig geworden wäre.

Als O. Lehmann²⁾ in ähnlicher Weise einen Kristall preßte, erhielt er eine Platte, welche noch in der Mitte durchsichtig war.

Eingehende Untersuchungen unternahm F. Rinne,³⁾ wobei er allseitigen Druck anwandte. Die Untersuchung geschah in ähnlicher Weise wie bei Kalkspat. Er benützte Kupferzylinder von 3 mm Wandstärke bei 26 mm lichter Weite und 30 mm Höhe. Der angewandte Druck betrug bis 30,000 kg, was für den Einheitsdruck, bei Verteilung auf 15 qcm, etwa 2000 kg/qcm ergibt.

Die Stücke von Steinsalz, wie auch von Sylvin erwiesen sich in überraschend weitgehender vollkommener Art als plastisch umgeformt. Die Durchsichtigkeit blieb trotz starker Umformung gewahrt; damit in Einklang steht der vortreffliche Zusammenhalt des Steinsalzes und Sylvins.

Die Dichte des gepreßten Stückes war gegenüber dem ungepreßten Steinsalz unverändert. Beim Durchbrechen von Präparaten erschien die Bruchfläche von feinkörniger Struktur.

Nach F. Rinne ist es wahrscheinlich, daß auch in der Natur sicher weitgehende Umformungen plastischer Art möglich sind.

Später hat derselbe Forscher⁴⁾ seine Versuche an den beiden Haloidsalzen mit längeren Spaltstücken aufgenommen, wobei er die Pressung mit der Beobachtung einer Faltung des Salzlagers von Salzdetfurt verglich; dort ist trotz eines Zusammenschubs von 6:1 der innere Zusammenhang der Schicht meist gut gewahrt. Er untersuchte dann in ähnlicher Weise auch den Carnallit, auch hier war die Masse noch stark zusammenhaltend.

Übrigens hat auch früher L. Löwinson-Lessing⁵⁾ auf ähnliche Weise Druckversuche ausgeführt; er preßte einen Augitkristall zwischen zwei Steinsalzkristalle, wodurch dieses plastisch umgeformt wurde.

A. Johnsen⁶⁾ hat über die Kohäsion des Steinsalzes bei der Temperatur der flüssigen Luft berichtet, die Plastizität des Steinsalzes war erheblich verringert; die Körnerprobe auf (001) liefert eine Schlagfigur, die aber infolge von vielen kleinen Spaltrissen ein mehliges Aussehen hat; bei stärkerem Schlag springt die Platte längs dem Körner in zwei Stücke.

¹⁾ F. Kick, Ztschr. Ver. d. Ingen. **36**, 278, 919 (1889).

²⁾ O. Lehmann, Ann. d. Phys. **12**, 313 (1903).

³⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1904, I, 114.

⁴⁾ Derselbe, ebenda 1908, I, 165.

⁵⁾ L. Löwinson-Lessing, Verh. russ. miner. Ges. **43**, 185 (1905); N. JB. Min. etc. 1906, I, 80. Siehe auch Trav. Soc. Nat. St. Pétersb. **26**, 309 (1898).

⁶⁾ A. Johnsen, ZB. Min. etc. 1918, 234.

Zunahme der Plastizität mit der Temperatur. Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß bei sehr niedrigen Temperaturen, die Plastizität gegenüber der bei Zimmertemperatur beobachteten geringer ist. L. Milch hat Versuche bei Erwärmung ausgeführt.

Da durch frühere Autoren, C. Doelter,¹⁾ A. H. Day²⁾ und E. T. Allen, E. D. Adams³⁾ und H. Nicholson, sowie auch G. Tammann,⁴⁾ die erhöhte Plastizität durch hohe Temperatur und durch hohen Druck bereits nachgewiesen war, so erschienen L. Milchs⁵⁾ Versuche bei möglichst geringem Druck und bei möglichst wenig erhöhter Temperatur von Wichtigkeit, namentlich um petrographische und geologische Folgerungen auch auf nicht zu tiefe Teile der festen Erdrinde übertragen zu können.

Er verwendete Spaltungsstücke von annähernd 20 mm Länge und einem rechteckigen oder quadratischem Querschnitt von etwa 3 mm Seitenlänge; diese in einer Alkoholflamme erwärmt, ließen sich wie Wachs biegen, ohne daß Schmelzung beobachtet worden war; dies wäre allerdings keine geringe Temperaturzunahme, da die Alkoholflamme eine ziemlich hohe Temperatur besitzt. Wichtiger war es zu konstatieren, daß Stäbchen, welche durch 20 Minuten auf 205° erhitzt worden waren, sich bereits biegen ließen. L. Milch hat auch Beobachtungen über Veränderungen der Spaltbarkeit gemacht, doch kann hier auf weitere Details nicht eingegangen werden.

Bemerkt sei noch, daß die Änderung der optischen Verhältnisse durch die Erwärmung sehr gering war.

Die Plastizität in lösungsfähigem Medium bei niedrigem einseitigem Druck und niederen Wärmegraden hat E. Hentze⁶⁾ untersucht.

Zur Untersuchung dienten Kristalle von der Saline Heilbronn, wobei der von G. Schroeder beschriebene Biegeapparat angewandt wurde; diesen benützte auch K. Kleinhans. Die Verdunstung der Flüssigkeit wird durch eine Ölschicht verhindert.

Die Versuche zeigten, daß in den ersten 10—20 Sekunden keinerlei Durchbiegung zu beobachten war; diese begann sehr langsam und gleichmäßig, mitunter auch ruckweise. Die Versuche wurden bei 75, 95 und 55° ausgeführt, wobei zuerst Lösungen mit 50% iger Sättigungskonzentration, dann in reinem Wasser und endlich in gesättigter Lösung gemessen wurden.

Bei der Beurteilung der Plastizität spielen die Lösungserscheinungen eine wichtige Rolle. Sowohl Temperatursteigerung wie Verringerung des Salzgehaltes der Lösungen verkürzen die bis zum Beginn der Durchbiegung verlaufende Frist; ist die Lösung gesättigt, so tritt überhaupt kein Durchbiegeeffekt ein. Nur die Höhenmaße, nicht aber die Breitenabmessungen sind von Einfluß auf das Eintreten der Durchbiegung. Unterschiede im Betrag der Durchbiegung stellen sich bei verschiedenen Temperaturen erst einige Zeit nach Beginn der Biegung ein und vergrößern sich dann schnell. Für den Betrag der Durchbiegung spielen die Temperaturunterschiede eine geringere Rolle, als die Unterschiede in den Konzentrationen des umgebenden Lösungsmittels.

Nach E. Hentze⁶⁾ kann das Heranziehen der Translationen zur Erklärung

¹⁾ C. Doelter, Tsch. min. Mit. **22**, 297 (1903).

²⁾ A. H. Day u. E. T. Allen, Z. f. phys. Chem. **54**, 33 (1906).

³⁾ E. D. Adams u. H. Nicholson, N. JB. Min. etc. 1902, II, 252.

⁴⁾ G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903.

⁵⁾ L. Milch, N. JB. Min. etc. 1909, I, 60.

⁶⁾ E. Hentze, „Kali“ **15**, 49 (1921). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, II, 304 (W. Eitel).

der Plastizität nicht ganz befriedigen, da durch Biegung der Steinsalzstäbchen und deren Zunahme mit steigender Temperatur oder abnehmender Sättigung der umgebenden Lösung, die Plastizität auch durch Umkristallisationen innerhalb des Stäbchens hervorgerufen wird.

E. Hentze macht auch Mitteilung über Verteilung der Plastizitätsarten im Erdinnern auf verschiedene Tiefenzonen.

Eine sehr wichtige Rolle bei Beurteilung der Plastizität des Steinsalzstäbchens im umgebenden lösungsfähigen Medium spielen die Lösungserscheinungen.

Der Verfasser schließt aus den Versuchen, daß ein einzelner löslicher Kristall in den oberen Erdschichten größtmögliche Elastizität etwa im Grundwasserstrom zeigen wird, die kleinste aber in stehendem Grundwasser. Von großer Bedeutung ist der Zeitfaktor, welcher nicht durch Druck- oder Temperaturerhöhung ersetzt werden kann (vgl. F. Rinne, S. 1079).

Aus neuester Zeit stammen mehrere Arbeiten über diese Frage, welche jedoch nicht alle hier eingehender berücksichtigt werden können.

L. Milch¹⁾ hat im Anschlusse an seine oben erwähnte Arbeit die Abhängigkeit der Plastizität des Steinsalzes von der Temperatur und vom umgebendem Medium behandelt.

L. Milch nimmt Bezug auf die Arbeiten von G. Schroeder, F. Ritzel und seines verstorbenen Schülers K. Kleinhans, welcher übrigens bereits eine erste Mitteilung über seine Versuche veröffentlicht hat.²⁾ Das Verhalten der Oberflächenschicht ist für die Biegungsfähigkeit von großer Bedeutung; sie erklärt auch die Abhängigkeit der Biegungsfähigkeit des Steinsalzes von dem umgebenden Medium.

K. Kleinhans und L. Milch haben eine große Zahl aus gleichem Material und in gleicher Weise hergestellte Steinsalzstäbchen von ungefähr 30 mm Länge und 3—5 mm Breite in verschiedenen Medien und bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Medium	Temperatur	Stäbchenzahl	Gebogene Stäbchen	Gebrochene Stäbchen
Wasser	60°	10	—	6
"	70	15	9	6
"	80	10	8	2
"	100	10	10	—
Öl	100	50	2	48
"	180	10	4	6
"	300	10	9	1

In Wasser ist die Plastizität größer als in Luft oder Öl. In anderen Medien brachen sämtliche Stäbchen in Äthylalkohol bei 78°, in Amylalkohol bei 128°, in Xylol bei 92°, während in gesättigten Lösungen von Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat, Chlorbarium, Kupfersulfat, Zinksulfat und weinsaurem Natrium sich leicht Biegung erzielen ließ. In konzentrierter Salzsäure war die Biegung schlecht, etwas besser in konzentrierter Schwefelsäure bei 100 und 135°.

A. Geller³⁾ hat für die verschiedenen Mineralien der Salzlager, wie

¹⁾ L. Milch, N. JB. Min. etc. Beilbd. 48, 147 (1923).

²⁾ K. Kleinhans, Phys. Ztschr. 15, 1914.

³⁾ A. Geller, Z. Kryst. 60, 425 (1924).

Steinsalz, Sylvin, Bischofit, Carnallit den Fließdruck in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Hier soll an dieser Stelle das Steinsalz betrachtet werden; die übrigen Untersuchungen siehe bei den übrigen Salzmineralien.

Bei Steinsalz wurden Spaltstücke, frei von Einschlüssen fein gepulvert und in einem in der Originalabhandlung einzusehenden Apparat behandelt. Es wurden Temperaturen von -76° bis 301° angewandt, wobei Drucke von 3300—10105 Atm. angewandt wurden. Auch blaues Steinsalz von Bernburg und Burbach wurde untersucht, wobei Entfärbung des Materials beim Eintreten des Fließens beobachtet wurde. Bei allen Temperaturen wurden die blau gefärbten Steinsalze zunächst violett und bei längerem Anpressen vollkommen klar und durchsichtig. Ein Vergleich der Werte für farbloses und tiefblaues Steinsalz ergibt, daß der Druck, der zum Auspressen des blauen Steinsalzes nötig ist, geringer ist, als der zur Auspressung des farblosen Steinsalzes erforderliche. Die Kurven nähern sich aber einander mit steigender Temperatur und werden bei der Entfärbungstemperatur des blauen Steinsalzes ineinander übergehen. Durch Pressen entfärbtes und wieder gepacktes Material ergab bei erneutem Pressen die Fließdruckwerte für farbloses Steinsalz.

Es muß hier auf die Tabellen verwiesen werden, in welchen A. Geller¹⁾ seine Resultate bezüglich des Fließdruckes zusammengestellt hat. Als Resultat kommt er zu dem Schlusse, daß sich gute Übereinstimmung mit den Werten von A. Joffé ergab. Sämtliche Salzmineralien zeigen außerordentliches Fließvermögen, wodurch die starken Faltungen im Salzgebirge erklärbar sind.

Nach A. Geller kann plastische Deformierung nur dann eintreten, wenn Schiebungselemente vorhanden sind; die Kristallplastizität beruht nach O. Mügge auf der Fähigkeit Translationen einzugehen.

Hier einige Werte, welche A. Geller als Fließdruckwerte angibt.

Kristalle von Einigkeit I.	
Temperatur θ	Druck in kg/qcm kg
— 76	10105
— 54	9900
— 50	9750
— 22	9000
— 10	8830
0	8300
20	7800
40	7275
56	7000
70	6700
100	6125
150	5300
200	4500
259	3730
280	3500
300	3300

Eine weitere Arbeit über diesen Gegenstand und über das Fließen fester Stoffe überhaupt rührt von F. Rinne²⁾ her.

¹⁾ A. Geller, Z. Kryst., I. c.

²⁾ F. Rinne, Z. Kryst. 61, 410 (1924/25).

Er macht auch auf die Fähigkeit von Steinsalz und Sylvin zur Rekristallisation aufmerksam. Siehe darüber auch H. Kindt und R. Gross. F. Rinne untersuchte die Lauediagramme von feingepulvertem und dann durch Pressung etwas verschweißtem Material. Die Diagramme des rekristallisierten Steinsalzes zeigen deutliche Veränderungen.

F. Rinne hat dann im Verlaufe seiner Arbeit optische Untersuchungen ausgeführt und die Veränderungen abgebildet. Es möge hier auf die Originalarbeit verwiesen werden.

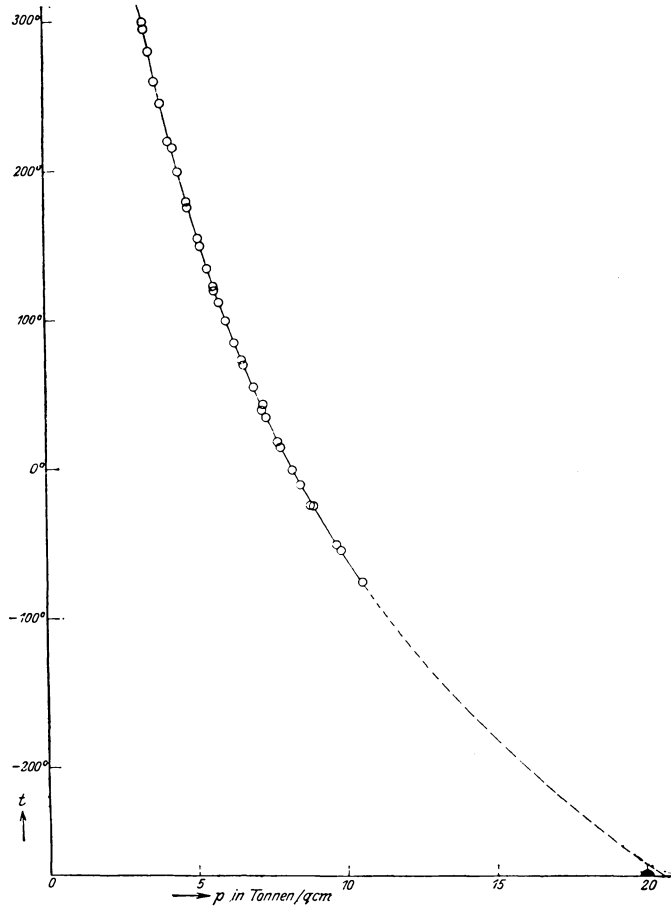


Fig. 130. Flußdruckkurve des Steinsalzes, extrapoliert zum absoluten Nullpunkt mit eingetragenen theoretischen Werte für die Festigkeit des Steinsalzes beim absoluten Nullpunkt. (Nach A. Geller.)

F. Rinne wendet sich gegen die Anschauungen von O. Mügge und A. Geller, wonach Gesteinsdruck als Ursache der Dislokationen des Steinsalzes ausgeschlossen sei. Auch dürfen die Werte von A. Geller an Pulvern auf die Verhältnisse in der Natur nicht übertragen werden. Auch ist seine Apparatur einer abnormen hohen Fließdruckzahl sehr günstig. Auch ist bei diesen Versuchen der Zeitfaktor zu wenig berücksichtigt, da die Versuchsdauer höchstens 10—20 Stunden war (S. 1079).

Andere Arbeiten über diesen Gegenstand stammen von G. Schroeder,¹⁾ A. Joffé, sowie F. Ritzel.

G. Schroeder arbeitete mit Temperaturen bis 200°. Er hat auch Kurven angegeben, bei welchen die Zeit als Abszisse, die Durchbiegungen als Ordinaten eingetragen sind. Er vergleicht auch die Biegungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, d. h. die durchschnittlich in einer Minute erzielte Durchbiegung des Steinsalzstäbchens. Bei 200° trat die sichtbare Biegung sehr schnell, spätestens nach wenigen Minuten ein. Dabei wurde konstatiert, daß durch Spaltung hergestellte Stäbchen einen höheren Grad von Plastizität aufweisen, als solche, welche durch Schleifen hergestellt waren.

Dies kommt besonders bei niedrigeren Temperaturen zum Vorschein, während bei 200° das Verhalten fast das gleiche war.

A. Joffé²⁾ hat Fließdruckkurven aufgestellt, wobei die Abszisse den Druck in Tonnen/qcm gibt, während auf der Ordinate die Temperaturen bis 250° aufgetragen wurden.

Da A. Geller eine ähnliche Kurve später gegeben hat, so sei auf diese verwiesen und bemerkt, daß die beiden Kurven nach A. Geller bei hohen Temperaturen zusammenfallen sollen, unter 100° sind sie aber verschieden. Nach A. Geller wären die Versuche von A. Joffé mit großen Fehlern behaftet (siehe dagegen F. Rinne, S. 1080).

F. Ritzel³⁾ hat zwei Arbeiten veröffentlicht, welche sich mit den Translationen bei Steinsalz und anderen Halogeniden beschäftigen.

Als Resultat der ersten Arbeit führt F. Ritzel an, daß Steinsalz einseitigem Druck gegenüber sich so verhält, als wenn es aus dünnen, parallel den Rhombendodekaederflächen verlaufenden Platten aufgebaut wäre; sie sind starr und schwer deformierbar, lassen sich aber leicht gegeneinander verschieben, besonders leicht in der Richtung der langen Diagonale des Rhombendodekaeders. Eine unmittelbare Folge der mechanischen Deformation sind die optischen Anomalien gepreßter Kristalle.

In der zweiten Arbeit werden auch die Translationen bei Sylvin, Salmiak besprochen. Er kommt zu dem Resultate, daß bei Steinsalz und Sylvin Gleitungen unmöglich sind, die eine beträchtliche Vergrößerung der Oberfläche zur Folge haben. Die Oberflächenschicht eines Kristalls hat andere Eigenschaften, als das Innere. Bei 200° ist für Steinsalz die lange Rhombendodekaederdiagonale die einzige Translationsrichtung, bei Sylvin dagegen die kurze. Sylvin verhält sich bei 400° wie ein amorpher Körper bei der Deformation. Ebenso wird Steinsalz bei 400° weich und bei 600° ist bei ihm von Translation nichts zu merken.

Bei Salmiak wird die Gleitung bei Temperatursteigerung auf 180° nicht geändert.

Der Pleochroismus des blauen Steinsalzes wird durch Translation verursacht, also nicht unmittelbar durch den Druck.³⁾

Da hier nicht alle Arbeiten über diesen Gegenstand besprochen werden können, gebe ich hier eine Zusammenstellung der Literatur (siehe auch die bereits erwähnten).

A. Benrath, Z. anorg. u. allg. Chem. **136**, 3 (1924).

E. A. Block, Z. f. phys. Chem. **82**, 429 (1913).

¹⁾ G. Schroeder, Inaug.-Diss. Greifswald 1913.

²⁾ A. Joffé, Ztschr. f. Physik **22** (1923).

³⁾ R. Marc u. F. Ritzel, Z. Kryst. **52**, 238 (1913); **53**, 97 (1914), **54**, 515 (1915).

- W. Eitel, ZB. Min. etc. 1919, 173.
An. Gruhn, N. JB. Min. etc. 1918, 99.
R. v. Goergey, Tsch. min. Mit. **29**, 192 (1910).
G. Hentze, Kali **15**, 49 (1921).
A. Joffé, Ztschr. f. Phys. **22** (1923).
A. Johnsen, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **39**, 500 (1914).
J. Johnstons u. K. Adams, Z. anorg. Chem. **72**, 11 (1911).
Fr. Kick, Z. Ver. deutscher Ingen. 1892.
N. S. Kurnakow u. S. F. Žemczuzny, Z. anorg. Chem. **52**, 1907.
L. Löwinson-Lessing, Trav. Soc. Natur. St. Pétersb. **26**, 309 (1898).
L. Milch, N. JB. Min. etc. 1909, I, 60.
Derselbe, ebenda, Beil.-Bd. **48**, 147 (1923).
O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1898, I, 71.
Derselbe, ebenda 1906, I, 94.
Derselbe, ebenda 1920, 24.
Derselbe, Z. Kryst. **59**, 366 (1924).
R. Nacken, Sitzber. Berliner Ak. 1918.
K. Przybilla, ZB. Min. etc. 1904, 235.
H. Reusch, ebenda 1867.
F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1904, I, 114.
Derselbe, Festschr. A. v. Koenen, 1907.
Derselbe, Z. Kryst. **61**, 389 (1925).
Derselbe, Sitzber. sächs. Ak. 12. Jan. 1925.
H. Rose u. O. Mügge, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **48**, 250 (1923).
G. Schroeder, Inaug.-Diss. Greifswald 1914.
Zwicky, Ztschr. f. Phys. **24** (1923).

R. Lachmann¹⁾ beschrieb einen sehr interessanten natürlichen Steinsalz-kristall, der mehrfach verbogen war; er stammt von Boryslav und war in Erdwachs eingebettet; dieser bildete sich aus einem regelmäßigen Kristall, der durch ein Herauspressen aus einer sich erweiternden mit Ozokerit gefütterten Düse deformiert wurde.

L. Milch gelang der kristallographische Scherz, ein Spaltungsstück von Steinsalz so zu deformieren, daß daraus die Formel NaCl wird.

In einer späteren Arbeit hat A. Geller nach der Trescaschen Methode die Fließdrucke bestimmt und zwar die Drucke bei Temperaturen bis 265°, doch sind die nach dieser Methode erzielten Werte nicht genauer als die früheren.

F. Rinne²⁾ hat später nochmals die Versuche von A. Geller, sowie seine Schlußfolgerungen bemängelt.

F. Rinne macht auf die Unterschiede des Fließens von Einzelkristallen und Aggregaten aufmerksam, daher liegt schon darin eine beträchtliche Unsicherheit hinsichtlich der Übertragbarkeit der Apparaturergebnisse auf die Dislokationsvorgänge der Salzlager vor. Auch bemängelt F. Rinne die Apparatur, welche A. Geller angewendet hat.

Bezüglich der Ausnutzung dieser Versuchsergebnisse für geologische Schlußfolgerungen ist auch der bedeutsame Faktor Zeit heranzuziehen.

F. Rinne kommt auch auf den Vergleich der Werte welche A. Geller fand, mit jenen A. Joffés zu sprechen. Ein Vergleich der beiden Resultate zeigt große Verschiedenheiten; es finden sich große Abweichungen, wie folgende Tabelle beweist. Es wird auch noch von F. Rinne bemerkt, daß das von A. Geller in einer Figur zur Darstellung gebrachte teilweise Decken der

¹⁾ R. Lachmann, Z. Kryst. **52**, 137 (1913).

²⁾ F. Rinne, Sitzber. sächs. Ak. Wissensch. **76**, 12. Jan. 1925.

Kurven seiner und Joffés Fließdruckwerte auf einem Irrtum beruht, bei der Umrechnung der von A. Joffé gegebenen g/qmm in kg/qcm.

Diese Unterschiede der beiden Zahlenwerte für die Fließdrucktiefen sind auch von Einfluß, wenn man auf ihrer Grundlage die geologischen Fließdrucktiefen für Steinsalz berechnet; die A. Jofféschen Werte würden eine Fließfähigkeit bei einer Tiefe von 400 m ergeben, während die A. Gellerschen Zahlen dafür 12000 ergeben.

Fließdruckwerte von Steinsalz

	nach A. Joffé und seinen Mitarbeitern	nach A. Geller
20° C . .	900 g/qmm = 90 kg/qcm	7800 kg/qcm
60° C . .	800 g/qmm = 80 kg/qcm	6800 kg/qcm
100° C . .	650 g/qmm = 65 kg/qcm	6125 kg/qcm
200° C . .	450 g/qmm = 45 kg/qcm	4500 kg/qcm
250° C . .	400 g/qmm = 40 kg/qcm	3900 kg/qcm
300° C . .	330 g/qmm = 33 kg/qcm	3300 kg/qcm

Über die natürlichen Deformationen des Steinsalzes bemerkt F. Rinne,¹⁾ daß es kein Material gibt, welches die mechanischen Umstände der Lagerfaltung, Zerrung und Stauchung in mannigfaltigerer Art so zeigt, wie Steinsalz. Dagegen treten bei den einzelnen Kristallen die üblichen Anzeichen nicht ein; nur in tonigen Mitteln finden wir sie bei Steinsalz und Sylvin. F. Rinne meint, daß die Deformationscharaktere durch eine nachträgliche Rekristallisation verwischt werden könnten.

Das Ausscheiden soll sich nach F. Rinne in grusiger Form vollzogen haben und nicht in grobkörnigen, klaren Massen; das spätige Aussehen kann nachträglich entstanden sein. Die Spaltbarkeit folgt dem jetzt vorliegenden kristallographischen Gefüge und auch die zarten Einschlüsse sind dem entsprechend angeordnet.

F. Rinne²⁾ hat Untersuchungen ausgeführt, um festzustellen, ob gepreßtes Steinsalz, das der optischen Untersuchung zufolge aus gespannten Translationslamellen besteht, einen ausgeprägten Unterschied der Lösungsgeschwindigkeit gegenüber mechanisch nicht beanspruchten normalem Steinsalz zeigt. Als Resultat dieser mit R. Höljte durchgeführten Untersuchung ergab sich folgendes:

Sowohl bei Versuchen an mechanisch gleichartigem als auch an mechanisch ungleichartigem Steinsalz kommen Unterschiede der Auflösung vor, die weit über den möglichen Bestimmungsfehler von 0,10% NaCl der sorgfältigen Analysen hinausgehen. Die Temperatur, bei welcher die Versuche ausgeführt wurden, war 25—25,5°. Er führt z. B. folgende Werte an:

Versuch 1 und 2 (bei dem ungepreßten Steinsalz):

4,7%; 1,9%; 0,5%; 0,03%.

Versuch 3 und 4 (ungepreßtes und gepreßtes Salz):

2,5%; 0,6%; 0,1%; 0,1%.

Versuch 5 und 6 (ungepreßtes und gepreßtes Steinsalz):

0,3%; 1,1%; 0,8%; 0,1%.

Berechnet man die Lösungsgeschwindigkeiten, so steigern sich bei kleinen

¹⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1926, 357.

²⁾ F. Rinne u. R. Höljte, ZB. Min. etc. 1926, 49.

Werten der aufgelösten Massen die Differenzen auf fast 10⁰/₀. Man kann daher aus den Untersuchungen schließen, daß Unterschiede, die über 5—10⁰/₀ hinausgehen, unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zwischen gepreßtem und ungepreßtem Salz nicht bestehen.

Siehe in Fig. 131 den allgemeinen Verlauf der Auflösung.

Bezüglich der Deformation und Rekrystallisation stellen Steinsalz und auch Sylvin Parallelfälle zu den geschmeidigen Metallen dar. Daß Steinsalz deformierbar ist, namentlich bei höherer Temperatur oder bei Pressung unter Wasser, ist allgemein bekannt und verbleibt das Material dabei vollkommen klar und durchsichtig; es entstehen keine wahrnehmbaren Risse. Das Luediagramm erweist sich asteristisch.¹⁾

Zu noch weiterer Umformung gelangt man bei Einbettung der Spaltstücke in Kupfer- röhren, die außer dem Versuchsobjekt auch mit Paraffin, Blei oder Alaun beschickt und der Pressung ausgesetzt wurden. Bei geringerem Druck erhält man trigonale, rhombische, monokline oder trikline Körper, die mehr oder weniger verrundete Kanten oder Flächen aufweisen.

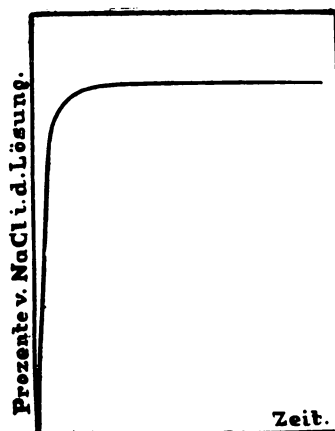


Fig. 131.

Preßt man stärker, so wird das Steinsalz ungemein stark deformiert, ohne seinen Zusammenhalt zu verlieren. Es bilden sich Platten, wobei im all- gemeinen die Durchsichtigkeit erhalten bleibt. Die Präparate zeigten keine beträchtlichen optischen Anomalien, sehr im Gegensatz zu dem ohne Um- hüllung bei gewöhnlicher Temperatur gedrücktem Steinsalz; das sich aus Trans- lationslamellensystemen mit kräftiger Doppelbrechung zusammensetzt.

Künstliche Rekrystallisation wurde durch R. Gross und Kindt²⁾ nach- gewiesen.

Dichte.

Diese wechselt, je nach der Reinheit der Kristalle. Die Grenzen sind ungefähr 2,1—2,35.

Hier einige Bestimmungen:

Dichte:	Temperatur:	Beobachter:
2,135	—	N. Sterry Hunt, ³⁾
2,195	4 ⁰	Ch. Ste. Claire Deville, ⁴⁾
2,204	geschmolzen und rasch erstarrt	Derselbe,
2,16	0 ⁰	G. Quincke, ⁵⁾
1,612	bei Schmelztemperatur	Derselbe,
2,157	3,9 ⁰	H. Schroeder, ⁶⁾

¹⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1926, 356.

²⁾ R. Gross u. Kindt, zitiert bei F. Rinne, l. c.

³⁾ N. Sterry Hunt, Am. Journ. Sc. 19, 417 (1855).

⁴⁾ Ch. Ste. Claire Deville, C. R. 40, 769 (1855).

⁵⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. 138, 141 (1869).

⁶⁾ H. Schroeder, nach Kraut-Gmelin, l. c., S. 356.

Dichte:	Temperatur:	Beobachter:
2,162	16°	F. Stolba, ¹⁾
2,167	17	J. Retgers, ²⁾
2,174	20	R. Krickmeyer, ³⁾
2,173	20	Br. Gossner, ⁴⁾
2,161	bei 250	W. Baxter u. G. Clayton Wallace, ⁵⁾
2,188	—	L. Zehnder,
2,167	—	H. G. J. Moseley, ⁶⁾
2,161	—	F. Rinne (ber.) ⁷⁾
2,168	—	L. J. Spencer, ⁸⁾
2,168	—	R. Spangenberg, ⁹⁾
2,168,5 ± 4	0	} A. M. Campton, H. N. Beats u. O. K. Defoye. ¹⁰⁾
2,168,5 ± 4	20	

Bei rascher Abkühlung nach dem Schmelzen fand J. Stas¹¹⁾ 2,125 und nach langsamem Abkühlen 2,150. C. Brunner¹²⁾ fand das spez. Gew. bei 800—1000 = 1,500 — 0,00054 ($t - 90^\circ$).

Die Elastizitätskoeffizienten des Steinsalzes.

Über diesen Gegenstand liegen eine Anzahl von Arbeiten vor, namentlich von W. Voigt.¹³⁾

Letzterer bestimmte bereits im Jahre 1876 die Elastizitätskoeffizienten des Steinsalzes; ferner hat P. Groth¹⁴⁾ Angaben darüber gemacht und dann wieder W. Voigt¹⁵⁾; da die betreffenden Untersuchungen durch neuere von W. Voigt¹⁶⁾ überholt sind, so erübrigt sich eine nähere Besprechung der älteren Arbeiten. K. R. Koch¹⁷⁾ fand:

$$E_h = 4033000, \quad E_d = 3395000,$$

$$\frac{E_h}{E_d} = 1,188.$$

Im Jahre 1884 erschien eine ausführliche Arbeit von W. Voigt über die Elastizitätskoeffizienten von Steinsalz und Fluorit. Er fand den Wert E für

- ¹⁾ F. Stolba, nach Kraut-Gmelin, l. c., S. 356.
²⁾ J. Retgers, Z. f. phys. Chem. **3**, 289 (1889).
³⁾ R. Krickmeyer, ebenda **21**, 82 (1896). Siehe dort auch alte Bestimmungen von Karsten, H. Schiff, F. Rudorff (2,137) u. a.
⁴⁾ Br. Gossner, nach P. Groth, Chem. Kryst. II, 176 (1906).
⁵⁾ W. Baxter u. G. Clayton Wallace, Journ. Am. Chem. Sc. **38**, 259 (1816).
⁶⁾ H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024 (1913).
⁷⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc., l. c.
⁸⁾ L. J. Spencer, Min. Mag. **21**, 337 (1927).
⁹⁾ K. Spangenberg, Z. Kryst. **57**, 494 (1922).
¹⁰⁾ A. M. Campton, H. N. Beats u. O. K. Defoye, Phys. Rev. **25**, 618 (1925).
¹¹⁾ J. Stas, nach Kraut-Gmelin, l. c.
¹²⁾ C. Brunner, Z. anorg. Chem. **38** 350 (1904).
¹³⁾ W. Voigt, Inaug.-Diss. Leipzig, 1874.
¹⁴⁾ P. Groth, Sitzber. Berliner Ak. 1875, 544.
¹⁵⁾ W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. **7**, 177 (1876).
¹⁶⁾ Derselbe, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **4**, 232 (1886).
¹⁷⁾ K. R. Koch, Verh. naturforsch. Ges. Freiburg i. B., (1881) und Z. Kryst. **9**, 207 (1884).

senkrecht zum Würfel geschnittene Stäbchen und für senkrecht zum Dodekaeder geschnittene Stäbchen $E_g = 3482$. E ist der Biegekoeffizient, T der Drillungskoeffizient.

Bald darauf folgte eine neue Arbeit des Genannten.¹⁾ Die gefundenen Werte sind, wenn der Wert E für die Richtung der Würfelnormale mit E_w , die der Rhombendodekaedernormale mit E_g , und schließlich die Richtung der Oktaedernormale mit E_o bezeichnet, folgende:

$$E_w = (23,82 \pm 0,02) \cdot 10^{-8},$$

$$E_g = (28,65 \pm 0,03) \cdot 10^{-8},$$

$$E_w = 4187 (\pm 3000),$$

$$E_g = 3490\,000 (\pm 4000).$$

(Die Werte weichen nicht viel von den früher erhaltenen ab.) Daraus folgt für den Elastizitätskoeffizienten:

$$s_{11} = \frac{1}{E_w} = (23,82 \pm 0,02) 10^{-8},$$

$$\frac{1}{E_g} = (28,65 \pm 0,03) \times 10^{-8}.$$

Für den Drillungskoeffizienten T ergibt sich:

$$T_w = (77,29 \pm 0,07) \cdot 10^{-8} = 1\,294\,000 \pm (1200).$$

Die eigentlichen Elastizitätsmodulen sind dann:

$$s_{11} = \frac{1}{E_w}, \quad s_{11} = (23,82 \pm 0,02) \times 10^{-8},$$

$$s_{44} = (77,29 \pm 0,03) \times 10^{-8},$$

$$s_{12} = - (5,165 \pm 0,03) \times 10^{-8}.$$

$$s_{12} \text{ folgt aus der Gleichung: } \frac{1}{E_w} = \frac{1}{4} (2s_{11} + 2s_{12} + 2s_{44}).$$

Für den Wert des Dehnungskoeffizienten E hat man für die Oktaedernormale:

$$E_o = 30,26.$$

Endlich bestimmen sich die Elastizitätskonstanten mit:

$$c_{11} = 4\,770\,000,$$

$$c_{44} = 1\,294\,000,$$

$$c_{12} = 1\,320\,000.$$

Ferner ergibt sich für den Koeffizienten der kubischen Kompression, bei allseitig gleichem Druck:

$$M = 40,47 \times 10^{-8},$$

$$M \text{ ist } 3(s_{11} + 6s_{12}).$$

Für Atmosphärendruck ergibt M die Zahl 417.

Ferner hat W. Voigt den Koeffizienten q des thermischen Druckes bestimmt, er fand:

$$q = 301,$$

ausgehend von dem Werte der thermischen Dilatation $a = 0,04406$ (vgl. S. 1092).

¹⁾ W. Voigt, Wied. Ann. **35**, 642 (1888); N. JB. Min. etc. II, 11 (1889).

Erwähnt sei noch eine Arbeit von W. C. Röntgen und J. Schroeder¹⁾, welche die Kompressibilität von Steinsalzlösungen bestimmten. Sie hatten für den Wert M gefunden:

$$5,0 \times 10^{-6}.$$

Dies ist aber nach W. Voigt nicht richtig.

In einer weiteren Arbeit kommt W. Voigt²⁾ auf die Differenzen zwischen adiabatischen und isothermischen Konstanten zurück, welche bei Steinsalz einen verhältnismäßig hohen Wert aufweisen. Die Dehnungskoeffizienten sind parallel den Würfel-, Dodekaeder- und Oktaederflächennormalen folgende:

	Isotherm	Adiabat
Würfelnormale . .	$23,82 \times 10^{-8}$	$23,57 \times 10^{-8}$
Dodekaedernormale	$28,65 \times 10^{-8}$	$28,40 \times 10^{-8}$
Oktaedernormale .	$30,26 \times 10^{-8}$	$30,01 \times 10^{-8}$

Die Werte der Elastizitätskoeffizienten oder Dehnungswiderstände sind:

Würfelnormale . .	$4,198 \times 10^6$	$4,243 \times 10^6$
Dodekaedernormale	$3,489 \times 10^6$	$3,522 \times 10^6$
Oktaedernormale .	$3,306 \times 10^6$	$3,332 \times 10^6$

W. Voigt³⁾ hat auch versucht, die Elastizitätsverhältnisse des Steinsalzes und anderer regulärer Kristalle (Sylvin, Fluorit, Pyrit) mit der Kristallstruktur in Beziehung zu bringen. Aus den Untersuchungen von W. Bragg und P. Scherrer wird gefolgert, daß die an den Kohäsionserscheinungen beteiligten Kräfte nur zwischen unmittelbar benachbarten Atomen in merklicher Stärke auftreten. Er geht von der Annahme aus, daß jedes Atom mit den unmittelbar benachbarten und zwar nur mit diesen durch ein System elastischer, dehn- und drillbarer isotroper elliptischer Zylinder verbunden sei.

Den Drehungen der Atome wird ein wesentlicher Anteil an den Erscheinungen der Elastizität zugeschrieben. Sie werden dafür verantwortlich gemacht, daß die Relationen von Cauchy im allgemeinen nicht gelten; jedoch ist dies für Steinsalz nahezu der Fall, für den verwandten Sylvin gelten sie aber nicht.

Weitere Einzelheiten können hier nicht gegeben werden und sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Bemerkt sei noch, daß bei Natriumchlorid die orientierende Wechselwirkung zwischen den Atomen der attraktiven gegenüber zurücktritt. Die Wirkung zwischen den Natrium- und den Chloratomen war nahezu gleich dem Mittel von den zwischen 2Na- oder 2Cl-Atomen.

Optische Eigenschaften.

Brechungsquotienten. Über diesen Gegenstand liegen viele Untersuchungen vor, welche jedoch nicht alle hier gewürdigt werden können. Ich gebe jedoch hier eine Zusammenstellung älterer Arbeiten nach C. Hintze.

¹⁾ W. Röntgen u. J. Schroeder, Wied. Ann. **31**, 1000 (1887).

²⁾ W. Voigt, ebenda **36**, 743 (1889); Z. Kryst. **19**, 512 (1889).

³⁾ Derselbe, Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen 1912, 18 u. 152. Ref. N. JB. Min. etc. 1920, 254 (P. Niggli).

Linie	Baden-Powell ¹⁾	Graulich ²⁾	Stefan I ³⁾	Stefan II ³⁾	Langley ⁴⁾	Lagerborg ⁵⁾	Mühlheims ⁶⁾
A	—	—	1,53663	—	1,53670	—	—
B	1,5403	1,5368	1,53918	1,53902	1,53919	1,53964	1,53834
C	1,5415	1,5384	1,54050	1,54032	1,54051	1,54090	1,54016
D	1,54448	1,5429	1,54418	1,54400	1,54418	1,54458	1,54381
E	1,5498	1,5460	1,54901	1,54882	—	—	1,54886
b_1	—	—	—	—	1,54975	1,55028	—
b_{27}	—	—	—	—	—	—	1,54962
F	1,5541	1,5505	1,55324	1,55304	1,55323	1,55364	1,55280
G	1,5622	1,5590	1,56129	1,56108	1,56133	1,56183	—
H_1	1,5691	—	1,56823	1,58806	1,56833	—	—

Andere Bestimmungen waren von F. F. Martens⁷⁾, derselbe bestimmte die Brechungsquotienten im sichtbaren Gebiet bei -18° .

Wellenlänge	N	Wellenlänge	N
441	1,53962	589	1,54431
467	1,55570	627	1,54207
486	1,55338	643	1,54125
508	1,55089	656	1,54067
533	1,54848	670	1,54002
546	1,54745	768	1,53666
560	1,54629		

Übersicht der Brechungsquotienten.⁸⁾
(Vergleichstemperatur 18°)

1. Steinsalz.		
N_C	N_D	N_F
Langley 1,54071	Langley 1,54434	Langley 1,55341
Paschen 1,54067	Dufet 1,54433	Paschen 1,55340
Martens 1,54067	Borel 1,54432	Martens 1,55338
Mittel 1,54068	Paschen 1,54431	Mittel 1,55340
	Martens 1,54431	
	Mittel 1,54432	
2. Sylvin.		
N_C	N_D	N_F
Pulfrich 1,48723	Pulfrich 1,49044	Stefan 1,49837
Martens 1,48721	Martens 1,49038	Martens 1,49835
Stefan 1,48720	Stefan 1,49038	Pulfrich 1,49833
Mittel 1,48721	Dufet 1,49036	Mittel 1,49835
	Paschen 1,49034	
	Mittel 1,49038	

¹⁾ Baden-Powell, London 1841, 116.

²⁾ J. Graulich, Kryst.-opt. Studien. Wien 1858, 78.

³⁾ J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. 63, 230 (1871).

⁴⁾ S. P. Langley, Am. Journ. 30, 477 (1885).

⁵⁾ Nanny Lagerborg, Vet.-Ak. Handl. Stockholm 13, No. 10 (1887); Z. Kryst. 15, 432 (1889).

⁶⁾ A. Mühlheims, Z. Kryst. 14, 223 (1888).

⁷⁾ F. F. Martens, Ann. d. Phys. 8, 459 (1902); Z. Kryst. 39, 409 (1903).

⁸⁾ Nach Landolt-Börnstein, 4. Aufl. 1912, 970. Von Paschen umgerechnet.

Brechungsquotienten des Steinsalzes nach E. Marbach.¹⁾

λ	14°	102°	177°	320°	425°
471,3	1,5551	1,5518	1,5487	1,5419	1,5351
501,6	1,5515	1,5481	1,5450	1,5374	1,5316
387,6	1,5446	1,5409	1,5372	1,5301	1,5246
706,5	1,5390	1,5352	1,5319	1,5245	1,5185

F. F. Martens²⁾ berechnete auch die Konstanten der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel für ultraviolette Strahlen und fand bei $X=0,146\mu$ einen Streifen metallischer Reflexion.

Bestimmungen des Brechungsquotienten für die ultravioletten Strahlen des Cadmiums führte G. A. Borel³⁾ aus, ferner berechnete er die Werte aus Langleys Messungen nach den Dispersionsformeln von Ch. Biot und E. Ketteler.

In der ersten Kolonne der Tabelle sind die Beobachtungen G. A. Borels, reduziert auf 15° C, in der zweiten Kolonne die Messungen von Joubin⁴⁾ (ohne Temperaturangabe) verzeichnet, während in der dritten und vierten Kolonne die Werte gegeben werden, welche E. Carvallo⁵⁾ aus den Messungen von S. P. Langley⁶⁾ nach den Dispersionsformeln von Ch. Biot und E. Ketteler berechnet hat.

Linie	Borel ⁷⁾	Joubin	Ber. nach Biot	Ber. nach Ketteler
D	1,54443	—	1,54412	1,5441
9	1,57855	1,57877	1,57832	1,5783
10	1,58365	1,58391	1,58340	1,5833
11	1,58627	1,58641	1,58591	1,5850
12	1,59304	1,59330	1,59272	1,5925
17	1,62704	1,62790	1,62647	1,6251
18	1,68624	1,64870	1,64547	1,6436
23	1,68837	1,68855	1,60682	1,6800
24	1,63914	1,69900	1,69736	1,6908
25	1,71739	—	1,71543	1,7054
26	1,73216	—	1,73034	1,7186

A. Pflüger⁸⁾ bestimmt die Absorption mit Spektrometer und Thermosäule im äußersten Ultraviolett unter Benutzung von Metallfunken als Lichtquelle (A. für eine 1 cm dicke Schicht).

$\mu\mu$	280	231	210	136
A.	4,5%	14%	23%	30%

Ultrarote Strahlen.

Für ultrarote Strahlen liegen Bestimmungen von H. Rubens und B. W. Snow⁹⁾ vor für 8,037 bis 0,485.

¹⁾ E. Marbach, Inaug.-Diss., Leipzig 1913; Ref. Z. Kryst. **56**, 212 (1921).

²⁾ F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603 (1901); Z. Kryst. **37**, 521, 627 (1903).

³⁾ G. A. Borel, C. R. **120**, 1404 (1895); Z. Kryst. **28**, 104 (1897); Arch. sc. phys. nat. Geneve **34**, 130 (1895).

⁴⁾ Joubin, Ann. chim. phys. **16**, 135 (1889).

⁵⁾ E. Carvallo, These. Paris 1890.

⁶⁾ S. P. Langley, l. c.

⁷⁾ G. A. Borel, C. R. **120**, 1404 (1895); Z. Kryst. **28**, 103 (1897).

⁸⁾ A. Pflüger, Phys. Ztschr. **5**, 215 (1904).

⁹⁾ H. Rubens und B. W. Snow, Wied. Ann. **46**, 529 (1892).

Lichtbrechung des Steinsalzes für Strahlen von großer Wellenlänge.
Tabelle nach H. Rubens und B. W. Snow.¹⁾

Wellenlänge	<i>N</i> (Langley)	<i>N</i> (Rubens)	<i>N</i> (Rubens u. Snow)	<i>N</i> (Langley) — <i>N</i> (Rubens u. Snow)
1. $\lambda_D = 0,589 \mu$	1,5442	1,5441	1,5441	0,0001
2. $\lambda_D = 1,178$	1,5301	1,5300	1,5301	0
3. $\lambda_D = 1,767$	1,5272	1,5269	1,5272	0
4. $\lambda_D = 2,356$	1,5254	1,5253	1,5256	-0,0002
5. $\lambda_D = 2,945$	1,5243	1,5241	1,5240	+0,0003
6. $\lambda_D = 3,534$	1,5227	1,5227	1,5226	1
7. $\lambda_D = 4,123$	1,5215	1,5214	1,5212	3
8. $\lambda_D = 4,712$	1,5201	1,5202	1,5200	1
9. $\lambda_D = 5,301$	1,5186	1,5189	1,5188	-0,0002
10. $\lambda_D = 5,890$	1,5172	—	1,5177	5
11. $\lambda_D = 6,480$	1,5158	—	1,5166	8
12. $\lambda_D = 7,070$	1,5144	—	1,5157	13
13. $\nu_D = 7,66$	1,5129	—	1,5148	19
14. $\lambda_D = 8,25$	1,5415	—	1,5138	23

F. Paschen betonte, daß das Steinsalzspektrum sich viel weiter in das Ultrarot erstreckt als das Spektrum des Fluorits. Nach ihm nimmt aber die im sichtbaren Gebiete sehr große Dispersion des Steinsalzes im Ultrarot sehr schnell ab, dann aber jenseits 5μ wieder zu.

Später haben H. Rubens und E. F. Nicols²⁾ bei Steinsalz, Sylvin und anderen Kristallen Versuche mit Wärmestrahlen von großer Wellenlänge durchgeführt. Sie erhielten für die Durchlässigkeit verschiedener Körper folgende Zahlen (Steinsalz).

Dicke in mm	Durchgelassen in % der auffallenden Strahlung
1,92	11,0
5,83	2,1
14,0	0,0

H. Rubens u. A. Trowbridge³⁾ studierten die Dispersion und Absorption der ultraroten Strahlen in Steinsalz und Sylvin; sie erhielten für die Brechungsquotienten *N*: 17,93 bis $9,95 \mu$.

<i>N</i>	Gemessen μ	Berechnet μ
1,4561	9,95	10,00
1,4476	11,88	12,00
1,4373	13,96	14,00
1,4251	13,89	16,00
1,4106	17,93	18,00

Ferner wurde von den Genannten die Durchlässigkeit des Steinsalzes (sowie auch die von Sylvin und Fluorit) gemessen. Die Werte für die Durchlässigkeit der ultraroten Strahlen sind folgende:

¹⁾ H. Rubens u. B. W. Snow, ebenda 46, 529 (1892).

²⁾ H. Rubens u. E. F. Nicols, Wied. Ann. 60, 418 (1897).

³⁾ H. Rubens u. A. Trowbridge, ebenda 60, 724 (1897); Z. Kryst. 31, 596 (1899).

Wellenlänge in μ	Durchlässigkeit für eine 1 cm dicke Steinsalzplatte
9	99,5
10	99,5
11	99,5
12	99,3
13	97,6
14	93,1
15	84,6
16	66,1
17	51,6
18	27,5
19	9,6
20,7	0,6

Hier noch die Daten von H. Rubens, welche er zur Prüfung der E. Kettlerschen Dispersionsformel sammelte (mit kleinen Wellenlängen).

Tabelle.

(Nach H. Rubens.¹⁾)

Wellenlänge λ	Brechungsquotient N	Wellenlänge λ	Brechungsquotient N
0,434 μ (<i>Hγ</i>)	1,5607	1,511 μ	1,5280
0,485 (<i>F</i>)	1,5531	1,660	1,5275
0,589 (<i>D</i>)	1,5441	1,845	1,5270
0,656 (<i>C</i>)	1,5404	2,076	1,5264
0,755	1,5370	2,372	1,5257
0,790	1,5358	2,771	1,5247
0,831	1,5347	3,022	1,5239
0,876	1,5337	3,320	1,5230
0,923	1,5329	3,690	1,5217
0,978	1,5321	4,150	1,5208
1,035	1,5313	4,745	1,5197
1,107	1,5305	5,540	1,5184
1,186	1,5299	6,647	1,5163
1,277	1,5293	8,307	1,5138
1,384	1,5286		

Reststrahlen.

Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin untersuchten H. Rubens und E. Aschkinass.²⁾ Über die Apparatur und Methode der Messungen siehe die Originalarbeit. Er hat für verschiedene Substanzen, wie Paraffin, Quarz, Glimmer, Guttapercha, Benzol usw. die Durchlässigkeit für die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin bestimmt. Siehe die Zahlen in der Originalarbeit.

Dann wurde von den Genannten das Reflexionsvermögen für die Reststrahlen bestimmt.

¹⁾ H. Rubens, Wied Ann. **53**, 278 (1894).

²⁾ H. Rubens u. E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **65**, 254 (1898).

Die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Zahlen geben das Reflexionsvermögen der in der ersten Kolonne angeführten Substanzen, wenn das Reflexionsvermögen mit 100 angenommen wird.

Substanz	Reflexionsvermögen für Reststrahlen von	
	Steinsalz	Sylvin
Steinsalz	81,5	52,6
Sylvin	30,7	80,0
Fluorit	31,0	20,4
Quarz	17,8	13,0
Glimmer	13,4	—
Schwefel	9,5	—

Die Wellenlänge der Reststrahlen ist etwa 100mal so groß, als diejenige der roten Strahlen. Das größte Reflexionsvermögen zeigt naturgemäß das Steinsalz selbst, sowie der Sylvin für ihre eigenen Reststrahlen. Dasselbe erreicht das Reflexionsvermögen des Silbers für violettes Licht. Die Reststrahlen des Steinsalzes besitzen eine mittlere Wellenlänge von 51,2, diejenigen von Sylvin eine solche von 61,1. Die Wellenlänge des Sylvins ist somit etwa 100mal so groß als diejenige für rotes Licht, und 600mal so groß als die von Schumann beobachteten ultravioletten Strahlen.

Das Verhalten der untersuchten Wärmestrahlen von großer Wellenlänge zeigt bereits eine größere Ähnlichkeit mit denjenigen der auf elektrischem Wege erzeugten elektromagnetischen Strahlen von kurzer Periode, als mit dem der Lichtstrahlen.

Dispersion. 1)

Relative partielle Dispersionen Δ	λ										
		441	467	486	508	533	560	589	627	656	768
NaCl	N	1,55962	1,55570	1,55340	1,55089	1,54848	1,54629	1,54432	1,54207	1,54068	1,53666
	Δ	0,171	0,100	0,109	0,105	0,095	0,086	0,098	0,061	0,175	
KCl	N	1,50381	1,50038	1,49835	1,49610	1,49401	1,49212	1,49038	1,48841	1,48721	1,48374
	Δ	0,171	0,101	0,112	0,104	0,094	0,087	0,098	0,060	0,173	

Der Gang der Dispersion ist bei beiden Salzen der gleiche.

Einfluß der Färbung auf den Brechungsquotienten.

Bestimmungen der Brechungsquotienten hat H. Dudenhausen²⁾ bei Steinsalz und Fluorit ausgeführt, wobei er namentlich den Einfluß der Färbung auf den Wert des Brechungsquotienten zu eruieren versuchte.

Bei einem intensiv blaugefärbten Steinsalz von Staßfurt erhielt er folgende Werte:

1) Nach K. Spangenberg, l. c., S. 529.

2) H. Dudenhausen, N. JB. Min. etc. 1904, I, 23.

	N_{Ti}	N_{Na}	N_{Li}	d
I. Prisma (a)	1,54854	1,54436	1,54015	0,00839
" " (b)	1,54874	1,54455	1,54034	0,00840
II. Prisma	1,54865	1,54456	1,54037	0,00828
Mittelwert	1,54864	1,54449	1,54029	0,00835

Dagegen zeigten farblose Steinsalze von Staßfurt folgende Mittelwerte:

	N_{Ti}	N_{Na}	N_{Li}	d
Nr. 1 . .	1,54854	1,54445	1,54019	0,00835
Nr. 2 . .	1,54860	1,54449	1,54024	0,0036

Vergleicht man die verschiedenen Werte für farblosen und blauen Flußspat, so ergibt sich, daß die größten Unterschiede sind:

N_{Ti}	0,00010
N_{Na}	0,00004
N_{Li}	0,00010
d	0,00001

Die Unterschiede sind also geringfügige wie auch im Fluorit, bei welchem sie zwar etwas größer, aber auch unbedeutend sind. Demnach hat die Färbung gar keinen Einfluß auf die Brechungsquotienten. Etwaige bisher konstatierte Unterschiede beruhen auf Beobachtungsfehlern (siehe auch bei Farbe unten).

Veränderung des Wertes des Brechungsquotienten bei Temperaturerhöhung.

Mit steigender Temperatur nimmt der Wert des Brechungsquotienten bei Steinsalz ab. Steinsalz wie auch Sylvin sind sehr empfindlich in dieser Hinsicht gegen Temperaturveränderungen.

J. Stefan¹⁾ fand die Abnahme der Brechungsquotienten der Temperaturerhöhung proportional. Genauere Versuche wurden von Nanny Lagerborg²⁾ durchgeführt, welche in der folgenden Tabelle angegeben sind.

N bedeutet den Brechungsquotienten zwischen Luft von 0° und Steinsalz von θ ° C. $N - N_1$ bedeutet die Differenz für das gegebene Temperaturintervall, während Δn die mittlere Differenz für 1° C ist.

Linie	14,5° C N	14,5—42,5° C		14,5—50,5° C		14,5—90,5° C	
		$N - N_1$	Δn	$N - N_1$	Δn	$N - N_1$	Δn
		+0,000	-0,000	+0,00	-0,000	+0,00	-0,000
<i>B</i>	1,53958	—	—	114	316	262	344
<i>C</i>	1,54082	91	325	114	316	262	344
<i>D</i>	1,54445	86	307	112	311	261	343
<i>E</i>	1,54928	86	307	112	311	260	346
b_2	1,55018	86	307	113	313	258	339
<i>H</i>	1,55356	84	300	109	302	259	340
<i>G</i>	1,56177	85	303	111	308	255	346

¹⁾ J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. 63, 239 (1871).

²⁾ Nanny Lagerborg, Vet. Ak. Stockholm 13, Nr. 10 (1887). Ref. Z. Kryst. 15, 432 (1889).

E. Liebreich¹⁾ untersuchte die Veränderung der Brechungsquotienten bei Steinsalz, Sylvin und Fluorit.

Es wurden die Temperaturkoeffizienten der Brechungsquotienten für Wellenlängen zwischen $0,589 \mu$ und $8,85 \mu$ für das Temperaturintervall 100° — Zimmertemperatur bestimmt.

Die Resultate waren, daß bei den genannten Haloidsalzen Temperaturerhöhungen verkleinerte Brechungsquotienten hervorbringen; die Temperaturkoeffizienten sind im sichtbaren und ultraroten Gebiet negativ. Im Gegensatz zu dem sichtbaren Gebiet nehmen die absoluten Beträge der Temperaturkoeffizienten im ultraroten Gebiet mit zunehmender Wellenlänge langsam ab.

Der absolute Wert der Temperaturkoeffizienten nimmt mit der Temperatur zu. Die Beträge der Temperaturkoeffizienten für die drei Stoffe nehmen ihre größten negativen Werte im roten Teil des sichtbaren Spektrums an.

Die Dispersion wird durch Temperaturänderung geändert, indem sie bei den drei Verbindungen im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet vergrößert, im Ultrarot dagegen verringert wird. Die Erklärungsweise siehe in der Originalarbeit.

Später hat E. Liebreich²⁾ seine Untersuchungen für die drei Mineralien auch auf tiefe Temperaturen ausgedehnt. Die Temperaturen waren bei Steinsalz -46° , bei Sylvin -50° und bei Fluorit -52° . Als Resultat ergab sich daß die Temperaturkoeffizienten bei abnehmender Temperatur kleiner werden. Das Minimum liegt bei

Steinsalz zwischen	1 und	$1,25 \mu$,
Sylvin	"	2 und 3μ ,
Fluorit	"	0,8 bis $0,9 \mu$.

Die Abhängigkeit des Brechungsquotienten von der Temperatur läßt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

Zwischen $14,5$ bis $42,5^{\circ}$ C nach Nanny Lagerborg:

$$N = 1,54489 - 0,0,378 \theta.$$

Zwischen $14,5$ bis $90,5^{\circ}$ C nach derselben:

$$N = 1,54489 - 0,0,343 \theta.$$

J. Stefan hatte angegeben:

$$N = 1,54483 = 0,0,373 \theta.$$

F. J. Micheli³⁾ untersuchte den Einfluß der Temperatur auf die Dispersion der ultravioletten Strahlen.

Er benutzte die Methode von F. Martens (siehe S. 1086). Steinsalz, Flußspat (auch Quarz) zeigen im algebraischen Sinne eine Zunahme von N mit wachsender Wellenlänge, ob nun N wie bei Steinsalz und Flußspat positiv ist, oder negativ, wie bei Calcit.

Der beobachtete Verlauf der Änderung mit der Wellenlänge läßt es unmöglich erscheinen, die Änderung der Brechungsquotienten mit der Temperatur nur durch eine Änderung der Dichte zu erklären.

¹⁾ E. Liebreich, Verh. d. phys. Ges. **13**, 1 (1911).

²⁾ Derselbe, ebenda **13**, 700; Z. Kryst. **54**, 414 (1914).

³⁾ F. J. Micheli, Arch. sc. phys. et nat. Genève **13**, 217 (1902); Z. Kryst. **39**, 201 u. 406 (1904).

Optische Anomalien infolge von Druck oder Erhitzung. Beobachtungen über diesen Gegenstand machten schon D. Brewster¹⁾ und Ch. Biot.²⁾ G. Wertheim³⁾ fand, daß isotropes Steinsalz durch Druck doppelbrechend wird. Auch H. Reusch⁴⁾ beobachtete bei seinen Druckversuchen das Eintreten der Doppelbrechung. Siehe darüber auch F. Klocke,⁵⁾ sowie O. Mügge.⁶⁾

A. Ben-Saude⁷⁾ glaubte Kriställchen aus dem Verdunsten der Lösung von Steinsalz als doppelbrechend gezeigt zu haben, während das ursprüngliche Stück isotrop gewesen war. R. Brauns⁸⁾ konnte diese Versuchsergebnisse nicht bestätigen; nur bei Druckwirkung tritt Doppelbrechung ein. Es kann aber nach R. Brauns⁹⁾ auch ein isotropes Stück von Steinsalz doppelbrechend werden, wenn dasselbe nach vorsichtigem Erhitzen in einer Gasflamme rasch abgekühlt wird. Siehe auch W. Vernadsky.¹⁰⁾ Übrigens ist die durch solche Kühlung oder auch durch Druck bewirkte Doppelbrechung nicht in allen Richtungen gleich stark. Bei Steinsalz wird die Druckrichtung immer die Achse der maximalen optischen Elastizität werden; dies ist bei Sylvin nur dann der Fall, wenn der Druck in der Richtung normal zu einer Oktaederfläche ausgeübt wird; wenn dagegen der Druck senkrecht zur Würfelfläche ausgeübt wird, ist diese Richtung optisch positiv. Siehe darüber auch A. Pockels.¹¹⁾

Thermische Eigenschaften.

Ausdehnungskoeffizient. H. Fizeau¹²⁾ bestimmte denselben mit $\alpha = 0,00004039$. Der Zuwachs für einen Grad beträgt

$$\frac{\Delta a}{\Delta \theta} = 0,00000449.$$

Weitere Bestimmungen rühren von W. Voigt¹³⁾ und N. Lagerborg¹⁴⁾ her. Letzterer bestimmt die Dilatation vermittelt eines von K. Ångström konstruierten Apparates:

Temperaturintervall	Ausdehnungskoeffizient
16,9—39,5°	0,00003391
17,5—43,5	0,00003405
17,2—47,6	0,00003432
16,4—50,6	0,00003427
17,5—55,7	0,00003565
17,5—65,0	0,00003620
17,1—96,8	0,00003968

¹⁾ D. Brewster, Phil. Trans. **1**, 77 (1816).

²⁾ Ch. Biot, Mém. Acad. des sc. **18**, 647 (1841); Trait de phys. math. **4**, 573 (1816).

³⁾ G. Wertheim, Pogg. Ann. **86**, 325 (1852).

⁴⁾ H. Reusch, l. c., siehe S. 1070.

⁵⁾ F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1880, I, 82.

⁶⁾ O. Mügge, siehe S. 1070.

⁷⁾ A. Ben-Saude, N. JB. Min. etc. 1883, I, 165.

⁸⁾ R. Brauns, ebenda 1885, I, 98.

⁹⁾ Derselbe, ebenda, 1887, I, 48.

¹⁰⁾ W. Vernadsky, vgl. S. 1071.

¹¹⁾ A. Pockels, Wied. Ann. **39**, 440 (1890); Z. Kryst. **21**, 134 (1893).

¹²⁾ H. Fizeau, nach C. Hintze, Min. [I], **3**, 2143 (1915).

¹³⁾ W. Voigt, Z. Kryst. **18**, 656 (1891). — Derselbe fand $\alpha = 0,0000406$.

¹⁴⁾ N. Lagerborg, l. c.

Koeffizient der thermischen Ausdehnung.
Nach C. L. Lindemann.¹⁾

Substanz	T_1	T_2	T'
Steinsalz	313,0°	333,0°	323,0°
—	20,4	80,4	50,4

Substanz	ΔT	Δl (mm)	$\alpha \cdot 10^3$
Steinsalz	20,0°	—	40,39
—	60,0	0,0650	10,80

α ist der lineare Ausdehnungskoeffizient, T_1 und T_2 sind die Temperaturen, zwischen denen gemessen wurde, Δl bedeutet die Verlängerung des Stabes.

Der Ausdehnungskoeffizient des Stabes aus Steinsalz war außerordentlich groß; infolgedessen zersprang der Steinsalzstab im Apparat in dem Temperaturintervall Zimmertemperatur – flüssige Luft.

Wärmeleitfähigkeit.
(Nach H. Schulz²⁾).

Substanz	Nähere Angaben	Temperatur	Innere Wärmeleitfähigkeit λ	Temperaturabhängigkeit für λ oder α^2	Beobachter
I	II	III	IV	V	VI
Steinsalz	—	—	0,0114	—	Herschel u. Lebour ³⁾
"	Staßfurt; undurchsichtig weiß	zwischen 22,3 u. 94,4°	0,0016458 . } (1 + 0,00178 t)	—	R. Weber ⁴⁾
"	—	—	0,6 : 60	—	Tuchschmid ⁵⁾
"	—	zwischen 25 u. 35°	0,014	—	Lees ⁶⁾
"	—	—	0,0137 . } (1 - 0,0044 t)	—	R. Weber ⁷⁾
"	„Salt“	75—98,4°	0,00059	—	Lees u. Chorlton ⁸⁾
Natriumchlorid	NaCl	15°	0,013	—	Lees ⁹⁾
Steinsalz	Kristall	100°	0,10159	—	Eucken ¹⁰⁾
"	"	0°	0,01667	—	
"	"	- 78°	0,02495	—	
"	"	- 190°	0,0636	—	

Spezifische Wärme 0,219 nach A. Tuchschmid.

¹⁾ C. L. Lindemann, Phys. Z. **13**, 737 (1912); nach C. Schulz, Fortschr. d. Miner. VII, 381 (1922).

²⁾ H. Schulz, Fortschr. Min. **9**, 372 (1924).

³⁾ A. S. Herschel u. G. A. Lebour, I. Rep. Brit. Ass. Adv. of Sc. London 1879 S. 133—145.

⁴⁾ R. Weber, Bull. soc. scienc. nat. Neuchâtel **12**, 394—418 (1879—1882).

⁵⁾ A. Tuchschmid, Phil. Diss. Zürich 1883, S. 1—48.

⁶⁾ Ch. H. Lees, Proc. Roy. Soc. London **50**, 421—423 (1892).

⁷⁾ R. Weber, Bull. soc. scienc. nat. Neuchâtel **23**, 17—22 (1894/95); Arch. scienc. phys. et nat. [3] **33**, 590—591 (1895).

⁸⁾ H. Lees u. J. D. Chorlton, Phil. Mag. (5) **41**, 495—503 (1896).

⁹⁾ Ch. H. Lees, Mem. and Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester **42**, N. 5, 1—4 (1897/98).

¹⁰⁾ A. Eucken, Ann. d. Phys. (4) **34**, 185—221 (1911) [37c, 58, 60].

Diathermansie.

Auch Melloni,¹⁾ Knoblauch²⁾ und C. Magnus³⁾ fanden, daß Steinsalz gegen strahlende Wärme von den dunklen Strahlen einer Lichtquelle von 100° bis zu den Strahlen der Sonne sich wie ein farbloser durchsichtiger Körper verhält.

Später fand C. Magnus⁴⁾ daß Steinsalz die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in großer Menge und stärker als die des Sylvins und anderer Wärmearten absorbierten. Die große Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen, für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, daß es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und auch nur diese eine absorbiert. Fast alle anderen Körper senden bei 150° Wärme aus, die nur einen kleinen Anteil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet. Es entspann sich zwischen Knoblauch und C. Magnus diesbezüglich eine Polemik; Knoblauch behauptete, daß chemisch reines und klares Steinsalz bei der gewöhnlichen Temperatur allen Wärmestrahlen den Durchgang in allen Verhältnissen gestatte und daß hierin der Sylvin ihm am nächsten stehe.

Auf Grund weiterer Versuche behauptete schließlich C. Magnus, daß Steinsalz monothermisch sei, wie sein Dampf monochromatisch. Bei einer Dicke von 20 mm der Steinsalzplatte nahm die Absorption nicht mehr zu, da eine Platte von 80 mm nicht mehr absorbiert, als eine von 20 mm Dicke, nämlich 80 Prozent der auffallenden Strahlung. Die durchgehenden 20% hielt C. Magnus für die Strahlung von Unreinigkeiten, die auch in der vollkommen klaren Platte enthalten sein sollen.

Um die Unstimmigkeiten zwischen den Ansichten von Melloni, Knoblauch und C. Magnus zu erklären, unternahm C. Baur neue Versuche. C. Baur⁵⁾ machte seine Messungen der Wärmeabsorption mit einem Radiometer, als Strahlungsobjekt diente eine klare Platte von 8 mm Dicke. Die Strahlung der Platte wurde absorbiert durch drei Steinsalzplatten, deren mittlere Dicke 3,4, 5,1 und 13,8 mm betrug. Für die Absorptionskoeffizienten erhielt er folgende Werte:

Temperatur- differenz	Absorptionskoeffizient für		
	Platte I	Platte II	Platte III
270°	0,0976	0,0773	0,0336
166	0,1163	0,0920	0,0387
95	0,1559	0,1198	0,0540
75	0,1588	1,1236	0,0530

Aus seinen Versuchen folgert C. Baur:

Steinsalz absorbiert seine eigene Strahlung stärker als die anderer Körper. Die Absorption wächst mit abnehmender Temperaturdifferenz von strahlender und absorbierender Platte.

Die Absorption ist wahrscheinlich vollständig, wenn die Temperaturdifferenz beider Platten gleich Null ist.

¹⁾ Melloni, Pogg. Ann. **35**, 401 (1835).

²⁾ Knoblauch, ebenda **120**, 177.

³⁾ C. Magnus, ebenda **138**, 174 (1868).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **139**, 431 (1870).

⁵⁾ C. Baur, Wied. Ann. **19**, 17 (1883).

Die Annahme von C. Magnus, daß die von Steinsalz nicht absorbierte Strahlung von Unreinigkeiten herrühre, ist nach C. Baur nicht berechtigt; auch seine Behauptung, daß die Steinsalzstrahlen vollkommen homogen seien, ist unwahrscheinlich. Die nicht absorbierte Strahlung ist zu erklären aus dem Temperaturunterschied zwischen strahlender und absorbierender Platte.

Endlich ist noch eine Arbeit über Wärmeemission von M. Abramczyk¹⁾ zu verzeichnen. Dieser Forscher kritisiert zuerst die Arbeiten von Melloni, Knoblauch und weist auch auf Fehler in der Arbeit von C. Baur hin, dessen Zahlen zu groß sein sollen.

Bei seinen Untersuchungen verfolgte er namentlich folgende Fragen:

Ist anzunehmen, daß die Steinsalzwärme monochromatisch ist? Falls sie sich nicht als solche erweist, wieweit können Verunreinigungen des Steinsalzes dieses Verhalten erklären?

Konvergiert der Absorptionskoeffizient für abnehmende Temperaturdifferenz gegen einen außerordentlich hohen Wert? M. Abramczyk bediente sich der bolometrischen Methode; die komplizierte Apparatur möge in der Originalarbeit eingesehen werden. Als absorbierende Platten dienten solche von 1, 2 und 3 mm.

Die angewandte 7 mm dicke Steinsalzplatte sendet eine Art von Strahlen, die von Steinsalz stark absorbiert wird, d. i. die eigentliche Steinsalzwärme, während ein anderer Teil vom Steinsalz gut durchgelassen wird, d. i. die „zweite Wärmeart“.

Er kam ebenfalls zu dem Resultate, daß die von Steinsalz ausgesandten Strahlen und von Steinsalz absorbierten Strahlen (die eigentliche Steinsalzwärme) nicht angenähert monochromatisch sind. Die von Steinsalz hindurchgelassenen Strahlen der zweiten Wärmeart (siehe bei C. Magnus) sollen von wäßrigen feinen Einschlüssen herrühren. Steinsalzplatten aus geschmolzenem Steinsalz strahlen viel intensiver als natürliche Kristallplatten. Auch die Durchlässigkeit ist viel größer bei der geschmolzenen Platte; bei 50° C nahm die Durchlässigkeit bis 81,3 Prozent zu. Dieselben Ergebnisse zeigten sich bei gegossenem Chlorkalium.

Es wurde auch der Einfluß der Dicke auf das Emissionsvermögen des Steinsalzes untersucht. Es wurden zwei gleiche Platten von je 3 mm Dicke verwendet; sie sind mit I und II bezeichnet. Es wurde zuerst die Strahlung einer jeden Platte für sich beobachtet und dann die der zusammengelegten Platten. Die Tabelle gibt die Ergebnisse für die Temperatur der strahlenden Platten bei 69° (Bolometer Temperatur 15°) an; dann wird auch die Gesamtstrahlung bei den Platten angegeben, mit I vor II, bzw. II vor I.

Die Tabelle enthält die Galvanometerausschläge und die Durchlässigkeit in Prozenten.

	Strahlung durch Luft	Strahlung durch 3 mm Steinsalz	Durchlässigkeit in Prozenten
Platte I . .	118,3	39,4	33,3
Platte II . .	122,3	41,7	34,00
I vor II . .	122,4	47,3	38,64
II vor I . .	126,9	51,9	40,10

M. Abramczyk deutet diesen Versuch so, daß die „eigentliche Steinsalzwärme“ schon ihr Maximum erreicht hat, wenn die emittierende Platte 3 mm

¹⁾ M. Abramczyk, ebenda 64, 639 (1898).

dick ist, während die „zweite Wärmeart“ für welche Steinsalz einen sehr kleinen Absorptionskoeffizienten hat, mit zunehmender Dicke der emittierenden Platte wächst.

Vergleicht man dünnere Platten mit dickeren, so kommt man zu dem Resultat, daß die Strahlung einer 1 mm dicken Platte wesentlich homogener ist, als die der dickeren Platten.

Was den Reflexionskoeffizienten des Steinsalzes für Steinsalzwärme anbelangt, so ist die Reflexion ziemlich bedeutend und sie wächst mit abnehmender Temperatur von 105°, wo die Reflexion in Prozenten 36,48 beträgt bis 28°, bei welcher Temperatur sie 40,41 Prozent ausmacht.

M. Abramczyk bezieht sich auch auf die Arbeit von H. Rubens und E. L. Nichols (vgl. S. 1087) und kommt zu dem Resultate, daß die Strahlung des Steinsalzes einen großen Teil derjenigen Wellen enthält, welche dem Absorptionsstreifen im Ultrarot angehören. Je niedriger die Temperatur des Steinsalzes ist, um so relativ reicher wird die Strahlung an solchen Wellenlängen sein, wie sich dies aus der Zunahme mit abnehmender Temperatur ergibt.

Die Oberflächenbeschaffenheit hat keinen Einfluß auf das Emissionsvermögen des Steinsalzes, weder in qualitativer, noch in quantitativer Hinsicht.

Was den Einfluß der Temperatur der strahlenden Platte auf die Durchlässigkeit anbelangt, so gibt folgende Tabelle darüber Aufschluß:

Temperatur der strahlenden Platte	Durchlässigkeit in Proz. bei 2 mm Dicke	Durchlässigkeit in Proz. bei 3 mm Dicke
27,5°	31,05	—
25	—	23,68
34	—	32,82
35	33,73	—
43	—	37,24
47,5	39,27	—
53,5	—	39,16
77,5	42,93	—
81	—	40,0
101,5	44,0	—

Die Durchlässigkeit nimmt mit abnehmender Temperatur des strahlenden Steinsalzes ab, und zwar anfangs proportional mit der Temperatur, von 50° aber nimmt die Durchlässigkeit schneller ab als die Temperatur.

Bezüglich der Flüssigkeitseinschlüsse hält M. Abramczyk es für möglich, daß die von C. Magnus zuerst beobachtete „zweite Wärmeart“ nur von dem Wasser herrührt, welches in feiner, erst bei stärkerer mikroskopischer Vergrößerung wahrzunehmender Verteilung im Steinsalz enthalten ist.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde von A. Tuchs Schmidt,¹⁾ später von C. H. Lees²⁾ untersucht, er fand für Steinsalz:

0,014 CGS.-Einheiten,

während A. Tuchs Schmidt 0,016 gefunden hatte.

¹⁾ A. Tuchs Schmidt, Inaug.-Diss. Zürich 1883.

²⁾ C. H. Lees, Min. Mag. **9**, 199 (1891); Z. Kryst. **22**, 303 (1894); ferner Proc. Roy. Soc. **50**, 422 (1892); Z. Kryst. **24**, 622 (1895).

Auch B. Busch erklärte dadurch die Tatsache, daß Salzbergwerke eine höhere Gebirgstemperatur haben, als andere Bergwerke derselben Tiefe.

Verdetsche Konstante. Diese bestimmt die elektromagnetische Drehung der Polarisationsenebene des Lichtes, sie hat bei 20° C in Winkelminuten folgende Werte: *

in $\mu\mu$.	259,9	355,2	435,8	546	589	670,8	900	1500	2000
	0,2708	0,1072	0,0655	0,0390	0,0328	0,0245	0,0128	0,0047	0,0026

Elektrizitätsleitung im Steinsalz.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Steinsalz Nichtleiter der Elektrizität, siehe F. Beijerinck und J. Curie.¹⁾

Dielektrizitätskonstante.

Wir haben eine Reihe von Bestimmungen dieses Wertes:

Beobachter	Wert
Thwing ²⁾	5,81
J. Curie ¹⁾	5,85
Starke ³⁾	6,29
W. Schmidt ⁴⁾	5,60
M. v. Pisani ⁵⁾	6,12
Th. Liebisch u. H. Rubens ⁶⁾	6,1

Magnetisierungszahl. W. Voigt und S. Kinoshuto⁷⁾ haben für Steinsalz folgende Zahlen gefunden:

$$\begin{aligned} \alpha &= 3,76 \cdot 10^{-7}, \\ \alpha &= 8,16 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Elektrische Leitfähigkeit.

Während Steinsalz bei gewöhnlicher Temperatur nichtleitend ist, wird es bei erhöhter Temperatur leitend. Bereits F. Braun⁸⁾ bestimmte 1875 das spezifische Leitvermögen im Vergleich zu Hg = 10⁸ und fand $\lambda = 8660$. Für molekulares Leitvermögen gibt er die Zahl 28028. Die Werte beziehen sich auf die Temperatur des Schmelzpunktes; die Dichte von Natriumchlorid ist beim Schmelzpunkte 1,612.

Weitere Untersuchungen rühren von L. Poincaré⁹⁾ her, er bestimmte das Leitvermögen etwa 60—80⁰ unter dem Schmelzpunkte angefangen. Hier seine Tabelle:

1) J. Curie, Ann. chem. et phys. **17**, 385; **18**, 203 (1888).
 2) Thwing nach H. Rubens u. A. E. Nichols, Wied. Ann. **60**, 455 (1897).
 3) H. Starke, l. c.
 4) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919 (1902).
 5) M. v. Pisani, Z. Kryst. **41**, 313 (1905).
 6) Th. Liebisch u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 1924.
 7) W. Voigt u. S. Kinoshuto, Z. Kryst. **47**, 82 (1910). Nach P. Niggli, Spez. Min. 1926, 43.
 8) F. Braun nach R. Lorenz, Elektrolyse geschmolz. Salze **2**, 192 (1905).
 9) L. Poincaré, Ann. chim. phys. (6) **21**, 289 (1840).

Leitfähigkeit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Kaliumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen	
	gefunden	berechnet
702°	1,20	1,20
730	1,63	1,54
755	1,82	1,85
770	2,05	2,03
800	2,40	2,40

$$L = 3,40(1 + 0,0068[t - 750]).$$

L ist das Leitvermögen in reciproken Ohms.

Natriumchlorid.¹⁾

Temperatur	Leitvermögen	
	gefunden	berechnet
720°	2,87	2,78
740	3,22	3,20
750	3,40	3,40
770	3,77	3,81
780	4,09	4,01

$$L = 3,40(1 + 0,0060[t - 750]).$$

In neuester Zeit haben G. Tammann und G. Veszi²⁾ Untersuchungen an Einzelkristallen sowohl als an Aggregaten von Steinsalzkristallen ausgeführt; dadurch wurden die Unterschiede in der Leitfähigkeit von Einkristallen und Aggregaten aufgedeckt.

Zur Untersuchung dienten aus Schmelzen hergestellte Einkristalle, welche nach den Würfflächen begrenzte Spaltstücke darstellen. Die Leitfähigkeit der Einkristalle wurde senkrecht zur Würffläche gemessen.

Frühere Messungen stammen von v. Rautenfeld, dann von F. Benrath und J. Wainoff. Ersterer hatte einen Würfel von natürlichem Steinsalz untersucht, während die beiden zuletzt genannten Pastillen von Chlornatrium benutzten.

Die Fig. 131 zeigt die Abweichungen der Messungen der verschiedenen Beobachter.

Aus Schmelze 1.³⁾

Kristall I		Kristall II		Kristall III			
t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
742	160	767	277	735	178	674	41,8
699	59,5	741	158	721	119	655	28,4
652	22,3	700	65,0	714	107	628	14,9
616	10,4	674	36,7	697	73,6	587	6,10
612	9,9	652	22,0	695	70,4	—	—
603	8,2	630	13,9	687	57,3	—	—

¹⁾ L. Poincaré, nach R. Lorenz, l. c., S. 212.

²⁾ G. Tammann u. G. Veszi, Z. anorg. Chem. **150**, 360 (1927).

³⁾ Schmelzpunkt 810°.

Aus Schmelze 2.

Kristall IV		Kristall V		Kristall VI	
t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
753	226	771	338	757	240
734	156	752	232	734	144
716	107	733	122	660	30,0
699	77,2	716	107	622	13,0
696	71,8	697	72,0	620	12,7
683	56,0	676	41,7	617	11,8
667	33,8	672	39,3	613	11,1
646	22,6	642	17,5	597	7,85
617	12,2	623	13,0	587	6,36
—	—	618	10,8	—	—

NaCl. Gemittelte und interpolierte Werte für Einkristalle.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
790	500	710	88,0	630	15,3
780	400	700	70,5	620	12,3
770	324	690	55,7	610	9,8
760	263	680	45,8	600	7,75
750	216	670	37,4	590	6,40
740	168	660	29,5	580	5,13
730	137	650	23,8	—	—
720	109	640	19,0	—	—

Gemittelte und interpolierte Werte für die Pastille.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
790	570	710	115	630	20,0
780	456	700	87,2	620	16,2
770	375	690	70,5	610	13,2
760	302	680	57,0	600	10,7
750	246	670	46,5	590	8,7
740	200	660	37,2	—	—
730	162	650	30,5	—	—
720	132	640	24,8	—	—

Bromnatrium.

Kristall I Schm. 1		Kristall II Schm. 2.		Kristall III Schm. 2	
t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
723	218	731	217	733	230
690	137	692	140	695	148
653	81,3	652	69,6	655	85,0
612	35,5	613	39,8	614	37,0
574	14,6	572	13,1	570	13,2
540	5,85	530	4,76	528	4,49
499	2,39	479	1,45	487	1,62
456	1,03	437	0,71	447	0,677

Gemittelte und interpolierte Werte für Einkristalle.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
740	246	580	16,5
720	200	560	10,5
700	159	540	6,6
680	120	520	4,15
660	87,0	500	2,51
640	61,5	480	1,62
620	42,6	460	1,05
600	27,6	440	0,66

Die Abweichungen von diesen Mittelarten betragen maximal $\pm 15\%$.

Gemittelte und interpolierte Werte für die Pastille.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
740	276	560	11,8
720	230	540	7,41
700	174	520	4,8
680	132	500	3,1
660	93,5	480	1,95
640	69,1	460	1,26
620	45,7	440	0,85
600	31,5	420	0,60
580	20,0	—	—

Streuung um diese Mittelwerte $\pm 15\%$.

Kaliumchlorid.

Gemittelte und interpolierte Werte für Einkristalle.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
760	115	620	2,09
740	69,0	600	1,79
720	40,7	580	1,10
700	24,5	560	0,661
680	14,5	540	0,390
660	8,7	520	0,229
640	5,26	—	—

Streuung $\pm 12\%$.

KCl.

Gemittelte und interpolierte Werte für die Pastille.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
760	155	600	4,79
740	98,0	580	3,56
720	60,8	560	2,63
700	38,0	540	1,91
680	24,0	520	1,45
660	15,2	500	1,05
640	10,1	480	0,777
620	6,92	460	0,575
—	—	440	0,436

KBr.

Gemittelte und interpolierte Werte für Einkristalle.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
730	120	590	3,32
710	72,5	570	1,95
690	44,6	550	1,20
670	25,7	530	0,725
650	15,5	510	0,458
630	9,13	490	0,282
610	5,50	—	—

Streuung $\pm 14\%$.

Gemittelte und interpolierte Werte für die Pastille.

t°	$K \cdot 10^6$	t°	$K \cdot 10^6$
730	120	590	4,20
716	72,5	570	2,63
690	44,6	550	1,74
670	27,6	530	1,18
650	17,4	510	0,83
630	10,5	490	0,603
610	6,61	—	—

Streuung $\pm 14\%$.

Die Messungen von G. Tammann und G. Veszi¹⁾ sind mit einer maximalen Abweichung von -18% vom Mittel behaftet, dieselbe maximale Abweichung geben auch F. Benrath und J. Wainoff an.

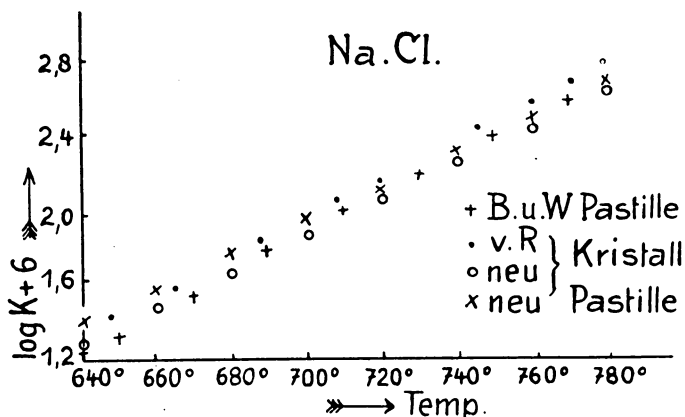


Fig. 131. Vergleich der Messungsergebnisse von F. Benrath u. J. Wainoff, mit denen von v. Rautenfeld, sowie von G. Tammann u. G. Veszi.

Die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Prozenten der Leitfähigkeit betragen nach v. Rautenfeld²⁾ 1% , während diese nach den Messungen

¹⁾ G. Tammann u. G. Veszi, Z. anorg. Chem. 150, 360 (1926).

²⁾ v. Rautenfeld, Ann. d. Phys. 72, 617 (1923).

von G. Tammann und G. Veszi nur 0,91% betrug. Für Pastillen ergibt sich nach F. Benrath und J. Wainoff¹⁾ 1%, während nach den Messungen der letztgenannten dieser Koeffizient 0,90% beträgt.

Über die Leitfähigkeit von NaCl und KCl siehe auch P. Vaillant.²⁾ Es handelt sich um eine Beziehung zwischen Leitvermögen, bzw. der Beziehung Leitvermögen-Temperatur einerseits, mit dem Spektrum des betreffenden Metalls, also Na und K in dem Haloide andererseits.

G. Tammann und G. Veszi haben die Gründe der Verschiedenheit des Leitvermögens der Einkristalle und der Pastillen (Konglomerate) besprochen. Im allgemeinen entspricht die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens der von F. Benrath gegebenen Formel:

$$\log K = a + b t.$$

Bemerkenswert ist übrigens, daß nach A. Joffé die Leitfähigkeitskurven von KBr und KCl, soweit es sich um Einkristalle handelt, zusammenfallen und ebenso die Kurven für NaCl und NaBr. Ferner sind die Leitfähigkeits-temperaturkurven für diese beiden Gruppen von Salzen, Kaliumhaloide einerseits, Natriumhaloide andererseits nahezu parallel (vgl. A. Joffé, Fig. 132).

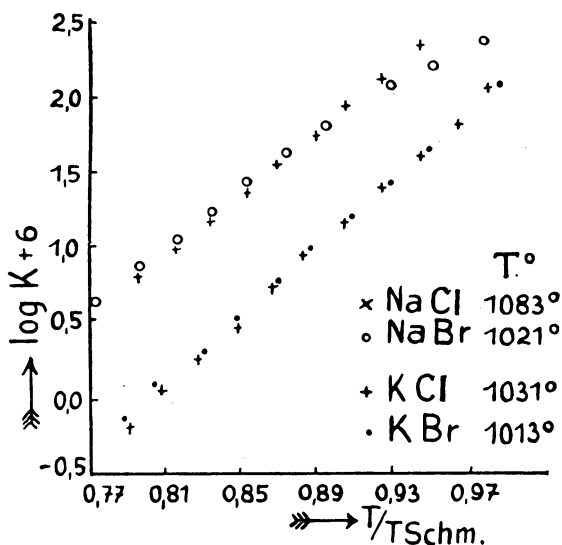


Fig. 132.

Vergleich der Leitfähigkeiten der Chloride und Bromide.

Die Gründe der Differenz zwischen dem Leitvermögen der Einkristalle und der Konglomerate wurden von G. v. Hevesy dahin gedeutet, daß auf der Oberfläche der Kristallite eines Konglomerats die Ionen lockerer gebunden sind, und daher der Platzwechsel derselben im Gitter häufiger eintritt. G. Tammann berechnet, daß bei Chlorkalium 250° unter dem Schmelzpunkte

¹⁾ F. Benrath u. J. Wainoff, Z. f. phys. Chem. **77**, 237 (1911).

²⁾ P. Vaillant, C. R. **180**, 206 (1925).

die aufgelockerten Netzebenen des Chlorkaliums fünfzehnmal besser leiten, als wie sie beim Schmelzpunkte ohne Oberflächenauflöckerung leiten würden.

Außerdem wird die Verschiedenheit des Leitvermögens der Einkristalle und der Konglomerate noch beeinflußt durch die Verschiedenheit der Orientierung des Einkristalles gegenüber der der Kristalle im Konglomerate. Ob dies aber bei Chlornatrium und Chlorkalium, welche im regulären System kristallisieren und bei welchen alle Eigenschaften mit Ausnahme der Kohäsion gleich sind zutrifft, ist nicht sicher; allerdings könnte die Spaltbarkeit hier von Einfluß sein; darüber fehlen Angaben und sind überhaupt nur von J. Curie Untersuchungen über Leitfähigkeit in verschiedenen Richtungen gemacht worden. F. Braun hat aber andere Resultate gefunden. Bei nicht regulären Kristallen ist allerdings der oben geäußerten Ansicht von G. Tammann jedenfalls beizupflichten (siehe auch Noack bei G. Tammann, l. c., 375).

Es wäre sehr wünschenswert, in dieser Hinsicht Untersuchungen vorzunehmen, um zu konstatieren, ob die Ansicht von F. Braun richtig ist. Bei Alaun kam A. Joffé zu gegenteiligem Resultate. G. Tammann bemerkt ferner, daß, wenn die Ansicht von F. Braun und von Noack richtig wäre, dann müßte bei seinen Messungen der Leitfähigkeit der Einkristalle, welche senkrecht zur Würfelfläche ausgeführt wurden (wenn ein Orientierungseffekt allein maßgebend wäre), der Einkristall besser leiten, als das Konglomerat; der Befund zeigt aber das Gegenteil.

Demnach kann die Verschiedenheit des Leitvermögens von Konglomerat und Einkristall durch Verschiedenheit der Orientierung nicht allein verursacht sein.

Ferner erwähnen G. Tammann und G. Veszi, daß man die Verschiedenheit auch nicht auf eine Kaltbehandlung beim Pressen der Pastillen (in Analogie zu den Metallen) zurückführen könne, weil 1. die Temperatur bei den Messungen oberhalb der Rekristallisationstemperatur der betreffenden Salze liegt und 2. weil nach Untersuchungen von G. v. Hevesy,¹⁾ F. Benrath und J. Wainoff,²⁾ C. Tubandt und R. Lorenz³⁾ sich ergeben hat, daß Preßkonglomerate und solche welche aus einer Schmelze erstarrten, innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Leitvermögen besitzen.

Wichtig sind auch die das Leitvermögen beeinflussenden Beimengungen; dieser Einfluß kann bei Einkristallen und bei Konglomeraten verschieden sein. Ist die Beimengung im Einkristall als flüssige Lösung oder als Mischkristallpartikel regellos verteilt, so wird das Leitvermögen des Konglomerats gegenüber dem des Einkristalls vergrößert, da, wenn diese Beimengungen im Konglomerat an den Grenzen der Kristallite liegen, das Leitvermögen des Einkristalls viel weniger beeinflußt wird, als das der Konglomerate.

G. Tammann hat in Fig. 133 den Einfluß der Entfernung von Beimengungen durch Umkristallisieren auf die Leitfähigkeit von Einkristallen und von Pastillen gegeben. Es ergibt sich, daß bei dreimaligem Umkristallisieren durch Fortschaffen der Beimengungen der Einkristall und die Pastille ihr Leitvermögen in derselben Weise ändern. Daher spricht dies nicht dafür, daß die Differenz der Leitvermögen des Konglomerats und der Einkristalle

¹⁾ G. v. Hevesy, Z. f. phys. Chem. **100**, 80 (1922) und **101**, 337 (1922).

²⁾ F. Benrath u. J. Wainoff, l. c.

³⁾ C. Tubandt u. R. Lorenz, ebenda **87**, 530 (1914).

durch die verschiedene Verteilung von Beimengungen bedingt ist, da beide gleichmäßig beeinflußt werden.

Aus der Fig. 133 geht hervor, daß, wenn man die logarithmischen Geraden des reinen Einkristalls (1) und der reinsten Pastille (2) mit den Kurven der Einkristalle, die verschiedene Mengen von Beimengungen enthalten, vergleicht, so sieht man, daß mit wachsendem Gehalt an Beimengungen das Leitvermögen der Einkristalle besonders stark bei niedrigeren Temperaturen verbessert wird. Je größer der Gehalt an Beimengungen ist, bei um so höherer Temperatur tritt diese Verbesserung ein. Nach einer Mitteilung von A. Joffé ändert sich das Leitvermögen eines Kristalls bei seiner dauernden Deformation nicht.

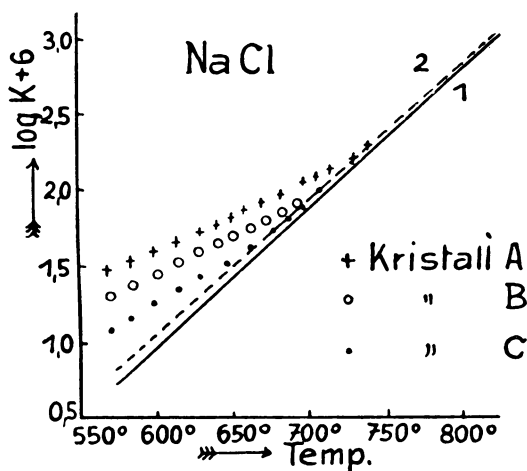


Fig. 133.

Leitfähigkeitskurven von NaCl-Kristallen verschiedener Reinheit.
(Nach G. Tammann u. G. Veszi).

Durch Untersuchung von Mischkristallen von KCl—KBr kam G. Tammann zu dem Resultate, daß die prozentische Differenz des Leitvermögens des Konglomerats und des Einkristalls für ein Chlorid größer ist, als das entsprechende Bromid und für ein Kaliumsalz größer, als für das entsprechende Natriumsalz.

G. Tammann und G. Veszi haben auch den Einfluß geringer Mengen nicht mischkristallbildender Zusätze auf die Leitfähigkeit von Kristallkonglomeraten untersucht.

Siehe auch C. Tubandt und Reinhold.¹⁾

Elektrolyse. Diese gelang zuerst F. Faraday, dann R. Bunsen und Mathiesen. Auf die verschiedenen Verfahren bezüglich der Elektrolyse, welche von großer technischer Bedeutung sind, kann hier nicht näher eingegangen werden. Siehe darüber bei R. Lorenz,²⁾ ferner die Handbücher der technischen Chemie.

¹⁾ C. Tubandt u. Reinhold, Z. f. Elektrochemie, S. 29, 31, 84 (1923).

²⁾ R. Lorenz, Elektrolyse 1, 7 (1906).

Die Farbe des Steinsalzes.

Reines Steinsalz ist wie Chlornatrium farblos und wasserhell, häufig ist es aber gefärbt und ist dann auch weniger durchsichtig als farbloses. Die auftretenden Färbungen sind: dunkelgrau, rot, rötlichbraun, gelb, grün, und auch blau oder selten violett. Die Ursache dieser Färbung ist bei verschiedenen Farben verschieden: einerseits können Färbungen durch Einschlüsse entstehen, z. B. gelb und braun durch Bitumen, rot und rotbraun durch Hämatit oder Limonit, grau durch Ton; in anderen Fällen sind es aber nicht Einschlüsse, welche die Färbung verursachen, und dies gilt insbesondere für das blaue und violette Steinsalz, über dessen Natur eine umfangreiche Literatur existiert.

Der Glanz des reinen Steinsalzes ist Glasglanz.

Strich farblos bzw. weiß: diesen Strich zeigen manche farbige Steinsalze; was das blaue anbelangt, so vgl. unten. Die rote Färbung haben einzelne Beobachter der Beimengung von Eisenoxyd zugeschrieben, was ja auch wahrscheinlich ist, z. B. K. F. Hausmann¹⁾ und Perty,²⁾ während andere an organische Substanz dachten, wie z. B. A. Quenstedt,³⁾ welcher bemerkt, daß im Steinsalz von Berchtesgaden, wenn man es löste, ein Rückstand hinterblieb, welcher schnell „zu gären und zu stinken“ anfängt. Andererseits glaubten Marcel de Serres,⁴⁾ daß im Salz von Cardona (Catalonien) die Färbung durch Infusorien herbeigeführt sei, was wiederum von Perty als unwahrscheinlich dargestellt wurde. Auch A. Kenngott⁵⁾ neigt zu der Ansicht, daß die Färbung durch organische Substanz bewirkt sei.

Das blaue Steinsalz.

Bei blauer oder violetter Färbung sind Einschlüsse als färbende Bestandteile ausgeschlossen. Eine ältere Ansicht von F. Kreutz⁶⁾ ging dahin, daß Eisen die Ursache der blauen Farbe sei; bereits F. Focke⁷⁾ hat dies als unwahrscheinlich dargestellt, da er kein Eisen nachweisen konnte. Weitere Untersuchungen ergaben, daß manchmal diese Reaktion eintritt, aber das ist auch bei farblosem Steinsalz zu beobachten (vgl. unten).

Die Nuancen der blauen Farbe sind sehr verschieden, teils erscheint eine wasserblaue Farbe, teils eine tief schwarzblaue Färbung; auch rotviolette Farbe oder blaßviolette sieht man. Im auffallenden Licht blaßblaue Farben, oder auch rotviolette.

Was die Mikrostruktur des blauen Steinsalzes anbelangt, so kann die Farbe ganz unregelmäßig auftreten, es zeigt sich häufig wolkenartige Umgrenzung, andererseits kommen aber auch Stücke vor, welche eine regelmäßige Verteilung des Farbstoffes zeigen, so nach einer Diagonale der Würfel­fläche, oder auch parallel. J. Bruckmoser⁸⁾ untersuchte die oft vorkommenden feinen Liniensysteme, welche erst bei einer gewissen Vergrößerung auftreten;

¹⁾ K. F. Hausmann, *Miner.* 1847, 1453.

²⁾ Perty, *Mitt. naturf. Ges. Bern* 1862, 113.

³⁾ B. A. Quenstedt, *Miner.* 1877, 621.

⁴⁾ Marcel de Serres, *Ann. sc. phys. et nat. de la soc. roy. d'agriculture, Lyon* 1840, 199.

⁵⁾ A. Kenngott, *Übers. miner. Forsch.* 1862/65, 32.

⁶⁾ F. Kreutz, *Anz. Ak. Krakau* 1892, 147; *Z. Kryst.* 24, 626 (1898).

⁷⁾ F. Focke, *Tsch. min. Mit.* 25, 50 (1906).

⁸⁾ J. Bruckmoser, ebenda 25, 58 (1906).

diese Liniensysteme sind nach dem Rhombendodekaeder den Gleitflächen orientiert (siehe unten) und durchsetzen das Salz. Andererseits wurden auch Liniensysteme nach der Würfelfläche oder in deren Diagonale beobachtet.

F. Cornu¹⁾ unterschied bei der Verteilung des Farbstoffes Makro- und Mikrostruktur, die erstere ist die Einlagerung nach den Würfelflächen. Er glaubt, daß die Makrostruktur die Folge eines einseitigen Stoßes oder Druckes ist, während die Mikrostruktur durch allseitigen Gebirgsdruck entstanden sein soll. Es muß aber entschieden betont werden, daß in vielen Fällen in der Verteilung des Farbstoffes keine Regelmäßigkeit zu beobachten ist, sondern daß er oft ganz unregelmäßig verteilt und begrenzt ist. Fälle, wie sie B. Wittjen, H. Precht²⁾ und andere beobachteten, sind doch seltener.

Über Verteilung des Farbstoffes im Steinsalz haben namentlich Fr. Focke und J. Bruckmoser³⁾ Beobachtungen ausgeführt. F. Focke hält dafür, daß im blauen Steinsalz ein Farbstoff vorhanden sei und zwar aus folgenden Gründen: 1. Das blaue Strichpulver (?), 2. die Unregelmäßigkeit der Umgrenzung, 3. die tiefblau bis schwarze Farbe, 4. das Absorptionsspektrum, 5. die Entfärbung durch Erhitzen (vgl. S. 1111).

K. André⁴⁾ beschrieb ein tektonisch verdrücktes blaues Steinsalz und bemerkt, daß die Färbung wohl zeitlich nach der Druckwirkung erfolgte. (?)

Über das Strichpulver sagt Fr. Focke, daß dieses bei dem künstlich gefärbten Steinsalz ebenfalls gefärbt sei, es zeigt einen schwach violetten Stich; jedoch ist seine Farbe viel weniger intensiv, als die des natürlichen.

Auf meine Veranlassung untersuchte H. Hueber das blaue Steinsalz: er fand blauen Stich nur bei feuchtem Pulver; wenn jedoch das weiße Pulver von Blausalz mit wenig Wasser übergossen wird, nimmt es deutlich graublaue Färbung an.

Fr. Focke hat auch ein Staßfurter tiefblaues Stück in einem Spektralapparat untersucht und dabei im Rot und Orange ein deutliches, ziemlich breites Absorptionsband beobachtet. Wichtig ist, daß das Absorptionsspektrum des künstlich gefärbten Steinsalzes sehr deutliche Verschiedenheit von dem des natürlichen zeigt. In Gelb zeigt sich ein scharfer Absorptionsstreifen. Fr. Focke ist der Ansicht, daß es ausgeschlossen sei, die Färbung beider der gleichen Ursache zuzuschreiben.

Bezüglich der Form der farbigen Flecken im Steinsalz stimme ich mit Fr. Focke und J. Bruckmoser darin überein, daß die farbigen Partien unregelmäßige Gestalt haben; sie sind auch mit wenigen Ausnahmen unregelmäßig im Kristall verteilt. Fr. Focke und J. Bruckmoser betonen, daß der Farbstoff stellenweise in Form von Bläschen verteilt ist. J. Bruckmoser löste Blausalz ohne daß Gasblasen beobachtet wurden; wenn man blaues Salz mit einer Menge Wasser übergießt, welche das Salz nicht völlig löst, so verliert die obere Schicht des Pulvers die blaue Farbe, während das Pigment unter dieser Schicht wochenlang erhalten bleibt. Mit Schwefelkohlenstoff übergossen, wird das Blau, sofern man die verdunstete Flüssigkeit öfters ersetzt, stark gebleicht; es bekommt einen gelben Ton.⁵⁾

Dagegen vermag Schwefelsäure dem blauen Steinsalz die Farbe nicht vollkommen zu nehmen, aus dem Blau wird ein schmutziges Grün.

¹⁾ F. Cornu, ZB. Min. etc. 1910, 32.

²⁾ B. Wittjen u. H. Precht, Ber. Deutch. Chem. Ges. **16**, 1454 (1883).

³⁾ Fr. Focke u. J. Bruckmoser, Tsch. min. Mit. **25**, 52 (1906).

⁴⁾ K. André, Kali **20**, 497 (1912). Siehe auch ZB. Min. etc. 1913, 696.

⁵⁾ Dies würde auf Schwefel weisen.

Blaues Steinsalz gibt nach J. Bruckmoser mit gelbem Blutlaugensalz die Reaktion auf Eisen, aber auch das farblose Steinsalz gibt derart die Eisenreaktion.

Alle diese sehr genauen Beobachtungen von Fr. Focke und J. Bruckmoser sprechen gegen die Annahme, daß das Natrium die Farbe des blauen Steinsalzes verursache (vgl. unten).

Alkalische Reaktion. Wie unten ausgeführt werden wird (siehe S. 1116), ist die Ansicht aufgestellt worden, daß das Färbemittel Natrium sei. Natrium muß natürlich dem Wasser alkalische Reaktion geben. Es war daher naheliegend, das blaue Steinsalz darauf zu prüfen. Es muß sich das durch Strahlung gefärbte Steinsalz, das natürlich blau gefärbte, das künstlich gefärbte gleichmäßig verhalten, wenn das Färbemittel wirklich Natrium ist. Wir haben eine Anzahl von Versuchen zu verzeichnen.

Alkalische Reaktion des mit Kathodenstrahlen blau gefärbten Steinsalzes. E. Wiedemann und G. Schmidt,¹⁾ welche übrigens eine heute wenig haltbare Hypothese eines Natriumsubchlorids vertreten (siehe Näheres S. 1122), haben das von ihnen durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erhaltene blaue Salz, mit Phenolphthaleïn auf alkalische Reaktion untersucht und fanden diese; war die umgewandelte Salzmenge klein oder wurde das gefärbte Salz erhitzt, entfärbt und wieder mit Kathodenstrahlen behandelt, so tritt dieses Mal keine Reaktion auf. Die Genannten haben auch auf Chlor geprüft und gefunden; doch war sehr wenig Chlor vorhanden.

Im Gegensatz dazu hatte R. Abegg²⁾ keine chemischen Veränderungen, wie sie die Genannten behaupteten, konstatieren können.

Es wäre übrigens auch möglich, daß die alkalische Reaktion nicht durch das Natrium verursacht wird.

Einer Behauptung von E. Pieszczyk,³⁾ wonach der Chlorgehalt des blauen Steinsalzes nur 60,21% Cl ist, gegen 60,62% der theoretischen Zusammensetzung, ist kein großer Wert beizulegen, da die natürlichen Steinsalze ja zu meist derartige Abweichungen untereinander zeigen. Nach eingetretener Entfärbung soll allerdings ihm zufolge der Chlorgehalt dann 60,60% betragen haben, weshalb er das hypothetische Natriumsubchlorid als Färbemittel annimmt.

Versuche von G. Spezia⁴⁾ über alkalische Reaktion des blauen Steinsalzes.

Die genauesten Versuche rühren von G. Spezia⁴⁾ her und er wies einen fundamentalen Unterschied zwischen dem natürlichen Steinsalz und dem künstlich gefärbten nach, namentlich bezüglich der alkalischen Reaktion.

G. Spezia konstatierte, daß die Lösung des blauen Steinsalzes wasserklar ist und wenn man diese eindampft, erhält man farblose Chlornatriumkristalle. G. Spezia löste farbloses wie blaues Steinsalz und fand, daß nach längerer Zeit bei beiden eine Spur von Alkalinität auftrat. Er bereitete mit destilliertem Wasser und metallischem Natrium eine Natriumhydroxydlösung, in welcher das Verhältnis $\text{Na}:\text{H}_2\text{O} = 1:100000$ war und diese Lösung zeigte sofort sehr deutliche Reaktion; bei dem Verhältnis $1:1000000$ waren noch Anzeichen von alkalischer Reaktion sofort eingetreten, während in den früher erwähnten Fällen die Reaktion erst nach 24 Stunden deutlich wurde.

¹⁾ E. Wiedemann u. G. Schmidt, Ann. 64, 90 (1898).

²⁾ R. Abegg, Wied. Ann. 62, 425 (1897).

³⁾ E. Pieszczyk, Pharm. Ztg. 50, 929; N. JB. Min. etc. 1907, II, 174.

⁴⁾ G. Spezia, ZB. Min etc. 1909, 398.

Von der Annahme ausgehend, daß blaues Steinsalz nur 1/200000 Na enthält (zu dieser Zahl gelangt er aus dem Gehalt an Au des Goldrubinglases), prüfte er Natriumamalgam. Er stellte ein solches aus 10 mg Na und 100 g Hg her, wobei also ein Natrium auf 10000 Hg kommt. Von diesem ersten Amalgam nahm er 10 g und verdünnte es mit Hg so weit, bis ein neues Amalgam mit ein hunderttausendstel Na entstand, dazu wurden noch 10 g Wasser hinzugefügt und das Ganze geschüttelt. Es entstand gleich eine deutliche alkalische Reaktion. Auch zeigte eine Lösung von Kochsalz (ein Liter mit 10 mg Na) sofort die alkalische Reaktion.

Wichtig war auch ein Versuch, bei welchem eine alkoholische Lösung von blauem Steinsalz hergestellt wurde, wobei ein feiner Staub mit 1—0,5 μ angewandt wurde. Das zurückbleibende Pulver war grau; gepreßt wurde das Pulver violett. Das Salz war also nicht entfärbt, der Alkohol zeigte keine alkalische Reaktion, was sehr gegen die hypothetische Natriumfärbung spricht.

G. Spezia hat übrigens auch konstatiert, daß die Entfärbungstemperatur des künstlich gefärbten Steinsalzes viel höher liegt, als die des natürlichen blauen. Der Siedepunkt des Na ist 742°, also weit höher als die Entfärbungstemperatur des Blausalzes.

G. Spezia konnte außerdem konstatieren, daß man auch das blaue Steinsalz mit Natrium so färben kann, wie das farblose, was alles gegen die später zu besprechende Natriumhypothese spricht.

B. Wittjen und H. Precht¹⁾ glauben, daß das blaue Steinsalz erst später durch Ausfüllung von Spalten und Hohlräumen entstanden ist; sie konnten stärker gefärbte dunkle Linien beobachten, welche diagonal zur Oktaeder- oder auch parallel zur Hexaederfläche verlaufen. Da sie bereits konstatieren konnten, daß die blaue Farbe beim Erhitzen verschwindet, so sind sie der Ansicht, es handle sich um Gase, welche die Farbe erzeugen.

In der Tat enthält manches Steinsalz Gase; die genannten fanden bei blauem Steinsalz von Staßfurt folgende Gase; in 90 g dunkelblauem Steinsalz wurden gefunden:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| a) 41,2 mg H ₂ O, | b) 6 mg H ₂ O. |
| a) 16 mg CO ₂ , | b) 5,5 mg CO ₂ . |

Es ergibt sich also 2 mg CH₄ und 0,17 Wasserstoff.

Da diese Mengen sehr geringfügig sind, kommen sie zu dem Resultate, daß die blaue Farbe nicht durch einen Farbstoff, sondern durch eine optische Erscheinung verursacht wird, eine Ansicht, welche heute kaum mehr diskutabel erscheint.

Verfärbung des farbigen Steinsalzes durch Erhitzen. In dieser Hinsicht verhalten sich die verschieden gefärbten Salze ungleich, manche wie das gelbe entfärben sich nicht, sondern nehmen nur eine andere Farbe an, während blaues und violettes farblos werden.

Ältere Versuche. F. Kreutz²⁾ machte einige Versuche, indem er künstlich gefärbtes Steinsalz in der Bunsenflamme erhitzte; es trat Entfärbung ein, wobei aber die Stücke nicht vorher violett wurden, gelbe und braune Stücke wurden vorher blau. (?)

¹⁾ B. Wittjen u. H. Precht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 1454 (1883).

²⁾ F. Kreutz, Anzeig. Ak. Krakau, 1895, 118; N. JB. Min. etc. 1897, I, 7.

Ferner fand F. Kreutz, daß natürliches blaues Salz oder auch künstlich gefärbtes durch elektrische Funken in der Färbung geschwächt werden, dagegen farbloses besonders an den Einschlagsstellen fleckenweise blau wurden.

F. Kreutz wies auch in farbigen Steinsalzen Eisen nach (siehe dagegen S. 1108).

F. Giesel¹⁾ stellte lebhaftere Färbungen des Steinsalzes mit Natriumdampf her. Solche Kristalle, die gelb oder braun gefärbt waren, wurden beim Erhitzen rosa und blauviolett, bei mehrmaligem Erhitzen werden die Farben blässer. Ähnlich verhält sich das durch Kathodenstrahlen gelbbraun gefärbte Steinsalz; auch das Blau des natürlichen Steinsalzes läßt sich in Rosa und Gelb überführen.

Er macht übrigens auf einen Unterschied zwischen natürlichem und künstlich gefärbtem Salz aufmerksam, letzteres fluoresziert oder irisiert rot.

K. v. Kraatz-Koschlau²⁾ und L. Wöhler sahen tiefblaue Stücke zuerst violett, dann farblos werden; bei Erhitzen im Wasserstoffstrom trat schnelle Entfärbung ein, ohne daß beim Erkalten die Farbe wiederkehrte.

Als blaues Steinsalz im Sauerstoffstrom destilliert wurde, entwickelte sich Kohlensäure, dagegen wurde farbloses Salz frei von Kohlensäure befunden.

L. Wöhler und H. Kasarnowski³⁾ fanden, daß blaues Salz bei 260° farblos wurde im Sauerstoffstrom, dagegen im Wasserstoffstrom bei 280—290° und schon bei 240° im Chlorstrom. Diese Temperaturen sind niedriger, als die von mir erhaltenen (vgl. S. 1111).

Die beiden Forscher betonten aber, daß künstlich gefärbtes Salz sich anders verhalte, da dieses sich bei 265° intensiver färbte, und erst über 570° sich entfärbte. Dies wurde ziemlich allgemein gefunden (siehe unten). Auch die Färbungen der Zwischenstufen sind nach denselben verschieden; es zeigt das natürliche Salz vorübergehend Rosa- oder Gelbfärbung, während das durch Natrium gefärbte Salz zuerst rosa oder violett, dann blau wird und dann wieder rotviolett, welche Farbe beim Erkalten verbleibt, nur wenn ohne Unterbrechung weiter erhitzt wird, so bleibt die eingetretene rubinrote Farbe nicht bestehen, sondern wird gelbbraun.

F. Kreutz⁴⁾ konnte blaues natürliches Steinsalz bis 400° ohne Entfärbung erhitzen, wenn Oxydation verhindert wurde.

F. Focke⁵⁾ hat ebenfalls einige Versuche ausgeführt. Er beobachtete, daß künstlich braun gefärbte Stücke beim Erhitzen zuerst rötlich, dann blau, dann purpurviolett wurden und beim Abkühlen blau blieben.

Weitere Versuche stammen von F. Cornu,⁶⁾ er fand, daß Blausalz schon bei mäßigem Erwärmen vor dem Bunsenbrenner eine violette Färbung annimmt, bei weiterem Erhitzen Farblosigkeit eintritt. Stücke, welche von Natur aus violett oder purpurviolett waren, wurden entfärbt, ohne daß in der Färbung Zwischennuancen eingetreten waren. Interessant war der von ihm beobachtete Farbumschlag; blaues Steinsalz oder violettes, ließen nach dem Abschrecken in kaltem Wasser keinen Umschlag erkennen. Dagegen zeigte künstlich gefärbtes, welches durch Erhitzen violett geworden war, nach dem

¹⁾ F. Giesel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 156 (1897).

²⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tsch. min. Mit. **18**, 321 (1899).

³⁾ L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Z. anorg. Chem. **47**, 357 (1905).

⁴⁾ F. Kreutz, Anz. Ak Krakau 1892, 147; Z. Kryst. **24**, 626 (1898).

⁵⁾ F. Focke, Tsch. min. Mit. **25**, 50 (1906).

⁶⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 40.

Abschrecken braun; mit Kaliumdampf braun gefärbtes, durch Erhitzen purpurfarbig oder violett gewordenes Salz wurde in den purpurroten Stellen wieder braun, in den violetten aber intensiv purpurfarben. Dieser Unterschied der natürlichen und künstlich gefärbten Salze ist wichtig.

F. Cornu¹⁾ erhielt beim Erhitzen des künstlich gefärbten Steinsalzes folgende Reihenfolge:

1. purpur, purpurviolett und violett, 2. farblos (vgl. unten die Versuche von C. Doelter).

F. Cornu fand auch, daß die Entfärbung sowohl des natürlichen, wie des künstlich gefärbten in freier Luft rascher vor sich geht, als in geschlossenem Gefäß.

W. Hermann²⁾ führte mit natürlichem Blausalz Versuche aus, wobei in atmosphärischer Luft, in Sauerstoff, Leuchtgas, Schwefeldampf, Wasserstoff, Stickstoff, Salmiak und Ammoniak Erhitzungsversuche ausgeführt wurden.

In allen Fällen trat Farblosigkeit ein.

Solche Versuche haben auch K. Przibram und Marie Belar³⁾ unternommen und kommen zu dem Resultate, daß die Entfärbungstemperatur des künstlich gefärbten Salzes wesentlich höher liegt.

Ich⁴⁾ habe Steinsalz in verschiedenen Gasen erhitzt, welche vorher getrocknet worden waren. Ein Steinsalz, im Innern blauschwarz, am Rande farblos (von Staßfurt), wurde im Sauerstoffstrom erhitzt, erst bei 340° wird eine geringe Änderung bemerkt, der Rand wird violett, bei 360° wird diese Farbe mehr purpur, doch bleibt der Kern blau, bei nochmaligem Erhitzen bleibt dasselbe Verhalten; aber bei 386° wird das Ganze farblos.

Es wurde dann ein hellblaues durch Pressen pleochroitisch gewordenes Stück untersucht und ferner ein künstlich mit Natriumdampf gefärbtes Stück.

Das hellblaue natürliche Salz wird bei 250° rosa, bei 300° ganz farblos. Die beiden anderen Stücke verhalten sich etwas anders.

Das dunkelblaue natürliche Salz wird bei 300° etwas heller, bei 350° mehr violett und bei 360° nahezu farblos, beim Erkalten auf 200° ist es blaßviolett.

Im Gegensatz dazu wird das künstlich gefärbte Salz bei 300° purpurfarbig, bei 350° bräunlich, bei 360° sehr hell, beim Abkühlen auf 200° nimmt es eine braune Färbung an und bei 20° verbleibt es hellbraun.

Demnach verhalten sich die drei Stücke nicht gleichartig.

Ferner habe ich Versuche in Sauerstoff ausgeführt, bei welchen sechs Proben erhitzt wurden:

1. Natürliches gelbes Steinsalz von Kalusz, 2. dunkelblaues Salz von Staßfurt, 3. hellblaues von demselben Fundort, ferner zwei künstlich gefärbte Salze, nämlich 4. ein violettgraues, mit Kaliumdampf gefärbtes, 5. ein violettes, mit Kalium gefärbtes, und schließlich 6. ein mit Natriumdampf gefärbtes, violettblaues.

Das Resultat war auch hier, daß das künstlich gefärbte Salz eine viel höhere Entfärbungstemperatur besitzt, als natürliches und beträgt der Unterschied über 250°, kann also nicht der Beobachtung zugeschrieben werden.

¹⁾ F. Cornu, ZB. Min. etc. 1910, 326.

²⁾ W. Hermann, Z. anorg. Chem. **60**, 384 (1908).

³⁾ K. Przibram u. Marie Belar, Phys. Ber. **41**, 593 (1923); N. JB. Min. etc. 1924, II, 14.

⁴⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben 1910, 59.

Das angewandte gelbe Salz zeigt ein von den übrigen natürlichen Salzen abweichendes Verhalten, es wird überhaupt nicht farblos, sondern braun und rot; ich vermute hier eine Eisenverbindung, die mit Sauerstoff rotes Eisenoxyd gibt. Bezüglich des gelben Steinsalzes ist auch über einen Versuch von F. Giesel berichtet worden (vgl. S. 1109).

Erhitzungsversuche von C. Doelter.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
200°	unveränd.	unveränd.	heller	violettblau	dunkler violett	mehr violett
300°	"	heller	farblos	"	violett	mehr purpur
350°	"	"	"	dunkelviolett	"	"
400°	mehr braun	farblos	"	violett	"	dunkelviolett
500°	rotbraun	"	"	purpur	rötlich	heller blau
600°	rot	"	"	hellrot	fast farblos	fast farblos
20°	rot	"	"	gelbrot	"	fast farblos rosa Stich

Die Erhitzung in Wasserstoff gibt wieder andere höhere Temperaturen.

		260°	300°	350°	400°	450°
1.	Natürliches dunkelblaues Salz	unveränd.	unveränd.	violett	blaß violett	farblos
2.	Hellblaues Salz	"	violett	"	farblos	"
3.	Mit Natrium gefärbtes Salz	"	Spur violett	rosa	rot	dunkelrot
4.	Pleochroitisch natürliches Salz	"	heller	violett	blaß violett	farblos

Bei weiterer Erhitzung verändert sich nur noch 3., es wird bei 510° rosa, bei 590° zinnoberrot, bei 470° ist es purpur, bei 350° rosa, bei 250° sehr hellrosa, bei 20° bleibt es sehr hellrosa; alle anderen sind farblos.

In Kohlensäure wurde dasselbe blauschwarze Salz und ein mit Natrium gefärbtes erhitzt.

	300°	400°	450°	300°	150°	100°	20°
Natürliches Salz	blau	violett	hellviolett	purpur	violettblau	bläulich	blaßblau
Künstlich gefärbtes Salz	unveränd.	rotblau	rot	braun	hellbau	bräunlich	bräunlich

Das blauschwarze Stück hatte einen hellblauen Hof gehabt, der jetzt verschwunden ist. Die Entfärbungstemperatur ist auch hier bei den naturfarbenen niedriger, nämlich bei etwa 480° gelegen, während das künstliche nicht farblos wurde.

Im Chlorstrom wurde neben den beiden anderen noch ein durch Druck pleochroitisch gewordenes natürliches blaues Salz erhitzt.

	20°	240°	270°	300°	400°	430°	500°
Natürlich.Salz, blauschwarz	unveränd.	violett	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
blauschwarz 19°	"	"	"	"	"	"	"
Blaues Salz, durch Druck dichroitisch	hell blauviolett 18°	violett	"	"	"	"	"
Mit Natrium gefärbtes blaues Salz	dunkel blauviolett 21°	unverd.	ganz blau	purpurrot	purpur	goldgelb	hellgelb

Beim Erkalten war das künstlich gefärbte Salz gelb (2^{s-t}), die übrigen farblos.

Die Entfärbung des natürlichen Steinsalzes tritt hier bei niedrigerer Temperatur auf als in Sauerstoff; beide, künstlich gefärbtes wie natürliches, verhalten sich also ziemlich verschieden in den verschiedenen Gasen, wie aus dem Vorhergehenden erhellt. Insbesondere ist das allerdings bei verschiedenen Temperaturen eintretende Farbloswerden des natürlichen Steinsalzes nicht mit dem des künstlichen übereinstimmend. Das künstliche entfärbt sich erst bei hoher Temperatur, die 600° weit übersteigt, während bei 280 bis 450° das natürliche sich in allen Gasen entfärbt. Ferner stimmen die Farbenveränderungen von Kunstsalz und Natursalz nicht überein.

Künstliche Färbung farblosen Steinsalzes.

Wir haben zu unterscheiden Verfärbung durch Dämpfe von Natrium oder Kalium, oder Verfärbung durch Strahlungen; Kathodenstrahlen Radiumstrahlen und Röntgenstrahlen, endlich durch ultraviolette Strahlen.

Verfärbung durch Strahlungen.

Einwirkung von Kathodenstrahlen. E. Becquerel¹⁾ war der erste, welcher eine Färbung von Steinsalz durch diese Strahlung beobachtete; die von ihm erzielte Farbe war braun. E. Goldstein²⁾ färbte ebenfalls Steinsalz auf diese Weise; er erhielt gelbe bis braune Färbung; erhitzt man mäßig, so geht das Braun manchmal in Blau über; ebenso geht das Braungelb in Blau durch längere Kondensierung der Strahlen über.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt³⁾ erhielten ebenfalls Braunfärbung auf diese Weise. Sie haben auch das Absorptionsspektrum sowohl der durch Kathodenstrahlen braun gefärbten Steinsalze, als auch das Spektrum des künstlich mit Natriumdampf gefärbten Salzes geprüft. Die beiden Salze ergaben dasselbe Resultat; die beiden Modifikationen absorbieren Violett, Blau, Blaugrau.

Sie beobachteten auch, daß durch Kathodenstrahlen gefärbtes Steinsalz schneller durch das Licht entfärbt wird, als das chemisch gefärbte. Sie fanden aber auch Unterschiede zwischen den beiden Arten, indem die durch Kathodenstrahlen verfärbten Salze Thermo- und Lyolumineszenz zeigten, während dies bei den von F. Giesel⁴⁾ dargestellten (siehe S. 1109) nicht der Fall war. Die genannten Forscher nehmen die Bildung von Subchloriden an.

Seither sind solche Verfärbungen mit Kathodenstrahlen mehrfach ausgeführt worden, namentlich von J. Elster und H. Geitel,⁵⁾ welche konstatierten, daß die Kathodenstrahlfärbung gleiche lichtelektrische Empfindlichkeit zeigte wie die festen Metallösungen.

Ich erhielt mittelst Kathodenstrahlen Blaufärbung eines farblosen Steinsalzes, jedoch war diese nur eine oberflächliche.

Färbung durch Röntgenstrahlen. Solche erzielten G. Holzknicht,⁶⁾ dann Fr. Focke; es zeigte sich Gelb- und Braunfärbung; die blauen Flecken wurden nicht verändert. Ich erhielt Ähnliches mit Röntgenstrahlen. Im allgemeinen scheint die Wirkung etwas schwächer zu sein, was natürlich auch von der Versuchsdauer und der Härte der Strahlen abhängt.⁷⁾

¹⁾ E. Becquerel, C. R. **101**, 209 (1885).

²⁾ E. Goldstein, Wied. Ann. **54**, 391 (1895).

³⁾ E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, ebenda, **54**, 619 (1895).

⁴⁾ F. Giesel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 156 (1897).

⁵⁾ J. Elster u. H. Geitel, Ann. Phys. **62**, 599 (1897).

⁶⁾ G. Holzknicht, Verh. physik. Ges. **4** (1902).

⁷⁾ C. Doelter, Das Radium u. die Farben. Dresden, 1910, 53.

Einwirkung von Radiumstrahlung. Die Wirkung der Radiumstrahlen scheint zuerst von F. Giesel beobachtet worden zu sein. Ich habe eine große Anzahl von verschiedenen Steinsalzvorkommen mit Radiumstrahlen untersucht,¹⁾ sowohl farblose, als auch gefärbte, welche sich nicht ganz gleichartig verhielten.

Farblose Stücke, sowie blaßblaue nehmen bräunlichgelbe oder Orange-farbe an; die blaßblauen werden mehr orange. Die Intensität hängt, abgesehen von der Bestrahlungsdauer, auch von der Stärke des Radiumpräparates ab; dabei scheinen sich die Fundorte insofern ziemlich gleich zu verhalten, daß alle bei genügender Bestrahlungsdauer die genannten Färbungen annehmen, jedoch was die Intensität der Farbe anbelangt und die Farbentöne zeigen sich doch Unterschiede, ebenso was die Geschwindigkeit der Verfärbung anbelangt; doch gibt es auch Ausnahmen; so wurde ein Steinsalz von Friedrichshall fast gar nicht verändert.

Sehr intensiv blau oder schwarzblau gefärbte wurden aber nicht gelb, sondern meistens gar nicht verändert. Violettes Steinsalz wurde rosa, gelbes Steinsalz wurde durch Radiumbestrahlung ein wenig mehr orange. Ein polychromes fluoreszierendes blauviolette Stück wurde nach 60 Stunden deutlich blaugrün.

Das gepreßte blaue Steinsalz wurde rosa; dabei verlor es durch die Radiumbehandlung seinen Pleochroismus.

Die künstliche Färbung mit Metalldämpfen dürfte zuerst von H. Rose durchgeführt worden sein. Nachdem R. Bunsen²⁾ gezeigt hatte, daß man durch Elektrolyse von Chloralkalien eine blaue Färbung erzielen kann, was der Bildung von Subchloriden, die sich im Chlorid auflösen, zugeschrieben wurde, zeigte H. Rose,³⁾ daß man auf chemischem Wege durch Zusammenschmelzen von Kaliumchlorid mit Kalium im Wasserstoffstrom eine blaue Salzmasse erhält und mit Chlornatrium und Natrium eine graublaue.

Indessen betont jedoch H. Rose, daß das blaue Steinsalz seine Farbe nicht einem Gehalte an Natrium- oder Kaliumsubchlorid verdankt. Blaues Steinsalz gibt nach ihm mit Wasser eine farblose Lösung ohne eine Spur von Wasserstoffgasentwicklung.

F. Kreutz⁴⁾ war der erste, welcher durch Dämpfe von Natrium und Kalium färbte. Er erhielt blaues Steinsalz und auch andere Farben, wie gelb, braun, grau, welche durch Erhitzen die blaue Farbe annehmen.

Seither sind derartige Versuche oft ausgeführt worden. Namentlich F. Giesel⁵⁾ hat ausgedehnte Versuche mit Alkalihaloiden durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß die Art der Farbe nur von dem betreffenden Haloidsalz und nicht von dem angewandten Metalldampf herrührt. So erhielt er stets bei Bromkalium und Jodkalium cyanblaue Färbung, bei Sylvin oder Chlorkalium dunkelheliotrop, bei Steinsalz gelb bis braune Färbung; die erhaltenen Farben sind luftbeständig, verschwinden aber begreiflicherweise bei Erhitzung auf hohe Temperatur. Er beobachtete, daß bei Steinsalz vor der Entfärbung rosa und blauviolette Farbentöne auftreten.

¹⁾ C. Doelter, Das Radium u. die Farben. Dresden, 1910, 53.

²⁾ R. Bunsen, Pogg. Ann. 113, 345 (1861).

³⁾ H. Rose, ebenda, 121, 13 (1863).

⁴⁾ F. Kreutz, Anz. Ak. Krakau, 1892, 147; N. JB. Min. etc. 1893, II 246.

⁵⁾ F. Giesel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 156 (1897); N. JB. Min. etc. 1899, I, 4.

Weitere Versuche über künstliche Verfärbung rühren von K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler¹⁾ her; sie erhitzen die Stücke in einer Wasserstoffatmosphäre zusammen mit Natrium in einem geschlossenen Rohr. Nach dem Öffnen ergab sich, daß die in Natrium eingebetteten Steinsalzwürfel violett gefärbt worden waren, während wieder andere schwach braun waren; einige waren farblos geblieben; bei einem zweiten Versuch erhielten sie blaue Würfel, die besonders an den Kanten schön gefärbt waren.

Die genannten nehmen im natürlichen blauen Salz aber nicht Natrium als Färbemittel an, sondern einen flüchtigen Kohlenwasserstoff.

F. Cornu²⁾ brachte in je eine zugeschmolzene, vor dem Erhitzen einseitig mit Glaswolle zugestopfte Röhre abwechselnd Natriumstücke und farblose Steinsalzstücke von Staßfurt. Es wurde eine halbe Stunde lang erhitzt über mehreren Bunsenbrennern; er erhielt einigemal nur braun und gelbgefärbte Stücke, manchmal auch polychrome, mit drei Farben: Braun, Violett und Blau.

Sehr selten waren grünblaue Steinsalzstücke. In der gleichen Art wurden nach dem Verfahren von F. Giesel durch Erhitzung in Kaliumdampf polychrome Steinsalzstücke erhalten; nach einviertelstündigem Erhitzen waren von 12 Stücken neun braune und ein violettes Präparat erhalten worden, die restlichen zwei waren farblos geblieben.

In Lithiumdampf entstanden besonders schöne Stücke: braune, purpurrote, violette und blaue; alle diese Präparate unterschieden sich in nichts von den früheren, die mit Na und K gefärbt waren. Sylvin von Staßfurt konnte tiefviolett gefärbt werden; sowohl mit Natrium-, als auch mit Kalium- oder Lithiumdampf. Ferner hat F. Cornu nach dem früher erwähnten Verfahren von L. Wöhler und H. Kasarnowski Färbungsversuche mit Bromkalium und Jodkalium durch Erhitzen mit Kalium- und Natriumdampf ausgeführt. Er erhielt tiefkobaltblaue gefärbte Präparate im ersteren Falle, dagegen bei Jodkalium tiefgrünblaue. F. Cornu schließt aus allem, daß die Färbung der Alkalihalogenide unabhängig erscheint von dem zur Färbung angewandten Alkalimetall. Verschiedene Salze werden von demselben Alkalimetall anders gefärbt und verschiedene Alkalimetalle vermögen an demselben Halogenid dieselben Färbungen zu erzeugen.

Dieses Resultat ist wichtig, da es befremdend ist, daß verschiedene Metalldämpfe dasselbe Resultat liefern.

Ich³⁾ habe eine Reihe von Versuchen mit künstlich durch Natrium gefärbtem Salz und mit natürlichem ausgeführt, ferner auch mit durch Kathodenstrahlen in großem Vakuum verfärbten. Die Stücke dieser drei Kategorien wurden in verschiedenen Gasen erhitzt. Es ergab sich folgendes:

In Wasserstoff war das künstliche gefärbte bei 630° noch rosa, das natürliche bei 370° entfärbt, das mit Kathodenstrahlen blau gefärbte bei 520° bis auf einige violette Streifen entfärbt, bei 370° ganz farblos.

In Kohlensäure war das künstliche bei 600° noch nicht ganz entfärbt, sondern etwas rötlich, das natürliche blaue war bei 420° ganz entfärbt, ebenso das mit Kathodenstrahlen gefärbte.

In Sauerstoff war das künstliche bei 615° noch rötlich, während das natürliche bei 310° nur mehr einen leichten blauen Schimmer zeigte.

¹⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tsch. min. Mit. 18, 321 (1899).

²⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 40.

³⁾ C. Doelter, Tsch. min. Mit. 30, 145 (1911).

Auch bei Behandlung im ultravioletten Lichte (Quecksilberlampe) zeigte sich der Unterschied zwischen künstlich gefärbten und den anderen; dabei zeigte es sich, daß Blausalz, durch Sauerstoff entfärbt, sich durch diese Lampe nicht mehr veränderte, ebensowenig, wie das durch Kathodenstrahlen blaugefärbte und durch Erhitzen farblos gewordene. Dagegen wurde das durch Natrium gefärbte, nachdem es durch Sauerstoff fast entfärbt war, mit der Quecksilberbogenlampe bestrahlt, braungelb; ein zweites Stück, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom gebleicht, wurde braungelb, wie das ebenerwähnte. Jedoch bei langer Bestrahlung wurde dieses Stück etwas violett. Wenn man dieses Stück mit einer gewöhnlichen Kohlenbogenlampe bestrahlt, so wird es wieder farblos. Es liegen also zwischen dem mit Natrium gefärbten und den beiden anderen Steinsalzarten große Unterschiede vor.

Man kann allerdings deswegen nicht behaupten, daß Natrium nicht das Färbemittel des blauen Salzes sei; ich habe damals darauf hingewiesen, daß die Farbe durch Natriumionen verursacht sein kann; vielleicht hervorgebracht durch β -Strahlen, namentlich durch die sogenannten Kalistrahlen, welche Henriot und Vavon¹⁾ erwähnen.

Dies ist nur eine Hypothese, welche noch näherer Begründung bedarf; es ist ja auch möglich, daß das Blausalz einem ganz anderen Färbemittel seine Färbung verdankt (siehe unten).

K. Frisch²⁾ hat die Wirkung langsamer Kathodenstrahlen auf Steinsalz erprobt, um zu eruieren, ob derart eine Verfärbung eintritt. Es wurden zuerst die früheren Versuche von E. Goldstein mit raschen Kathodenstrahlen wiederholt und hierbei eine erhöhte Leitfähigkeit des verfärbten Steinsalzes festgestellt.

Bei Erwärmung im Paraffinbad wurde ein gelb gefärbtes Steinsalzstück zuerst rötlich, dann blau, bei etwa 130°. Die Blaufärbung war sehr intensiv, nach Herausnehmen aus der Röhre zeigte sich Chlorgeruch.

Bei langsamen Kathodenstrahlen wurden keine Verfärbungen beobachtet. Kathodenstrahlen bis 30 Volt erzeugten Kathodenthermolumineszenz. Bei den Versuchen mit langsamen Kathodenstrahlen erwies sich ein Metallniederschlag als störend, welcher aus zerstaubtem Kathodenmaterial besteht.

Pleochroismus. Dieser entsteht durch orientierten Druck. Die Versuche wurden von F. Cornu³⁾ ausgeführt. Zuerst wurden natürlich gefärbte Steinsalzstücke gepreßt. Bei diesem Vorgang wurde bei blauem Salz verschiedener Fundorte ein sofortiger Farbenumschlag beobachtet. Es wurden die den Schraubstockbacken parallelen Würfelflächen violett und findet dies schon bei geringer Pressung statt; die Farbenintensität nimmt mit dem Druck zu. Nachdem die gepreßte Platte dem Schraubstock entnommen war, bemerkte er, daß auch die Flächen, welche eingeklemmt worden waren, stärker blau waren. Der Dichroismus läßt sich mit einer dichroskopischen Lupe leicht beobachten. Wenn man auf einer der eingeklemmten Flächen beobachtet, so zeigen diese reines Blau, ohne Spur von Dichroismus, während die violetten Flächen stark pleochroitisch sind, purpurrot und berlinerblau.

Der Unterschied der beiden Farbennuancen wird um so kräftiger sein, je stärker der Druck war; es ist aber schon Pleochroismus wahrzunehmen, wenn noch keine Doppelbrechung zu erkennen war.

¹⁾ Henriot u. Vavon, C. R. 149, 30 (1909).

²⁾ K. Frisch, Sitzber. Wiener Ak. 136, 57 (1927).

³⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 42.

Auch ein hellviolettcs Stück von Staßfurt verhielt sich so wie das blaue; purpurrotes zeigt Ähnliches.

Interessant ist, daß nichtfarbiges Steinsalz, wenn es mit Berlinerblau gefärbt und dann gepreßt wurde, keinen Pleochroismus zeigte. Es wurden aber auch I. künstlich mit Natriumdampf gefärbte Steinsalze untersucht; dabei zeigte sich folgendes:

a) hellbraune, orangefarbige, bernsteingelbe Salze zeigten keinen Dichroismus,

b) purpurrote Salze, die durch kurzes Erhitzen blaßgelber Salze vor dem Bunsenbrenner erhalten worden waren, verhielten sich ähnlich wie die natürlichen früher erwähnten; nur war es entgegengesetzt wie dort es war, die nach oben gewendete Fläche, welche einen Farbumschlag zeigte, während die gedrückte blau wird,

c) violette und blaue künstlich erhaltene Salze zeigten das Verhalten des natürlichen Steinsalzes.

II. Künstlich mit Kaliumdampf gefärbte Salze. Braune Stellen zeigten keinen Dichroismus, wohl aber violette und purpurfarbene. Auch bei Färbung mit Lithiumdampf erhielt F. Cornu Pleochroismus.

III. Ferner wurde erhitztes natürliches Blausalz gepreßt. Das durch Erhitzen (Temperaturschätzung fehlt) violett gewordene Salz zeigte nach dem Pressen Dichroismus.

IV. Durch Kathodenstrahlen gefärbte Stücke zeigten schwachen Dichroismus; ein mit Radium bestrahltes Salz zeigte aber diese Erscheinung nach dem Pressen nicht.

Untersuchungen von H. Siedentopf.¹⁾ Die Theorie, daß das blaue Steinsalz durch Natrium gefärbt sei, wurde durch H. Siedentopf begründet. Früher schon war farbloses Steinsalz gelb und braun gefärbt worden (siehe S. 1109). Er bemerkt, daß die braunen und gelben Stücke bei der Färbung mit Natriumdampf bei Temperaturerhöhung blau werden, wenn man sie auf offener Flamme erhitzt; es ist aber fraglich, ob in der Natur eine derartige Temperaturerhöhung eintritt bzw. eintreten kann. H. Siedentopf stützt sich namentlich auf die ultramikroskopische Untersuchung, welche zeigt, daß die Färbung dilut verteilt ist, wie ein Pigment. Es erscheint sehr begreiflich, daß die Natriumteilchen bei der Erhitzung auf den Kristallspalten eindringen. H. Siedentopf konstatierte ferner, daß die Präparate das Phänomen der Pseudofluoreszenz zeigen, ebenso auch Pseudopleochroismus (siehe unten).

Aus folgenden Gründen glaubt er die Identität des färbenden Bestandteils des natürlichen blauen Salzes mit den künstlichen Präparaten folgern zu können.

1. Die in der Nähe des Siedepunktes von Natrium beschleunigte Entfärbung der natürlichen (?) und künstlich gefärbten Kristalle. Dieser Schluß ist aber irrig, da zwischen natürlichem und künstlichem Salz in dieser Hinsicht ein großer Unterschied besteht, wie S. 1111 gezeigt wurde.

2. Die Übereinstimmung der an den einzelnen ultramikroskopischen Teilchen, welche die Färbung erzeugen, beobachteten Farberscheinungen und insbesondere der Farbenänderungen bei höheren Temperaturen mit den von

¹⁾ H. Siedentopf, Ber. Dtsch. phys. Ges. 7, 268 (1905); Phys. Ztschr. 6, 855 (1905).

Wood an Häuten an einem Natriummetalle, die im Vakuum hergestellt waren, beobachteten Farben und Farbenschlägen.

3. Die halbmetallische Absorption der Teilchen, welche sich der metallischen von ultramikroskopischen Gold- und Silberteilen nähert.

4. Die Übereinstimmung der ultramikroskopischen Strukturen natürlicher und künstlich gefärbter Salze, sowie die Übereinstimmung der additiv (durch Na) gefärbten und der durch Strahlungen bewirkten. Eine solche Übereinstimmung genügt aber nicht.

5. Das übereinstimmende ultramikroskopische Verhalten der Steinsalzfärbungen und der durch kolloide Metalle gefärbten Gläser und Lösungen.

6. Das Auftreten der gleichen ultramikroskopischen Teilchen bei den Färbungen, welche durch Elektrolyse von geschmolzenem Steinsalz entstehen.

7. Wendet er sich mit Recht gegen die Annahme von Subchloriden.

8. Sprechen dafür die photoelektrischen Eigenschaften welche J. Elster und H. Geitel konstatiert haben.

F. Cornu¹⁾ hielt auf Grund der Arbeit von H. Siedentopf die Erklärung, blaues Steinsalz sei durch Natriumdampf gefärbt, für erwiesen. Dagegen haben sich aber später vielfache Bedenken erhoben.

Über den durch Druck erzeugten Dichroismus des blauen Steinsalzes hat auch H. Siedentopf²⁾ Untersuchungen ausgeführt. Er glaubt, daß die Eigenschaft durch Druck dichroitisch zu werden, beschränkt ist auf das natürliche blaue Steinsalz und auf das künstlich gefärbte; aber nur auf die durch Natriumdampf blau oder violett gefärbten. Dagegen konnte bei gelbem Steinsalz, erhalten durch Alkalidampf bei höheren Temperaturen, oder bei vorsichtiger Bestrahlung mit Kathodenstrahlen oder auch durch Radiumstrahlen kein Dichroismus beobachtet werden.

Wichtig war seine Beobachtung, daß solche Kristalle, welche parallel dem Dodekaeder oder dem Oktaeder gepreßt wurden, keinen Dichroismus zeigten. Die Schichtdicke war ohne Einfluß. Der künstliche Dichroismus geht nach einigen Wochen spontan zurück, was auch bei Erwärmung der Fall ist.

H. Siedentopf bemerkt bei dieser Gelegenheit, daß man nahezu undurchsichtige metallglänzende Überzüge von Natrium auf Chlornatriumkristallen erhalten kann, wenn man ausgeglühte wasserfreie Kristalle mit frischen Spaltflächen in die mit planer Al-Kathode versehene Bestrahlungsröhre legt.

Ferner hat H. Siedentopf die vorhin erwähnten künstlich gefärbten und gepreßten Steinsalzpräparate im Ultramikroskop untersucht; er fand, daß bei Ausübung des Druckes die ursprünglich unregelmäßig verteilten Polarisationszustände der einzelnen Teilchen sich so anordnen, daß sie alle gleichmäßig je zwei senkrecht zueinander polarisierte Farben aussenden, Grün und Orangerot. Die Erscheinung ist nicht an den Abstand und nicht an die Größe der einzelnen sichtbar zu machenden Farberteilen geknüpft. Die Polarisations-ebene der abgebeugten orangeroten Farbe liegt senkrecht zur gedrückten Hexaederfläche, wie die der in gleicher Richtung durchgelassenen blauen Farbe.

Als wichtiges Resultat dieser Beobachtungen von F. Cornu und H. Siedentopf möchte ich hervorheben, daß sich zwischen dem gepreßten Steinsalz, sei es natürliches Blausalz, sei es durch Natriumdampf gefärbtes, einerseits, dem

¹⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 38; ZB. Min. etc. 1910, 324.

²⁾ H. Siedentopf, Physik. Ztschr. 8, 850 (1907); Ber. Dtsch. Phys. Ges. 9, 621 (1907); Z. Kryst. 47, 87 (1907).

natürlichen ungepreßten Blausalz andererseits, ein wichtiger Unterschied ergibt: natürliches, blaues Steinsalz ist zumeist nicht gepreßt, da es sonst Dichroismus zeigen müßte und kann also durch Bestrahlung gefärbtes und dann durch Pressung blau gewordenen Salz (siehe K. Przibram, unten) nicht mit dem natürlichen blauen Steinsalz verglichen werden, da die Abwesenheit eines Pleochroismus zeigt, daß dieses eben nicht gepreßt wurde, was auch aus vielen anderen Eigenschaften desselben, wie auch aus den Lagerungsverhältnissen hervorgeht. Es gibt sogar, wenn auch selten, aufgewachsene blaue Kristalle.

Dagegen zeigt sich hier eine große Analogie zwischen künstlich mit Natriumdampf gefärbten einerseits, mit Kathodenstrahlen gefärbtem andererseits.

Anomale Doppelbrechung. Schon J. Brewster¹⁾ beobachtete Doppelbrechung durch Druck oder durch Erhitzung. Ch. Biot²⁾ fand, daß die durch Zerschlagen getrennten Teile sich so verhielten, als sei das Salz unter äußerem Druck oder bei höherer Temperatur und ungleich mäßiger Abkühlung auskristallisiert. Wertheim beobachtete, daß Steinsalz durch Druck dauernd doppelbrechend wird.

Weitere Beobachtungen in dieser Richtung machten H. Reusch,³⁾ sowie F. Klocke.⁴⁾

Blaufärbung von gepreßtem, bestrahltem Salz.

K. Przibram⁵⁾ glaubt, daß vielleicht seine Versuche, bei welchen Steinsalz, welches durch Radiumbestrahlung gelb gefärbt worden war, durch Pressung eine blaue Färbung annimmt, anzuwenden sind. Die Blaufärbung tritt nicht sofort ein, sondern erst nach der Belichtung, dabei hebt die Erhitzung auf 200° die Blaufärbung auf.

K. Przibram erwähnt selbst als Hindernis für die Erklärung auf diese Weise für das Zustandekommen des blauen Steinsalzes in der Natur, daß eben die Radiumbestrahlung auch nach Pressung nicht direkt zur blauen Farbe führt, daß diese sich erst vielmehr bei Tageslicht einstellt. In Wirklichkeit kann man meiner Ansicht nach kaum annehmen, daß das blaue Steinsalz, welches 500 m unter der Erdoberfläche gefunden wird, belichtet wurde, selbst wenn bewiesen wäre, daß ein einseitiger Druck, wie ihn die Versuche verlangen, vorhanden gewesen wäre (siehe darüber unten). K. Przibram glaubt aber durch eine Annahme diese Schwierigkeit beseitigen zu können; er meint, daß in der Natur nur sehr schwache Strahlungsintensitäten auftreten, was zweifelsohne richtig ist. Er folgert nun, daß solche schwache Strahlungsintensitäten überhaupt keine Gelbfärbung hervorbringen können, während die an gestörten Stellen erstehenden blauen Zentren bei ihrer großen Stabilität auch bei geringerer Intensität sich anhäufen können, so daß schon bei der Bestrahlung die blaue Farbe an Stelle der bei starker Intensität entstehenden grüngelben sich ausbilden solle.

Er verweist auf einen im Gange befindlichen Versuch, welcher jedoch lange Zeit in Anspruch nehmen wird.

¹⁾ J. Brewster beobachtete schon bei schwachem Druck rechtwinklige Streifensysteme, *Trans. Roy. Soc.* 1816, 1, 77 u. 167.

²⁾ Ch. Biot, *Mém. Acad. Paris* 18, 647 (1841). — Wertheim, *Pogg. Ann.* 86, 325 (1852).

³⁾ H. Reusch, *Mon.-Ber. Berliner Ak.* 1867, 222; *Pogg. Ann.* 132, 443 (1867).

⁴⁾ F. Klocke, *N. JB. Min. etc.* 1880, I, 82.

⁵⁾ K. Przibram, *Sitzber. Wiener Ak.* 136, 54 (1927).

Demgegenüber möchte ich¹⁾ auf meine Versuche hinweisen, durch direkte Bestrahlung mit Pechblende Farbenveränderung zu erzielen; bei diesen wohl sehr schwachen Strahlungsintensitäten, die übrigens im Dunkeln ausgeführt wurden, ist niemals eine bläuliche oder grünliche Farbe erzielt worden, sondern nur eine zart gelbe Färbung, die allerdings äußerst schwach war, aber doch ein reines Gelb zeigte.

Bis auf weiteres kann ich daher die Folgerungen von K. Przibram nicht anerkennen.

Einfluß der ultravioletten Strahlen. Das blaue Steinsalz wird unter dem Einfluß einer Heräus-Quecksilberlampe, falls es nicht sehr intensiv gefärbt ist, etwas blässer, ebenso bei Einwirkung von Bogenlicht; aber im ganzen ist die Einwirkung doch nur eine ganz geringfügige.

Dagegen verfärbt sich mit Radium bestrahltes gelb gewordenes Steinsalz äußerst schnell, es verblaßt; ein Salz von Wieliczka, welches 5r (der Radde-schen Skala) war, zeigte nach 8 Stunden nur mehr die Nuance 5u, ein anderes von Aussee (6p) war nach 35 Stunden 6u geworden, war also fast farblos.²⁾

Jedenfalls geht also die Verfärbung bei diesem weit energischer vor sich, als bei natürlichem, welches überhaupt nur einen ganz geringen Farben-unterschied zeigte. Demnach ist natürliches Salz in seiner Farbe sehr stabil.

Künstlich durch Natrium gefärbtes Salz ist ebenfalls stabil, wenn es auch kleine Veränderungen zeigt; ein Salz, welches vor zwanzig Jahren braun und violett gefärbt worden war, zeigte nur geringe Unterschiede.

Stabilität der mit Radium bestrahlten Steinsalze.³⁾ Diese ist eine sehr geringe; selbst in einer verschlossenen Lade ändert sich die Farbe bald, im Tageslicht ebenso; ich bemerkte Unterschiede bei Bestrahlung in der Queck-silberlampe und beim Verblässen im Tageslicht, welches naturgemäß viel lang-samer vor sich geht. Über das erstere wurde soeben berichtet, was das andere anbelangt, so verhielten sich merkwürdigerweise verschiedene Stücke recht ver-schieden, auch bei einem und demselben Fundorte; so zeigten einzelne Stücke von Wieliczka sogar nach 18 Monaten, in einer verschlossenen Lade aufbewahrt, keine Veränderung in der Intensität der Färbung, wohl aber im Farbenton, sie waren grau bis schwärzlichgrau geworden.

Ein körniges Salz von Wieliczka war nach 8 Tagen farblos.

Von Staßfurter Vorkommen verblaßte eines nach wenigen Tagen, ein anderes behielt noch viele Wochen hindurch seine allerdings weniger intensive graugelbe Farbe.

Gegen Temperaturveränderung ist ebenfalls bestrahltes Steinsalz empfind-lich. Bei Erhitzung fand ich die Temperatur des Farbloswerdens für ein Salz von Staßfurt bei 170° (nach halbstündigem Erhitzen). Ein Vorkommen von Wieliczka war bei 180°, nach Erhitzen während 1½ Stunden entfärbt; bei 60° war es graugelb geworden. Bei bestrahlten Salzen geht die Farbe von Gelb ins Graugelbe und Graue, nicht wie bei natürlichem Salze durch Violett.

Der Schnelligkeit des Entfärbens nach steht Steinsalz so ziemlich an der Spitze, es entfärbt sich rascher als Fluorit, Baryt, Topas, Apatit oder Quarz; nur der Sylvin entfärbt sich noch viel rascher.

¹⁾ C. Doelter, Tsch. min. Mit. Festband f. Fr. Becke, 1926.

²⁾ Derselbe, Sitzber. Wiener Ak. 129, 423 (1920).

³⁾ Derselbe, ZB. Min. etc. 1922, 161.

Einfluß von Pechblende. Ich¹⁾ habe Steinsalz direkt in Berührung mit grobem Pulver von Pechblende gebracht und durch viele Monate belassen; farbloses Salz von Wieliezka, war nach Jahresfrist sehr zartgelb gefärbt, ein zweites Stück war unverändert geblieben.

Interessant war ein Stück von Staßfurt mit blauem Einschluß, welcher einen violetten Rand besaß; es zeigte sich nach etwa 3 Monaten eine Veränderung in den Umrissen dieses farbigen Teiles.

Neue Versuche.

Über die blaue Farbe des Steinsalzes haben sich vor kurzem auch die Physiker T. E. Phipps und W. R. Brode²⁾ geäußert. Nach Besprechung der Arbeiten von Siedentopf, Zsigmondy, T. Svedberg einerseits, G. Spezia andererseits, betonen sie, daß sie das Problem in zwei Teile teilen; Untersuchung der künstlich gefärbten Salze und dann die des natürlichen blauen.

Zunächst werden beide Arten von Salzen auf alkalische Reaktion untersucht. Dies ist wichtig, denn von anderen Physikern wird auf diese Reaktion scheinbar wenig Wert gelegt. Es wurden von den genannten Forschern wäßrige Lösungen beider Salze mittels der Wasserstoffelektrode verglichen; ebenso farblose Salze verschiedener Provenienz, so von Staßfurt, Navarra und Michigan.

Es zeigt sich, daß freies Natrium nur in den auf künstlichem Wege mit Natriumdampf gefärbten enthalten war. Das natürliche blaue Steinsalz von Staßfurt verhält sich bei dieser Untersuchung genau so wie farbloses, welches kein Natrium aufweist.

Es wurden nun die beiden Kategorien von blauen Salzen mit einem Spektrophotometer (nach Keuffel-Esser) untersucht. Dabei wurde die Untersuchung bis zu jenen Temperaturen ausgedehnt, bei welchen Farbwechsel eintrat. Bei der photometrischen Aufnahme der Absorptionsbanden ergab sich folgendes:

Bei Zimmertemperatur liegen Absorptionsbanden des natürlichen blauen Steinsalzes im Grün bei 524 m μ und im Rot bei 640—660 m μ , von welchen letzteres die intensivere ist. Wenn man die Temperatur bis 320^o erhöht, rückt das rote Absorptionsmaximum zunächst nach Gelb hin, kehrt aber wieder ein wenig zurück nach Gelb, wobei fortgesetzt eine Verflachung der Absorptionskurve stattfindet. Dieses Verhalten des Maximums wurde in allen Fällen von langsamer wie plötzlicher Erhitzung wahrgenommen. Die untere Grenze der Wanderung des Maximums nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums ist bei 589 m μ anzunehmen.

Wesentlich verschieden in dieser Hinsicht verhielten sich die künstlich mit Natriumdampf gefärbten Salze. Es ergaben sich nicht nur ganz verschiedene Färbungen (was ja auch bereits früher konstatiert worden war), sondern, was wichtig, auch die Absorptionsspektren waren ganz verschieden. Häufig fehlt die grüne Absorptionsbande. Es existiert nur ein einziges Absorptionsmaximum zwischen 560 und 620 m μ als äußerste Grenze der verschiedenen Varietäten.

¹⁾ C. Doelter, Tsch. min. Mit. 1926. Festband F. Becke.

²⁾ T. E. Phipps u. W. R. Brode, Journ. Phys. Chem. **30**, 507 (1926). Siehe Ref. N. JB. Min. etc. 1927, I, 24.

Ferner wurde das Verhalten bei hohen Temperaturen nochmals geprüft; allerdings existieren darüber, wie wir sahen, mehrere Untersuchungen. Nach den genannten Forschern ist es bedeutend komplizierter und veränderlich.

Demnach bestätigen die Verfasser die schon von mir und anderen nachgewiesenen Unterschiede natürlicher und künstlich gefärbter Salze bezüglich der Farbenveränderungen bei Temperaturerhöhung; sie ergeben eine Bestätigung der Versuche von G. Spezia bezüglich der alkalischen Reaktion und sie zeigen, daß die Unterschiede beider Arten von Salzen bei der Untersuchung durch das Spektrometer hervortreten.

Die Unterschiede der beiden Salzarten liegen nach den Genannten bereits im Kristallgitter. Sie machen die Hypothese, daß bei natürlichem blauen Salz abnorme Kraftwirkungen zwischen den Elektronen bestehen, während bei den künstlich gefärbten die Kraftwirkung aus den anziehenden Kräften des Metallatoms und den dielektrischen Kräften des Gitters selbst sich ergibt. Es wäre sehr nützlich, wenn die genannten Forscher ihre Untersuchungen auch auf mit Radium bestrahltes Steinsalz ausdehnen würden.

Berta Zeckert¹⁾ hat Versuche ausgeführt und Berechnungen angestellt über die Verfärbung durch β - γ -Strahlen und die Entfärbung im Dunkeln. Es kann natürlich auf diesen rein physikalisch interessanten Gegenstand nur kurz eingegangen werden, da er mehr von theoretischem Interesse ist. Bei Steinsalz konnte schon weit unter 200° und bei Strahlendosen, die zum Blauumschlag noch lange nicht ausreichen, eine photometrisch meßbare irreversible Zunahme der Absorption in den längeren Wellen konstatiert werden.

Es wurden Verfärbungsversuche am Steinsalz bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt zwischen 50—120°, wobei sich zeigte, daß die Sattwerte der Verfärbung bei diesen Temperaturen früher als bei Zimmertemperatur eintreten.

Es tritt die Frage auf, ob die von K. Przi Bram beobachtete Erscheinung, daß gelbes Steinsalz, durch Radiumstrahlung erhalten, bei 200° einen Farbumschlag in Blau zeigen kann, in der Natur eintreten kann. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200° würde nach der geothermischen Tiefenstufe einer Schichtdicke von mindestens 7000 m entsprechen; wahrscheinlich aber viel mehr, da ja in größeren Tiefen die Zunahme der Tiefenstufe wahrscheinlich ist. Wir müßten also annehmen, daß zur Blaufärbung die Steinsalzsicht in einer solchen Tiefe liegen müßte, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft, da höchstens der zehnte Teil anzunehmen ist. Bei einer solchen Tiefe wäre aber Steinsalz wohl plastisch, was aber bei den natürlichen Vorkommen nicht oder nur ausnahmsweise der Fall ist und gerade in diesen Fällen handelt es sich nicht um blaues Salz.

Demnach dürfte in der Natur ein solcher Farbumschlag durch Temperaturerhöhung kaum eingetreten sein.

Solange es nicht gelingt, ein blaues Steinsalz direkt unter Bedingungen, wie sie in der Natur vorhanden sind, zu erhalten, wird man keine sichere Annahme über die Natur des Blausalzes machen können.

Blaue Färbungen anderer Salze.

Die allochromatische Färbung von blauen Salzen, sei sie durch was immer hervorgebracht, ist nicht diesem allein eigen.

¹⁾ B. Zeckert, Sitzber. Wiener Ak. 136, 337 (1927).

So zeigen Coelestin, Baryt, manchmal Anhydrit, um nur einige Beispiele zu nennen, Blaufärbung, welche wahrscheinlich durch kolloiden Schwefel, welcher ja alle Farben annehmen kann, verursacht werden dürfte. (Vgl. auch bei diesen Mineralien.)

Für blauen Anhydrit wurde von K. Kinoshita kolloides Calciumsulfat angenommen. (Siehe S. 192.)

Interessant ist das Vorkommen von blauem Kainit, welches Br. Baumgärtel¹⁾ beschrieb. Er beobachtete Kainitkristalle, welche eine dilute Blaufärbung aufweisen; nur vier Kristalle zeigten dies, die übrigen waren farblos (es gibt auch gelblich gefärbte und auch fleischrot gefärbte Kainite). Die Farbe war ziemlich gleichmäßig; an einzelnen Stellen beobachtete er aber dunklere Flecken. Einschlüsse ließen sich auch unter dem Mikroskop nicht nachweisen.

Der Kristall zeigt Pleochroismus: Violett, Gelb, Blau.

Br. Baumgärtel schreibt die Färbung fremden Beimengungen zu, ohne sich über deren Natur zu äußern. Jedenfalls wird es nicht Natrium sein, da Kainit ja ein Doppelsalz von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid ist. Ich vermute, daß auch hier die Farbe durch Schwefel verursacht ist.

E. Goldstein²⁾ hat bei seinen Versuchen zahlreiche Salze blau färben können, so Natriumsulfat, Natriumborat und andere Alkalisulfate und Alkalihaloide, Borate usw.; es waren darunter auch natriumfreie.

E. Goldstein hat aber auch zahlreiche organische Substanzen, welche allerdings Halogene enthielten, blau färben können. E. Goldstein meint, daß sowohl das Metall, als auch das Halogen färbend auftreten kann; er denkt sich die gefärbten Moleküle als allotrope Modifikationen in der nicht gefärbten Masse enthalten.

Jedenfalls geht aus all diesem hervor, daß man zur Erklärung der Blaufärbung nicht gerade immer Natrium heranziehen muß.

Lumineszenzerscheinungen.

Fluoreszenz. F. Kreutz³⁾ beobachtete Fluoreszenz bei blauem Steinsalz von Kalusz, welches bei auffallendem Licht violett oder schwärzlichblau, im durchgehenden Licht lasurblau oder grünlichblau war; besonders war aber die Fluoreszenz an dem künstlich mit Natriumdampf gefärbten zu sehen.

G. Spezia⁴⁾ hatte ein natürliches blaues Salz mit Natriumdampf erhitzt und dieses war braun geworden; dieses braune Stück wurde mit einem vorher abgetrennten Stücke des ursprünglichen blauen Salzes erhitzt und der blaue Teil des ursprünglichen Stückes wurde entfärbt, der andere künstlich gefärbte Teil zeigte Fluoreszenz und zwar im durchgehenden Licht einen Farbenton ins Bläuliche, während im auffallenden Lichte ein rötlicher Farbenton zum Vorschein kam.

Fr. Focke⁵⁾ beobachtete bei den künstlich gefärbten Salzen Fluoreszenz.

F. Cornu⁶⁾ konnte bei künstlich gefärbten Salzen und zwar an solchem Steinsalz, welches blau oder violett gefärbt worden war, Fluoreszenz beobachten.

¹⁾ Br. Baumgärtel, ZB. Min. etc. 1905, 449.

²⁾ E. Goldstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1976 (1903).

³⁾ F. Kreutz, Anz. Akad. Krakau 1895, 118.

⁴⁾ G. Spezia, l. c., vgl. S. 1107.

⁵⁾ Fr. Focke, l. c.

⁶⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 49.

In Übereinstimmung mit H. Giesel erhielt er eine rotbraune Farbe im auffallenden Lichte; bei acht Versuchsreihen erhielt er aber nur zwei fluoreszierende Präparate. Durch Druck bei Einpressen in einen Schraubstock verloren sie die Fluoreszenz vollkommen. Dagegen nahm diese bei Erhitzung des Stückes im Bunsenbrenner zu. Die Farbe änderte sich dabei in Tiefviolett, dann in Dunkelblau; bei dunkler Rotglut wurde das Salz purpurfarben (siehe meine Versuche, S. 1111) und die Fluoreszenz verlor sich. Bei Erhitzen in Kaliumdampf konnte F. Cornu die Erscheinung der Fluoreszenz nicht wahrnehmen.

F. Cornu nannte diese Erscheinung Pseudofluoreszenz.

Phosphoreszenz. F. Kreutz¹⁾ konstatierte, daß bei Steinsalz nach vorheriger elektrischer Entladung bei gelindem Erwärmen Phosphoreszenz eintrat. K. v. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler²⁾ konnten bei natürlich gefärbtem Steinsalz beim Erwärmen schwache Phosphoreszenz mit weißem Licht wahrnehmen.

F. Cornu³⁾ stellte in dieser Hinsicht eine Reihe von Versuchen an, konnte aber niemals dergleichen beobachten; er meint, daß die Phosphoreszenz einem zufälligen Umstande zu verdanken sei; übrigens ergab sogar ein braunes Salz von Starunia (Galizien), das durch Petroleum braun gefärbt war, ein negatives Resultat.

Lumineszenz mit Röntgenstrahlen. Bereits W. Röntgen hat das Leuchten des Steinsalzes auf diese Art konstatiert. K. Keilhack konnte starke Leuchtkraft mit Röntgenstrahlen konstatieren, wobei im Gegensatz zu anderen, von ihm untersuchten Mineralien ein Nachleuchten eintrat.

Bei Steinsalz wurde die Lumineszenz auch von B. Gudden⁴⁾ erzeugt, und zwar durch Röntgenstrahlen. Siehe auch B. Gudden und R. Pohl;⁵⁾ übrigens ist dies eine ähnliche Beobachtung, wie sie von K. Keilhack⁶⁾ gemacht wurde, welche scheinbar den Physikern entgangen ist.

Radio-Photolumineszenz. So bezeichnet K. Przibram die Eigenschaft eines Stoffes nach Vorbestrahlung mit Radiumstrahlen, durch gewöhnliches Licht zu längerem Nachleuchten angeregt zu werden, als ohne diese Vorbehandlung.

K. Przibram⁷⁾ sagt, daß die Erscheinung wesensgleich mit der von E. Goldstein⁸⁾ entdeckten Phosphoreszenz der durch Kathodenstrahlen verfärbten Salze nach Belichtung mit Tageslicht sei, nur daß dort die Erscheinung auf eine Oberflächenschicht von sehr geringer Dicke beschränkt ist, während im hier behandelten Falle der Kristall als Ganzes leuchtet.

K. Przibram⁹⁾ hat für Steinsalz diese Radiolumineszenz genau untersucht und auch eine theoretische Erklärung versucht, welche hauptsächlich in der Hebung des Elektrons auf eine höhere Bahn (Erregung) beruht, aus der es unter Lichtemission wieder hinabfällt. Für weitere Details verweise ich auf die Originalabhandlung.

¹⁾ F. Kreutz, wie oben.

²⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, Tsch. min. Mit. **18**, 321 (1899).

³⁾ F. Cornu, l. c.

⁴⁾ B. Gudden, Phys. Z. **26** (1924).

⁵⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ebenda **23**, 417 (1923).

⁶⁾ K. Keilhack, Z. Dtsch. geol. Ges. **50**, 133 (1898).

⁷⁾ K. Przibram, Sitzber. Wiener Ak. **134**, 321 (1925).

⁸⁾ E. Goldstein, Nature 1914, 494.

⁹⁾ K. Przibram, Sitzber. Wiener Ak., l. c.

Siehe auch die Arbeiten von E. Jahoda¹⁾ und von R. Frisch.²⁾ Ersterer hat in einem Steinsalz von Staßfurt rote Lumineszenz nachgewiesen, wobei sich Unterschiede mit dem Steinsalz von Wieliczka ergaben; die Unterschiede sind: Rote Radio-Photolumineszenz, Erhöhung der Lumineszenzerscheinungen, rote Anfangsfarbe und dann Farbenwechsel nach Gelbgrün bei der Radiofluoreszenz und Thermolumineszenz, rascherer Anstieg, höherer Sattwert, Fehlen des Blauumschlags. Das Maximum des Absorptionsspektrums liegt bei $460 \mu\mu$, wie bei gewöhnlichem Steinsalz, das Maximum der Erregungsverteilung, der roten Radio-Photolumineszenz bei $495 \mu\mu$.

E. Jahoda¹⁾ ist der Ansicht, daß bei dem untersuchten Steinsalz von Staßfurt die Ursache des abweichenden Verhaltens (im Vergleiche mit dem früher von K. Przißram und anderen untersuchten) in einer Beimengung von Mangan zu suchen ist. In der Tat konnte er in dem betreffenden Salze Spuren von Mangan und Eisen nachweisen. (F. Kreuz hatte bekanntlich die Blaufärbung des Steinsalzes einem Gehalte an Eisenphosphat zugeschrieben.)

E. Jahoda hat durch Zusatz verschiedener Metallzusätze sämtliche Eigenschaften des rot fluoreszierenden Steinsalzes aus Staßfurt, insbesondere seine rote Fluoreszenz zu reproduzieren versucht. Es wurden künstliche Kristalle sowohl aus Schmelzfluß, als auch aus Lösungen hergestellt, welchen verschiedene Substanzen: Mn, Cu, Ni, Co, U, Pb, Zn, Co, Fe, KCl, Na_2O_2 zugesetzt waren. Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle nach E. Jahoda.

Hierbei bedeutet schw. = schwach, st. = stark, m. = mittel.

Zusatz	Herstellungsart	Radiofluoreszenz	Radio-phosphoreszenz	Rote Radio-Photo-fluoreszenz	Radio-Photo-phosphoreszenz	Thermolum.
KCl	Lösung	—	—	—	—	—
Na_2O_2	"	grünlich, schw.	schw.	—	—	—
Mn	"	rötlich, st.	rötlich, st.	st.	rötlich, st.	rötl.,dann gelbl.
Mn	Schmelze	" "	" "	st.	" "	"
Mn + Fe	Lösung	" schw.	" "	m.	" "	"
Mn	Gemenge von NaCl u. MnCl_2	grünlich, st.	grünl., m.	—	grünlich, st.	"
Cu	Lösung	gelblich, m.	" "	m.	" m.	hellblau
Cu	Schmelze	grünl.,gelbl.,m.	" "	st.	" st.	"
Co	Lösung	gelblich, m.	" "	st.	gelblich st.	"
Ni	"	" "	" "	st. (gelbl.)	" m.	grünblau
Ni	Schmelze	" "	" "	sehr schw.	" st.	"
U	Lösung	rötl., gelbl., st.	" "	st.	" st.	bläulich (st.)
U	Schmelze ³⁾	×	×	×	×	×
Zn	Lösung	gelblich, m.	grünl. m.	schw.?	gelblich m.	violett?
Zn	Schmelze	schw.	" schw.	—	" "	"
Fe	Lösung	grünlich, m.	" m.	—	" "	grün (schw.)
Sn	"	schw.	" schw.	—	grünlich m.	violett
Pb	"	gelblich, st.	" m.	schw.?	" "	"
Pb	Schmelze	" schw.	—	schw.?	" "	graublau

¹⁾ E. Jahoda, Sitzber. Wiener Ak. 133, 675 (1926).²⁾ R. Frisch, l. c.³⁾ Es war in keinem Fall möglich, aus der Schmelze Kristalle mit U-Zusatz herzustellen.

E. Jahoda schließt aus den Versuchen, daß bei der genannten Staßfurter Salzdruse die rote Radio-Photolumineszenz durch eine Beimengung von Mangan verursacht ist, in der allerdings minimalen Konzentration von 1:10000 bis 1:1000.

Die Absorptionsspektren werden durch die Zusätze fast gar nicht beeinflusst.

E. Jahoda bemerkt auch, daß durch das Schmelzen der Kristalle die Verfärbung begünstigt wird (was bereits E. Goldstein hervorgehoben hatte). Die Verfärbung wird bei Steinsalz labiler, im Gegensatz zu anderen Alkalichloriden, wo das Schmelzen die Stabilität erhöht.

Die Verfärbungsgeschwindigkeiten nehmen in folgender Reihenfolge zu:

1. Steinsalz (Wieliczka).
2. Rot fluoreszierendes Staßfurter Salz.
3. Geschmolzenes reines NaCl.
4. Geschmolzenes NaCl mit Cu.
5. Geschmolzenes NaCl mit Mn.

Auch die Entfärbbarkeit durch Licht wird in der Reihenfolge größer und zwar sind die Unterschiede sehr bedeutende.

Thermolumineszenz. Diese Eigenschaft ist von E. Wiedemann und G. C. Schmidt entdeckt worden. Genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand wurden von K. Przibram und M. Belar¹⁾ ausgeführt. Auch das bestrahlte Steinsalz zeigt die Lumineszenz, das mit Natrium gefärbte aber nicht. Eine weitere Arbeit stammt von K. Przibram.²⁾

Tribolumineszenz. Auch über diesen Gegenstand wurde vor kurzem berichtet. Siehe H. Longchambon.³⁾

Färbung durch Natriumsubchlorid.

Die Hypothese, daß die blaue Färbung durch ein Subchlorid des Natriums erzeugt wurde, ist bereits von E. Wiedemann, G. C. Schmidt und anderen gemacht worden. Es handelt sich dabei um die durch Kathodenstrahlen gefärbten Haloide. Später hat R. Abegg⁴⁾ eine Untersuchung angestellt, indem er die Versuche von E. Goldstein wiederholte. Eine Berechnung, welche R. Abegg ausführte, ergab, daß die aus nur 1 mg KCl (oder NaCl) bei einer Bildung von Subchlorid frei werdende Menge Chlor in dem Raum des Apparates einen Druck von nahezu 1 mm Quecksilber ausüben müßte, der bereits merkliche Änderungen in den Entladungserscheinungen hervorbringen müßte. Bei dem Versuche R. Abeggs war aber die zehntausendfache Menge von 1 mg angewandt worden. Es ist nach ihm unwahrscheinlich, daß eine Chlorentwicklung bei der Bestrahlung von NaCl oder KCl ausbleiben würde. Er hat in den bestrahlten Mengen der Chloride nach Auszug mit Wasser keine Alkalinität nachweisen können. Ferner hat R. Abegg nachgewiesen, daß die Farbe der genannten Haloide einer gesättigten Lösung des Haloids gegenüber völlig haltbar ist.

Ferner wurde durch einen dünnen Brei von in gesättigter Lösung befindlichem, braungefärbtem Natriumchlorid ein Strom von Chlorgas hindurchgeleitet, ohne daß eine Entfärbung eingetreten wäre; auch nach mehrwöchent-

¹⁾ K. Przibram u. M. Belar, Sitzber. Wiener Ak. **132**, 269 (1923).

²⁾ K. Przibram, Sitzber. Wiener Ak. **134**, 233 (1925).

³⁾ H. Longchambon, Bull. soc. min. **48**, 189 (1925).

⁴⁾ R. Abegg, Wied. Ann. **62**, 425 (1897).

lichem Stehen desselben trat keine Entfärbung ein. Obwohl R. Abegg seine Einwürfe nur gegen die Existenz eines Natriumsubchlorids macht, gelten diese jedoch ebenso, ja noch in höherem Maße, gegen die Anwesenheit von Natriummetall. Damals war aber die Hypothese der Färbung durch Natriummetall noch nicht aufgestellt worden.

Die Existenz dieses Natriumchlorids hat zwar manche Anhänger gehabt, ist aber auch vielfach bekämpft worden; es ist leider hier nicht möglich, diesen Gegenstand ausführlich zu behandeln, es mögen nur einige Arbeiten hervorgehoben werden. Der erste, welcher diese Hypothese machte, war H. Davy. R. Bunsen glaubt, daß bei der Elektrolyse der Chloralkalien sich ein Subchlorid bildet, weil keine Spur von Metall sichtbar ist.

R. Lorenz¹⁾ weist auf die Möglichkeit der Löslichkeit von Metallnebel in Salzschnmelzen hin und meint, es bedürfe nicht unbedingt der Annahme von Subhaloiden als der einzigen Möglichkeit der Erklärung der Stromverluste bei der Elektrolyse von NaCl. Setterberg²⁾ ist für die Annahme eines Subchlorids, ebenso W. Borchers³⁾, welcher die Stromverluste bei der Elektrolyse dadurch erklärt. Für die Bildung von Metallnebel entscheidet sich auch L. Stockem.⁴⁾ Diese Arbeiten beziehen sich aber alle auf die Elektrolyse der Haloidsalze.

Im allgemeinen scheint die Existenz eines Natriumsubchlorids in neuerer Zeit vielfach angezweifelt zu werden.

Zur **Erklärung der Blaufärbung des Steinsalzes** hat auch E. Pieszczyk⁵⁾ das Natriumsubchlorid in Anspruch genommen. Er suchte durch Analyse des blauen Steinsalzes, in welchem er nur 60,21% Chlor statt 60,62% fand, den Beweis zu erbringen, daß blaues Salz chlorärmer sei. Bei der Entfärbung durch Glühen sollen sich aber doch 60,60% Chlor entwickeln. Es muß aber bezweifelt werden, ob diese Differenzen nicht anderweitig erklärbar sind, denn verschiedene Analysen von Steinsalz ergeben verschiedene Mengen von Chlor (siehe Analysentabelle).

E. Pieszczyk spricht sich gegen die Annahme von metallischem Natrium aus, da die blaue Farbe des Pulvers weder durch Kochen mit Alkohol noch durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr mit Quecksilber verschwindet, während bei Anwesenheit von Natrium eine farblose Alkoholverbindung (im ersten Falle) oder bei der Behandlung mit Quecksilber ein farbloses Amalgam sich bilden müßte.

Dieser Versuch von E. Pieszczyk ist wichtig und es ist merkwürdig, daß er bei der Diskussion über die blaue Farbe des Steinsalzes stets ignoriert wurde.

Vergleich des natürlichen Blausalzes mit künstlich gefärbtem.

Ich stelle im folgenden die Unterschiede bzw. die Übereinstimmung zusammen:

1. Bei natürlichem Blausalz und künstlich mit Natrium gefärbtem.
2. Bei natürlichem Salz und durch Radiumstrahlung gefärbtem.
3. Künstlich gefärbtem und durch Radiumstrahlung gefärbtem.
4. Bei durch Kathodenstrahlen und Radiumstrahlen gefärbtem.

¹⁾ R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze 1905, 71. Siehe auch R. Lorenz und W. Eitel, Pyrosol, 1926.

²⁾ Setterberg, Pogg. Ann. 211, 105 (1882).

³⁾ W. Borchers, Elektrochemie, nach R. Lorenz, l. c.

⁴⁾ L. Stockem, Z. f. angew. Chem. 17, 431 (1904).

⁵⁾ E. Pieszczyk, Pharmazeut. Zeitg. 50, 929 (1905).

1.

Natürliches Blausalz

Reaktion: Neutral

Entfärbungstemperatur 200—350°

Farbe: Blau, Violett

Einfluß der ultravioletten Strahlen:
Keiner**Künstlich durch Natrium gefärbt**

Schwach alkalisch

über 600°

Gelb, Braun, seltener Blau

2.

Natürliches Blausalz

Reaktion: Neutral

Entfärbungstemperatur 200—350°

Farbe: Blau, Violett

Einfluß der Ultraviolettstrahlung:
Keiner

Einfluß der Pressung: Dichroismus

Mit Radiumstrahlen behandeltes farbloses Salz

Schwach alkalisch

< 200°

Gelb, Braun

Zuerst Grau, dann Entfärbung,
Ausnahmsweise Blaufärbung nach
Belichtung

3.

Durch Na gefärbt

Reaktion: Alkalisch

Farbe: Gelb bis Braun

Entfärbungstemperatur über 600°

Ultraviolettstrahlung: wenig Einfluß

Durch Radiumstrahlung gefärbt

Schwach alkalisch

Gelb bis Braun

< 200°

Zuerst Grau, dann farblos

4.

Mit Kathodenstrahlen behandelt

Reaktion: Alkalisch

Entfärbungstemperatur

Farbe: Gelb, selten Blau

Einfluß der Ultraviolettstrahlung:
Keiner**Mit Radiumstrahlen behandelt**

Schwach alkalisch

< 200°

Gelb bis Braun

Grau bis farblos

Siehe auch die chemischen Unterschiede.¹⁾

Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die Becquerelstrahlung. Nach J. Elster und H. Geitel²⁾ wird in unterirdischen Räumen durch spontane Ionisierung eine wesentlich stärkere Zerstreuung der Elektrizität beobachtet, während dagegen in den weiten Hallen der Steinsalzbergwerke, wie auch in jenen der Kalibergwerke die Elektrizitätszerstreuung eine weit geringere ist. Die Verfasser weisen speziell auf das Bergwerk von Vienenburg a. H. hin, wo sie 0,1% gegen 1,3% in der Minute fanden. Diese Messung aus dem Jahre 1901 wurde später von J. Elster und H. Geitel mit verfeinerten Instrumenten im Salzbergwerk Hedwigsburg bei Wolfenbüttel vervollständigt. Sie fanden, daß die Ionisierung der Luft sich um etwa 28% vermindert in einem von Steinsalz in dicken Schichten umgebenen Raume.

Diese Verminderung der Elektrizitätszerstreuung rührt her von der Schirmwirkung des Steinsalzes gegen ionisierende Strahlen, welche von außen kommen.

¹⁾ C. Doelter u. H. Hueber, Anz. d. Wiener Ak. 21. Juni 1928.

²⁾ J. Elster u. H. Geitel, Physik. Ztschr. 6, 733 (1905); Z. Kryst. 44, 183 (1907).

Es ist bedauerlich, daß diese Beobachtungen keine Fortsetzung gefunden haben, da, wenn die Becquerelstrahlen durch die Steinsalzsichten wie bei einem Schirm aufgehalten würden, sich die blaue Farbe des Steinsalzes nicht durch diese Strahlung erklären ließe.

H. Precht¹⁾ hat die Ansicht ausgesprochen, daß die Radiumstrahlung auf den zahlreichen Spalten der Salzbergwerke sich zeigt: Er glaubt, daß in den Staßfurter Salzablagerungen Radiumemanationen eine große Rolle spielen; dies deckt sich nicht mit den Beobachtungen von J. Elster und H. Geitel. Jedenfalls ist seine Ansicht nicht bewiesen.

Zusammenfassung.

Zum Schlusse kommen wir zu der Frage, wie in der Natur blaues Steinsalz entsteht, wobei gleich gesagt werden muß, daß diese Frage heute noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden kann; es handelt sich um mehr oder weniger wahrscheinliche Hypothesen. Es müssen hier nicht nur physikalische Untersuchungen, wie sie ja mit großer Genauigkeit in der letzten Zeit von K. Prziham und seinen Schülerinnen ausgeführt wurden, sondern auch chemische Momente berücksichtigt werden, ferner das Vorkommen in der Natur, die Verteilung des Farbstoffes und anderes mehr.

Die gestellte Hauptfrage zerfällt in folgende zuerst zu lösende Nebenfragen:

1. Sind mit Natrium gefärbte Stücke mit den durch Bestrahlung erhaltenen gefärbten Salzstücken identisch?
2. Sind die mit Natrium gefärbten oder durch Bestrahlung erhaltenen Verfärbungen, wenn sie untereinander gleich sind, mit den natürlichen zu identifizieren?

Zu der ersten Frage ist allerdings zu bemerken, daß diese Identität, wenn sie auch nicht ganz sichergestellt ist, doch durch neuere Untersuchungen an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die früher erwähnten physikalischen Untersuchungen von K. Prziham und anderen haben eine Reihe von Punkten nachgewiesen, in welchen eine Übereinstimmung beider vorhanden ist. Auch die von mir konstatierte alkalische Reaktion (S. 1127) deutet auf die Gegenwart von Natrium hin.

Eine unbedingte Sicherheit dafür ist aber auch heute noch nicht gegeben, da kein exakter Beweis vorliegt, daß in dem durch Strahlung verfärbten Salz Natrium vorhanden ist, wenngleich sich beide in vielen Punkten gleich verhalten. Als Verschiedenheit möchte ich die Labilität der Strahlungsverfärbungen hervorheben, welche sehr groß ist. So verlieren durch Radium gelb verfärbte Stücke schon bei 200°, oft aber schon weit unter diesem Punkte ihre Farbe, während die künstlich durch Natrium gefärbten bei 600° noch nicht entfärbt sind und erst bei dem Siedepunkt des Natriums (wie schon H. Siedentopf nachwies), ihre Farbe einbüßen; das sind immerhin Unterschiede. Der Unterschied in der Stabilität ist bisher noch nicht aufgeklärt; möglicherweise handelt es sich um verschiedene Dispersitätsgrade.

Es wären auch Parallelversuche mit durch Natrium gefärbtem Steinsalz bezüglich der Druckwirkung notwendig.

¹⁾ H. Precht, Z. anorg. Chem. **21**, 1651 (1908).

Die Möglichkeit, daß durch Radiumbestrahlung infolge Elektrolyse oder Ionisierung oder andere ähnliche Vorgänge Natrium frei wird, habe ich bereits 1915 betont. Ich habe auch auf die Ähnlichkeit der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen hingewiesen, da ich bei mehreren Steinsalzen bei sehr hohem Vakuum Blaufärbung erhielt (siehe S. 1112).

Was die zweite Frage anbelangt, so muß man sie wegen der großen Unterschiede dieser beiden Arten eher verneinen. Im blauen Salz ist wahrscheinlich kein Natrium vorhanden, da sonst die alkalische Reaktion wie bei den mit Radium bestrahlten auftreten müßte. Ich habe nun zusammen mit Herrn H. Hueber¹⁾ einige Versuche über alkalische Reaktion ausgeführt. Blaues Salz gibt auch nach 48 Stunden keine Reaktionsfärbung mit Phenolphthalein, während das mit Radium bestrahlte ursprünglich farblose Steinsalz öfters charakteristische rote Färbung zeige. Man muß daher annehmen, daß im bestrahlten Salz Natrium vorhanden ist, im blauen aber nicht.

Interessant war auch folgende Reaktion. Wenn man Blausalz, dessen Pulver farblos ist, mit Wasser begießt, so zeigt es eine blaßblaue Farbe, was, wenn Natrium vorhanden wäre, nicht erklärlich wäre.

Ähnlich ist das Verhalten mit Alkohol. Pulvert man blaues Salz unter Alkohol, so verliert er seine blaue Farbe nicht, in beiden Fällen wird braunes bestrahltes Salz sofort farblos. Vergleichende Reaktionen mit Salzsäure und Schwefelsäure fielen in beiden Fällen verschieden aus.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes:

Die Frage nach der Herkunft und der Natur des blauen Steinsalzes beschäftigt Mineralogen, Geologen, Physiker und Chemiker. Ursprünglich interessierten sich dafür nur die ersteren, während jetzt diese Frage mehr von Physikern diskutiert wird. Sie kann aber nicht einseitig nach einer Richtung gelöst werden, da die Verhältnisse in der Natur von der größten Wichtigkeit sind, und in erster Linie berücksichtigt werden müssen.

Das Experiment muß vor allem mit den in der Natur möglichen Bedingungen im Einklang stehen.

Die Literatur ist in den letzten Jahren lawinenhaft angeschwollen, so daß hier nicht alle Arbeiten besprochen werden konnten; immerhin habe ich mich bemüht, die wichtigsten kurz zu referieren. Ausführliche Literaturangaben über die physikalische Literatur hat K. Przißram in der Zeitschrift für Physik gegeben und sei auf dessen Zusammenstellung verwiesen.

Es soll nun hier das Resultat der vielen Arbeiten für die Entstehung des Blausalzes und die Natur des blauen Stoffes gegeben werden.

Die Frage nach der Blaufärbung, welche früher organischen Farbstoffen zugeschrieben wurde oder auch Metalloxyden (siehe S. 1106), trat durch die Untersuchung von H. Siedentopf (S. 1116) in ein neues Stadium. Seine Hypothese, daß Natrium das Färbemittel sei, fand zuerst ziemlich allgemein Anklang. Später tauchten aber Schwierigkeiten auf, welche auch heute noch nicht überwunden sind.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die Hypothese eines organischen Pigments eigentlich noch nicht widerlegt ist, da hier nicht wie bei Quarz, Saphir und anderen Mineralien das entfärbte Mineral durch Radiumbestrahlung wieder seine ursprüngliche Farbe erhält. Untersuchungen in der Richtung, ob ein organischer Farbstoff vorhanden sei, sollten noch ausgeführt werden,

¹⁾ C. Doelter u. H. Hueber, Anz. d. Wiener Ak. 21. Juni 1928.

obgleich ich der Ansicht bin, daß es nicht gerade wahrscheinlich ist, daß wir es mit einem organischen Farbstoff zu tun haben. Die Ansicht, daß Natrium das Färbemittel sei (namentlich wenn man kolloides annimmt), ist eine so einfache Erklärung, daß ihre Annahme begreiflich erscheint, wengleich der Fehler begangen wurde, sie als sichergestellt anzunehmen; die Schwierigkeiten, welche sich dieser entgegenstellen, bespreche ich unten.

Die Entstehung des Natriums kann man sich durch Elektrolyse oder durch Einfluß von Strahlungen denken, ich habe selbst an die sog. Kalistrahlen gedacht, welche nach Henriot und Vavon den β -Strahlen gleich kommen sollen. Ein gewisser Zusammenhang mit Kalisalzen scheint vorhanden, da gerade Steinsalz, welches in Kalisalzlagern vorkommt, häufig blau gefärbt ist, allerdings nicht allgemein. Andererseits scheint aber Blausalz in kalifreien Salzlagerstätten nicht zu fehlen, wenn auch seltener vorzukommen (vgl. S. 1133).

Durch Bestrahlung mit β -Strahlen erhielt ich auch blaues Salz (S. 1129).

Die Bestrahlung mit Radiumstrahlen und mit Röntgenstrahlen ergibt aber stets eine gelbe oder braune Farbe, welche im Licht unstabil ist. Ausnahmsweise ist es gelungen, auch eine blaue Färbung zu erhalten, so tritt manchmal bei Erwärmung auf 200° ein kurz anhaltender Umschlag in Blau ein, und bei Pressung nach einer Richtung erhielt K. Przibram Blaufärbung, aber erst nach nachheriger Belichtung. Es ist sehr zweifelhaft, ob die Versuchsbedingungen in der Natur vorhanden sind (vgl. S. 1118).

Im allgemeinen kann man sagen, daß die durch Bestrahlungen erhaltenen Produkte sich von dem natürlichen Salz völlig unterscheiden. Andererseits könnte kolloides Natrium je nach dem Dispersitätsgrade verschiedene Färbung zeigen und würde z. B. durch Pressung oder Erhitzung der Dispersitätsgrad wohl noch geändert werden.

Jedenfalls ist der Unterschied zwischen direkt gefärbtem Steinsalz und dem durch Strahlungen hervorgebrachten kleiner als der zwischen natürlichem Blausalz und dem durch Strahlungen erzeugten; man kann eine Identität zwischen natürlichem Blausalz und den auf verschiedene Weise gefärbten Salzen nicht behaupten.

Wenn Steinsalz durch Natrium gefärbt ist, so sollte es alkalische Reaktion zeigen, wie es auch in der Tat bei durch Natriumdampf gefärbtem und zum Teil dem bestrahlten der Fall ist. Natürliches Blausalz zeigt keine alkalische Reaktion (S. 1107).

Man könnte jedoch einwenden, daß z. B. im Falle einer eingetretenen Elektrolyse sich Natriumionen neben Chlorionen befinden und daß, falls Lösung in Wasser eintritt, das Natrium sich mit dem Chlor wieder verbindet und daher keine alkalische Reaktion sichtbar würde; da aber das mit Radium oder Kathodenstrahlen bestrahlte Salz alkalisch reagiert, kann dieser Einwand nicht zutreffen.

Immerhin müßte aber, wenn eine Trennung der beiden Elemente im Kristallgitter eintritt, Chlor teilweise entweichen, wenigstens an der Oberfläche der Kristalle und auf Spaltflächen und es sollten dann doch diese Teile alkalische Reaktion zeigen, denn die Färbung muß doch durch freies Natrium erzeugt sein.

Von einiger Wichtigkeit sind die Versuche von E. Pieszczyk und von Fr. Focke; obgleich sie nicht entscheidend sind, so scheinen sie mir doch von den Physikern mit Unrecht ignoriert zu werden. Nach dem Erstgenannten soll die Farbe in Lösung nicht verschwinden, das ist natürlich mit Natrium unvereinbar (siehe C. Doelter und H. Hueber, l. c.).

E. Pieszczyk ist der Ansicht, daß im blauen Steinsalz weniger Chlor vorhanden ist (vgl. S. 1107).

Wäre das richtig, so könnte man das wohl so deuten, daß wirklich freies Natrium vorhanden sei, er selbst kommt aber zu dem gegenteiligen Schlusse (S. 1107).

Leider ist aber der Versuch nicht entscheidend, da Steinsalz ja nie die theoretische Zahl an Chlor enthält, wie sie die Formel NaCl zeigt.

Versuche in dieser Richtung nicht nur mit natürlichem Salz, sondern auch mit bestrahltem wären wünschenswert, doch sind sehr genaue Untersuchungen notwendig, da ja wahrscheinlich der wirkliche Unterschied nicht sehr groß ist. Es ist auch die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß das Natrium, wenn es als Färbemittel auftritt, aus dem im Steinsalz manchmal vertretenen Natriumsulfat stammt, welches nach E. Goldstein ebenfalls durch Bestrahlung blau wird; blaues Steinsalz wäre dann solches, welches Natriumsulfat (oder Kaliumsulfat?) enthält und es wäre erklärlicher, daß blaues Steinsalz mit farblosem wechselt und auch daß es selten ist.

Der Ansicht, daß blaues Salz durch Radiumstrahlung verursacht ist, steht auch das Vorkommen entgegen, da auch in kleinen Stücken ein Wechsel von Blau und farblos zu beobachten ist, was bei bestrahlten Stücken nicht auftritt.

Dann zeigt sich bei Blausalz oft die Erscheinung, daß um einen ganz dunklen schwarzblauen Kern sich allmählich hellere Ringe anschließen, es scheint fast wie eine Diffusion des Farbstoffes. Bezüglich der Diffusion bei Blausalz siehe meine Versuche mit Pechblende (S. 1120).

Die obige Erscheinung ließe darauf schließen, daß die Färbung von innen nach außen gedungen ist; das Umgekehrte: Kristalle mit blauer Hülle und farblosem Kern kenne ich nicht; eine solche Färbung wäre zu erwarten, wenn die Einwirkung von außen gekommen wäre, wie z. B. durch Radiumemanation.

Wichtig wäre in dieser Hinsicht auch die Messung der Radioaktivität des Steinsalzes und auch der mit ihm zusammen vorkommenden Salze. Es wäre ja die Möglichkeit vorhanden, daß, wie bei manchen Fluoriten, die Färbung durch radioaktive Einschlüsse verursacht sein könnte.

Noch eine Tatsache gibt zu denken: man sollte wohl annehmen, daß das mit Natrium gefärbte Salz eine, wenn auch nicht beträchtliche Änderung des Brechungsquotienten verursachen würde, was aber nach der Untersuchung von Dudenhausen (vgl. S. 1189) nicht zutrifft. Die Tatsache, daß die Plastizität des blauen Steinsalzes etwas von der des farblosen verschieden ist, spricht für eine Beimengung, über deren Natur aber daraus kein Schluß zu ziehen ist.

Vergleichen wir die S. 1127 angegebenen Gruppen: 1. Natürliches Blausalz, 2. mit Strahlungen (Radium-, Kathoden-, Röntgen-) gefärbtes und 3. mit Natriumdampf gefärbtes, so ergaben sich zwischen 1 und 2 Unterschiede schon in der Farbe, in der alkalischen Reaktion und anderen Eigenschaften. Etwas größer ist die Ähnlichkeit zwischen Blausalz und durch Kathodenstrahlen gefärbten, obgleich sie auch keine allgemeine ist und sich nur auf die Farbe und auch hier nur zum Teil bezieht, da sie nur oberflächlich ist.

Es wird oft der Fehler begangen, aus der Identität der Farbe auf Identität des Farbstoffes zu schließen, nichts ist aber unrichtiger; wissen wir ja doch aus der Synthese der künstlichen Edelsteine, daß man die Farben dieser sehr gut nachmachen kann, wobei aber der Farbstoff des künstlichen Steines chemisch von dem des natürlichen ganz verschieden sein kann (Saphire, Aquamarine usw.).

Bei manchen Kristallen können wir durch Radiumbestrahlung genau die Farbe des natürlichen Minerals erhalten, z. B. bei Coelestin, Rauchquarz, Topas, nur zum Teil bei Fluorit.

Die Zahl solcher Mineralien ist aber doch im ganzen eine geringe. J. Königsberger bezweifelt sogar, daß die natürlichen Rauchtöpfe durch Radiumstrahlen gefärbt seien, da bei sehr großen Kristallen (bis 1 m lang) eine gleichmäßige Färbung nicht zu erwarten ist; es ist allerdings richtig, daß bei den Versuchen sehr oft sich nur Teile des Kristalles färben, z. B. nur das Prisma und nicht die Rhomboeder. Siehe darüber auch meine Versuche.¹⁾

Immerhin möchte ich doch annehmen, daß die Rauchquarze in der Natur durch Radiumstrahlen gefärbt wurden und dasselbe gilt wohl für die oben genannten Mineralien.

Bei rosa Spodumen (Kunzit) ist die schöne Rosafarbe vielleicht nicht durch Strahlung hervorgebracht, wenigstens kann es bisher nicht bewiesen werden; die durch Radiumstrahlen erzeugte bläulichgrüne Farbe unterscheidet sich im Ton beträchtlich vom grünen Spodumen, dem sog. Hiddenit, denn dieser ist gelblichgrün, was man ohne Messungen und Vergleichstafeln sofort erkennt. Reiner Spodumen ist bekanntlich farblos oder etwas grau.

Das unter 3 genannte künstlich gefärbte Salz unterscheidet sich, wie früher ausgeführt, namentlich von 1, teilweise auch etwas von 2.

Trotz vielfacher Untersuchungen ist es heute nicht möglich, zu sagen, ob Blausalz durch Natrium gefärbt ist oder nicht, vieles spricht gegen diese sonst sehr naheliegende Hypothese.

Bezüglich der Einwirkung von Radiumstrahlen auf Steinsalz habe ich bereits 1915 Versuche mitgeteilt, welche zeigen, daß reinste Natriumchloridkristalle (soweit man von reinen Stoffen überhaupt sprechen kann) sich ebenso färben, wie die natürlichen. Ich habe daraus den Schluß gezogen, daß Natriumchloridkristalle sich nicht so verhalten, wie Korund, Quarz und andere Mineralien, man daher für die Bestrahlungsfarbe kein fremdes Pigment annehmen kann.²⁾

H. Leitmeier³⁾ hat später diese Ansicht durch seine genauen Versuche bestätigt.

Auch die Lösung von Steinsalz wird durch Radiumbestrahlung gelb gefärbt. Beim natürlichen Salz kann sich die Sache aber anders verhalten, ein Pigment ist nicht ausgeschlossen.

Ob die durch Radiumstrahlen hervorgebrachte Färbung auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, wie die des natürlichen Salzes, bleibt vorläufig unentschieden; jedenfalls ist die Wirkung, auch wenn dieselbe Ursache vorliegen sollte, eine verschiedene.

A. Smekal⁴⁾ hat Steinsalzkristalle gebogen und dann der Radiumstrahlung ausgesetzt. Es zeigte sich, daß schon nach kurzer Zeit die Beugungsstelle der Steinsalzpaltstücke stark gelb gefärbt war, trotzdem die unverformten Enden des Spaltstückes unverändert waren.

Er hat auch versucht, gebogenes Steinsalz mit Natriumdampf zu färben; die Ergebnisse waren aber unsicher.

¹⁾ C. Doelter, Das Radium u. die Farben. Dresden 1910.

²⁾ Derselbe, Die Farben der Mineralien. Braunschweig 1915, S. 69. — Sitzber. Wiener Ak. 124, I, 421 (1915).

³⁾ H. Leitmeier, Festschrift für F. Becke, Tsch. min. Mit. 1926.

⁴⁾ A. Smekal, Anz. Ak. Wien 1927 (27, I); Derselbe ebenda 1927 (17, III).

Bei einem zweiten Versuche wurden Steinsalzspaltstücke durch Radiumbestrahlung gelb gefärbt und dann gebogen. Dann wurden diese Stücke durch Belichtung wieder entfärbt, wobei sich zeigte, daß die „plastizierten“ Kristallteile eine um „mehrere“ Größenordnungen raschere Entfärbung aufwiesen als die nur elastisch gespannten. Längere entfärbende Belichtung erzeugt im Gebiete stärkster inhomogener Plastizierung eine deutliche Blaufärbung. Neuerliche Bestrahlung der entfärbten Kristalle liefert die früher gefundene intensive Gelbfärbung. Nach A. Geller wird blaues Salz bei hohem Druck farblos.

Mit der Hypothese, daß das blaue Steinsalz den Strahlungen der Kalisalze seine Farbe verdanke, stimmt es wieder nicht, daß blaues Steinsalz auch dort vorkommt, wo keine Kalisalze erscheinen. So findet sich tiefblaues Steinsalz bei Hallstatt, Hallein; dort ist das Blausalz mit Anhydrit vergesellschaftet, ferner ist ein Vorkommen bei Maros-Ujvar zu erwähnen. F. Kretz erwähnt es von Bochnia. F. Cornu¹⁾ hat ferner eine Anzahl österreichischer Fundorte angegeben, so außer den bereits erwähnten Orten, wie Hallein und Hallstatt noch Ischl, Aussee, Hall in Tirol (siehe die ältere Literatur bei F. Cornu). F. Cornu betont, daß blaues Steinsalz in den österreichischen Salzlagerstätten entweder als sehr alte Bildung zusammen mit Kalkstein, dann mit Anhydrit sei oder zweitens als jüngerer Steinsalz im Salzton vorkommt.

Zum Schlusse tritt die Frage auf, ob ein anderer Stoff als Färbungsmittel denkbar wäre. K. Prinz hat die Ansicht verfochten, welche ursprünglich von C. Ochsensius verfochten wurde, daß Schwefel das Färbemittel sei.

W. Prinz²⁾ fand bei der Untersuchung eines blauen Steinsalzes Flüssigkeitseinschlüsse, in welchen Kristalle von Schwefel und von Anhydrit eingeschlossen waren; auch organische Substanz war in ihnen zu beobachten. Er fand sogar zweierlei Flüssigkeiten, konnte aber ihre Natur leider nicht feststellen. W. Prinz hat auch die Absorptionsbänder untersucht; ein Absorptionsband im Grün bei E. verliert dieses ungefähr gleichzeitig mit der Entfärbung bei etwa 300°. Er ist der Ansicht, daß die Natriumhypothese unwahrscheinlich sei und daß eher an organische Substanz oder Schwefel zu denken sei.

Die Beobachtung von Fr. Focke, wonach blaues Steinsalz bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gelb wird, spricht eher für Schwefel (oder vielleicht Schwefelnatrium).

W. Prinz erhielt auch beim Auflösen in Wasser keine Gasentwicklung, wie F. Cornu³⁾ behauptet hatte, was aber schon von G. Spezia und anderen widerlegt wurde (S. 1107). F. Cornu behauptete in einer späteren Veröffentlichung, daß das blaue Steinsalz beim Auflösen eine Flüssigkeit gibt, welche neutral oder sogar sauer reagiert, was nicht für die von ihm vertretene Ansicht, daß Natrium das Färbemittel sei, spricht.

Jedenfalls wären Versuche wünschenswert, um die Hypothese, daß Schwefel oder eine Schwefelverbindung die Ursache der blauen Färbung sei, nachzuprüfen. Mit den genetischen Verhältnissen wäre sie vereinbar, da viele Steinsalze Natriumsulfat enthalten. Ich habe diese Frage, ob Schwefel vorhanden ist, nochmals in Erwägung gezogen. Herr H. Hueber hat auf meine Veranlassung Blausalz in Schwefelkohlenstoff gelöst. Dabei zeigte sich, daß die

¹⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 34.

²⁾ W. Prinz, Bull. soc. géol. belge 22, 63 (1908).

³⁾ F. Cornu, Mitt. min.-geol. Inst. montan, Hochsch. Leoben. 1909.

Farbe des Pulvers blaugrau wurde. Eine graugelbe Farbe hatte bereits F. R. Focke erhalten (siehe S. 1106).

Nachdem der Schwefelkohlenstoff langsam verdunstet war, verblieb ein Rückstand, welcher unter dem Mikroskop sich als kristallisiert zeigte (rhom-bische Nadeln), und daher wohl als Schwefel gedeutet werden kann.

Ein direkte Reaktion auf Natriumsulfid ergab jedoch ein negatives Resultat.

Während des Druckes erschien noch eine Arbeit von K. Przi Bram¹⁾, in welcher er auf die bereits früher erwähnte Art des Vorkommens auf Gleitflächen und Spaltflächen aufmerksam macht (siehe S. 1105), er bringt diese regelmäßige Anordnung des Farbstoffes mit der einseitigen Druckwirkung bei Entstehung der Blaufarbe in Verbindung. Die ja so häufige unregelmäßige Begrenzung des blauen Pigments erklärt er dadurch, daß an vielen Stellen die ursprüngliche blaue Färbung wieder durch nachfolgende Radiumbestrahlung zerstört wurde.

Dagegen möchte ich einwenden, daß, wenn die Färbung auf Spaltflächen und Gleitflächen entstanden wäre, eher an die Einwanderung seines Pigments zu denken wäre; es ist aber doch wieder andererseits zweifellos, daß die unregelmäßige Verteilung die Regel ist, die Verteilung auf Gleit- und Spaltflächen mehr eine Ausnahme bildet (siehe S. 1105). Abgesehen davon, kann man einseitigen Druck im allgemeinen bei Blausalz nicht voraussetzen, solcher ist ein Ausnahmefall, es gibt sogar aufgewachsenes Blausalz.

Das Wiederverschwinden der blauen Farbe durch Strahlungen ist eine zu komplizierte Erklärung, die vorläufig noch nicht begründet erscheint.

Die Frage, welches das Färbemittel des blauen Steinsalzes sei, ist noch nicht gelöst und trotz der vielen Arbeiten, namentlich in physikalischer Beziehung, könnte man das wiederholen, was G. Spezia im Jahre 1909 aussprach, nämlich, daß die Frage noch eine offene ist.

Für die Natriumhypothese sprechen allerdings einige Gründe, so das ultramikroskopische Verhalten, die Möglichkeit, daß durch Ionisation Chlor-natrium in seine Ionen zerfällt; der Hauptgrund ist jedenfalls der, daß eine andere einwandfreie Hypothese bisher nicht aufgetaucht ist, da die Annahme von Schwefel als Färbemittel zwar auch möglich wäre, aber doch noch nicht genügend begründet wurde.

Wenn wir annehmen, daß die Färbung durch Natrium hervorgebracht sei, so wissen wir noch immer nicht, wie dieses entstanden sei; die ursprüngliche Annahme, daß es doch Radiumstrahlung sei, welche die Farbe erzeuge, ist unwahrscheinlich, da Radiumstrahlung andere Färbung hervorbringt, auch haben wir früher die Unterschiede hervorgehoben. Nicht unterschätzt darf der Einwand bleiben, daß die Blaufärbung schon bei etwa 350° verschwindet, während das Natrium erst bei etwa 740° verdampft.

Wenn Strahlungen die Ursache der Blaufärbung sind, so ist es wahrscheinlich, daß es andere Strahlen sind, welche wir, wie die „Kalistrahlen“, noch zu wenig kennen.

G. Spezia hat auch nicht unberechtigte Einwürfe gegen die Radium-einwirkung aus der Lagerung des Steinsalzes gezogen, wie sie aus den Schilderungen von B. Wittjen und H. Precht hervorgeht.

Wenn es jedoch Radiumstrahlen sind, welche die Blaufärbung hervorrufen, so kann das nur dann zutreffen, wenn eine zweite, noch unbekannte Ursache

¹⁾ K. Przi Bram, Sitzber. Wiener Ak. 136, 686 (1928).

gleichzeitig einwirkt. Ich glaube nicht, daß es der einseitige Druck ist, sondern denke eher an Beimengungen; diese spielen bei Steinsalz eine große Rolle (wie dies auch bei Fluorit im Verlaufe gezeigt werden soll).

Daß bei natürlichem Salz die Einschlüsse z. B. bei der Elektrizitätsleitung von großer Bedeutung sind, wurde früher (S. 1103) gezeigt.

Für die Verfärbungen dürften chemische Zusätze in Betracht kommen, wie dies für Lumineszenz von E. Jahoda gezeigt wurde.

Pseudomorphosen.

Polyhalit nach Steinsalz wird von Aussee durch W. Haidinger beschrieben; derselbe erwähnt auch die Umwandlung in Gips von Gössling in Niederösterreich, dieselbe Umwandlung kommt zu Aix in der Provence vor. Anhydrit nach Steinsalz wird durch W. Haidinger¹⁾ von Hall in Tirol und Hallein (Salzburg) erwähnt.

G. Rose meint, anlässlich der Erwähnung des Sandsteins in der Form der Salzkristalle durch W. Haidinger, daß auch der Stuttgarter kristallisierte Sandstein etwas Ähnliches darstelle.

Ferner wurde von W. Haidinger beschrieben: Pseudomorphosen von Raneck am Ötscher. W. Haidinger beschrieb auch Pseudomorphosen von Salz nach Salz von Aussee, während E. Weiss²⁾ ähnliches „Steinsalz nach Steinsalz“ von Westerregeln beschrieb.

Vorkommen und Genesis.

Das Vorkommen wird am Schlusse nach Behandlung der Salzmineralien Sylvin, Carnallit, Rinneit usw. behandelt werden.

Die Genesis der ozeanischen Salzlagerstätten folgt nach Abschluß der Salzmineralien (siehe darüber den Aufsatz von E. Jänecke).

Steinsalz kann aber auch durch Sublimation oder aus Schmelzfluß an Vulkanen sich bilden. Die an solchen gefundenen Salzkrusten entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Natriumsilicat der Laven Albit, Oligoklas, Nephelin usw. Am Vesuv herrscht jedoch in der Leucitlava das Kalium vor, so daß die Produkte mehr Chlorkalium enthalten als Chlor-natrium (siehe darüber die Analysen bei Betrachtung der Gemenge von Chlor-natrium mit Chlorkalium, S. 1162).

Natriumchloriddihydrat.

Synonym: Hydrohalit.

J. K. Hausmann³⁾ führte den Namen Hydrohalit für ein wasserhaltiges Natriumchlorid ein, welches nach ihm sich in einer Solenleitung bei Salzburg (Hallein oder Reichenhall) im Winter bildet. Nach B. A. Quenstedt⁴⁾ soll das von Wrangel auf dem Polareis in der Gegend von Neusibirien ausgeschiedene beobachtete Meersalz auch einen solchen Hydrohalit enthalten.

Eine ähnliche Bildung scheinen stalaktitische Kristalle zu sein, welche sich aus der Salzquelle von Kempendjaski im Kreise Wilui, Bezirk Jakutsk, Sibirien, aber nur innerhalb der sechs kalten Monate des Jahres bilden.

¹⁾ W. Haidinger, Mitt. Freunde d. Naturw. 2, 13 (1847); 1, 70 (1847).

²⁾ E. Weiss, Z. Dtsch. geol. Ges. 25, 553 (1873).

³⁾ J. K. Hausmann, Miner. 1847, 1458.

⁴⁾ B. A. Quenstedt, Miner. 1877, 623.

Diese Kristalle enthalten nach P. Drawert bei B. Poljenow¹⁾ 44,6 % Wasser; der Gehalt an Natriumchlorid beträgt: 55,4 %.

Die Kristalle sind tafelig oder säulenförmig und zeigen unvollkommene Spaltbarkeit, Härte etwa 2. Die Dichte beträgt bei -11° ungefähr 1,6.

Die Verbindung schmilzt bei 5° C in seinem Kristallwasser. Um welches Hydrat es sich handelt, läßt sich nicht sagen. Die Untersuchung ist noch unvollständig.

Das wasserhaltige Chlornatrium ist in der Chemie schon längst bekannt. Nach J. N. Fuchs²⁾ soll es bei -5° erhältlich sein, während E. Mitscherlich³⁾ und auch C. Frankenheim die Bildungstemperatur mit -8° angeben.

Nach E. Mitscherlich ist das Dihydrat isomorph mit den dem Bromid und dem Jodid: $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

B. Gossner⁴⁾ fand die Kristalle monoklin und berechnete aus Messungen von G. Hankel:⁵⁾

$$a : b : c = 0,6824 : 1 : 0,8367; \quad \beta = 65^{\circ} 4'.$$

Neue Messungen ergaben B. Gossner für das Chlornatriumhydrat:

$$a : b : c = 1,1108 : 1 : 1,2357; \quad \beta = 70^{\circ} 17'.$$

Ob das Dihydrat vorliegt, läßt sich nicht entscheiden. Theoretisch würden diesem ein Wassergehalt von 38,10 % entsprechen, während E. Mitscherlich 40,11 %, J. N. Fuchs dagegen 45,8 % fand.

W. Meyerhoffer und A. Saunders schlossen aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve, daß das Dihydrat bei $0,5^{\circ}$ im Gleichgewicht mit Chlornatrium und Wasser ist.

Ein **Natriumhydrat mit 10 Molekülen** Wasser wurde ebenfalls angenommen. Nach den Untersuchungen von W. Meyerhoffer und A. P. Saunders⁶⁾ entspricht jedoch diese Zusammensetzung dem eutektischen Punkt von Natriumchlorid und Wasser, nicht aber einer Verbindung.

Das Hydrat mit 10 Molekülen Wasser war von J. Guthrie⁷⁾ aufgestellt worden. Siehe darüber auch P. Orloff.⁸⁾ Wir können heute annehmen, daß dieses Hydrat nicht existiert.

Natriumbromid.

Als besondere Mineralspezies ist Natriumbromid nicht beobachtet worden; da aber Steinsalz Brom enthält, so kann man wohl schließen, daß dieser Bromgehalt auf die Beimengung von Natriumbromid zurückzuführen sein wird.

Man erhält das Salz durch Neutralisation von Natriumcarbonat oder auch von Natronlauge mit Bromwasserstoffsäure.

Kristallform: Hexaedrisch.

¹⁾ B. Poljenow, N. JB. Min. etc. 1909, II, 12.

²⁾ J. N. Fuchs, Karstens Archiv 7, 407 (1826).

³⁾ E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 17, 385 (1829).

⁴⁾ B. Gossner, nach P. Groth, Chem. Krist. I, 233 (1906).

⁵⁾ G. Hankel, Pogg. Ann. 53, 623 (1841).

⁶⁾ W. Meyerhoffer u. A. P. Saunders, Z. f. phys. Chem. 28, 461 (1899).

⁷⁾ J. Guthrie, Phil. Mag. [4] 49, 9 (1875).

⁸⁾ P. Orloff, Journ. russ. Phys. Ges. 28, 715 (1896).

Eigenschaften.

Kristallform. Regulär; über das Gitter siehe S. 1014 bei dem Vergleich der Konstanten der Alkalihalogenide.

Dichte. Nach P. Baxter und G. Clayton Wallace¹⁾ ist die Dichte bei 25° = 3,203. K. Spangenberg fand 3,185 bei 22°. A. Favre und Walson²⁾ fanden 3,198. Röntgenographisch bestimmte Wyckhoff 3,20. Siehe bei der Zusammenstellung der Alkalihalogenide.

Brechungsquotienten nach K. Spangenberg:³⁾

$$\begin{aligned} N_{667,8} &= 1,6437, \\ N_{546} &= 1,6459, \\ N_{539,3} &= 1,6412, \\ N_{501,6} &= 1,6524. \end{aligned}$$

Berechnet ergab sich:

$$N_G = 1,6355 \quad \text{und} \quad N_F = 1,655.$$

Löslichkeit. Nach A. de Coppet⁴⁾ ist diese zwischen - 24° und 120°. 100 g Wasser lösen Gramm NaBr:

Temperatur	Temperatur
- 24° . . . 70 g	60° . . . 117 g
- 20° . . . 71,4 g	80° . . . 118,5 g
- 10° . . . 75,1 g	100° . . . 120,5 g
0° . . . 79,5 g	120° . . . 122,5 g
20° . . . 90,3 g	
40° . . . 105,8 g	
50° . . . 116,0 g	

Weitere Daten siehe bei Landolt-Börnstein (siehe auch W. Meyerhoffer).

Das wasserfreie Salz wandelt sich in feuchter Luft leicht in das Dihydrat NaBr · 2H₂O um. Die Löslichkeit in Äthylalkohol ist von Lobry de Bruyn bei 19,5° = 2,21 g angegeben worden.

Schmelzpunkt. Folgende Bestimmungen liegen vor:

Schmelztemperatur	Beobachter
757,7°	V. Meyer, Riddle und Lamb, ⁵⁾
761 °	J. Mac Crae, ⁶⁾
765 °	O. Ruff und W. Plato, ⁷⁾
733,1°	W. Ramsay und N. Eumorfopoulos, ⁸⁾
749 °	G. Hüttner und G. Tammann, ⁹⁾
746,1°	H. Brand. ¹⁰⁾

¹⁾ P. Baxter u. G. Clayton Wallace, l. c.; Z. Kryst. **57**, 502 (1922).

²⁾ A. Favre u. Walson, C. R. **97**, 579 (1873).

³⁾ K. Spangenberg, l. c.

⁴⁾ A. de Coppet, Ann. chim. phys. **30**, 420 (1883).

⁵⁾ V. Meyer, W. Riddle u. Th. Lamb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 3129 (1894).

⁶⁾ J. Mac Crae, Ann. d. Phys. **55**, 95 (1895).

⁷⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2357 (1903).

⁸⁾ W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 (1896).

⁹⁾ G. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 215 (1905).

¹⁰⁾ H. Brand, N. JB. Min. etc. 1913, I, 14.

Elektrische Leitfähigkeit.¹⁾

Temperatur	Leitvermögen	
	gefunden	berechnet
710°	2,40	2,34
750°	2,85	2,85
760°	2,95	2,98
780°	3,27	3,23
800°	3,52	3,49

$$L = 2,85 (1 + 0,0045 [t - 750]).$$

Weitere Bestimmungen siehe S. 1099.

Mischungen mit Natriumchlorid. In wäßrigen Lösungen erhält man keine Mischkristalle; die beiden Salze verhalten sich ähnlich wie Natriumchlorid-Kaliumchlorid. Wohl aber kann man im Schmelzflusse Mischkristalle erhalten.

Das System NaBr—KBr wurde von N. S. Kurnakow und S. F. Žemczužnyj²⁾ untersucht. Sie fanden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

Natriumjodid.

Als selbständige Verbindung kommt Natriumjodid in der Natur nicht vor; da aber, wie wir sahen, Jod doch, wenn auch in sehr geringen Mengen, dem Steinsalz beigemischt ist, so dürfte die Verbindung wohl, wenigstens als isomorphe Beimengung, in der Natur vorkommen.

Natriumjodid ist regulär und wird in Würfeln erhalten, wenn man eine Lösung bei 40—50° eindampft. Bei Zimmertemperatur ist das Dihydrat, welches mit dem Natriumchloriddihydrat isomorph ist, stabil.

Dichte. Nach G. Schröder³⁾ 3,55, nach P. Baxter und G. Clayton Wallace 3,665 bei 25°. A. Favre und Walson⁴⁾ fanden 3,654.

Schmelzpunkttemperatur	Beobachter
630°	Th. Carnelley, ⁵⁾
661,4°	V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb, ⁶⁾
667,5°	J. Mac Crae, ⁷⁾
650°	O. Ruff und W. Plato, ⁸⁾
603°	W. Ramsay und N. Eumorfopoulos, ⁹⁾
664°	G. Hüttner und G. Tammann. ¹⁰⁾
653°	G. Brand. ¹¹⁾

Brechungsquotient nach K. Spangenberg:

$$N_D = 1,7745 \pm 0,0005.$$

¹⁾ Nach L. Poincaré, l. c.

²⁾ N. S. Kurnakow u. S. F. Žemczužnyj, Z. anorg. Chem. **52**, 186 (1907).

³⁾ G. Schröder, Ann. d. Chem. **192**, 295 (1878).

⁴⁾ A. Favre u. Walson, l. c.

⁵⁾ Th. Carnelley, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 489 (1876).

⁶⁾ V. Meyer, W. Riddle u. Th. Lamb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 3129 (1894).

⁷⁾ J. Mac Crae, Ann. d. Phys. **55**, 95 (1895).

⁸⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2357 (1903).

⁹⁾ W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 (1896).

¹⁰⁾ G. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 15 (1905).

¹¹⁾ G. Brand, ZB. Min. etc. 1912, 27.

Löslichkeit.

Nach A. de Coppet¹⁾ lösen 100 g Wasser folgende Mengen in Gramm bei den angegebenen Temperaturen:

0°	159 g
10°	169 g
20°	179 g
30°	190 g
40°	205 g
50°	228 g
60°	255 g
80°	295 g
100°	302 g

L. H. Borgström²⁾ bestimmte den Siedepunkt mit 1350°.

Elektrische Leitfähigkeit.³⁾

Temperatur	Leitvermögen	
	gefunden	berechnet
615°	2,00	1,98
650°	2,30	2,30
670°	2,43	2,48
680°	2,59	2,58
700°	2,72	2,76

$$L = 2,30 (1 + 0,004 [t - 650]).$$

Das System NaCl—NaBr.

Bezüglich der **Mischkristalle von Chlornatrium mit Bromnatrium** in wäßriger Lösung schließt H. E. Boeke,⁴⁾ daß die Aufnahmefähigkeit von Chlornatrium für Brom sehr gering ist. In fester Lösung, erst bei etwa 65 Mol.-Proz. Brom biegt sich die Gleichgewichtslinie deutlich um, wird aber dann durch Bildung von Dihydrat abgeschnitten. Umgekehrt wird die Entwässerungstemperatur Natriumbromid-Dihydrat durch die Aufnahme von Chlor in fester Lösung hinuntergedrückt und liegt für $C_{Kr} = 77,2$ bereits bei 25°.

Die Löslichkeit von NaBr·2H₂O ist nach H. E. Boeke für die Temperatur von 25°:

Versuch I: 48,43% NaBr,
 „ II: 48,45% NaBr.

Dagegen hatte A. L. Étard 47,86% NaBr berechnet. Weitere Details siehe in der Originalarbeit. Siehe auch bei A. de Coppet.

Das System NaCl—NaBr—H₂O.

H. E. Boeke⁴⁾ hat dieses System bei 25° untersucht. Bromnatrium kristallisiert bis zu einer Temperatur von 50° aus wäßriger Lösung als Dihydrat, oberhalb dieser Temperatur aber wasserfrei. Bei Natriumchlorid ist das Dihydrat schon über 0,15 nach W. Meyerhoffer und A. Saunders nicht mehr existenzfähig.

¹⁾ A. de Coppet, Ann. chim. phys. **30**, 420 (1883).
²⁾ L. H. Borgström, N. JB. Min. etc. 1915, II, 299.
³⁾ Nach L. Poincaré, l. c.
⁴⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 360 (1908).

Das wasserfreie System von Natriumchlorid und Natriumbromid wurde von O. Ruff und W. Plato¹⁾ untersucht (siehe S. 1139). Aus den bromreichen Lösungen kristallisiert ein monoklines Hydrat. Für die Mischkristalle wurde die Formel $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angenommen. Aus den Analysen ergab sich das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{Na} = 2,06$.

Das System NaCl—NaBr—H₂O (nach H. E. Boeke).

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Kristalle Gew.-Proz.		Kontrolle		C_L	C_{Kr}	Bodenkörper
	Br	Cl	Br	Cl	Gew. Pr. Na ber.	Br + Cl + Na			
NaCl	—	—	—	60,59	39,41	—	—	—	—
1	1,16	15,55	0,052	60,75	39,52	100,32	3,22	0,038	} Na(Cl, Br)
2	2,30	15,10	0,108	60,42	39,30	99,81	6,32	0,079	
3	3,60	14,50	0,298	60,17	39,21	99,68	9,90	0,219	
4	11,17	11,16	1,339	59,60	39,14	100,08	30,72	0,986	
5	22,00	6,66	4,26	57,29	38,48	100,03	59,46	3,19	
6	28,09	4,67	10,23	52,13	36,84	99,20	72,75	8,01	
7	30,61	3,73	15,73	48,17	35,86	99,76	78,4	12,65	
8	32,48	3,12	—	—	—	—	82,2	—	

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Krist. Gew.-Proz.		% Anh. Mutterlauge	Reine Krist. Gew.-Proz.		C_L	C_{Kr}	Bodenkörper
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl			
9	32,28	3,03	47,29	6,07	4,7	48,03	6,22	82,5	77,5	} Na(Cl, Br) · 2H ₂ O
10	33,79	2,14	50,67	3,55	6,8	51,90	3,66	87,5	86,3	
NaBr·2H ₂ O	37,61	—	—	—	—	75,50	—	100	100	

Es ergibt sich, daß die Aufnahmefähigkeit von Chlornatrium für Brom in fester Lösung außerordentlich gering ist; erst bei etwa 65 Mol.-Proz. Brom biegt sich die Gleichgewichtslinie deutlich um, sie wird dann abgeschnitten durch die Bildung von Dihydrat.

Die Löslichkeit von NaBr·2H₂O wurde ermittelt und es ergab sich:

	1.	2.
NaBr	37,60	37,61

Das System NaBr—MgBr₂.

Dieses System wurde von G. Kellner untersucht. Das Konzentrations-Temperatur-Diagramm besteht aus zwei Ästen. Die gegenseitige Löslichkeit erreicht bei der Konzentration von etwa 41 Mol.-Proz. Magnesiumbromid bei der Temperatur von 431° ihr Maximum. Daher besteht eine Mischbarkeit von Natriumbromid mit Magnesiumbromid im kristallisierten Zustande nicht. Es war dies wohl vorauszusehen, da Magnesiumbromid mit Natriumbromid nicht isomorph sein kann, da ersteres hexagonal kristallisiert.

¹⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 461 (1899).

Das System NaBr—CaBr₂. (Nach G. Kellner.)¹⁾

Ähnlich wie bei dem oben betrachteten Systeme liegen die Verhältnisse bei diesem Systeme. Das Diagramm Natriumbromid—Calciumbromid ergibt aber, daß die beiden Verbindungen teilweise Mischbarkeit zeigen; jedoch zeigt sich bei 514° eine erhebliche Lücke, von nicht weniger als 53 Mol.-Proz. und zwar löst das höher schmelzende Natriumbromid mehr von der anderen Komponente als umgekehrt. Die Grenzen der Mischbarkeit werden durch die Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle bestimmt und ergeben sich aus der Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen zu 33 Mol.-Proz. Calciumbromid für den natriumbromidreichen gesättigten Mischkristall und andererseits zu 86 Mol.-Proz. Calciumbromid für den calciumbromidreichen gesättigten Mischkristall. In den außerhalb dieser Grenzen liegenden Teilen des Diagramms zeigte die Untersuchung von Dünnschliffen der erkalteten Schmelzen vollständig homogene Struktur.

Merkwürdigerweise zeigte die Untersuchung von Dünnschliffen jener Schmelze, welche innerhalb der Mischungslücke fallen keine eutektische Struktur. Der Grund dafür ist in einer chemischen Reaktion zwischen den Kristallarten zu sehen. Die thermischen Erscheinungen weisen darauf hin, daß bei langsamer Abkühlung sich bei 460° ein Doppelsalz bildet: NaBr·2CaBr₂.

Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe bestätigt dies.

Eine solche Bildung einer Verbindung von zwei gesättigten Grenzmischkristallen bei der Abkühlung ist bei Salzgemischen bisher nicht beobachtet worden. Siehe auch dort die Mischkristalle von NaBr mit SrBr₂ und BaBr₂.

Das System NaBr—KBr.

Diese beiden Verbindungen bilden, wie die entsprechenden Chloride NaCl und KCl, eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Das System wurde von N. S. Kurnakoff und S. F. Žemczužnyj²⁾ untersucht. Sie fanden das Minimum bei einer Temperatur von 643° entsprechend einer Konzentration von 56 Mol.-Proz. Kaliumbromid. Sie fanden keine Andeutung von Entmischung, obwohl anzunehmen ist, daß das System bei gewöhnlicher Temperatur unterkühlt ist, da ein mechanisches Gemenge von beiden Bromiden und die entsprechenden Mischkristalle viel geringere Lösungswärme besitzen.

G. Kellner¹⁾ untersuchte auch die Systeme von Bromkalium mit MgBr₂, CaBr₂, SrBr₂ und BaBr₂, ebenso die Systeme von NaBr mit CaBr₂, MgBr₂, SrBr₂ und BaBr₂. Vergleicht man die Systeme der genannten Bromide mit den entsprechenden Chloridsystemen, so kommt man zu dem Resultate, daß die Schmelzpunkte der Bromide tiefer liegen, als die der analogen Chloride und daß also die Erstarrungspunkte einander entsprechend den Metallhalogeniden mit zunehmendem Atomgewicht sinken.

Das Kaliumbromid hat Tendenz zur Doppelbildung, namentlich mit Magnesiumbromid. Im System KBr—MgBr₂ gibt es zwei Doppelsalze: 2KBr·MgBr₂ und KBr·MgBr₂.

Das Eutektikum in diesem System liegt bei 334° und einer Konzentration, entsprechend 65 Mol.-Proz. KBr. Im festen Zustande existiert keine Mischbarkeit der Kristallarten.

¹⁾ G. Kellner, Z. anorg. Chem. **99**, 137 (1917).

²⁾ N. S. Kurnakoff u. S. F. Žemczužnyj, ebenda **52**, 186 (1907).

Im System $\text{KBr}-\text{CaBr}_2$ gibt es ebenfalls eine Verbindung, nämlich $\text{KBr} \cdot \text{CaBr}_2$, sie kristallisiert rhombisch. Hier gibt es zwei Eutektika bei 35% CaBr_2 und bei 67,5% CaBr_2 ; die Temperaturen sind: 544° und 563°. Auch hier ist Mischbarkeit nicht vorhanden. Auch die Systeme $\text{KBr}-\text{SrBr}_2$ und $\text{KBr}-\text{BaBr}_2$ zeigen Doppelsalzbildung und Eutektika.

Bezüglich des Verhaltens zu den Bromiden zweiwertiger Metalle zeigen sich Kaliumbromid und Natriumbromid verschieden. Die letzteren zeigen weniger Neigung zur Doppelsalzbildung; jedoch ist auch hier ein Eutektikum zu beobachten und eine Mischbarkeit der betreffenden Komponenten; MgBr_2 , CaBr_2 , SrBr_2 und BaBr_2 mit NaBr ist nicht zu beobachten.

Sylvin (Kaliumchlorid).

Synonyma: Chlorkalium, Sylvit.

Varietäten. Hoevelit, Leopoldit, Schätzelit.

Kristallklasse. Pentagon-ikositetraedrisch.

Analysen.

Es existieren nur wenig wissenschaftliche Analysen, dagegen viele technische.

	1.	2.	3.	4.	5.
Na*) . . .	—	—	(5,47)	(4,972)	—
K . . .	53,20	52,40	44,807	45,698	51,66
NaCl . . .	—	—	—	—	0,61
Mg . . .	0,015	—	0,207	0,093	—
Ca . . .	0,07	—	—	—	—
CaO . . .	0,002	—	—	—	—
Cl . . .	47,26	47,40	49,311	48,689	47,73
SO ₃ . . .	0,003	—	—	0,522	—
H ₂ O . . .	0,38	—	—	—	—
Rückstand .	—	—	0,205	—	—
	100,93	99,80	100,00		100,00

*) Aus der Differenz berechnet.

1. Von Leopoldshall; anal. Brodkorb, Ztschr. ges. Naturw. **22**, 35 (1869); nach C. Hintze, Min. I, 2260 (1915).

2. Von ebenda; anal. C. Reichardt, NJ. Min. 1866, 332.

3. Von Preuß. Staßfurt; anal. Prietze, bei V. Huysen, N. JB. Min. etc. 1868, 484.

4. Von ebenda; anal. wie oben.

5. Von Kalusz (Galizien); anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. 1868; nach N. JB. Min. etc. 1868, 435.

Prietze berechnet aus den Analysen:

	6.	7.
KCl	85,431	86,634
NaCl	13,321	12,290
MgCl ₂	0,819	—
MgSO ₄	—	0,465
K ₂ SO ₄	—	4,462
Rückstand	0,205	—
Wasser	0,224	0,149

Seltene Bestandteile im Sylvin. Wie im Steinsalz kommen auch im Sylvin vor: Brom, Jod, Rubidium, Ammonium, sowie Helium und Uran.

Bezüglich Brom, Jod, Rubidium und Ammonium verweise ich auf die bei Besprechung der chemischen Zusammensetzung der Steinsalzlager gewidmeten Artikel.

Helium- und Urangehalt des Sylvins. R. Strutt¹⁾ gibt folgende Werte an; ich füge hier auch die Werte für Steinsalz, Carnallit und Kieserit an:

Sylvin . . .	ccm He 100 g	= 0,55	g U ₃ O ₈ 100 g	= 2,15 · 10 ⁻⁶	ccm He g U ₃ O ₈	= 256,0
Carnallit . .	"	= 0,151	"	= 3,23 · 10 ⁻⁶	"	= 47,6
Steinsalz . .	"	= 0,0233	"	= 7,1 · 10 ⁻⁶	"	= 3,3
Kieserit . . .	"	= 0,0179	"	= 6,47 · 10 ⁻⁸	"	= 0,277

Ein unreines Salz, Gemenge von Chlorkalium und Magnesiumchlorid hat folgende Zusammensetzung: KCl = 81,14%, etwa 10% MgCl₂. Das Salz stammt von Dallol, 70 km von S. des Hafens von Meersa Fatma am Roten Meer in Abyssinien, anal. M. Ungemach, Bull. soc. min. **47**, 12 (1924).

Eine aufsteigende Salzlauge hatte nach demselben folgende Zusammensetzung:

KCl	54,0	Gramm im Liter
MgCl ₂	478,4	
MgSO ₄	3,2	
Br	2,08	
FeCl ₃	5	

Synthese.

Wie Steinsalz kann man Sylvin sowohl aus wäßrigen Lösungen, als auch im Schmelzflusse und durch Sublimation erhalten, was auch in der Natur zutrifft, da man die Chloride sowohl an Vulkanen, als auch in sedimentären Ablagerungen findet.

Aus Schmelzfluß kann man Sylvin in guten Würfeln erhalten, wenn man langsam abkühlen läßt (siehe auch das System NaCl—KCl). Schon seit vielen Jahren sind zufällig gebildete Sylvinkristalle, z. B. in manchen Hochöfen des Harzes konstatiert worden, wobei man teilweise schöne Würfel, oder auch derbe Massen beobachtete.

F. K. Hausmann²⁾ nennt ihn auch aus ausgeblasenen Eisenhochöfen, wobei man daran „Spuren von Holztextur“ wahrnehmen soll. Den Sylvin kann man namentlich aus Carnallit und Hartsalz erhalten; dann läßt er sich aus den Mutterlaugen von Salzsolen und durch Verdunstung des Meerwassers erhalten.

Man hat ihn auch aus Varec und Kelp, sowie bei der Reinigung des Salpeters erhalten.

Aus der Schönebecker Salzsole wurde nach Abscheidung des Chlornatriums ein Gemenge von Chloriden des Natriums, Kaliums und Magnesiums sowie Magnesiumsulfat erhalten; dasselbe ist auch bromhaltig (0,069%).

Das chemisch reine Kaliumchlorid wird durch Umkristallisieren aus seiner Lösung gewonnen. Es enthält aber meistens Spuren von Natriumchlorid,

¹⁾ R. Strutt, Proc. Roy. Soc. **81** A., 278 (1908).

²⁾ F. K. Hausmann, Min. 1847, 1460.

Kieselsäure und Tonerde. Letztere kann durch Schmelzen entfernt werden; die Kieselsäure kann durch Schmelzen mit Salmiak/Ammoniumplatinchlorid abgeschieden werden.

Technisch wird Chlorkalium aus den Staßfurter Abraumsalzen gewonnen. Über diesen Gegenstand existiert eine ausgedehnte Literatur, welche in den Handbüchern der technischen Chemie einzusehen ist. Hier nur einige Worte darüber.

Carnallit läßt sich durch Behandeln mit Wasser in Chlorkalium und leicht lösliches Chlormagnesium zerlegen (siehe bei Carnallit).

Aus Hartsalz, welches aus etwa 20% Sylvin, 20–25% Kieserit und 55% Steinsalz besteht, ist dies etwas komplizierter; um von dem beigemengten Kieserit möglichst wenig in Lösung zu bringen, wird der an Chlornatrium gesättigten Lauge etwas Chlormagnesium zugesetzt. Sonst ist die Gewinnung ganz ähnlich wie bei Carnallit.

Wichtig ist auch die Gewinnung aus Sylvinit, einem Gemenge von Chlorkalium 30–60% (selten 80–90%) mit Chlornatrium; manchmal sind kleine Mengen von Anhydrit, Kieserit, Carnallit, sowie Spuren von Eisenglimmer beigemischt.

Man mahlt das Salz und löst es in Lösekesseln, wie bei der Verarbeitung von Hartsalz. Das Produkt ist bedeutend reiner, da es schon 80–85% Chlorkalium enthält; man erhält leicht ein Produkt, welches etwa 98% Chlorkalium enthält.

Darstellung von Chlorkalium aus Meerwasser. Nach Kraut-Gmelin¹⁾ kann man dies dadurch erreichen, daß man in flachen Bassins während der heißen Monate das Meerwasser freiwillig verdunsten läßt, wobei sich das Calciumcarbonat absetzt, dann der Gips, welchem sich zuletzt etwas Salz beigemengt. Die größte Menge des Chlornatriums setzt sich ab, wenn das Wasser auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volums eingengt ist (was bei 26° Bé der Fall ist); bei weiterem Einengen (28–32 Bé) setzt sich Chlornatrium mit Magnesiumsulfat ab; dann ist die Menge nur mehr 2,4% des Meerwassers.

Weiterhin bei 35–37° Bé bildet sich das sogenannte Sommersalz, welches außer den zuletzt genannten Salzen noch das Doppelsalz Kalium-Magnesiumsulfat und Magnesium-Kaliumchlorid enthält.

Man löst dieses Sommersalz nun in Wasser von 90–100°, wobei sich aus der abgekühlten Lösung die Hälfte des Kaliumsulfats als Doppelsalz des Kaliums und Magnesiums abscheidet; die andere Hälfte wird durch einen ziemlich komplizierten Prozeß (von A. Balard)²⁾ mit dem Apparat von Carré gewonnen; der Kaliumrest wird als Carnallit gebildet. Man kann derart 55% des im Meerwasser enthaltenden Kaliums als schwefelsaures Doppelsalz und 45% als Doppelchlorid des Kaliums und Magnesiums gewinnen.

Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform.

Wie bei Steinsalz haben auch hier die Lösungsgenossen Einfluß auf die Kristallform. In der Natur finden wir gewöhnlich Würfel, auch Kubooktaeder. Aus reinen Lösungen erhält man meistens Würfel, welche trübe sind. Reinere

¹⁾ Kraut-Gmelin, II, 1, 194 (1906).

²⁾ A. Balard, Bull. de la soc. d'encouragement 1865, 567.

und größere Kristalle erzielte M. Sprockhoff¹⁾ durch Zusätze von Natronlauge, Natriumcarbonat, aber auch von CuCl_2 .

Bromkalium zeigte keine Neigung, ohne Lösungsgenossen zu kristallisieren, ähnlich darin dem Chlorkalium.

Ausführliche Untersuchungen verdanken wir, wie bei Steinsalz, auch bei Chlorkalium J. W. Retgers. Aus reiner Lösung erhielt er nur selten Oktaederflächen, dagegen häufig Kristallskelette. Ähnliches beobachtete F. Becke²⁾ aus einer unreinen Lösung.

Nach J. W. Retgers³⁾ ist der Einfluß von Harnstoffzusatz ein geringer. Es setzen sich aus einer solchen Lösung zuerst trübe Würfel, später klare Würfel, auch einige Kubooktaeder, aber keine Oktaeder ab. Dagegen konnte er solche erzielen, als Bleichlorid zugesetzt worden war; er vergleicht dessen Einfluß mit jenem des Harnstoffes bei Chlornatrium.

Wirkungslos blieben: Borsäure, Kleesalz, Oxalsäure, Phosphorsäure, dann CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 , MnCl_2 , CdCl_2 , dann FeCl_3 . Dagegen bewirkten Kupferchlorid und Calciumchlorid größere Abstumpfung aller vier Würfel-ecken.

Weder mit K_2CO_3 , noch mit Kaliumjodat erzielte J. W. Retgers reine Oktaeder. Auch Cadmiumchlorid und CrCl_3 ergaben nur Würfel. Mit dem ersteren erzielte er sehr klare Würfel, oft mit einer abgestumpften Ecke, während mit dem Jodat sehr klare, große Würfel, oft aber mit Oktaederflächen entstanden.

C. F. Rammelsberg⁴⁾ hatte bei Zusatz von Kaliumjodat Oktaeder erhalten.

A. Streng⁵⁾ beobachtete gelegentlich seiner mikrochemischen Reaktionen bei einer Chlornatriumlösung, welche Salzsäure und Zinnchlorid (SnCl_4) enthielt, neben Würfeln auch Oktaeder.

Wir haben noch eine Reihe vereinzelter Beobachtungen in dieser Hinsicht zu verzeichnen, so hat A. Knop⁶⁾ aus einer mit Urin versetzten Lösung von Chlorkalium Ikositetraeder erhalten. Zwillinge wurden von demselben aus unter einer mit Leim versetzten Chlorkaliumlösung erzielt.

P. A. v. Bonsdorff⁷⁾ will Kombinationen von Würfel und Rhombendodekaeder aus Lösungen erhalten haben, welche mit Sublimatlösungen versetzt waren. Dies Rhombendodekaeder soll sich aber J. W. Retgers zufolge wahrscheinlich nur auf Trichterkryställchen beziehen; er bemerkt, daß aus Lösungen, welche KCl und HgCl_2 gemischt enthalten, sich ein Doppelsalz bildet, $2\text{KCl} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das in dicken Säulen auskristallisiert, die vielleicht den Würfeln sehr ähnlich sind. J. W. Retgers konnte keine Oktaederflächen konstatieren mit HgCl_2 , ebensowenig wie mit PbCl_2 und PbO . Dagegen erhielt B. Gossner⁸⁾ bei Zusatz von HgCl Kubooktaeder.

Siehe auch St. Berent⁹⁾ bezüglich Randwinkel.

¹⁾ M. Sprockhoff, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. 18, 120 (1904).

²⁾ F. Becke, Lotos, 1898, Nr. 3.

³⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. 9, 306 (1892).

⁴⁾ C. F. Rammelsberg, Kryst.-Chem. 1884, I, 250.

⁵⁾ A. Streng, N. JB. Min. etc. 1888, I, 145.

⁶⁾ A. Knop, Molek.-Konstit. u. Wachstum d. Kryst. 1867, 46.

⁷⁾ P. A. v. Bonsdorff, Pogg. Ann. 17, 126 (1829).

⁸⁾ B. Gossner, nach P. Groth, Chem. Kryst. I, 179 (1906).

⁹⁾ St. Berent, Z. Kryst. 26, 529 (1896).

L. Wulff¹⁾ versuchte den Einfluß des Kaliumjodats, als Ergänzung der früher erwähnten Beobachtungen von J. W. Retgers; bei einem Zusatz von 10⁰/₀ Jodat erzielte er bei langsamem Verdunsten und langsamem Abkühlen fast homogene kleine Oktaeder; bei größerem Jodatzusatz traten wieder die Würfelflächen auf. Der Einfluß eines großen Zusatzes von Chlormagnesium zeigt sich in der Bildung von Oktaedern und nicht meßbaren Hexakisoktaedern, welche außer den Würfelflächen auftreten.

Bei langsamer Zersetzung von sich lösendem Carnallit bildeten sich Kubooktaeder, wie sie in Staßfurt vorkommen. Bei der Abkühlung solcher, zwischen festen Carnallitstücken befindlicher Lösungen zeigten sich keine Wachstumsformen, sondern gut ausgebildete Kristalle.

R. Brauns²⁾ betonte, daß sich Würfel mit Oktaeder aus Lösungen mit Zusatz von Chlorcalcium und Magnesiumsulfat bilden können, was auch in der Natur der Fall gewesen zu sein scheint.

P. Gaubert³⁾ gab zu einer wäßrigen Lösung von Chlorkalium Alkohol hinzu, wobei sich sehr kleine Würfel bildeten. Setzt man Salzsäure hinzu, so erhält man, wie bei Chlornatrium, wenn die Bildung rasch vor sich geht, Gruppen kleiner Würfel.

Dagegen erzielte er mit Harnstoffzusatz Oktaeder oder Kubooktaeder; dies findet aber bei einer Niederschlagsbildung nicht statt. J. W. Retgers⁴⁾ hatte den Einfluß des Harnstoffs als sehr geringfügig angegeben.

A. Körbs⁵⁾ welcher, wie wir S. 1061 sahen, ausgedehnte Untersuchungen bei Chlornatrium ausführte und namentlich den Einfluß organischer Zusätze studierte, fand, daß das Formamid, welches bei Chlornatrium so wirksam war, bei Chlorkalium ganz unwirksam ist und ebenso Glykokoll, Essigsäure und die früher genannten Acetate, ebenso wie auch das Pyridin.

Chemische Eigenschaften.

Chlorkalium ist luftbeständig. Es ist in der Kerzenflamme leicht schmelzbar, es zerknistert in der Hitze, nach dem Schmelzen bildet sich eine glasartige farblose, oder auch kristallinische Masse. Nach dem Schmelzen reagiert Sylvin ganz neutral.

In der Glühhitze verflüchtigt sich Sylvin unzersetzt.

Was die Verflüchtigung anbelangt, so tritt sie aber etwas langsamer ein als bei Chlornatrium und zwar nach R. Bunsen 0,76 mal, nach Norton und J. Roth 0,923 mal so schnell.

Beim Erhitzen tritt die violette Kaliflammenfärbung auf, doch tritt daneben auch die Gelbfärbung durch Natrium auf. Gibt man Sylvinpulver zu einer mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle, so wird sich rings um die Perle in der Oxydationsflamme eine azurblaue Färbung zeigen.

¹⁾ L. Wulff, Sitzber. Berliner Ak. 1893, 1075. Ref. Z. Kryst. **23**, 623 (1894) und Mon.-Ber. Berliner Ak. 1894, 387. Ref. Z. Kryst. **27**, 52 (1897).

²⁾ R. Brauns, Chem.-Kryst. 1896, 139.

³⁾ P. Gaubert, Bull. soc. min. **25**, 228 (1902).

⁴⁾ J. W. Retgers, l. c.

⁵⁾ A. Körbs, l. c.

Schmelztemperatur von Kaliumchlorid.

Temperatur	Beobachter	Jahr
730 ⁰	F. Braun ¹⁾	1875
738, 734	Th. Carnelley ²⁾	1876, 1878
738	H. Moissan ³⁾	1891
800	V. Meyer, Riddle u. Lamb ⁴⁾	1894
740	H. Le Chatelier ⁵⁾	1894
762	W. Ramsay und N. Eumorfopoulos ⁶⁾	1896
803,9	J. Mc Crae ⁷⁾	1895
740	A. Guntz ⁸⁾	1898
790	O. Ruff u. W. Plato ⁹⁾	1903
778	K. Hüttner u. G. Tammann ¹⁰⁾	1905
775	K. Arndt ¹¹⁾	1906
771	R. Lorenz u. W. Ruckstuhl ¹²⁾	1906
772, 772,3	W. Plato ¹³⁾	1906, 1907
790	N. Kurnakow u. S. Žemczužnyj ¹⁴⁾	1907
790	S. Žemczužnyj ¹⁵⁾	1908
790	S. Žemczužnyj u. F. Rambach ¹⁶⁾	1910
776	O. Menge ¹⁷⁾	1911
774	H. Brand ¹⁸⁾	1911
776	C. Sandonnini ¹⁹⁾	1911
759	G. Poma u. G. Gabbi ²⁰⁾	1911
774	P. de Cesaris ²¹⁾	1911
774	M. Amadori u. G. Pampanini ²²⁾	1911
772	O. Sackur ²³⁾	1912
775	H. Gemsky ²⁴⁾	1913
775	E. Korreng ²⁵⁾	1913
778	G. Tammann u. G. Veszi ²⁶⁾	1927

¹⁾ F. Braun, Pogg. Ann. **154**, 190 (1875).

²⁾ Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. **29**, 498 (1876).

³⁾ H. Moissan, Bull. soc. chim. [3] **5**, 882 (1891).

⁴⁾ V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 3129 (1894).

⁵⁾ H. Le Chatelier, C. R. **118**, 352 (1894).

⁶⁾ W. Ramsay und N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5] **41**, 365 (1896).

⁷⁾ J. Mc Crae, Ann. Phys. u. Chem. [3] **55**, 97 (1895).

⁸⁾ A. Guntz, Z. f. angew. Chem. 1898, 158.

⁹⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2363 (1903).

¹⁰⁾ K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 224 (1905).

¹¹⁾ K. Arndt, Z. f. Elektroch. **12**, 342 (1906).

¹²⁾ R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Z. anorg. Chem. **51**, 72 (1906).

¹³⁾ W. Plato, Z. f. phys. Chem. **55**, 737 (1906); **58**, 364 (1907).

¹⁴⁾ N. Kurnakow u. S. Žemczužnyj, Z. anorg. Chem. **52**, 191 (1907).

¹⁵⁾ S. Žemczužnyj, ebenda **57**, 269 (1908).

¹⁶⁾ S. Žemczužnyj u. F. Rambach, ebenda **65**, 405 (1910).

¹⁷⁾ O. Menge, Z. anorg. Chem. **72**, 171 (1911).

¹⁸⁾ H. Brand, N. Jahrb. Min. etc. Beil.-Bd. **32**, 628 (1911).

¹⁹⁾ C. Sandonnini, R. Acc. d. Linc. [5] **20**, 1, 458 (1911).

²⁰⁾ G. Poma u. G. Gabbi, ebenda S. 466.

²¹⁾ P. de Cesaris, ebenda S. 598.

²²⁾ M. Amadori u. G. Pampanini, ebenda [5] **20**, 2, 572 (1911).

²³⁾ O. Sackur, Z. f. phys. Chem. **78**, 551 (1912).

²⁴⁾ H. Gemsky, N. Jahrb. Min. etc. Beil.-Bd. **36**, 517 (1913).

²⁵⁾ E. Korreng, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **37** (1914).

²⁶⁾ G. Tammann u. G. Veszi, Z. anorg. Chem. **150**, 360 (1927).

Löslichkeit des Sylvins.

Gay-Lussac fand, daß 100 Teile Wasser bei 10° 29,31 Teile Chlornatrium lösen. Die gesättigte Lösung enthält auf 100 Teile Wasser bei folgenden Siedepunkten:

107,65°	58,5	(nach G. J. Mulder)
108,3	59,40	(nach Legrand)
109,6	59,26	(nach Gay-Lussac)
110,6	—	(nach Kremers)

G. J. Mulder fand für Chlorkalium folgende gelöste Mengen in 100 Teilen Wasser:

θ	Chlorkaliumteile	θ	Chlorkaliumteile
10°	32	60°	45,5
15	33,4	70	48,3
20	34,7	80	51,10
30	37,4	90	53,8
40	40,1	100	56,6
50	42,8		

Nach Gay-Lussac und nach Gerardin kann die Löslichkeit durch eine gerade Linie dargestellt werden, wobei sie für einen Grad um 0,2738 Teile steigt; Gerardin fand 0,29 Teile.¹⁾

Nach A. de Coppet²⁾ ist die Löslichkeit gegeben durch die Formel:

$$28,51 + 0,2837 \theta$$

Nach E. Nordenskjöld³⁾ wird die Löslichkeit durch eine gebogene logarithmische Linie darstellbar.

Die Dichten der Lösung sind: nach Gerlach⁴⁾ bei 15°:

Gehalt an KCl	1 Tl.	5	1,0	2,0	24,9
Dichte	1,0065	1,0325	1,0658	1,1361	1,1725

Für die Temperatur von 20,1° C fanden Barnes und A. J. Scott⁵⁾:

% von KCl	36,43	24,79	13,17	6,610	3,456	1,197
Dichte	1,1853	1,1215	1,0617	1,0297	1,0148	1,0040

Siehe bei Kraut-Gmelin die Tabellen über Volumveränderung einer 10—20%igen Lösung für verschiedene Temperaturen. (Siehe auch S. 1180.)

Bestimmungen von Käthe Sudhaus.⁶⁾

100 Mol. Wasser lösen Mol. KCl bei:

18,5°	8,05	40°	9,73
19,3	8,20	40,1	9,75
20	8,27	50	10,36
29,7	8,99	54,5	10,39
30	9,02	60	11,01

¹⁾ Siehe die Literatur in Kraut-Gmelin, II, 1, 95 (1906).

²⁾ A. de Coppet, Ann. chim. phys. 11, 296.

³⁾ E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. 136, 315.

⁴⁾ Gerlach, Z. f. anal. Chem. 8, 281 (1859).

⁵⁾ Barnes u. A. J. Scott, Journ. phys. chem. 2, 536 (1898).

⁶⁾ Käthe Sudhaus, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 37, 18 (1914).

Nach Andreae¹⁾ ist die Löslichkeit folgende:

Temperatur	g KCl
10°	31,23
20	34,31
30	37,28
40	40,12
50	42,86
60	45,48
70	48,30

Siedetemperaturen der wäßrigen Lösung:

KCl in 100 g Wasser (nach Gerlach ²⁾):	
g	°
0	100°
9,2	101
16,7	102
23,4	103
29,9	104
36,2	105
42,4	106
48,4	107
54,5	108
57,4	108,5

Kaliumchlorid ist in Alkohol bei 15° schwer löslich. Die Details siehe bei Kraut-Gmelin. Nach Lobry de Bruyn ist die Löslichkeit bei 18°: 0,034%.

In wasserfreier flüssiger Salzsäure wird KCl nicht verändert.

Bei der Lösung in Wasser tritt Temperaturenniedrigung ein. F. Rüdorff³⁾ fand, daß 30 Teile KCl, in 100 Teilen Wasser von 15,2 gelöst, die Temperatur bis 0,6° C erniedrigen. Die gesättigte Lösung gefriert bei -10,9°.

Leitvermögen bei verschiedenen Temperaturen. Außer Arbeiten von F. Kohlrausch und Maltby sind hier besonders die Untersuchungen von A. J. Noyes und Coolidge⁴⁾ zu verzeichnen:

Bei 140°.				
Normalität	0	0,00169	0,093	
Molek. Leitf.	(572)	538,2	449,1	
Bei 218°.				
Normalität	0	0,00169	0,0845	
Molek. Leitf.	(1845)	788,3	634,6	
Bei 281°.				
Normalität	0	0,00151	0,0745	
Molek. Leitf.	(1041)	956,9	731,4	
Bei 306°.				
Normalität	0	0,000349	0,00139	0,00699
Molek. Leitf. :	(1125)	1057,7	1022,3	943,1
				731,2

¹⁾ Andreae nach Abegg II, 346 (1908).

²⁾ Gerlach, Z. f. anal. Chem. **27**, 438 (1887).

³⁾ F. Rüdorff, Pogg. Ann. **125**, 337 (1864).

⁴⁾ A. J. Noyes u. Coolidge, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 134 (1897). Nach Kraut-Gmelin. II. 1. 96 (1906).

Der **Dissoziationsgrad** ist nach denselben Autoren:

Normalität	$\frac{A}{A_0}$				
	18°	140°	218°	281°	306°
0,0005	97,5	—	—	—	93,4
0,002	96,1	94,1	92,7	91,3	89,5
0,01	93,2	—	—	—	82,0
0,1	85,2	78,3	73,3	67,2	61,0

A. Körbs¹⁾ befaßte sich mit der **Lösungsgeschwindigkeit**; er fand, daß diese nach den Normalen der drei Hauptflächen (001), (111), (101) fast gleichwertig war; ähnliches Verhalten zeigt Steinsalz.

Ätzfiguren. R. Brauns²⁾ beobachtete das Erscheinen von solchen nach längerem Liegen in feuchten Räumen des Marburger mineralogischen Instituts; die Form war eine vierseitige Pyramide, jedoch gehören die Ätzfiguren nicht einer bestimmten Form an, sondern verschiedenen; am häufigsten trat ein Gyroeder (931) auf.

R. Brauns³⁾ hat dann Spaltungsstücke des Sylvins in einer nicht gesättigten Lösung von Chlorkalium liegen lassen, wobei sich bei Verschwinden der Hexaederflächen Pyramidenwürfel bildeten.

G. Linck⁴⁾ beobachtete, daß Staßfurter Kristalle, geätzt an feuchter Luft kleine Dreiecke zeigten.

A. Johnsen⁵⁾ erhielt in reiner verdünnter Lösung auf Spaltungsstücken je vier Systeme von Ätzflächenstreifen (siehe auch O. Mügge.⁶⁾)

Siehe auch G. Tammann⁷⁾ ferner A. Hittreich.⁸⁾

Sylvin erzeugt auf der Zunge einen unangenehmen bitteren bis salzigen, brennenden Geschmack.

Physikalische Eigenschaften des Sylvins.

Spaltbar sehr vollkommen nach dem Würfel. Gleitflächen sind nach O. Mügge⁹⁾ die des Rhombendodekaeders, ganz wie bei Steinsalz; man erhält bei Sylvin mit Translation verbundene Biegung; das Verhalten ist ähnlich wie bei Steinsalz.

Nach R. Brauns¹⁰⁾ ist die Schlagfigur ein vierstrahliger Stern wie bei Steinsalz, aber es lassen sich gewisse Unterschiede feststellen; so sind die Winkel der einzelnen Strahlen verschieden und diese Strahlen stehen nicht normal zur Würfelfläche, sondern sind gegen diese etwas geneigt.

Translationsstreifen treten nach O. Mügge beim Pressen zwischen zwei Würfelflächen wie auf der Pyramidenfläche der Schlagfigur auf.

Über Translationen bei Sylvin siehe auch F. Ritzel.¹¹⁾

¹⁾ A. Körbs, Z. Kryst. **43**, 443 (1907).

²⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1886, I, 220.

³⁾ Derselbe, ebenda, 1889, I, 83.

⁴⁾ G. Linck, Tsch. min. Mit. **12**, 83 (1892).

⁵⁾ A. Johnsen, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **23**, 310 (1907).

⁶⁾ O. Mügge, ZB. Min. etc. 1906, 259.

⁷⁾ G. Tammann, Nachr. bes. Wiss. Göttingen 1919, 422.

⁸⁾ A. Hittreich, Z. Kryst. **64**, 209 (1925).

⁹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1898, I, 145.

¹⁰⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1886, I, 229.

¹¹⁾ F. Ritzel, Z. Kryst. **52**, 267 (1913); **53**, 87 (1913).

Plastizität. Im allgemeinen haben wir dieselben Verhältnisse wie bei Steinsalz; um nicht das, was bei Steinsalz gesagt wurde, zu wiederholen, seien hier nur einige der neueren Arbeiten über diesen Gegenstand erwähnt.

F. Rinne¹⁾ kam für Sylvin zu demselben Resultate, wie bei Steinsalz, daß er nämlich weitgehende Umformungen plastischer Art gestattet.

Über die Deformation des Sylvins hat dann später F. Rinne²⁾ genauere Untersuchungen ausgeführt. Die Resultate bei Sylvin stimmten mit jenen bei Steinsalz überein (siehe S. 1072).

A. Geller³⁾ hat seine Versuchsmethoden auch auf den Sylvin ausgedehnt (siehe bei Steinsalz, S. 1076). Er fand, daß Sylvin noch etwas plastischer ist als Steinsalz (siehe die Figur, in welcher die Fließdruckkurve für Sylvin abgebildet ist). Die Versuche erstreckten sich über ein Temperaturbereich von -30 bis $+270^{\circ}$. Zurückzuführen ist das Fließvermögen auf die Fähigkeit, nach (110) Translationen einzugehen, was ja O. Mügge schon im Jahre 1898 nachgewiesen hat. Derselbe Autor hat auch Versuche an dem System KCl—NaCl ausgeführt.

Die Mischkristalle waren durch Schmelzen erhalten worden (siehe S. 1168). Sie wurden abgeschreckt und alsbald vor der Entmischung gepreßt. Bei Mischkristallen geht die Entmischung selbst bei Zimmertemperatur außerordentlich schnell vor sich.

Die Beziehungen der Fließdruckwerte der einzelnen Mischkristalle und ihrer reinen Komponenten werden deutlich, wenn man die Schmelzpunkte einer jeden Mischung jeweils als Nullpunkt der Temperaturordinate nimmt, die Fließdruckkurven mithin bei korrespondierenden Temperaturen betrachtet. Was die Kurven anbelangt, so kam A. Geller zu dem Resultate, daß die Kurven einander annähernd parallel laufen und sich in keinem Falle durchschneiden. Daß das Fließvermögen auch bei diesen Mischkristallen auf Translationsfähigkeit beruht, konnte durch Schlagfiguren nachgewiesen werden; diese entstehen mit Leichtigkeit und sind genau wie bei Sylvin und Steinsalz orientiert. Ferner hat A. Geller auch mechanische Mischungen von Steinsalz und Sylvin untersucht.

A. Geller, welcher auch Bischofit und Carnallit untersuchte, hat die Abhängigkeit des Fließdruckes von der Temperatur, welche zuerst L. Milch nachwies, für die untersuchten Mineralien graphisch dargestellt. Von genetischer Wichtigkeit sind die Fließtiefen, welche er angibt:

	t	p	h
Bischofit	88	700	2800
Carnallit	94	750	3030
Sylvin	266	2300	9300
Steinsalz	345	2900	11700

t ist die Temperatur, p Druck in der Erdtiefe h , h Erdtiefe für die entsprechende Temperatur.

¹⁾ F. Rinne, ebenda, 1904, I, 120.
²⁾ Derselbe, Z. Kryst. **61**, 410 (1924/25).
³⁾ A. Geller, ebenda, **60**, 427 (1924).

Es muß aber bemerkt werden, daß F. Rinne namentlich gegen die geologischen Schlüsse, welche A. Geller aus seinen Versuchen geschlossen hat,

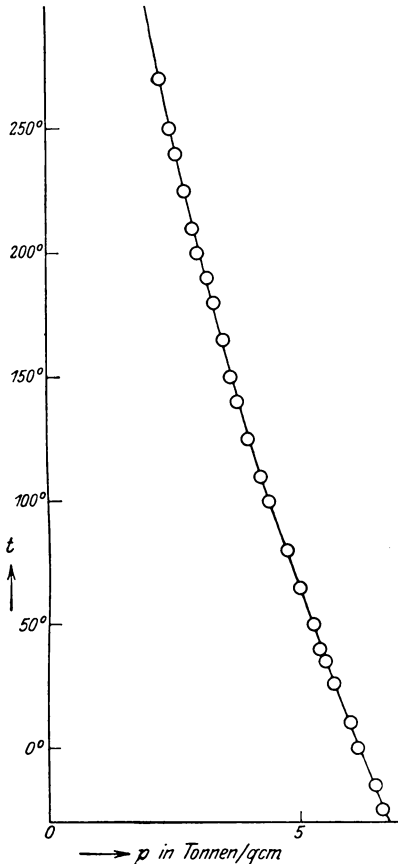


Fig. 134. Flußdruckkurve für Sylvin.
(Nach A. Geller.)

Bedenken erhoben hat, namentlich in bezug auf die Behauptung, daß lastender Gesteinsdruck als Ursache der Dislokationen ausgeschlossen sei. Die Bedenken bezüglich der Gellerschen Methode wurden bereits bei Steinsalz (S. 1079) mitgeteilt und sei auf die dortigen Ausführungen verwiesen. Siehe übrigens auch noch die zweite Arbeit von A. Geller, sowie auch die Ausführungen von C. Hentze bei Steinsalz (S. 1074).

Härte. Diese ist etwas größer als die des Steinsalzes, da letzteres von Sylvin geritzt wird, also etwas über 2.

F. Exner¹⁾ bestimmte die Härtekurve, welche ganz ähnlich der des Steinsalzes ist. G. Cesàro fand auch die Inversen der Härtekurven wie bei Steinsalz (siehe S. 1071).

Bruch muschelrig, bis uneben; etwas spröde.

Elastizitätskoeffizienten. Diese wurden, wie bei Steinsalz, von W. Voigt²⁾ bestimmt. Es wurden dieselben für die Würfelnormale, für die Rhombendodekaedernormale, sowie auch die Drillungs- oder Torsionskoeffizienten bestimmt. K. R. Koch hatte vorher die Biegungswiderstände für Sylvin bestimmt. Er hatte den Wert E_d mit 2,088000 und den von E_h mit 4,010000³⁾ gefunden. E_h bezieht sich auf die Würfelnormale, E_d auf die Rhombendodekaedernormale.

Dagegen fand W. Voigt:

$$\begin{aligned} E_h &= 3724000 \pm 4000; & E_d &= 1,960000 \pm 8000, \\ E_h &= (26,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}, \\ E_d &= (51,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}, \\ T_h &= (153,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Die eigentlichen Elastizitätsmoduln sind:

$$\begin{aligned} s_{11} &= (26,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}; & s_{12} &= -(1,35 \pm 0,46) \cdot 10^{-8}; \\ s_{44} &= (153,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

¹⁾ F. Exner, l. c.

²⁾ W. Voigt, l. c. Siehe bei Steinsalz, S. 1082.

³⁾ K. B. Koch, Wied. Ann. 18, 325 (1883).

Der Koeffizient der kubischen Kompression ist:

$$M = 72,3 \cdot 10^{-8}.$$

Das Gesetz der allgemeinen Drehungskoeffizienten lautet:¹⁾

$$E = (75,1 - 48,2)(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma)10^{-8}.$$

Für die Richtung der Oktaedernormale ist:

$$E_0 = 59,0 \cdot 10^{-8}.$$

Der Drillingskoeffizient ist:

$$T_h^0 = 306,0 \cdot 10^{-8},$$

$$T_d^0 = 257,8 \cdot 10^{-8},$$

$$T_0^0 = 241,7 \cdot 10^{-8}.$$

Aus dem thermischen Dilatationskoeffizienten (S. 1159) berechnet sich der Koeffizient des thermischen Drucks $q = 154$.

Für die Elastizitätskoeffizienten ergibt sich schließlich:

$$c_{11} = 3750000,$$

$$c_{44} = 655000,$$

$$c_{12} = 198000.$$

Dichte des Sylvins.

Wir haben viele Bestimmungen, welche aber meistens an künstlichen Kristallen erhalten wurden.

Dichte:	Beobachter:
1,836	Kirwan,
1,915	A. Karsten,
1,945	{ H. Kopp u. J. Stolba (bei 15 ⁰),
1,986	{ J. Joule u. Playfair (bei 3,9 ⁰),
1,994	Buignet,
1,995	Filhol,
1,998	H. Schiff,
1,995	H. Schroeder (bei 3,9 ⁰),
1,612	G. Quincke ²⁾ (bei 0 ⁰),
1,951	Derselbe beim Schmelzpunkt,
1,989	Buchanan (bei 23 ⁰), ³⁾
1,994	J. W. Retgers ⁴⁾ (bei 16 ⁰),
1,977	F. Krickmeyer ⁵⁾ (bei 20 ⁰),
1,990	F. W. Clarke, ⁶⁾
1,995	M. Sprockhoff, ⁷⁾
1,9872	Br. Gossner, ⁸⁾
	K. Przybilla, ⁹⁾ (bei 4 ⁰).

Die Bestimmungen von K. Przybilla wurden an vier wasserklaren Spaltungsstücken gemacht; mittlerer Fehler der 12 Messungen war 0,0001.

¹⁾ Siehe auch W. Röntgen u. Schroeder, l. c. (vgl. bei Steinsalz).

²⁾ G. Quincke, l. c.

³⁾ Buchanan, Proc. chem. Soc. **21**, 122 (1905).

⁴⁾ J. W. Retgers, Ann. école polyt. Delft **5**, 177 (1890).

⁵⁾ F. Krickmeyer, Z. f. Chem. **21**, 71 (1896).

⁶⁾ F. W. Clarke, Constants of Nature I, Washington, 2. Aufl., 1888.

⁷⁾ M. Sprockhoff, nach P. Groth, Chem. Kryst. **1**, 178 (1906).

⁸⁾ Br. Gossner, ebenda.

⁹⁾ K. Przybilla, ZB. Min. etc. 1904, 235.

Dichte von geschmolzenem Kaliumchlorid.¹⁾

Einwage: 3,934 g.

t°	cm ³	d_4^t	
		gef.	ber.
799	2,592	1,518	1,518
805	2,591	1,518	1,514
807	2,602	1,512	1,513
822	2,614	1,505	1,505
870	2,663	1,477	1,478
882	2,676	1,467	1,471

0,1 mm \sim 0,001 cm³ \sim 0,44 ‰. $\delta = 1,535 - 0,00056 (t - 768)$.

Der Vergleich mit den Literaturwerten ergab:

t°	hier gef.	Brunner ²⁾	Diff.	Arndt u. Gessler ³⁾	Diff.	Jaeger ⁴⁾	Diff.
800	1,517	1,507	0,010	1,498	0,020	1,509	0,008
840	1,495	1,484	0,011	1,476	0,019	1,485	0,010
880	1,472	1,461	0,011	1,455	0,017	1,462	0,010

 $\delta = 1,450 - 0,00057 (t - 900)$.**Optische Eigenschaften.**

Brechungsquotienten. Wir haben auch hier eine Reihe von Bestimmungen, zum Teil von denselben Beobachtern wie bei Steinsalz.

Der Unterschied der Brechungsquotienten des Steinsalzes und Sylvins ist kein großer, jedoch ist der Wert bei Sylvin etwas niedriger.

J. Stefan⁵⁾ fand:

Linie	N
<i>A</i>	1,48377
<i>B</i>	1,48597
<i>C</i>	1,48713
<i>D</i>	1,49031
<i>E</i>	1,49455
<i>F</i>	1,40830
<i>G</i>	1,50542
<i>H</i>	1,51061

M. Sprockhoff⁶⁾ fand als Mittel von 6 Bestimmungen: $N_C = 1,4865$; $N_D = 1,48965$; $N_F = 1,4976$.H. Dufet⁷⁾ fand an einem Staßfurter Sylvin für Na-Licht: 1,490294.¹⁾ W. Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 241 (1926).²⁾ G. Brunner, ebenda **38**, 350 (1904).³⁾ A. Arndt u. A. Gessler, Z. f. Elektroch. **14**, 666 (1908).⁴⁾ F. M. Jaeger, Z. anorg. Chem. **101**, 185 (1917).⁵⁾ J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. **63**, 241 (1871).⁶⁾ M. Sprockhoff, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **18**, 132 (1904).⁷⁾ H. Dufet, Bull. soc. min. **14**, 443 (1891).

Dieser Wert ergab sich bei einem Prisma, während bei der Bestimmung durch Totalreflexion ähnlich wie bei Steinsalz sich merklich höhere Werte zeigten.

Weitere Bestimmungen rühren von F. F. Martens her.¹⁾

λ	N
441	1,50377
508	1,49606
533	1,49377
643	1,48764

Wie für Steinsalz bestimmten H. Rubens und B. W. Snow²⁾ den Brechungsquotienten für ultrarote Strahlen.

Demnach nimmt die Dispersion des Sylvins mit wachsender Wellenlänge zu, wie bei Steinsalz, aber viel rascher ab.

F. F. Martens¹⁾ berechnete die Konstante der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel für ultraviolette Strahlen. Bei $0,152 \mu$ fand er einen Streifen mit allerlei Reflexen.

Brechende Winkel des Sylvinprismas $C = 59^{\circ} 54'$;

$K = 8,022''$; a_1 ist 10. Ordnung.

Benennung	N	λ	Benennung	N	λ
H_y	1,5048	0,434''	b_5	1,4766	1,458''
F_y	1,4981	0,486 ''	a_8	1,4761	1,603 ''
D	1,4900	0,589 ''	b_8	1,4755	1,781 ''
C	1,4868	0,656 ''	a_7	1,4749	2,005 ''
a_1	1,4829	0,802 ''	b_7	1,4742	2,291 ''
b_1	1,4819	0,845 ''	a_8	1,4732	2,673 ''
a_2	1,4809	0,893 ''	b_8	1,4722	3,209 ''
b_2	1,4802	0,944 ''	c_1	1,4717	3,561 ''
a_3	1,4795	1,003 ''	a_9	1,4712	4,011 ''
b_3	1,4789	1,070 ''	c_2	1,4708	4,577 ''
a_4	1,4782	1,145 ''	b_9	1,4701	5,345 ''
b_4	1,4776	1,234 ''	c_3	1,4693	6,412 ''
a_5	1,4771	1,337 ''	a_{10}	1,4681	8,022 ''

Ferner bestimmte H. Rubens, wie bei Steinsalz im Vereine mit E. F. Nichols,³⁾ sowie mit A. Trowbridge⁴⁾ die Brechungsquotienten.

Wellenlänge λ	N
18,10 μ	1,4162
14,14	1,43636
10,01	1,4561

Die Abweichungen zwischen den gemessenen und beobachteten Werten von Sylvin liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. In den Gang der Strahlen

¹⁾ F. F. Martens, Ann. Phys. **8**, 459 (1902).

²⁾ H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. **46**, 529 (1892); Z. Kryst. **23**, 632. (1894).

³⁾ H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418 (1897); Z. Kryst. **31**, 593 (1899).

⁴⁾ H. Rubens u. A. Trowbridge, ebenda. Siehe S. 1087.

eines Spektralbereiches wurde abwechselnd eine dicke und eine dünnere Platte von Sylvin gebracht; das Verhältnis der in beiden Fällen beobachteten Ausschläge ergibt die Durchlässigkeit einer Schicht, deren Dicke gleich der Differenz der beiden Platten ist. Es ergeben sich analog, wie bei Steinsalz, folgende Werte für die Durchlässigkeit für eine Platte von 1 cm:

Tabelle nach H. Rubens und A. Trowbridge.

Wellenlänge λ	Durchlässigkeit
9 μ	100,2
10	98,8
11	99,0
12	99,5
13	97,5
14	99,6
15	95,4
16	93,6
17	92,2
18	86,2
19	75,8
20,7	58,5
23,7	15,5

Wenn man die Zahlen mit jenen, welche für Steinsalz erhalten wurden, vergleicht, so findet man von 16 angefangen auffallend große Unterschiede. Wie wir sehen werden, zeigt auch Fluorit große Unterschiede sowohl in bezug auf Steinsalz, als auch Sylvin.

Von den auffallenden Reststrahlen des Fluorits ließ eine Sylvinplatte, welche 3,6 mm dick war, 34% durch.

Änderung des Brechungsquotienten bei Temperatursteigerung erwähnt J. Stefan;¹⁾ er erwärmte ein Prisma, wie bei Steinsalz von 21 auf 24° C und von 15—42,7°; er stellte für die Änderung folgende Formel auf:

$$N = 1,49110 - 0,0000345 \theta.$$

Reststrahlen.

H. Rubens und E. Aschkinass²⁾ haben ähnlich, wie bei Steinsalz (siehe S. 1088) die Reststrahlen des Sylvins untersucht und ihre Wellenlänge bestimmt. Sie erhielten für Sylvin: $\lambda = 61,1 \mu$.

Dieselben haben auch die Absorption bestimmt, welche die Reststrahlen in einer Reihe von festen, flüssigen und gasförmigen Körpern erfahren.

Aus folgender Tabelle ersehen wir die Durchlässigkeit verschiedener Substanzen für die Reststrahlen des Sylvins.

Substanz $d = 1 \text{ mm}$	Durchlässigkeit für die Reststrahlen
Schwefelkohlenstoff	97
Benzol	83
Petroleum	82
Toluol	48
Xylol	17
Olivenöl	20

¹⁾ J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. 63, 242 (1871).

²⁾ H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 65, 245 (1898).

Für Alkohol, Äther und Wasser ist die Zahl sowohl für Sylvin, wie für Steinsalz, gleich Null.

Das Reflexionsvermögen für die Reststrahlen von Sylvin wurde von denselben gemessen; wenn das Reflexionsvermögen des Silbers für die Reststrahlen des Sylvins = 100 ist, so hat man für das des Sylvins:

Substanz	R bei Steinsalz	R	n^2
Steinsalz	81,5	52,6	—
Sylvin	30,7	80,0	—
Fluorit	20,4	20,4	7,0
Quarz	—	13,0	4,5
Glimmer, Spiegelglas . .	—	11,5	4,0

Über **Dispersion** und deren Gang, verglichen mit jener des Steinsalzes, siehe S. 1089.

Optische Anomalien. F. Klocke¹⁾ beobachtete an Sylvin von Kalusz parallel dem Dodekaeder gelagerte Streifen. Künstliche Kristalle ließen nur Spuren von Doppelbrechung erkennen.

Nach R. Brauns²⁾ kann man durch Druck, Pressen oder bei Erzeugung der Schlagfigur oder durch schnelle Abkühlung Doppelbrechung hervorrufen. (Siehe darüber auch A. Pockels).³⁾

F. Ritzel⁴⁾ hat in Verbindung mit seinen Untersuchungen über Translation auch die anomale Doppelbrechung untersucht.

Pleochroismus. F. Cornu⁵⁾ erzeugte an einem Sylvin von Staßfurt durch orientierten Druck Pleochroismus. Der Druck verursachte auch einen Farbumschlag von Blau ins Violette. Der ursprüngliche Sylvin war dunkelbau gefärbt.

Diese Färbung dürfte wohl kaum durch Radiumbestrahlung hervorgerufen sein, da ja die Farbe, welche Radiumstrahlen am Sylvin hervorbringt, sofort am Tageslicht wieder verschwindet.

F. Cornu⁶⁾ konnte auch an durch Kalium violett gefärbten Sylvin (von Kalusz und von Staßfurt) durch Pressung Pleochroismus erzeugen, und zwar war das eingeklemmte Flächenpaar blau geworden, wogegen das dem Drucke parallele Flächenpaar Violett zeigte. Der ursprüngliche Sylvin war farblos gewesen und wurde durch Natriumdampf violett.

Auch durch Natriumdampf gefärbter Sylvin, sowie ein durch Lithiumdampf violett gefärbter wurde durch Druck pleochroitisch.

Farbe.

Sylvin ist häufig farblos, manchmal beobachtet man rötliche oder gelbliche Färbung, sehr selten ist die blaue Farbe. Glasglanz, mehr fettartig als bei Steinsalz. Durchsichtig.

¹⁾ F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1880, I, 82.

²⁾ R. Brauns, N. JB. 1886, I, 232; 1887, I, 53.

³⁾ A. Pockels, Wied. Ann. **39**, 440 (1891).

⁴⁾ F. Ritzel, l. c.

⁵⁾ F. Cornu, ZB. Min. etc. 1907, 168.

⁶⁾ Derselbe, N. JB. Min. etc. 1908, I, 47.

Einfluß von Strahlungen auf Sylvin. E. Goldstein¹⁾ ließ Kathodenstrahlen einwirken und erhielt violette Färbung.

Ich erhielt²⁾ mit Kathodenstrahlen eine schwach bläuliche Färbung und geringe Phosphoreszenz.

Mit Radiumstrahlen erhielt ich in einem Falle keine Wirkung, in einem anderen eine zartviolette Färbung. Diese Färbung des Sylvins ist aber sehr instabil, da sie sich am Tageslicht rasch (sogar nach wenigen Minuten) verliert. Es liegt also ein großer Unterschied zwischen Chlornatrium und Chlorkalium vor.

Ausführliche Untersuchungen in bezug auf Bestrahlung hat vor kurzem M. Urbach³⁾ ausgeführt. Er hat das Absorptionsmaximum gemessen; es liegt bei 550 μ .

Die natürliche Farbe des Sylvins kann wohl nicht durch Radiumstrahlung hervorgebracht sein, da die künstliche durch solche Strahlen verursachte Farbe ja sofort am Licht verschwindet.

Färbung mit Kalium- und Natriumdampf. Wie Steinsalz, so kann auch Sylvin mit dem Dampf von Natrium oder Kalium gefärbt werden. Darüber ist bei F. Kreutz,⁴⁾ dann bei F. Giesel⁵⁾ nachzusehen; letzterer färbte Chlorkalium durch beide Metalldämpfe dunkelheliotrop. Ebenso erzielten eine solche Färbung L. Wöhler und H. Kasarnowski.⁶⁾ Als sie dann das Salz erwärmten, wurde es blau, beim Abkühlen wieder violett; man kann dies wohl unschwer durch den verschiedenen Dispersitätsgrad des kolloiden Natriums oder Kaliums erklären. Bemerkenswert ist, daß beide Metalle dieselbe Färbung verleihen.

F. Cornu⁷⁾ hat verschiedene Sylvinkristalle von Staßfurt und Kalusz gefärbt. Mit Natriumdampf erhielt er, wie auch mit Kalium eine violette Farbe. Aber auch Lithiumdampf gab dieselbe Farbe. Im Verlaufe einiger Stunden nahmen die Stücke bei Zimmertemperatur eine blaue Farbe an.

Lumineszenz. Sylvin zeigt solche mit Kathodenstrahlen, dann mit Radiumstrahlen, dann aber auch mit Röntgenstrahlen. K. Keilhack fand letztere bedeutend.

Vor kurzem hat sich in eingehender Weise M. Urbach mit diesem Gegenstande beschäftigt.

M. Urbach⁸⁾ hat auch Versuche bei tiefen Temperaturen ausgeführt, in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol; zum Teil auch in flüssiger Luft. Er konstatierte, daß die Radiolumineszenz dadurch nicht merklich beeinflusst wird, dagegen wird die Phosphoreszenz bei starker Kühlung unsichtbar gemacht. Nach der Kühlung zeigten die Proben wieder auf Zimmertemperatur die frühere Lumineszenz und bei weiterem Erhitzen auch Thermolumineszenz.

Die durch grünes Licht erzeugte Phosphoreszenz wird durch Kühlung wesentlich herabgesetzt. Wenn die Grünerregung bei Zimmertemperatur erfolgte, so tritt bei einer der Kühlung folgenden Erwärmung allmählich wieder das Leuchten auf. Wenn jedoch die Erregung durch grünes Licht bei tiefer Temperatur erfolgt, so ergibt nachträgliche Erwärmung ein wesentlich helleres Aufleuchten.

¹⁾ E. Goldstein, Sitzber. Berliner Ak. 1894; Wied. Ann. **54**, 391 (1895).

²⁾ C. Doelter, Das Radium u. die Farben **29**, 109 (1910).

³⁾ M. Urbach, Sitzber. Wiener Ak. **135**, 149 (1926).

⁴⁾ F. Kreutz, N. JB. Min. etc. 1897, I, 3.

⁵⁾ F. Giesel, l. c.

⁶⁾ L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Z. anorg. Chem. **47**, 565 (1905).

⁷⁾ F. Cornu, N. JB. Min. etc. 1908, I, 39.

⁸⁾ M. Urbach, Sitzber. Wiener Ak. **135**, 149 (1926).

Durch Rotbelichtung kann sie nicht hervorgerufen werden, vorhergehende Rotbelichtung schwächt die Wirkung der Erregung durch Grün.

Sowohl bei Erregung durch Rot, als auch bei Erregung durch Grün, wird das Momentanleuchten durch Kühlung einigermaßen geschwächt, bei Grün stärker als bei Rot.

Wichtig ist, daß bei tiefer Temperatur durch vorhergehende Grünbelichtung auch das Momentanleuchten im Rot verstärkt wird.

Mit diesem Gegenstand beschäftigte sich auch E. Jahoda,¹⁾ welcher für den geschmolzenen Sylvin stärkere Thermolumineszenz fand als bei natürlichem, analog verhält sich Steinsalz.

Thermische Eigenschaften.

Den Ausdehnungskoeffizienten für die Temperatur bis 40° C bestimmte H. Fizeau,²⁾ er erhielt:

$$\alpha = 0,0000371$$

und für den Zuwachs:

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta t} = 0,000000515.$$

W. Voigt³⁾ dagegen bestimmte:

$$\alpha = 0,0000371.$$

Wärmeleitfähigkeit.

[Nach der Zusammenstellung von K. Schulz.⁴⁾]

Substanz	Nähere Angaben	Temp.	Innere Wärmeleitfähigkeit λ	Temperaturabhängigkeit für λ oder α^2	Beobachter
I	II	III	IV	V	VI
Kaliumchlorid	KCl	15	0,014	—	Lees ⁵⁾
Sylvin	„Sylvin I“; Kristall untersucht mit dem Apparat für gute Wärmeleiter	100 0 - 78 - 190	0,01176 0,01665 0,02485 0,0502	— — — —	Eucken ⁶⁾
	„Sylvin II“; kleiner Kristall, untersucht mit dem Apparat für gute Wärmeleiter. Die Versuche wurden berechnet wie Versuche mit dem Apparat für schlechte Wärmeleiter, also mit wenigen Korrekturen	0	0,0163	—	
Kaliumchlorid	—	—	0,0166	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda \cdot \Delta T} = -0,0052$	
„	kristallinisch	—	0,01425	—	

¹⁾ E. Jahoda, l. c. ²⁾ H. Fizeau, l. c. ³⁾ W. Voigt, Z. Kryst. **18**, 656 (1891).

⁴⁾ K. Schulz, Fortschritte d. Min. **9**, 372 (1924).

⁵⁾ Ch. H. Lees, Mem. and Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester **42**, No. 5, S. 1—4. 1897/8.

⁶⁾ A. Eucken, Ann. d. Phys. [4] **34**, 185—221 [37c, 58, 60] (1911).

⁷⁾ P. Giacomini, Verh. Deutsch. phys. Ges. **20**, 94—96 1918

Spezifische Wärme.

Folgende Beobachtungen liegen vor:

Beobachter	Temperaturintervall	Spez. Wärme
H. Kopp ¹⁾	13—46°	0,171
V. Regnault ²⁾	14—99°	0,1730
W. Plato ³⁾	20—726°	0,1840
Derselbe ³⁾	807—935°	0,2671

(Schmelze)

Schmelzwärme. W. Plato fand für 1 g 86,0 Cal.

Diathermansie. C. Magnus⁴⁾ machte darauf aufmerksam, daß sich in dieser Hinsicht Sylvin ähnlich wie Steinsalz verhalte; er konnte aber konstatieren, daß Steinsalz viel mehr von der Sylvinwärme als von seiner eigenen durchläßt und umgekehrt der Sylvin mehr von der Sylvinwärme durchläßt, als das Steinsalz von seiner eigenen Wärme durchläßt. Nach G. Magnus ist der Sylvin nicht so stark monochromatisch, wie Steinsalz, da er außer der vorherrschenden Steinsalzwärme auch noch andere Wärmearten aussendet; übrigens haben wir gesehen, daß auch Steinsalz nicht monothermisch ist (vgl. S. 1095).

Auch Knoblauch⁵⁾ hat in dieser Hinsicht den Sylvin wie das Steinsalz untersucht.

Elektrische Eigenschaften.

Elektrische Eigenschaften. J. Beijerinck⁶⁾ konstatierte, daß Sylvin Nichtleiter der Elektrizität ist.

Die Dielektrizitätskonstante ist:

- 4,94 (nach H. Starke),⁷⁾
- 5,03 (nach W. Schmidt),⁸⁾
- 5,03 (nach M. v. Pisani).⁹⁾

Die von F. Beijerinck¹⁰⁾ angegebene Nichtleitfähigkeit des Sylvins gilt nur für Zimmertemperatur. Bei hohen Temperaturen wird Kaliumchlorid, wie Natriumchlorid leitend für die Elektrizität und zwar elektrolytisch leitend. Untersuchungen über diesen Gegenstand stammen von F. Braun, L. Poincaré, L. Graetz. Darüber siehe die ältere Literatur bei R. Lorenz (siehe auch bei Steinsalz, S. 1097).

Neuere Untersuchungen stammen von A. Benrath und Tesche,¹¹⁾ dann von A. Benrath und J. Wainoff,¹²⁾ endlich haben wir eine ähnliche Untersuchung von G. Tammann und G. Veszi,¹³⁾ wie sie bereits bei Natrium-

¹⁾ H. Kopp, Ann. d. Chem. (Suppl. III) **1**, 289 (1864/5).

²⁾ V. Regnault, Pogg. Ann. **53**, 60, 243 (1847).

³⁾ W. Plato, Z. f. phys. Chem. **55**, 721 (1906).

⁴⁾ C. Magnus, Pogg. Ann. **134**, 302 (1868); **139**, 454 (1860).

⁵⁾ Knoblauch, ebenda **139**, 155 (1870).

⁶⁾ J. Beijerinck, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **2**, 462 (1897).

⁷⁾ H. Starke bei H. Rubens u. A. E. Nicholoz, l. c.

⁸⁾ W. Schmidt, Ann. d. Phys., l. c. (vgl. S. 1097).

⁹⁾ M. v. Pisani, Z. Kryst. **41**, 315 (1900).

¹⁰⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 462 (1897).

¹¹⁾ A. Benrath u. Tesche, Z. f. phys. Chem. **96**, 478 (1920).

¹²⁾ A. Benrath u. J. Wainoff, l. c.

¹³⁾ G. Tammann u. G. Veszi, Z. anorg. Chem. **150**, 368 (1926).

chlorid erwähnt wurde. Es wurden sowohl Einkristalle, senkrecht zur Würfel-
fläche, als auch Pastillen untersucht. Siehe darüber auch S. 1100 bei Stein-
salz, wo auch die Daten für Kaliumchlorid bereits tabellarisch gebracht wurden.

Syvingesteine.

Hartsalz. Darunter versteht man ein Gemenge von Steinsalz, Sylvin und
Kieserit, dieser Name hat sich in der bergmännischen und technisch-chemischen
Literatur eingebürgert, so daß einige Worte darüber auch hier am Platze sind.
Es ist dieses Hartsalz ein innerhalb gewisser Grenzen schwankender Begriff.

C. Ochsenius¹⁾ gab für die Zusammensetzung folgendes an:

Kieserit	40—50 %
Sylvin	18—20
Steinsalz	30—40
Anhydrit	3—8

Später hat man aber auch als Hartsalz Gemenge von Carnallit, Sylvin
und Kainit darunter verstanden; andere verstehen unter diesem Namen Ge-
menge von Sylvin und Steinsalz.

Sylvinit wird von C. Klockmann²⁾ ein Gemenge von Steinsalz und
Sylvin genannt, auch F. Zirkel³⁾ und M. Bauer⁴⁾ nehmen diese Bezeichnung
an. F. Rinne⁵⁾ schlägt für dieses Gemenge, je nach dem vorwiegenden Be-
standteile, die Namen: Anhydrit-Halit, Kieserit-Halit, Carnallit-Halit, Kieserit-
Halit-Carnallit, Sylvin-Halit, Sylvin-Kieserit-Halit, Kainit-Halit vor.

Martensit. Dieser Name stammt von G. Karsten⁶⁾ und wurde ursprüng-
lich für ein Gemenge von 90,98% NaCl und 9,02% MgSO₄ angewandt. Es
wurde jedoch von C. F. Rammelsberg⁷⁾ dieser Martensit hauptsächlich aus
Magnesiumsulfat bestehend konstatiert.

Man nimmt diesen Namen jedoch für das Gemenge Steinsalz-Kieserit in
ungefährtem Verhältnis 90:10 an.⁸⁾

Mischungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

Es wurde bereits auf S. 1010 die Frage der Mischbarkeit der beiden
Chloride erörtert; man betrachtet sie nach den Versuchen von F. Krick-
meier als nicht isomorph. Es hat sich aber gezeigt, daß sie bei hohen
Temperaturen Mischkristalle bilden, welche jedoch bei niedrigen Temperaturen
sich entmischen.

F. Rinne bemerkt daher mit Recht, daß Fälle möglich sind, in welchen
die Isomorphie eine Frage der Temperatur ist. (Siehe S. 1016).

An Vulkanen haben wir zahlreiche derartige Mischungen, welche aber
nicht homogen sind, sondern grobe Mischungen; scheinbar homogen war der
Chloronatrokalit, welcher aber später auch als inhomogen erkannt wurde.

¹⁾ C. Ochsenius, Die Steinsalzlager 1877.

²⁾ C. Klockmann, Miner. 1903, 374.

³⁾ F. Zirkel-Naumann, Miner. 1907, 510.

⁴⁾ M. Bauer, Miner. 1904, 437.

⁵⁾ F. Rinne, Prakt. Gesteinskunde 1908, 260.

⁶⁾ G. Karsten, Journ. prakt. Chem. **36**, 127 (1845); N. JB. Min. etc. 1848, 212.

⁷⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **98**, 262 (1856).

⁸⁾ Vgl. C. Hintze, Miner. I, 1156 (1915).

Sublimierte Alkalichloride des Vesuvs.

A. Lacroix¹⁾ hat sich nach A. Scacchi²⁾, G. Freda³⁾ und F. Zambonini⁴⁾ mit den Fumarolen der Vesuveruptionen beschäftigt. Es sind meistens Chloride, aber auch Sulfate, Oxyde, ebenso Sulfide finden sich darunter. Er teilte die Produkte der Exhalationen ein in solche, welche Kali- und Natronverbindungen sind, dann in Mineralien der sauren Fumarolen; die ersteren sind die sogenannten trockenen Fumarolen, welche aber, wie F. Fouqué für die des Ätna meint, auch Wasserdampf enthalten.

A. Lacroix beschäftigte sich besonders mit den Fumarolen der Eruptionen von 1906; außer der direkten Untersuchung der durch Sublimation gebildeten Mineralien, wurden auch Krusten, welche sich am Kraterand gebildet hatten, derart untersucht, daß diese in Wasser gelöst wurden, und die Lösung zur Kristallisation gebracht wurde. Es wurden Chloride (Steinsalz, Sylvin) und auch Sulfate konstatiert. Unter den Chloriden sind noch zu erwähnen: $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Eriochalzit) Melanothallit, Cotunnit, Pseudocotunnit.

Ferner wurden untersucht die Asche und die ausgeschleuderten Blöcke, welche hauptsächlich Chloride enthalten; namentlich sind es Steinsalz und Sylvin (vgl. die Analysen).

F. Zambonini beschäftigte sich ebenfalls mit den Sublimationsprodukten des Vesuvs (vgl. bei Palmierit und im Verlaufe).

Außer den einzelnen Mineralien kommen auch Gemenge vor von verschiedenen Chloriden, namentlich von Chlorkalium mit Chlornatrium, auch mit Chlorammonium; ferner kommen auch Mischungen vor von Chloriden des Kaliums und Natriums mit Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden in kleinen Mengen. Darüber geben die Analysen Aufschluß, welche jetzt folgen.

Analysen von Sublimationsprodukten vom Vesuv.

Es sind dies durchaus innige Gemenge vom Steinsalz und Sylvin, welche mitunter etwas Kaliumsulfat enthalten. Man kann diese Gemenge mit den Mischkristallen der beiden Chloride vergleichen, welche durch Entmischung sich dann getrennt haben.

	1.	2.	3.	4.	5.
NaCl . . .	7,63	18,92	20,26	31,81	38,14
KCl . . .	92,37	81,08	79,74	68,19	61,86
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Würfelige Kristalle auf Lava von 1872.
 2. Teils kristallines, teils geschmolzenes opalines Salz, Kratermitte aus dem Jahr 1873.
 3. Opaline, durchscheinende Krusten, August 1873 aus dem Krater.
 4. Weißes festes Salz aus dem Krater, November 1872.
 5. Knollige weiße Krusten an dem Kratererteile gegen Cammaldoli della Torre.
- Sämtliche Analysen von A. Scacchi, Atti R. Acc. Napoli 6, 24 (1875).

	6.	7.	8.	9.	10.
NaCl . . .	38,14	42,72	47,29	53,30	62,45
KCl . . .	61,86	57,28	52,71	46,70	37,55
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 245 (1907).

²⁾ A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli, l. c.

³⁾ G. Freda, s. unten.

⁴⁾ F. Zambonini, Atti R. Accad. Napoli 13, 8 (1906), sowie auch Miner. vesuviana.

- 6. Weiße Kristalle mit Tenorit, aus dem Krater im Juni 1850.
 - 7. Stalaktiten aus der Lava, März 1872.
 - 8. Weiße Krusten, Ausbruch 1650 aus dem Krater.
 - 9. Weißes Salz im Krater 1865 gesammelt.
 - 10. Weißes kristallisiertes Salz von der Lava von 1859.
- Sämtliche Analysen von A. Scacchi, wie oben.

	11.
NaCl	46,16
KCl	53,84
	100,00

11. Lava vom 15. Februar 1850; anal. G. Bischof, Chem. Geol. II, 18 (1864).

Es wurden bereits S. 1031 einige Analysen von Chloridsublimationen des Vesuvs gebracht, nämlich solche von G. Freda, welche vorwiegend Chlor-natrium enthalten. Dann haben wir auch solche Analysen, welche sich auf Sublimationsprodukte beziehen, die aus vorwiegend Chlorkalium bestehen.

Die folgende Analyse (12) bezieht sich auf Stalaktite, die aus dem Vesuvkrater stammen und sich im Jahre 1884 gebildet hatten. Sie zerfallen in einen unlöslichen Teil, der aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, freiem Siliciumdioxid und etwas Tonerde und Eisenoxyd besteht, und in einem löslichen Teil. Der in Wasser lösliche Teil enthält folgende Bestandteile:

	12.
NaCl	33,06
KCl	58,67
MgCl ₂	0,89
CaCl ₂	1,78
LiCl	0,07
CaSO ₄	1,22
Unlöslich	3,08
Wasser und Verlust	1,23
	100,00

Weitere Salze sind folgende:

	13.	14.
NaCl	32,11	31,03
KCl	66,38	68,20
	98,49	99,23

13. Knotige Kruste vom Krater 1875; anal. G. Freda, Gazz. chim. It. 1889, 16; N. JB. Min. etc. 1890, II, 374.

14. Würfelige Kristalle vom Krater 1881; anal. wie oben.

Hier liegt also ein Gemenge beider Chloride in einem Kristall vor. Ferner hat A. Brun ein Salz der Eruption 1906 analysiert, welches sich auf einer Lava befand; es ist durch kleinen Mangangehalt interessant (siehe auch im Verlaufe bei Chloromanganokalit).

Die folgenden Analysen (15 bis 55) rühren von E. Casoria¹⁾ her.

¹⁾ E. Casoria, Ann. R. Scuola sup. di agricult. Portici 4, 1 (1903); Ref. Z. Kryst. 41, 276 (1906).

	15.	16.	17.	18.	19.
Na	9,449	15,675	17,950	7,799	16,999
K	39,825	31,571	27,277	42,046	29,407
Cl	50,726	52,754	52,400	50,156	51,192
SO ₄	—	—	—	—	1,099
Unlöslich	—	—	2,373	—	—
	100,000	100,000	100,000	100,001	98,697

15. Salz in Würfeln, auf dem S.-W.-Rande des Kraters von 1872 gefunden.

16. Kruste mit Spur Ca.

17. Kruste aus den Fumarolen des Kraters vom 24. Dezember 1880.

18. Salz in Würfeln.

19. Salz in Würfeln mit Sulfaten.

	20.	21.	22.	23.	24.	25.
Na	16,352	23,292	23,855	25,976	27,535	27,646
K	30,791	21,139	18,906	15,586	12,324	11,915
Cl	52,108	51,820	48,694	54,243	39,117	39,637
SO ₄	0,747	4,560	7,760	3,061	19,745	18,768
NH ₄	—	—	—	1,133	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	1,279	2,020
Unlöslich	—	—	0,783	—	—	—
	99,998	100,811	99,998	99,999	100,000	99,986

20. Fistelartige Stalaktiten.

21. Salz auf der Lava von 1833 gesammelt.

22. Fistelartige Stalaktiten (August 1889).

23. Kristallinisches Salz (Krater von 1874).

24. Salz aus dem vesuvischen Krater(?).

25. Krusten.

	26.	27.	28.	29.
Na	6,860	14,924	12,117	13,790
K	43,329	32,452	35,158	32,958
Cl	49,812	52,618	50,685	51,262
Unlöslich	—	—	2,030	1,700
	100,001	99,994	99,990	99,710

26. Salze des Atrio del Cavallo. Weißes Salz mit Tenorit.

27. " " " " . Geschmolzenes Salz mit Spur von Cu und Sulfaten.

28. " " " " . Geschmolzenes, weißes Salz auf der Schlacke.

29. " " " " . Ebenda.

	30.	31.	32.	33.	34.
Na	15,852	16,332	16,034	16,385	16,668
K	31,240	30,637	31,117	30,640	30,155
Cl	52,810	53,067	52,865	52,992	53,175
SO ₄	—	Spur Cu	—	—	—
	99,902	100,036	100,016	100,017	99,998

30. Salze des Atrio del Cavallo. Weißes Salz.

31. " " " " . Geschmolzenes Salz von grünlicher Farbe.

32. " " " " . Weißes Salz.

33. " " " " . Geschmolzenes, etwas grünliches Salz mit Tenorit.

34. " " " " . Kristallisiertes, weißes Salz mit Tenorit.

	35.	36.	37.	38.	39.
Na	17,946	17,723	17,875	11,059	16,077
K	28,114	28,682	28,542	36,134	30,464
Cl	53,300	53,465	53,569	52,597	52,913
Cu	—	—	—	0,210	—
Fe	—	—	—	—	0,453
	99,360	99,870	99,986	100,000	99,907
35. Salze des Atrio del Cavallo.	Geschmolzenes, grünliches Salz.				
36. " " "	Weiße Krusten.				
37. " " "	Geschmolzenes, grünlichweißes Salz.				
38. " " "	Dasselbe mit Kupfer und Spuren von Sulfaten.				
39. " " "	Alkalichloride mit Ferrichlorid.				
	40.	41.	42.	43.	44.
Na	17,095	14,330	14,762	38,140	34,185
K	28,760	30,842	31,479	0,750	5,075
Cl	52,252	49,784	47,441	57,126	49,752
Cu	—	0,539	0,273	—	—
Fe	—	Spur Mo	—	—	—
SO ₄	0,423	1,365	5,811	1,534	9,499
H ₂ O	0,792	2,865	—	1,150	0,600
CO ₃	—	—	—	1,090	0,510
SiO ₂	—	—	—	0,133	0,110
Unlöslich .	0,225	—	—	—	—
	99,547	99,725	99,766	99,923	99,731
40. Salze des Atrio del Cavallo.	Weiße Krusten.				
41. " " "	Grünliches Salz mit Spur von Molybdän.				
42. " " "	Grünliches Salz dem vorstehenden ähnlich.				
	Summe im Original unrichtig.				
43. " " "	Warzige Stalaktiten mit Würfeln.				
44. " " "	Krusten. Summe im Original unrichtig.				
	45.	46.	47.	48.	49.
Na	29,817	11,006	11,308	8,633	2,520
K	11,688	23,545	23,242	12,780	25,769
Mg	—	0,110	—	—	—
Ca	—	1,043	0,279	—	—
Fe	—	—	1,708	0,507	0,245
Cu	—	—	0,738	0,776	—
Cl	51,594	—	1,221	—	—
SO ₄	6,493	58,639	57,019	73,092	70,452
CO ₃	0,312	—	—	—	—
SiO ₂	0,093	—	—	—	—
H ₂ O	—	5,583	0,413	3,459	—
Unlöslich .	—	—	4,020	—	—
	99,997	99,926	99,948	99,247	
45. Salze des Atrio del Cavallo.	Krusten.				
	Die folgenden vier Salze Nr. 46–49 sind keine Chloride, sondern Sulfate, welche ich anhangsweise trotzdem hier bringe.				
46. Salze des Atrio del Cavallo.	Ausblühung auf einer vulkanischen Schlacke.				
47. " " "	Grünliche Krusten auf den Schlacken.				
48. " " "	Grünlichweiße, zerfließliche Stalaktiten.				
49. " " "	Weiße Stalaktiten.				

Die folgenden Analysen (Nr. 50 bis 53) beziehen sich auf Gemenge von Chloriden und Sulfaten.

	50.	51.	52.	53.
Na	8,737	9,092	1,781	2,649
K	6,188	27,282	3,904	15,547
Mg	3,870	—	1,590	0,399
Ca	1,642	0,481	0,416	4,714
Mn	Spur	—	—	—
Fe	1,190	—	1,239	1,614
Zn	Spur	—	—	—
Cu	3,354	0,298	—	—
Al	2,135	—	7,689	3,261
Cl	16,794	39,184	53,144	4,185
SO ₄	32,929	1,173	0,146	18,979
MoO ₃	—	0,039	—	—
PO ₄	—	—	—	0,402
Bi	—	Spur	—	—
F	—	Spur	—	—
H ₂ O	—	0,835	29,815	—
Unlöslich	23,180	21,550	—	38,061
	100,019	99,934	99,724	89,811

50. Salze des Atrio del Cavallo. Grünlichgelbes Salz.

51. „ „ „ „ Geschmolzenes, grünliches Salz mit Schlackenbruchstücken.

52. Produkte der Fumarolen, welche längs der Spalte in dem nördlichen Teile des vesuvischen Kegels liegen. Fistelartige und zerfließliche Stalaktiten, welche durch Erythrosiderit rötlich gefärbt sind.

53. Produkte der Fumarolen, welche längs der Spalte in dem nördlichen Teile des vesuvischen Kegels liegen. Gelbe, zerfließliche Massen.

	54.	55.
	In Wasser löslich	
Na	2,185	10,846
K	27,125	29,913
Mg	0,136	Spur
Ca	0,598	0,280
Mn	0,108	—
Fe	2,677	0,144
Zn	0,163	—
Cu	1,186	0,884
Cl	3,041	45,645
SO ₄	59,023	1,258

In Wasser unlöslich

MoO ₃	0,023	SiO ₂	1,726
PbSO ₄	1,444	Fe ₂ O ₃	4,512
Co	Spur	Mn ₃ O ₄	1,767
Schlackenbruchstücke	1,090	ZnO	0,281
Bi	Spur	PbSO ₄	0,153
		in HCl unlöslich . .	1,891
		Ca, SO ₄ , Mg, H ₂ O usw.	0,701

54. Salze des Atrio del Cavallo. Geschmolzene, grünliche Krusten im Innern einer Schlacke.

55. Salze des Atrio del Cavallo. Geschmolzenes braunes, oberflächlich grünliches Salz im Innern einer Schlacke.

Analyse 54 bezieht sich auf vorwiegendes Sulfat, Analyse 55 dagegen betrifft ein Chlorid mit wenig Sulfat.

Eine weitere Analyse bezieht sich auf ein kupferhaltiges Gemenge.

	56.
NaCl	77,08
KCl	8,44
CaCl ₂	0,98
MgCl ₂	Spur
ZnCl ₂	Spur
TiCl ₂	Spur
NH ₄ Cl	Spur
CuCl ₂ · 2H ₂ O	3,21
PbCl ₂	0,24
Fe ₂ Cl ₆ · 6H ₂ O	1,61
K ₂ SO ₄	8,44
	100,00

56. Grünliches Sublimationsprodukt der Vesuveruption 1817; anal. P. Franco, Rendic. Accad. Napoli, Serie 3^a, 3, 192 (1897); Z. Kryst. 31, 399 (1899).

Hier noch zwei Analysen von Sublimationsprodukten.

	57.
NaCl	31,50
KCl	37,39
NH ₄ Cl	1,50
MgCl ₂	4,25
FeCl ₂	1,99
MnCl ₂	—
MgSO ₄	21,96
H ₂ O	1,41*
	100,00

* Das Wasser aus der Differenz bestimmt.

57. Dieses Sublimationsprodukt unterscheidet sich von den meisten früher untersuchten durch seinen hohen Gehalt an Magnesiumsulfat; es ist ein Gemenge der Chloride mit Bittersalz; der Wassergehalt dürfte an das Sulfat gebunden sein (Analyse von A. Brun.¹⁾)

Die in der Asche enthaltenen löslichen Salze der Vesuveruption hat P. D. Quensel²⁾ untersucht; er behandelte die Asche mit kochendem Wasser durch 2 Stunden lang und erhielt folgende Werte:

NH ₄	0,0059 g
Na	0,1241
K	0,0330
Mg	0,0164
Ca	0,0857
Al	0,0085
Fe	0,0047
Cl	0,0966
SO ₃	0,3353

Summe 0,7275 oder 1,45%.

Es handelt sich hier um ein Gemenge von Sulfaten mit Chloriden.

¹⁾ A. Brun, Arch. sc. phys. u. nat. Genève 32, 106 (1907); siehe auch bei A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 245 (1907). ²⁾ P. D. Quensel, ZB. Min. etc. 1906, 499.

Das System NaCl—KCl.

In wäßriger Lösung erhält man keine Mischkristalle, wie die Versuche von F. Krickmeyer beweisen. Viele Forscher halten daher die beiden Substanzen nicht für isomorph (siehe darüber S. 1010), jedoch sind die beiden Stoffe im Schmelzflusse mischbar.

W. Plato¹⁾ untersuchte die Schmelzkurve und kam zu dem Resultate, daß diese aus zwei Teilen besteht; daraus schloß er auf die Nichtisomorphie, aber sowohl W. Ostwald,²⁾ als auch N. Beketow³⁾ zeigten, daß die Mischungen kleinere Lösungswärme zeigen, als mechanische Gemenge.

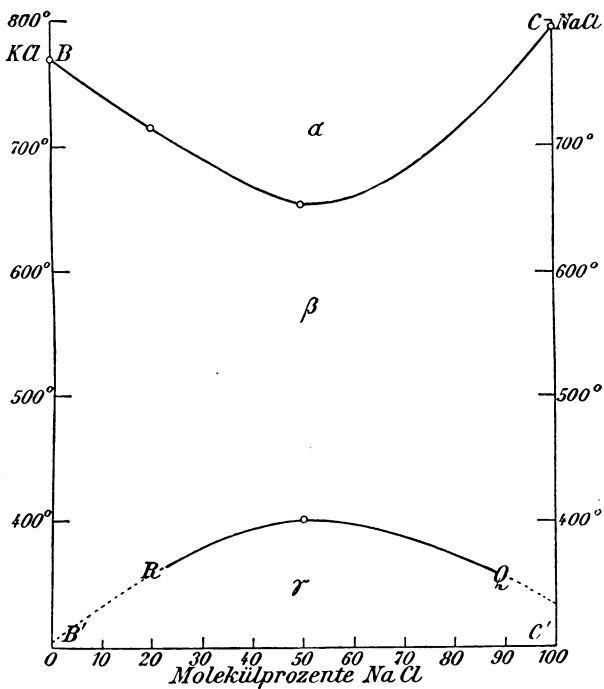


Fig. 135. Konzentrations-Temperatur-Diagramm aus den Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid.
(Nach H. Brand).

- α) Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β) Existenzgebiet der Mischkristalle von KCl und NaCl.
γ) Existenzgebiet der Gemenge von KCl und NaCl.

Nach ihm ist die Entmischung bei 375° zu beobachten.

Die Frage der Mischbarkeit von Chlorkalium und Chlornatrium wurde durch die Untersuchung von N. S. Kurnakow⁴⁾ und S. F. Zemczuznyj gelöst. Sie zeigten, daß bei langsamer Abkühlung die Erstarrungskurve stetig verläuft und kein eutektischer Punkt vorhanden ist, wie W. Plato angenommen hatte. Zwischen 320 und 406° treten aber Haltepunkte auf. Daraus wird geschlossen, daß die beiden Chloride in allen Proportionen mischbar sind; daß jedoch bei etwa 400° die Mischungen in ihre Komponenten zurückfallen. Dies erklärt auch die vermeintlichen homogenen Mischungen, wie Chloronatrokalit (siehe S. 1176), welche in Wirklichkeit Gemenge sind.

Immerhin beweist dies die Mischbarkeit beider Chloride. Dies wurde später durch E. Jänecke⁵⁾ bestätigt und die Kurve weiter verfolgt.

¹⁾ W. Plato, Z. phys. Chem. **55**, 721 (1906).

²⁾ W. Ostwald, J. prakt. Chem. **25**, 18 (1882).

³⁾ N. Beketow, Z. anorg. Chem. **40**, 855 (1904).

⁴⁾ N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyj, l. c.

⁵⁾ E. Jänecke, Z. phys. Chem. **90**, 257 (1915).

Das binäre System NaCl—KCl wurde auch von H. Brand¹⁾ untersucht. Er fand die Knicke auf den Abkühlungskurven um etwa 200° niedriger, als N. S. Kurnakow und S. F. Žemczužnyj. So fand er den Schmelzpunkt von Chlornatrium bei 798° statt 819°. Der Entmischungsvorgang ließ sich in den Schmelzen deutlich verfolgen. Bei Zimmertemperatur besteht der Regulus teilweise noch aus Mischkristallen, deren Gebiet sich mit der Zeit verkleinert. Nach vier Monaten war nur mehr ein Gemenge vorhanden. Daher tritt die Entmischung wohl bei einer bestimmten Temperatur ein, ist aber bei Zimmertemperatur noch nicht vollendet. Durch plötzliches Abkühlen der Schmelze kann man erreichen, daß praktisch keine Entmischung eintritt.

Dasselbe System wurde von H. Gemsky²⁾ untersucht; dessen Bestimmungen nähern sich denen von H. Brand, die Kristallisationskurve weist etwas höhere Werte auf; die Temperaturen der Entmischung liegen etwas tiefer. K. Treis³⁾, welcher insbesondere die Systeme KCl, NaCl mit Bleichlorid untersuchte, hat auch das System NaCl—KCl untersucht. Was die Kristallisationstemperaturen anbelangt, so kommen seine Werte jenen von H. Brand und H. Gemsky am nächsten. Das Minimum der Liquiduskurve fand er bei 52 Mol-Prozent NaCl und 661°. Die Entmischung erreichte bei 398° für dieselbe Konzentration ihr Maximum.

Ein Zerfall der Mischkristalle ist bei 500° noch nicht eingetreten.

Konzentrationstemperaturdiagramm NaCl—KCl.

Gehalt an NaCl in Molekül-Proz.	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Entmischung der Mischkristalle
0	775°	775°	—
15	737	692	—
25	710	668	340°
40	673	663	382
50	663	661	396
75	724	673	339
100	798	798	—

Man ersieht aus dem Diagramm (Fig. 136), daß insbesondere in der Nähe des Minimums die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle sehr viel kalium- oder natriumreicher sind als die entsprechende Schmelze. So beginnen aus Schmelzen mit 40 Mol.-Proz. NaCl bei 673° Mischkristalle der Konzentration 21 Mol.-Proz. NaCl sich auszuscheiden.

Ist die Temperatur auf 665° gefallen, so hat sich nach der Hebelbeziehung die flüssige Phase etwa auf die Hälfte reduziert. Die gebildeten Mischkristalle müßten aus 30 Mol.-Proz. NaCl und 70% KCl bestehen, werden jedoch zum größten Teil weniger NaCl enthalten, da die Abkühlungsgeschwindigkeit die Anreicherung der zuerst gebildeten Kristalle erschwert. Der Gehalt an NaCl der Schmelze ist also bedeutend gestiegen. Bei 663° ist die Schmelze vollständig aufgezehrt. Das Intervall von 665—663° wurde durchschnittlich in 80 Sekunden durchlaufen. In dieser kurzen Zeit müßten die über 665°

¹⁾ H. Brand, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 32, 638 (1911).

²⁾ H. Gemsky, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 36, 526 (1913).

³⁾ K. Treis, ebenda, 37, 790 (1914).

ausgeschiedenen Kristalle auf 40 Mol.-Proz. NaCl sich angereichert haben, also über 10 Mol.-Proz. NaCl aufgenommen haben, was aber nicht möglich wäre.

Vielmehr wird der letzte Teil der Schmelze Mischkristalle ergeben, welche mehr als 40 Mol.-Proz. NaCl aufweisen.

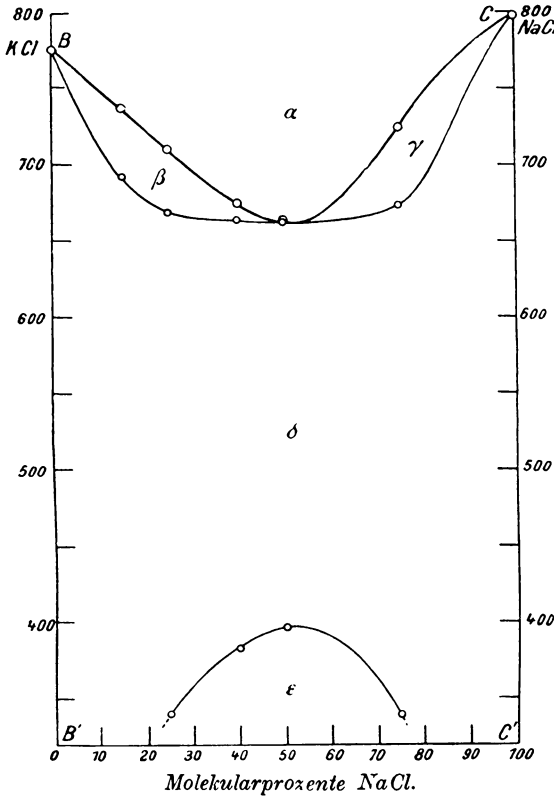


Fig. 136. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Kaliumchlorid-Natriumchlorid. (Nach K. Treis.)

- α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
 β = Gleichgewichtsgebiet von KCl-reichen Mischkristallen und Schmelzen.
 γ = Gleichgewichtsgebiet von NaCl-reichen Mischkristallen und Schmelzen.
 δ = Existenzgebiet der Mischkristalle aus KCl u. NaCl.
 ϵ = Existenzgebiet von Gemengen aus KCl u. NaCl.

ergeben alle neueren Untersuchungen, daß diese Chloride eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden.

Ternäre Systeme von NaCl—KCl mit einem anderen Chlorid, so BaCl_2 , wurden mehrfach untersucht. So untersuchte H. Gemsky¹⁾ das System NaCl—KCl— BaCl_2 , welches nach seiner Ansicht ein Grenzfall zweier Typen von Dreistoffsystemen darstellt.

E. Vortisch²⁾ untersuchte mehrere ternäre Systeme von NaCl mit CuCl und AgCl, dann auch mit CuCl_2 , ferner KCl—NaCl— SrCl_2 .

Ferner untersuchte E. Jänecke³⁾ das ternäre System NaCl—KCl— BaCl_2 . Er kam zu etwas anderen Resultaten als E. Vortisch. Siehe auch bezüglich dieses Systems die Diskussion zwischen E. Jänecke und E. Vortisch. Da in der Natur dieses System nicht in Betracht kommt, so soll darauf nicht näher eingegangen werden.

Ferner wurde auch das System NaCl—KCl— CdCl_2 untersucht. Das System NaCl— BaCl_2 wurde auch von H. Le Chatelier⁴⁾ untersucht; siehe über dieses System auch W. Plato und O. Ruff.⁵⁾

Bezüglich des für uns so wichtigen Systems NaCl—KCl

¹⁾ H. Gemsky, l. c.

²⁾ E. Vortisch, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **38**, 185 u. 513.

³⁾ E. Jänecke, ebenda, Beil.-Bd. **38**, 501 (1915).

⁴⁾ H. Le Chatelier, C. R. **118**, 712 (1897); Ann. mines **11**, 131 (1897).

⁵⁾ W. Plato u. O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2357 (1903).

Versuche von R. Nacken über Entmischung der Kalium- und Natriumchloridmischkristalle.

Weitere Untersuchungen wurden von R. Nacken¹⁾ durchgeführt. Er stellte Mischkristalle dar, indem er 20 g der betreffenden Mischung zusammenschmolz und unter beständigem Durchrühren langsam erkalten ließ, dann den Regulus unter der Erstarrungskurve eine Stunde lang sich ausgleichen ließ, und hierauf den Regulus in kaltem Wasser abschreckte. Hierauf wurde der Mischkristallkuchen gepulvert und in Proben von 0,2 bis 0,5 g bei 650° einige Tage lang erhalten. Dadurch werden diese nach R. Nacken homogenisiert. Diese homogen gemachten Proben wurden dann bei steigendem Chlornatriumgehalt in Abständen von 10 Mol-Prozenten hergestellt und durch vier bis acht Tage lang bei Temperaturen von 517, 485, 465, 450, 435, 350, 335° ($\pm 10^\circ$) konstant gehalten.

R. Nacken schloß aus den früheren Arbeiten, namentlich von H. Brand, H. Gemsky u. a., daß der Entmischungsprozeß träge verläuft und daß die Abweichungen in den für die kritische Entmischungstemperatur gefundenen Werten hierdurch bedingt sind. Er vermutet, daß die annähernde Konstanz eines Knicks auf den Abkühlungskurven bei etwa 400° bedingt ist durch einen Wert der Entmischungsgeschwindigkeit, der unter ähnlichen Abkühlungsbedingungen ähnliche Wirkung hervorruft.

Durch Beobachtungen von E. Vortisch (siehe auch die Arbeit von E. Jänecke) schien hervorzugehen, daß die kritische Entmischungstemperatur im binären System bei 600° gelegen hätte.

R. Nacken sucht nun durch direkte Methoden die Grenzen der Mischkristalle von NaCl und KCl genauer festzulegen. Dabei ergab es sich, daß die fragliche Temperatur allerdings höher gelegen ist, als früher angenommen wurde, daß aber die von E. Vortisch gefundene Zahl von 600° viel zu hoch ist.

Um die Zusammensetzung der Mischkristalle von Natriumchlorid und Kaliumchlorid ermitteln zu können, bediente sich R. Nacken der Lichtbrechungsmethode.

Wegen der Trägheit, mit der die Spaltung der aus Schmelzfluß entstandenen Mischkristalle vor sich geht, ist es möglich, diese auch bei gewöhnlicher Temperatur in unzersetztem Zustande zu untersuchen, da es durch Abschrecken gelingt, unentmischte Produkte zu erhalten. Es wurde zunächst die Änderung der Lichtbrechung mit der Zusammensetzung in den Mischkristallen bestimmt. Für die Komponenten wurden die Werte von R. Paschen angenommen:

$$\text{Steinsalz } N = 1,5443 \quad \text{und} \quad \text{Sylvin } N = 1,4903.$$

Über die Details der Bestimmungsmethode siehe die Originalarbeit.

Die Herstellung der Mischkristalle geschah dadurch, daß etwa 20 g jeder Mischung geschmolzen und unter Durchrühren einer langsamen Kristallisation überlassen wurde. Die Temperatur wurde etwa 50° unter der Soliduskurve eine Stunde lang konstant gehalten und hierauf der Regulus abgeschreckt.

¹⁾ R. Nacken, Mon.-Ber. Berliner Ak. 1918, 292.

Brechungsquotienten der Mischkristalle vom NaCl—KCl.
(Nach R. Nacken.)

Gewichtsprozent	Chlornatrium	n_D
100		1,5443
99		1,5382
80		1,5316
70		1,5258
60		1,5205
50		1,5145
40		1,5093
30		1,5048
20		1,5000
10		1,4955

Nach den Beobachtungen der thermischen Analyse läge die kritische Entmischungstemperatur bei 400° . Um zu prüfen, ob diese Angaben den stabilen Verhältnissen entsprechen, wurde versucht, durch isotherme Erhitzung von langer Dauer die bei verschiedenen Temperaturen stabilen Mischkristalle herzustellen. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Aus den Versuchen von R. Nacken¹⁾ ergibt sich, daß oberhalb von 500° eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bestandsfähig ist. Die kritische Temperatur soll nach ihm bei etwa 495° und 65 Mol.-Proz. Natriumchlorid liegen. Bei $485^\circ \pm 10'$ zeigen Mischungen mit 60 und 70 Mol.-Proz. deutlich zwei Phasen. Den Eintritt der Entmischung, die sich mit unbewaffnetem Auge durch Trübwerden kennzeichnet, erkennt man unter dem Mikroskop an einer feinen Körnelung. Nach einiger Zeit bildet sich eine Maschenstruktur; schließlich macht sich eine Kornvergrößerung bemerkbar, wodurch eine Art von Pflasterstruktur entsteht, es liegen stärker und schwächer lichtbrechende Körner von gleicher Größe nebeneinander.

Mit sinkender Temperatur wird die Mischungslücke größer, bei 400° erstreckt sich diese über einen Bereich von 75 Mol.-Proz.; dann nimmt die Mischbarkeit weiter ab, so daß bei 300° nur Mischkristalle von Kaliumchlorid mit geringem Natriumgehalt existenzfähig sind.

R. Nacken hat über den Verlauf der Entmischung im System KCl—NaCl eine Kurve konstruiert, aus welcher zwischen 300 und 500° die Gebiete homogener und heterogener Systeme hervorgehen.

Tabelle von R. Nacken.

Gleichgewichtstemperatur	Gesättigte Mischkristalle	
	KCl-reich	NaCl-reich
$465^\circ \pm 10^\circ$	44 Mol.-Proz. NaCl	85 Mol.-Proz. NaCl
400 ± 10	20 Mol.-Proz. NaCl	6 Mol.-Proz. NaCl
335 ± 10	12 Mol.-Proz. NaCl	2 Mol.-Proz. NaCl

Durch Erhitzen von Gemengen der beiden Chloride auf verschiedene Temperaturen wurde versucht, einige Punkte der erwähnten Kurve direkt zu bestimmen. Das feine Pulver wurde in Quarzglasröhrchen gepreßt. Nach einigen Tagen zeigte sich das Aufhören der gegenseitigen Diffusion an der Konstanz der Brechungsquotienten.

¹⁾ R. Nacken, Sitzber. Berliner Ak. 1918, I, 192.

Als Resultat seiner Untersuchungen gibt R. Nacken an, daß der Existenzbereich der Mischkristalle bedeutend kleiner ist, als früher angenommen wurde. Die kritische Entmischungstemperatur liegt etwas unter 500°. Nach beiden Seiten hin nimmt die Mischfähigkeit rasch ab und zwar im natriumreichen schneller als im kaliumreichen; dies ist darin begründet, daß das Maximum der Entmischungskurve bei etwa 65 Mol.-Proz. Natriumchlorid liegt.

Im Gemenge beider Komponenten scheint reines Natriumchlorid schon unter 300°, reines Kaliumchlorid etwa unterhalb 250° bestandsfähig zu sein.

Bildungswärmen.

Nach F. S. Žemczužnyj u. F. Rambach.¹⁾

System KCl—NaCl.

12 KCl	458 Cal
25	590
40	920
50	1046
62	784
75	580
88	391

Chlornatrokalit (Chloronatrokalit).

Hexaedrisch.

Analysen.

	1.	2.	3.
KCl	87,57	87,93	88,5
NaCl	12,02	12,07	11,5
Feuchtigkeit .	0,412	—	—
	100,002	100,00	100,0

1. u. 2. Beide von der Vesuveruption 1906; anal. H. J. Johnston-Lavis, Nat. 74, 174 (1906); N. JB. Min. etc. 1909, II, 15.

3. Zusammensetzung nach der Formel 6KCl.NaCl.

Dieses Mineral wurde von H. J. Johnston-Lavis aufgestellt und als Doppelsalz betrachtet, es wurde aber von F. Zambonini²⁾, von A. Lacroix³⁾, sowie von L. J. Spencer⁴⁾ nachgewiesen, daß es sich um ein Gemenge von Steinsalz und Sylvin handle. Namentlich L. J. Spencer konnte dies durch Bestimmung der Brechungsquotienten beweisen. Es handelt sich um eine sehr innige Durchwachsung, wie sie künstlich aus Schmelzfluß entsteht (siehe S. 1171).

Die Erklärung des Vorkommens von Chlornatrokalit und ähnlicher Vorkommen an Vulkanen erfolgte durch die Arbeiten von R. Nacken und von W. Eitel.⁵⁾ Die Untersuchungen von R. Nacken siehe bei System NaCl—KCl (S. 1171).

W. Eitel hat die Entmischung der Schmelzprodukte beider Chloride

¹⁾ F. S. Žemczužnyj u. F. Rambach, Z. anorg. Chem. 65, 427 (1909).

²⁾ F. Zambonini, l. c.

³⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 239 (1907).

⁴⁾ L. J. Spencer, Min. Mag. 15, 59 (1907).

⁵⁾ W. Eitel, ZB. Min. etc. 1919, 173. Siehe auch R. Lorenz u. W. Eitel, Pyrosole 1926.

systematisch verfolgt. Ausgehend von der Erscheinung der „Metallnebel“ stellte er ultramikroskopische Untersuchungen an, um die Vorgänge der Entmischung zu verfolgen. Die Mischungen wurden bereits von A. Scacchi als opak durchscheinend bezeichnet. Untersuchungen W. Eitels an natriumhaltigen Sylvinkristallen vom Vesuv zeigten so feine Nebel, die nicht mehr aufgelöst werden konnten.

Anknüpfend an die Untersuchung von R. Nacken hat W. Eitel die Entmischungsvorgänge auf ultramikroskopischem Wege verfolgt. Es wurden verschiedene Mischungen von Chlorkalium und Chlornatrium hergestellt und diese beim Herausnehmen aus dem Ofen rasch abgekühlt. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung ergab sich eine Analogie mit Ausflockung einer Hydrosol. Die in der Originalarbeit einzusehenden Photogramme zeigen den Verlauf der Entmischung bei verschiedenen Mischungen der beiden Chloride.

Als Resultat der Untersuchung hebt W. Eitel hervor, daß bei den Mischkristallen sich die Ausbildung einer dispersoiden Phase in den zuerst homogenen Mischkristallen verfolgen läßt.

Bei sehr großer Verdünnung (0,20% NaCl im Sylvin) verschwinden die Entmischungsnebel gänzlich.

Es wurden systematische Schmelzversuche angestellt, ohne daß gegen die Bildung von Metallnebeln Maßregeln zu ergreifen waren. Eine erste Mischung von 50 Gew.-Proz. KCl und NaCl wurde rasch abgekühlt, zeigte nach dem Erkalten bereits die beginnende Entmischung. Unter dem Ultramikroskop konnte man im Verlaufe einer Stunde die Fortschritte der Entmischung verfolgen; diese geht schließlich so weit, daß eine Pflasterstruktur heterogener Bestandteile sichtbar wird.

Bei zwei Schmelzen mit 25 Gew.-Proz. KCl und 75 Gew.-Proz. NaCl, bzw. mit 75% KCl und 25% NaCl, konnte man unter denselben Abkühlungsbedingungen die Entmischung noch besser verfolgen. Die Präparate waren nach 1–2 Tagen vollständig porzellanartig geworden.

Es wurden dann noch Mischungen mit 12,5% KCl und 87,5% NaCl dargestellt und die entsprechenden mit 87,5% KCl und 12,5% NaCl, diese zeigten die Nebelbildung ultramikroskopisch nicht mehr so intensiv und die Entmischung benötigt hier mehrere Tage, um die porzellanartige Beschaffenheit hervorzurufen.

Noch schwächer sind die ultramikroskopischen Entmischungserscheinungen bei Mischungen mit 6,25% KCl bzw. 6,25% NaCl; im letzteren Falle war ultramikroskopisch nur ein fast nebelfreier Kristall zu sehen, in dem nur an wenigen Stellen Keime von Entmischung zu sehen waren. Die an Kaliumchlorid reichen Kristalle zeigten noch sehr deutliche Spannungsdoppelbrechung. Nach dreitägiger Erhitzung erreicht die Entmischung ihren Höchstwert, der ganze Kristall ist erfüllt von dichtem diffusen Nebel. Analog waren Schmelzen mit 3,15% KCl bzw. 3,13% NaCl. Die an Natriumchlorid reichen Kristalle waren zunächst vollkommen klar und optisch leer; nach 24 stündiger Erhitzung auf 250° erkennt man in der Nähe von Einschlüssen die Ausbildung von Entmischungsnebeln. Dabei ist zu beobachten, daß die kaliumchloridreichen Kristalle sich viel deutlicher entmischen.

Ein Präparat mit 1,56% KCl und 98,44% NaCl zeigt ganz klare leere Kristalle, aber nach 2 Tagen entstehen einige Nebelschwaden.

Ganz verschwinden die Nebel, wenn man die Verdünnung des Natriumchlorids im Sylvin auf 0,20% treibt.

Doppelsalze von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid mit Cadmiumchlorid.

Ähnliche Doppelsalze, wie der Chloromangokalit, bildet Chlorkalium mit Cadmiumchlorid, welches Doppelsalz bei der Untersuchung des Systems $\text{KCl}-\text{CdCl}_2$ aufgefunden wurde, es hat die Zusammensetzung $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$.

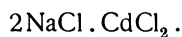
Aus Schmelzfluß wurde es von H. Brand konstatiert¹⁾, war aber bereits früher aus wäßriger Lösung dargestellt worden. Es kristallisiert ditrigonal-skalenoedrisch, was bereits W. Haidinger,²⁾ sowie A. Schrauf³⁾ konstatierten.

H. Brand fand auch bei Betrachtung des Systems Kaliumchlorid-Cadmiumchlorid ein Doppelsalz $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$. Dasselbe war bereits von E. Rimbach⁴⁾ erhalten worden, als er das obenerwähnte Doppelsalz $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$ durch Wasser zersetzte, nach der Gleichung:



Es tritt nach F. A. H. Schreinemakers⁵⁾ auch im System $\text{KCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ auf.

Das System $\text{NaCl}-\text{CdCl}_2$ wurde von H. Brand untersucht, hier tritt ein Doppelsalz auf, welches aber nicht analog ist dem entsprechenden Kalisalz; was wieder für den Nichtisomorphismus von KCl und NaCl spricht. Das Doppelsalz hat die Zusammensetzung:



Aus wäßrigen Lösungen bildet sich das Salz $2\text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es wurde sowohl von C. v. Hauer⁶⁾ als auch von Croft⁷⁾ dargestellt.

Da solche Cadmiumsalze in der Natur nicht existieren, kann dieser Gegenstand hier nicht ausführlicher behandelt werden.

Kaliumbromid.

Bei direkter Einwirkung von Brom auf Kalilauge bildet sich Kaliumbromid.

In der Natur ist diese Verbindung nicht als Mineral bekannt, da jedoch alle Sylvine Brom enthalten, so liegt offenbar eine feste Lösung beider Bromide vor, so daß man sagen kann, daß Bromkalium in der Natur vorkommt.

Eigenschaften.

Die Kristallstruktur, welche dem Natriumchlorid entspricht, siehe S. 1014.

¹⁾ H. Brand, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **32**, 628 (1911).

²⁾ W. Haidinger, Sitzber. Wiener Ak. **17**, 189 (1855).

³⁾ A. Schrauf, ebenda **47**, 781 (1860).

⁴⁾ E. Rimbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 3073 (1897).

⁵⁾ F. A. H. Schreinemakers in H. W. Bakhuis-Roozeboom, Heterog. Gleichgew. II, 1, 185 (1911).

⁶⁾ C. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **15**, 33 (1855).

⁷⁾ Croft, Phil. Mag. **21**, 342 (1842).

Dichte. Folgende Bestimmungen liegen vor:

Dichte	Beobachter	Temperatur
2,690 . . .	H. Schröder, ¹⁾	20 ⁰
2,756 . . .	F. Krickmeyer, ²⁾	"
2,754 . . .	B. Gossner, ³⁾	"
2,751 . . .	M. Sprockhoff, ⁴⁾	"
2,738 } . . .	Buchanan, ⁵⁾	23,4
2,679 } . . .		
2, 73 . . .	Richards u. Mueller, ⁶⁾	25
2,738 . . .	Mac Crae, ⁷⁾	"
2,749 . . .	W. Baxter u. G. Cl. Wallace, ⁸⁾	"
2,749 . . .	Röntgenographisch berechnet von R. W. G. Wykoff. ⁹⁾	"

Brechungsquotienten. H. Topsøe u. Christiansen¹⁰⁾ fanden die Werte (I), während die Werte unter (II) von M. Sprockhoff¹¹⁾ stammen.

	I	II
N_C . . .	1,55460	1,55485
N_D . . .	1,55930	1,55960
N_F . . .	1,57450	1,57156

Schmelzpunkt.

Schmelztemperatur	Beobachter
750 ⁰ . . .	O. Ruff u. W. Plato, ¹²⁾
745,5 . . .	Mac Crae, ¹³⁾
733 . . .	W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, ¹⁴⁾
740 . . .	G. Hüttner u. G. Tammann, ¹⁵⁾
735 . . .	H. Brand, ¹⁶⁾
778 . . .	G. Tammann u. G. Veszi. ¹⁷⁾

Spezifische Wärme. Sie beträgt nach V. Regnault¹⁸⁾ zwischen 10⁰ und 95⁰ 0,1132.

¹⁾ H. Schröder, l. c.

²⁾ F. Krickmeyer, Z. phys. Chem. l. c.

³⁾ B. Gossner, Z. Kryst. **38**, 133 (1904).

⁴⁾ M. Sprockhoff, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **18**, 120 (1903).

⁵⁾ J. Buchanan, Proc. chem. soc. **21**, 122 (1903).

⁶⁾ Th. W. Richards u. Mueller, Z. anorg. Chem. **53**, 432 (1907).

⁷⁾ Mac Crae, Z. f. phys. Chem. **19**, 275 (1896).

⁸⁾ W. Baxter, l. c.

⁹⁾ R. W. G. Wykoff, Journ. Wash. Ac. **11**, 429 (1921).

¹⁰⁾ H. Topsøe u. Christiansen, Ann. chim. phys. **1**, 21 (1894).

¹¹⁾ M. Sprockhoff, l. c.

¹²⁾ O. Ruff u. W. Plato, l. c.

¹³⁾ Mac Crae, l. c.

¹⁴⁾ W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, l. c.

¹⁵⁾ G. Hüttner u. G. Tammann, l. c.

¹⁶⁾ H. Brand, l. c.

¹⁷⁾ G. Tammann u. G. Veszi, l. c.

¹⁸⁾ Regnault, ebenda **53**, 60 (1841).

Bildungswärme nach E. Thomsen¹⁾ 95,3 Cal. Dagegen fanden M. Berthelot u. Ilosvay²⁾ 95,6 Cal.

Löslichkeit. Für KBr als Bodenkörper wurden von A. de Coppet³⁾ folgende Löslichkeiten gefunden: (Gramm in 100 Gramm Wasser.)

Temperatur	Löslich
— 10°	48,5 g
0	54
20	65
40	70
60	86
80	95,5
100	105

In Methylalkohol löslich.

Siedepunkt nach L. H. Borgström⁴⁾ für

KBr	1435°
NaBr	1455

Thermischer Ausdehnungskoeffizient nach J. Fizeau: $\alpha = 0,000042653$.

Elektrische Leitfähigkeit. Bei Zimmertemperatur Nichtleiter. Bei erhöhter Temperatur dagegen elektrolytisch leitend. Siehe die älteren Arbeiten darüber von F. Braun, G. Foussereau, L. Poincaré bei R. Lorenz.⁵⁾

Neuere Messungen stammen von G. Tammann und G. Veszi, diese wurden bereits S. 1100 berücksichtigt.

Über Ätzfiguren siehe R. Brauns.⁶⁾

Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallform. J. W. Retgers fand, daß die aus wäßrigen Lösungen sich bildende Hexaederform bei Zusatz von Natronhydrat oder Natroncarbonat besonders große Kristalle zeigt. Bei Zusatz von Bleibromid entstehen Oktaeder.

B. Gossner⁷⁾ konstatierte, daß durch Zusatz von CuJ ebenfalls Oktaeder sich bilden. E. Erlenmeyer⁸⁾ hatte schon früher gefunden, daß durch Zusatz von Kaliumcarbonat Kubooktaeder entstehen.

Kaliumjodid.

Auch diese Verbindung kommt nicht selbständig in der Natur vor, ist aber wahrscheinlich in fester Lösung im Chlorid in allerdings sehr geringen Mengen vorhanden.

Kristallform hexaedrisch.

Farbe weiß.

¹⁾ E. Thomsen, Journ. prakt. Chem. **11**, 242 (1875).

²⁾ M. Berthelot u. Ilosvay, Ann. chim. phys. **1**, 97 (1884).

³⁾ A. de Coppet, Z. phys. Chem. **22**, 239 (1896).

⁴⁾ L. H. Borgström, Tidskriften Teknikern Ac. **24** (1915); nach Ref. N. Jahrb. Min. 1915, II, 299.

⁵⁾ R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, I. c.

⁶⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1886, 228; 1889, I, 121.

⁷⁾ B. Gossner nach P. Groth, Chem. Kryst. 180 (1906).

⁸⁾ E. Erlenmeyer, Z. prakt. Chem. 1961.

Dichte:

Beobachter	Wert
F. W. Clarke ¹⁾	3,070
Buchanan ²⁾	3,043 (bei 23°)
E. Filhol ³⁾	3,056
J. W. Baxter u. Brink ⁴⁾	3,115 (bei 25°)
H. Schröder ⁵⁾	3,079
M. Sprockhoff ⁶⁾	3,131

Schmelzpunkt.

Beobachter	Wert
Mac Crae ⁷⁾	677,3°
Derselbe	722,7
O. Ruff u. W. Plato ⁸⁾	705°
G. Hüttner u. G. Tammann ⁹⁾	680
H. Brand ¹⁰⁾	678
G. Tammann u. G. Veszi ¹¹⁾	678

Spezifische Wärme. Nach V. Regnault ist sie zwischen 20 und 90° 0,819.

Jodkalium wird durch Dämpfe von Natrium oder Kalium blau, bzw. violett gefärbt, also ähnlich wie die Chloride (siehe S. 1113). Ebenso wirken Kathodenstrahlen färbend, wie bei den Chloriden.

Löslichkeit. Die folgenden Werte wurden von G. Mulder¹²⁾ bestimmt.

Temperatur	gelöst in 100 g Wasser
0°	127,9
10	136,1
20	144,2
30	152,3
40	160
50	168
60	176
70	184
80	192
90	201
100	208
110	218

Nach A. Étard gilt die Formel $y = 68,5 + 0,0618 \vartheta$, wobei $\vartheta = t - 111$ ist. Die Löslichkeit in Alkohol ist nach Lobry de Bruyn¹³⁾ bei 17° 1,86 in 100 g Lösungsmittel und bei 25° 1,75.

¹⁾ F. W. Clarke, l. c.

²⁾ Buchanan, l. c.

³⁾ Filhol, nach M. Sprockhoff, l. c.

⁴⁾ J. W. Baxter u. Brink, l. c.

⁵⁾ H. Schröder, l. c.

⁶⁾ M. Sprockhoff, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. 18, 128 (1904).

⁷⁾ Mac Crae, l. c.

⁸⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 2357 (1903).

⁹⁾ G. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 43, 215 (1905).

¹⁰⁾ H. Brand, ZB. Min. etc. 1912, 27.

¹¹⁾ G. Tammann u. G. Veszi, Z. anorg. Chem. 150, 360 (1927).

¹²⁾ G. Mulder, Scheikund, Rotterdam 1864, 73.

¹³⁾ Lobry de Bruyn, Z. f. phys. chem. 10, 787 (1902).

Siedepunkt nach L. H. Borgström:¹⁾ 1420°.

Brechungsquotient. M. Sprockhoff fand für Jodkalium:

N_C	N_D	N_F
1,6614	1,6693	1,6900
1,6586	1,6669	1,6872
1,6593	1,6674	1,6880
1,6594	1,6674	1,6880
Mittel 1,65935	1,6674	1,6880

Elektrische Leitfähigkeit.

Bei gewöhnlicher Temperatur nichtleitend. Bei Temperaturerhöhung elektrolytisch leitend. Messungen wurden von L. Poincaré ausgeführt.

Das System NaCl—KCl—H₂O.

Dieses System ist namentlich für die Erklärung der Rinneitbildung von Wichtigkeit und wurde auch von H. E. Boeke in Betracht gezogen. Er hat jedoch keine neuen Bestimmungen ausgeführt, sondern sich auf die Daten von H. Precht und B. Wittjen²⁾ bezogen. Ferner hat er bezüglich der Löslichkeit die Untersuchung von Earl Berkeley benützt.

Die Löslichkeit des genannten Salzgemisches war schon von F. Rüdorff bestimmt worden, dann von J. Schönaich;³⁾ letzterer gab für die Löslichkeit der Summe beider Salze die Formel:

$$L = 39,7468 + 0,32654 t.$$

Er hat auch für die einzelnen Salze, Natriumchlorid und Kaliumchlorid ähnliche Gleichungen gegeben.

Die Versuche von H. Precht und B. Wittjen stimmen mit den Zahlen von J. Schönaich nicht überein, da sie für die Löslichkeit von Chlornatrium eine gerade Linie fanden. Sie haben zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit einem Gemenge von 806 Teilen Wasser, 462 Teilen Chlorkalium und 325 Teilen Chlornatrium, so daß jedes Salz für sich allein bei 100° C eine gesättigte Lösung bilden würde. Zu der anderen Versuchsreihe diente eine Mischung von zwei Teilen Wasser, einem Teil Kaliumchlorid und einem Teil Natriumchlorid. Die Zahlen von H. Precht und B. Wittjen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	KCl %	NaCl %	Für KCl in 100 Teilen	Für NaCl in 100 Teilen
10°	8,8	20,9	12,5	29,7
20	10,2	20,3	14,7	29,2
30	11,7	19,7	17,2	28,7
40	13,2	19,1	19,5	28,2
50	14,7	18,5	22,0	27,7
60	16,2	17,9	24,6	27,2
70	17,7	17,4	27,3	26,8
80	19,2	16,9	30,0	26,4
90	20,7	16,4	32,9	26,1
100	22,2	15,9	34,7	25,8

¹⁾ L. H. Borgström, nach Ref. N. JB. Min. etc. 1915, II, 299.

²⁾ H. Precht u. B. Wittjen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 1670 (1881).

³⁾ J. Schönaich, Anzeiger Wiener Ak. 1874, 236; Chem. ZB. 1880, 20.

H. E. Boeke¹⁾ beruft sich auf die Löslichkeitsdaten des Earl of Berkeley,²⁾ welche auch hier gegeben werden sollen:

NaCl.

Temperatur °C	Dichte	Löslichkeit in 100 Teilen H ₂ O	Gramm-Mol. des Salzes	Gramm-Mol. des Wassers
0,35	1,2090	35,75	5,484	49,81
15,20	1,2020	35,84	5,462	49,49
30,05	1,1956	36,20	5,473	49,09
45,40	1,1891	36,60	5,488	48,69
61,70	1,1823	37,28	5,529	48,17
75,65	1,1764	37,82	5,560	47,74
90,50	1,1701	38,53	5,606	47,24
Siede- punkt}	107,0	39,65	5,688	46,58

KCl.

°C	Dichte	Löslichkeit in 100 Teilen H ₂ O	Gramm-Mol. des Salzes	Gramm-Mol. des Wassers
0,70	1,1540	28,29	3,438	50,31
19,55	1,1738	34,37	4,057	48,84
32,80	1,1839	38,32	4,432	47,87
59,85	1,1980	45,84	5,088	45,95
74,80	1,2032	49,58	5,389	44,99
89,45	1,2069	53,38	5,676	44,01
Siede- punkt}	108,0	58,11	6,018	42,87

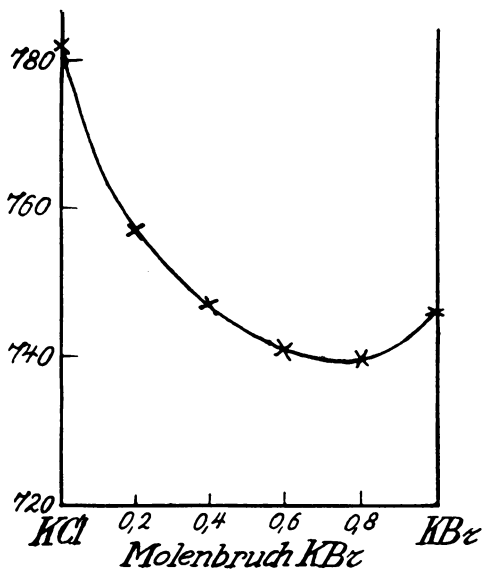


Fig. 137. Das System KCl—KBr.
(Nach G. Tammann u. W. Krings.)

und Lösung und Bodenkörper analysiert. Die Resultate sind in unten folgender

Das System KCl—KBr.

O. Ruff und W. Plato³⁾ haben das System KCl—KBr untersucht und das Schmelzdiagramm aufgestellt; sie fanden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. H. E. Boeke⁴⁾ hat die Versuche bis zu einer Mischung von 10% KCl wiederholt und konstatiert, daß keine merkliche Depression des Erstarrungspunktes von KBr durch Zusatz von Kaliumchlorid stattfindet. Auch war auf der Abkühlungskurve kein Anzeichen eines Zerfalls in zwei Phasen zu beobachten und die erstarrte Masse war bei gewöhnlicher Temperatur klar durchsichtig und einheitlich.

Die so erhaltenen Mischkristalle wurden mit Wasser bei 25° durch 3½ Stunden geschüttelt

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1909, II, 44.

²⁾ Earl of Berkeley, Phil. Trans. R. Soc. London 203, A, 206 (1904).

³⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2357 (1903).

⁴⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 356 (1908).

Tabelle verzeichnet. Aus den Versuchen geht hervor, daß das KCl—KBr von 0—13,5 Mol.-% Kaliumchlorid Mischkristalle ausscheiden, mit ungefähr denselben Verhältnissen, wie in deren Lösungen.

Das System KCl—KBr wurde von M. Amadori und G. Pampanini¹⁾ festgestellt. G. Tammann und W. Krings²⁾ fanden eine ähnliche Kurve, wie die Genannten, jedoch sind die Werte um etwa 6° höher. Die Schmelzkurve hat im Minimum bei etwa 0,7 Molenbruch KBr, entsprechend einer Temperatur von 740°.

G. Tammann und W. Krings²⁾ haben auch die Dichte der Mischkristalle bestimmt (siehe Tabelle):

Dichte der Mischkristalle KCl—KBr aus Schmelzen $t = 16-18^\circ$.

K _{Gew.} Br _{Proz.}	Spez. Gew. gefunden	Spez. Vol. gefunden
0,0	1,994 ± 0,002	0,5015 ± 0,0004
27,3	2,123 ± 0,002	0,4820 ± 0,0004
43,3	2,236 ± 0,002	0,4472 ± 0,0004
61,5	2,386 ± 0,003	0,4191 ± 0,0006
75,6	2,518 ± 0,002	0,3971 ± 0,0004
90,4	2,649 ± 0,003	0,3766 ± 0,0006
92,8	2,667 ± 0,003	0,3751 ± 0,0006
100,0	2,744 ± 0,003	0,3401 ± 0,0006

Das System KCl—KBr—H₂O.

A. Fock³⁾ untersuchte dieses System, indem er Mischkristalle aus Lösungen herstellte. Die beiden Körper kristallisieren fast in allen Verhältnissen zusammen. Merkwürdig ist, daß Mischkristalle von 0—8% Gehalt an Kaliumchlorid nicht erhalten wurden.

Abgesehen davon entspricht das System dem Typus II, von H. W. Bakhuis-Roozeboom; übrigens hat A. Fock selbst auf die Fehlerquellen aufmerksam gemacht.

Das System KCl—KBr—H₂O (nach H. E. Boeke).

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Kristalle Gew.-Proz.		Kontrolle		C _L	C _{Kr}
	Br	Cl	Br	Cl	Gew.-Proz. K ber.	Br + Cl + K		
KCl	—	—	—	47,52	—	—	—	—
1	1,92	14,69	0,99	47,02	52,41	100,42	5,47	0,92
2	7,94	9,48	7,91	41,70	49,92	99,53	27,1	7,8
3	13,34	7,43	17,69	35,08	47,40	100,17	44,4	18,3
4	15,09	6,79	27,53	27,93	44,32	99,78	49,7	30,4
5	18,70	5,07	45,37	14,96	38,73	99,06	62,1	57,4
6	21,09	3,86	55,40	8,08	36,05	99,53	70,7	75,2
7	24,39	1,73	61,02	3,88	34,16	99,06	86,1	87,5
8	25,16	1,21	63,38	2,41	33,69	99,48	90,3	92,1
9	25,37	1,22	63,89	1,94	33,42	99,25	90,2	93,5
10	26,08	0,70	64,80	1,51	33,41	99,71	94,2	95,0
11	25,95	0,68	64,73	1,39	33,23	99,35	94,4	95,3
KBr	27,38	—	67,13	—	—	—	100	100

¹⁾ M. Amadori u. G. Pampanini, Atti R. Accad. Lincei **20**, II, 572 (1911).

²⁾ G. Tammann u. W. Krings, Z. anorg. Chem. **130**, 246 (1923).

³⁾ A. Fock, Z. Kryst. **28**, 359 (1897).

H. E. Boeke¹⁾ beschäftigte sich ebenfalls mit dem System $\text{KCl}-\text{KBr}-\text{H}_2\text{O}$, er konnte das Vorhandensein einer Lücke, wie sie A. Fock gefunden hatte, nicht bestätigen. Nach H. E. Boeke, welcher eine Tabelle seiner Versuche gab, bilden sich bei jenen kleinen Gehalten an Kaliumchlorid Mischkristalle. Er gab eine graphische Darstellung, welche von jener A. Focks nur wenig abweicht; nur geht sie vom Nullpunkte aus, während A. Fock, wie erwähnt, erst bei 8% Kaliumchlorid in den Kristallen (13 Mol.-Proz. in der Lösung) die Kurve beginnen läßt.

H. E. Boeke bemerkt noch, daß die Richtigstellung der Fockschen Angaben technisch von Wichtigkeit ist, da, wenn die Angaben desselben richtig wären, Kaliumbromid von einer Kaliumchloridverunreinigung durch Umkristallisieren getrennt werden könnte, während dies in Wirklichkeit nichts, oder fast nichts helfen kann.

B. Gossner²⁾ hat ebenfalls Versuche über das Zusammenkristallisieren von Kaliumchlorid und Kaliumbromid ausgeführt. Die beiden Verbindungen

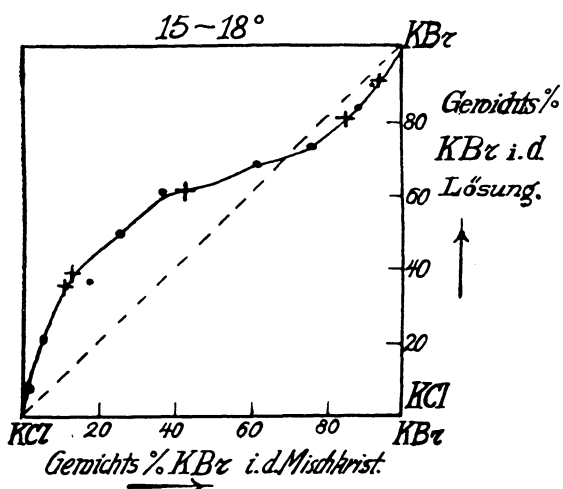


Fig. 138. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischkristalle von der Lösung, nach der sie sich ausschieden.

mischen sich in allen Verhältnissen; die Kristalle waren durchaus Würfel, die Kristalle mit mehr Kaliumchlorid sind klar und zeigen keine optischen Anomalien, während die bromidreichen meist etwas trüb sind und auch optische Anomalien zeigen.

G. Tammann und W. Krings haben ferner bei dem System $\text{KCl}-\text{KBr}$ die Lösungswärmen experimentell festgestellt und auf die Unterschiede derselben, je nachdem die Mischkristalle aus Lösungen oder aus Schmelzen erhalten wurden hingewiesen. Die Mischkristalle aus Schmelzen haben eine kleinere Lösungs-

wärme als die gleicher Zusammensetzung aus Lösungen; bei $\text{KCl}-\text{KBr}$ beträgt der Unterschied 1—1,5% der gesamten Lösungswärme.

Dieselben Forscher haben auch die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischkristalle von der Lösung, von der sie sich ausschieden, untersucht (siehe Fig. 138).

Mischungen von KCl und KJ .

Über dieses System liegen nur wenig Arbeiten vor. Für Mischkristalle aus wäßrigen Lösungen liegen nur die Untersuchungen von H. E. Boeke vor, welcher fand, daß das Jod nicht die Fähigkeit besitzt, das Chlor in den Verbindungen mit Kalium, Magnesium und auch im Carnallit zu vertreten.

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 355 (1908).

²⁾ B. Gossner, ebenda **44**, 490 (1908).

H. E. Boeke hat versucht, Mischkristalle dieser beiden Salze zur Darstellung zu bringen. Es bildeten sich keine; damit steht in Übereinstimmung, daß Jod in Kalisalzen der ozeanischen Salzablagerungen ganz oder fast ganz fehlt (siehe S. 1004).

KCl—KJ.

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Kristalle Gew.-Proz.	
	J	Cl	J	Cl
KCl	—	—	—	47,52
1	1,78	11,96	0,00	47,37
2	3,23	11,71	0,00	37,45
3	4,57	11,27	0,00	47,54

Das System KBr—KJ.

Dieses ist für uns weniger wichtig, da das Jodid allein in der Natur nicht vorkommt. Beide Verbindungen kristallisieren im regulären System, wohl in derselben Klasse wie Chlorkalium.

Versuche in wäßrigen Lösungen hat ebenso wie mit den anderen Alkalibromiden A. Fock¹⁾ ausgeführt. Als Resultat gibt derselbe an, daß Lösungen, welche bis zur Hälfte aus Kaliumjodid bestehen, Kristalle absetzen, welche aus reinem Bromid bestehen, oder nur Spuren des Jodids enthalten. Aus Lösungen, welche dagegen vorwiegend Kaliumjodid enthalten, waren Mischkristalle mit einem Gehalt von 36,7% Kaliumbromid erzielt, und es scheinen nach A. Fock auch die festen Lösungen mit geringerem Gehalte an Bromid zu existieren.

Demnach ist die Arbeit von A. Fock in dieser Hinsicht unvollständig. Nach B. Gossner²⁾ mischen sich beide Salze nur innerhalb enger Grenzen.

Bildungswärme fester Lösungen von Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden.³⁾

Molekularprozent	Die bei der Bildung der festen Lösung aufgenommene Wärmemenge	Molekularprozent	Die bei der Bildung der festen Lösung aufgenommene Wärmemenge
KCl + NaCl		KBr + NaBr	
12 KCl	458 cal	12 KBr	480 cal
25	590	25	705
40	920	50	712
50	1046	75	650
62	748	88	400
75	580	nach Liegen bei Zimmertemperatur, während 2½ Monaten	
88	391	50 KBr	250 cal

¹⁾ A. Fock, l. c.

²⁾ B. Gossner, l. c.

³⁾ S. Żemczużnyj u. F. Rambach, Z. anorg. Chem. 65, 403 (1909).

Molekularprozente	Die bei der Bildung der festen Lösung aufgenommene Wärmemenge	Molekularprozente	Die bei der Bildung der festen Lösung aufgenommene Wärmemenge
KCl + RbCl		KJ + KBr	
25 KCl	190 cal	25 KJ	460 cal
53	60	50	580
75	70	75	410
KJ + NaJ		nach Liegen bei Zimmertemperatur, während $1\frac{1}{2}$ Monaten	
25 KJ	740 cal	50 KJ	230 cal
50	628	KCl + KBr	
75	457	26 KCl	785 cal
88	104	50	820
nach Liegen bei Zimmertemperatur, während $2\frac{1}{2}$ Monaten		75	565
50 KJ	400 cal	nach Liegen bei Zimmertemperatur während $1\frac{1}{2}$ Monaten	
		50 KCl	610 cal

Doppelsalze von Kaliumchlorid mit anderen Chloriden.

An den Sylvin, das reine Kaliumchlorid, schließen sich eine Reihe von Salzmineralien an, welche zum Teil Doppelsalze mit Kaliumchlorid darstellen.

Das wichtigste ist der Carnallit, dann der Rinneit, welcher aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Eisenchlorid besteht; ferner haben wir den Chloromanganokalit, welche Verbindung aber kein Salzmineral ist, ebensowenig wie der Kremersit, welcher ein vulkanisches Mineral ist.

Dagegen haben wir noch als Salzmineral zu nennen den Douglasit. Der Erythrosiderit, eine wasserhaltige Verbindung von Kaliumchlorid, Eisenchlorid und Wasser, wird später bei Eisenchlorid zu betrachten sein.

Salzlagerstättenmineralien sind dagegen die Verbindungen Bischofit, Magnesiumchloridhexahydrat und der Tachhydrit, ein Doppelsalz von Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Wasser. Wir werden diese Mineralien im Anschlusse an die Doppelsalze des Kaliums betrachten. Bäumlertit siehe bei Chlorocalcit. Demnach reihen sich an Sylvin an:

Carnallit, Rinneit, Douglasit, Bischofit und Tachhydrit.

Die Carnallitgruppe. Carnallit¹⁾ wurde (nach v. Carnall) das wasserführende Doppelsalz von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid genannt; es ist das einzige in der Natur selbständig vorkommende; dagegen finden sich analoge Verbindungen isomorph beigemengt, in welchen Chlor durch Jod oder Brom ersetzt ist, dies sind der Bromcarnallit und der Jodcarnallit.

Endlich gibt es ein ähnliches Salz, in welchem das Kalium als Carnallit durch Ammonium ersetzt ist (Ammonium-Carnallit).

Es gibt auch analoge Rubidium- und Cäsiumsalze.

¹⁾ Die Schreibweise **K**arnallit ist unrichtig.

Carnallit.

Synonyma: Kaliumtrichloromagnesiathexahydrat, Kaliummagnesiumchloridhexahydrat.

Rhombisch-dipyramidal: $a:b:c = 0,59304:1:0,69758$. (Nach K. Busz.)¹⁾
 $a:b:c = 0,5891 :1:1,3759$. (Nach P. Groth.)²⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
K	12,70	9,46	13,44	14,17	13,51
Mg	7,83	8,59	8,59	8,66	8,80
Cl	39,44	38,46	38,46	38,08	38,16
Na	1,90	2,36	—	—	—
Ca	1,02	—	—	—	—
CaSO ₄	1,05	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,14	—	—	—	—
H ₂ O	35,92	41,13	39,51	39,09	39,53
	100,00		100,00	100,00	100,00

Bei Analysen 2, 3 und 5 ist das Wasser aus der Differenz bestimmt.

1. Von Staßfurt, Mittel aus 2 Analysen, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1975, 201. Die Analysen stammen von Oesten bei H. Rose, Z. Dtsch. geol. Ges. 8, 118 (1856) und wurden von C. F. Rammelsberg umgerechnet.
2. Von Staßfurt, reine, schwach rosa gefärbte; anal. E. Reichardt, N. JB. Min. etc. 1866, 326.
3. Von ebenda; anal. wie oben.
4. Von ebenda, farblos; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 201.
5. Von dem Kalibergwerk Beienrode bei Königslutter, große, weingelbe Kristalle; anal. H. Bücking, Sitzber. Berliner Ak. 1901, 539.

Weitere Analysen sind nach Chloriden umgerechnet.

	6.	7.	8.	9.
NaCl	5,10	4,55	0,23	—
KCl	24,27	24,27	27,41	25,62
MgCl ₂	31,46	30,51	36,03	34,65
CaCl ₂	2,62	3,01	—	—
CaSO ₄	0,84	1,26	1,14	—
Fe ₂ O ₃	0,14	0,14	—	—
H ₂ O	35,57	36,26	36,33	39,67
	100,00	100,00	101,14	99,94

Bei Analysen 6 und 7 ist das Wasser aus der Differenz berechnet.

6. Von Staßfurt; anal. Oesten bei H. Rose, siehe Analyse 1.
7. Von ebenda; anal. wie oben. Siehe unter 1. die Mittelwerte der beiden Analysen nach C. F. Rammelsberg.
8. Von Staßfurt, milchweiß, eisenfrei; anal. Siewert, Ztschr. ges. Naturwissensch. 11, 348 (1858).
9. Von Maman, südl. Aserbeidschan, karneolfarbige Klumpen in Steinsalz; anal. Göbel, Jahresber. f. Chem. 1865, 912.

¹⁾ K. Busz, N. JB. Min. etc. Festband 1907, 126.

²⁾ Nach den Messungen von Ch. Marnignac gibt P. Groth dieses Achsenverhältnis, Chem. Krist. I, 376 (1906).

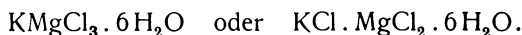
Die folgenden Analysen betreffen spanischen Carnallit.

	10.	11.
NaCl	36,40	39,80
Na ₂ O	19,36	21,17
KCl	24,22	20,68
K ₂ O	14,21	12,14
MgCl ₂	1,7	2,5
MgO	7,15	5,50

11. u. 12. Von Suria, Catalonien; anal. A. Born, Z. prakt. Geol. 1917, 159.

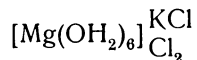
Diese Analysen dürften wohl an einem Gemenge von Carnallit und Steinsalz ausgeführt sein.

Formel. Aus den Analysen berechnet man:



Nach H. E. Boeke wäre diese Formel zu verdoppeln.¹⁾

Eine **Konstitutionsformel** gab H. Jung,²⁾ sie lautet:



Carnallitgestein.

Na	11,78
K	8,96
Mg	6,58
Ca	0,80
Cl	38,70
SO ₄	10,86
H ₂ O	22,03
Al ₂ O ₃	0,24
Fe ₂ O ₃	0,03
SiO ₂	0,27
	100,25
Alkohollösl. Cl	12,74

Kieseritischer Halitcarnallit, konglomeratisch, von Glückauf-Sondershausen; anal. M. Naumann, N. JB. Min. etc. 32, 623 (1911).

Technische Analysen.

Eine Zusammenstellung aller derartiger Analysen kann hier nicht gebracht werden; siehe darüber die Zeitschrift Kali. Ich bringe hier eine Analyse, welche von wissenschaftlichem Interesse ist:

Na	16,90
K	7,70
Mg	3,63
Cl	37,35
SO ₃	6,66

¹⁾ Mitteilung an F. W. Clarke, siehe Data of Geochemistry 1916.

²⁾ H. Jung, ZB. Min. etc. 1928, 184.

Außerdem:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1,58
Kalk	2,20
Ton	9,65

Analyse eines Carnallits von Kalusz, Hingenausacht; anal. von C. v. John, J. k. k. geol. R.A. 42, 344 (1892).

Diese Analyse bezieht sich auch auf ein Gestein und wurde von C. v. John eine Berechnung aufgestellt, wonach der Carnallitgehalt 54,8% wäre, offenbar handelt es sich um einen Carnallithalit.

Dem Carnallit liegen die Chloride MgCl_2 und KCl zugrunde, daher wurde dieses System hier nach O. Menge¹⁾ gebracht.

Das System MgCl_2 — KCl .

Gewichts-Proz. KCl	Mol.-Proz. KCl	Temp. d. Kristallisations- beginns bei ° C	Temp. d. eutekt. Kristallisation bei ° C	Zeitdauer der eutekt. Kristallisation in Sek. pro 1 g
0	0	711	—	—
6,3	9,5	684	468	7,3
12,7	15,7	651	470	11,2
22,4	27,0	609	472	15,5
32,5	38,1	527	475	24,5
36,9	42,8	—	473	30,3
38,5	44,4	475	470	25,0
40,4	46,4	479	473	15,8
41,9	48,0	485	478	10,4
47,8	53,9	484	432	5,0
48,9	55,0	486	436	8,0
52,7	58,7	464	433	20,3
57,5	63,3	446	431	27,1
61,0	66,7	437	?	?
62,5	68,1	449	423	31,1
63,8	69,2	474	427	37,1
66,5	71,7	512	426	31,0
69,3	74,2	561	427	31,4
74,8	79,1	616	426	23,0
84,1	87,1	697	425	15,4
90,7	92,6	740	426	9,2
98	98,4	752	426	0,2
100	100	776	—	—

Seltenerer Bestandteile des Carnallits. Magnesiumhydroxyd ist nach H. Precht²⁾ in der Carnallitregion sehr verbreitet. Aus einzelnen, blaßrot gefärbten Carnallitstücken, welche beim Lösen einen beträchtlichen Gehalt an unlöslichen Bestandteilen zeigten, gelang es, ein Produkt zu erhalten, welches 72,2% MgO und 24,8% Fe_2O_3 enthielt, außerdem Spuren von Tonerde und organischer Substanz. H. Precht fand in einer großen Durchschnittsprobe des

¹⁾ Nach O. Menge, Z. anorg. Chem. 72, 172 (1911).

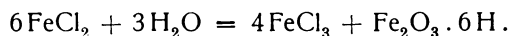
²⁾ H. Precht, Z. dtsh. chem. Ges. 13, 2327 (1880).

geförderten Rohsalzes von Neu-Staßfurt, außer kleinen Mengen von Anhydrit, Sand und 0,054% Borax, folgende Mengen:

Tonerde	0,159
Eisenoxyd	0,048
Magnesia	0,037
Kieselsäure	0,008

Ebenso hat O. Ruff¹⁾ im Carnallit Magnesiumhydroxyd beobachtet.

H. Precht erklärt das Vorkommen des Wasserstoffs, von dem Exhalationen beobachtet werden, durch Oxydation von Eisenchlorür nach der Formel:



W. Biltz und R. Marcus²⁾ fanden metallisches Kupfer in auf Ammoniak untersuchten Proben des Berlepschschachtes (siehe unten).

Heliumgehalt. R. Strutt³⁾ konstatierte in Sylvin, Carnallit, Steinsalz und Kieserit Helium und auch Uran.

Der große Gehalt von Helium kann bei Carnallit und auch bei Sylvin nicht von Uran herrühren, er dürfte sich nach R. Strutt aus dem Kalium gebildet haben. Siehe die Zahlen bei Sylvin.

Gehalt an Rubidium und Cäsium.

E. Erdmann⁴⁾ wies im Staßfurter Carnallit beide Elemente nach. Thallium wurde im Carnallit von Hammerbacher⁵⁾ entdeckt.

G. Heyne⁶⁾ suchte durch verfeinerte Methoden den Rubidiumgehalt in den Salzmineralien: Steinsalz, Sylvin, Langbeinit, Polyhalit, Kainit festzustellen. Dabei ergab sich, daß Kainit und Polyhalit frei von Rubidium sind.

Bestimmbare Mengen von Rubidium weisen die Mineralien: Carnallit, Sylvin und Langbeinit auf; besonders Carnallit ist Rubidium führend.

Bei der Bestimmung des Rubidiumgehaltes im Berlepschschacht zeigte es sich, daß kein gesetzmäßiger Verlauf des Rubidiumgehaltes zu beobachten war, was nach G. Heyne auf Störungen in der Salzfolge durch Überflutungen zur Bildungszeit zurückzuführen ist.

In Staßfurt ist der Rubidiumgehalt geringer als 0,015—0,030%; im Ascherslebener Carnallit ist er etwas höher: 0,015—0,037%. Im Staßfurter Salzion wurden 0,030% gefunden. In einem künstlichen Carnallit von Aschersleben wurden 0,099% festgestellt.

Über Doppelsalze von Eisenchlorür und Rubidiumchlorür, also analogen Verbindungen des Eisencarnallits siehe E. Wilke-Dörfurt.⁷⁾ Diese Rubidiumcarnallite weisen aber nur 2 Moleküle Wasser auf, nicht 6 (vgl. bei Eisenchlorid).

Es wurde auch versucht, aber ohne Erfolg, einen Rubidium-Kainit herzustellen.

¹⁾ O. Ruff, Kali 1, 81 (1907).

²⁾ W. Biltz u. R. Marcus, Z. anorg. Chem. 62, 184 (1909).

³⁾ R. Strutt, l. c.

⁴⁾ E. Erdmann, Journ. prakt. Chem. 86, 377 (1862).

⁵⁾ Hammerbacher, Ann. d. Chem. 172, 82 (1875).

⁶⁾ G. Heyne, Inaug.-Diss. Göttingen 1912. Ref. N. JB. Min. etc. 1913, I, 365.

⁷⁾ E. Wilke-Dörfurt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 1012 (1912).

Bromgehalt des Carnallits.

Bereits H. Rose¹⁾ konstatierte den Bromgehalt des Carnallits, erwähnt aber nur eine geringe Spur dieses Elementes (noch geringer ist nach demselben Autor der Fluorgehalt). Später hat H. E. Boeke systematisch die Kalisalz-lager bei Staßfurt auf ihren Bromgehalt untersucht. Wie wir bereits S. 998 sahen, ist außer dem Sylvin besonders der Carnallit der Träger des Broms, was sich aus den synthetischen Arbeiten von H. E. Boeke²⁾ erklärt, welcher das System $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ untersuchte. Da diese beiden Verbindungen, der Carnallit und der Bromcarnallit isomorph sind und sich unbegrenzt mischen (siehe S. 1200), so erklärt sich die Anwesenheit des Broms im natürlichen Carnallit. Außer dem Carnallit enthält auch in der Anhydritregion das Steinsalz geringe Mengen von Brom, ebenso in der Polyhalitregion, welche übrigens etwas mehr Brom als die erstgenannte enthält.

K. Kubierschky³⁾ hat im Carnallit 0,25–0,42% Brom gefunden, in dem sogenannten Rohcarnallit 0,15–0,25% Brom. Das Brom wird aus den bei der Verarbeitung des Carnallits gewonnenen Endlaugen extrahiert.

Daß das Steinsalz selbst nur eine sehr geringe Bromführung zeigt, erklärt H. E. Boeke durch seine Darstellung des Systems $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$ (siehe S. 1179). Auch wenn die Mutterlauge schon relativ reich an Bromid ist, so scheidet sich das Steinsalz trotzdem fast rein aus und dieses Verhalten wird durch Mitvorhandensein von Kaliumchlorid nicht merklich beeinflusst. Der Gehalt an Brom des Steinsalzes ist aber immerhin ungefähr $\frac{1}{12}$ desjenigen im Carnallit beim Kristallisieren aus derselben Lösung.

Es wurde bereits S. 1200 die Tabelle von H. E. Boeke gegeben, in welcher der Gehalt an Brom in den verschiedenen Salzmineralien Bischofit, Carnallit, Sylvin, Tachhydrit, Steinsalz angegeben ist. Es wird noch das Profil der Salzablagerung von der Anhydritregion bis zum grauen Salzton im Berlepsch-Bergwerk gebracht werden (siehe unten).

Aus der Tabelle H. E. Boekes geht hervor, daß auch das Steinsalz der Anhydritregion etwas Brom enthält, es wird angenommen, daß das Brom als Natriumbromid dem Natriumchlorid isomorph beigemischt ist, da ein merklicher Gehalt an Carnallit oder Bischofit hier nicht gefunden wurde.

Im ganzen wechselt der Bromgehalt in der Tabelle mit dem Carnallitgehalt. In der Kieseritregion steigt der Bromgehalt, was jedoch nach H. E. Boeke nicht auf einen Sylvingehalt zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist es, daß der relativ jüngere Carnallit weniger bromhaltig ist, als der ältere.

H. E. Boeke hat auch ein Querprofil durch die Salzablagerungen von Salzdetfurt aufgenommen. Die Tabelle (siehe unten) zeigt die Analyseergebnisse.

H. E. Boeke hat auch einen Überblick über den Bromgehalt des norddeutschen Kalisalzes beigefügt. Über die verschiedenen hier angeführten Punkte siehe die Originalarbeit; er unterscheidet vier Carnallittypen: 1. Geschichteter grauer bis hochroter, 2. konglomeratischer Carnallit, hochrot, 3. kieseritfreier, hochprozentiger, massig, weiß oder rosa, 4. ganz reiner Carnallit (-drusen, das Spaltenmineral) und porphyrischer mit eingelagerten Steinsalz- oder Sylvinkristallen).

¹⁾ H. Rose, Z. Dtsch. geol. Ges. **8**, 117 (1856).

²⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 369 (1907).

³⁾ K. Kubierschky, Deutsche Kaliind. 1907, 60.

Nach H. E. Boeke ist ein Teil des Bromids in der Lösung durch atmosphärische Einflüsse zersetzt; umkristallisierte Salze haben einen kleineren Bromgehalt als primäre. Der höhere Bromgehalt in den tieferen, der Atmosphäre weniger ausgesetzten Teilen des Meerbeckens ist im Einklange mit der Theorie der Steinsalzlager aus einem abgeschnürten und eingetrockneten Meere, wie sie Joh. Walther aufgestellt hat.

H. E. Boeke stellt sich auch die Frage, wie die Bromgehaltszahlen zu deuten seien im Staßfurter und Salzdetfurther Profil; diese Zahlen bilden ein Maximum. Nach den Kristallisationsversuchen müssen die Kristalle einen kleineren Bromgehalt aufweisen, als die koexistierende Lösung; es müßte sich daher das Brom in der Lauge anhäufen und infolgedessen auch das Brom in den Kristallen zunehmen.

Bei der Untersuchung einer sogenannten Urlauge von Aschersleben, ergab sich im Mittel 0,496% Brom (auch war sie stark lithiumhaltig). In bezug auf den Chlorgehalt von 24,57% kann die Lauge als fast gesättigt betrachtet werden. Nach seiner Tabelle müßte aber der Carnallit, welcher mit dieser Lösung koexistieren kann, 0,204% Brom enthalten.

Aus seinen durchgeführten Berechnungen folgert H. E. Boeke, daß der Grund, warum in der Carnallitregion eine Zunahme des Bromgehaltes nicht stattgefunden hat, darin liegt, daß Magnesiumbromidlösungen bei höherer Temperatur Bromwasserstoff abspalten, der von dem Sauerstoff der Atmosphäre unter Bromverlust oxydiert wird. Dadurch könnte es sich ereignen, daß der Bromgehalt einer natürlichen Mutterlauge nicht über eine bestimmte Grenze hinaus zunimmt.

Daraus läßt sich auch folgern, daß deszendente, umkristallisierte Salze, unter sonst gleichen Bedingungen, einen kleineren Bromgehalt aufweisen als primäre, weil erstere sehr lange mit der Atmosphäre in Berührung waren, in höchstwahrscheinlich weniger tieferem Wasser.

Wie bereits erwähnt, stimmt dies mit der Joh. Waltherschen Erklärung überein, ein höherer Bromgehalt wird in den tieferen Schichten, die dem Einfluß der Atmosphäre entrückt waren, also in den zentralen Partien des Meerbeckens, auftreten.

Fehlen des Jods in den Kalilagern. Es wurde darüber bereits S. 1002 gesprochen. H. E. Boeke erklärt dies dadurch, daß Jodcarnallit (siehe diesen, S. 1202) mit Chlorcarnallit nicht mischbar ist. J. Frank¹⁾ glaubte, daß er in den Bromlaugen allerdings vorhanden sei, jedoch ist diese Angabe nicht bestätigt worden.

Ammoniakgehalt des Carnallits.

Ein Gehalt an diesem Bestandteil wurde mehrfach konstatiert, zuerst wohl durch Diehl,²⁾ welcher im natürlichen Salz 0,91%, im künstlichen 0,015% Salmiak fand. Neimke³⁾ bestätigte dies; er fand in künstlichem Carnallit bis 0,8%, in künstlichem wurden zwischen 0,03–0,27% Chlorammonium gefunden.

Ebenso fand Stolle⁴⁾ im Rohcarnallit von Neu-Staßfurt bis zu 0,008%, in künstlichem Carnallit bis 0,012% Chlorammonium. In einem Präparat

¹⁾ J. Frank, Z. angew. Chem. 20, 1279 (1907).

²⁾ Diehl, Chemiker-Ztg. 13, 64 (1889).

³⁾ Neimke, ebenda 15, 915 (1891).

⁴⁾ Stolle, Z. f. angew. Chem. 15, 625 (1891).

fand er sogar den abnorm hohen Gehalt von 3,8—4,8^o/_o. H. Erdmann¹⁾ versuchte die Umkristallisierung des Carnallits zum Zwecke der Rubidiumgewinnung und fand dabei, daß Ammonium dem Rubidium folgt.

W. Biltz und R. Marcus²⁾ haben, ähnlich wie dies H. E. Boeke bei Brom durchgeführt hat (siehe im Verlaufe), das Profil durch die Kalilagerstätten von Staßfurt und Vienenburg untersucht. Sie fanden, daß in den Salzlagern der Ammoniumgehalt mit dem Gehalt an Carnallit parallel geht; es verhält sich daher das Ammonium ähnlich wie Brom. Der Höchstgehalt an Ammonium war 0,77 mg NH₃ in 10 g Salz, welches 51,7^o/_o Carnallit enthält.

Siehe unten das System NH₄Cl—MgCl₂—H₂O und die Verbindung Ammoniumcarnallit NH₄Cl · MgCl₂ · 6 H₂O.

Eisengehalt des Carnallits.

G. Parchow hat Untersuchungen über den Eisengehalt der Salzmineralien ausgeführt, welche unten angegeben werden sollen.

H. E. Boeke³⁾ analysierte einen eisenhaltigen Carnallit von Bleicherode (609 m Sole, Schachtquerschlag) und fand:

MgCl ₂ · KCl · 6 H ₂ O	96,49 ^o / _o
Fe ₂ O ₃	0,13 ^o / _o

Physikalische Eigenschaften des Carnallits.

Man beobachtet keine eigentliche Spaltbarkeit bei Carnallit, Bruch muschelrig, die Härte wird zwischen 1 und 3 angegeben. Nach H. E. Boeke ist die Härte etwas größer als die des Gipses; er wird aber von Calcit geritzt, demnach wäre die Härte zwischen 2 und 3 gelegen.

Plastizität. Carnallit ist nicht so plastisch, wie Steinsalz. F. Rinne⁴⁾ hat in ähnlicher Weise, wie bei Steinsalz und Sylvin Versuche mit Carnallit ausgeführt, indem er Steinsalz und auch Carnallit in lange Kupferhülsen tauchte; während aber bei Steinsalz, wie bereits früher erwähnt, nur eine Biegung oder Drillung eintrat, ist dies bei Carnallit nicht der Fall, wenn man ihn in der Amslerschen Presse Drucken von 7000 bis 10000 kg aussetzt. Die Deformierung geschah unter Knistern, aber die Masse war noch stark zusammenhaltend, und zerbrach nicht bei Herabfallen. In Dünnschliffen wurden Zwillingslamellen beobachtet. Der Carnallit paßt sich dem Druck wie Calcit an unter Bildung zahlreicher Zwillingslamellen. Auch bei natürlichen Kristallen beobachtete F. Rinne solche Lamellen.

A. Johnsen⁵⁾ erzielte beim Pressen einfache Schiebungen. Beim Erhitzen entstanden keine Lamellen.

A. Geller⁶⁾ hat auch die Fließdrucke für Carnallit bestimmt (siehe bei Steinsalz, S. 1076). Die Untersuchung erfolgte im Temperaturbereich von 0—160^o. Die Fließdruckkurve läßt deutlich die starke Zunahme der Fließdruckwerte mit sinkender Temperatur, und zwar ohne jede Spur von Unstetig-

¹⁾ H. Erdmann, Ztsch. f. Naturw. **68**, 288 (1895).

²⁾ W. Biltz u. R. Marcus, Z. anorg. Chem. **62**, 184 (1909).

³⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 55.

⁴⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1909, I, 165.

⁵⁾ A. Johnsen, ebenda, Beil.-Bd. **23**, 252 (1907).

⁶⁾ A. Geller, Z. Kryst. **60**, 436 (1924).

keit erkennen. Das Fließvermögen wird auf der Fähigkeit, Gleitungen einzugehen, beruhen (siehe bei A. Johnsen).

Die Fließdruckkurve des Carnallits senkt sich vom Schmelzpunkt sehr steil herab, biegt aber schon oberhalb 0° so stark um, daß sie sich der Druckordinate für die Temperatur 0° beinahe asymptotisch anschmiegt.

A. Geller meint, daß es nicht unwahrscheinlich ist, daß bei höheren allseitigen Drucken der Carnallit die Fähigkeit besitzt, außer einfachen Schiebungen Translationen einzugehen.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Carnallits bei Temperaturen unter 10° . Es wird bei der Druckwirkung ein lebhaftes Knistern beobachtet. Die Fließdruckkurve steigt bei dieser Temperatur schon zu bedeutender Höhe. Bei Temperaturen unter 10° konnte sogar bei Drucksteigerung bis 40 000 kg/qcm kein Fließen erreicht werden.

Die Erdtiefe für die Temperatur von 94° und einem Druck von 750 Atm. entspricht einer Tiefe von 3030 km. Diese Zahl entspricht der Fließtiefe.

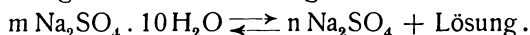
Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperaturen einiger Salzmineralien.

A. Geller¹⁾ hat mit dem Apparate, mit welchem er die Fließdruckbestimmungen durchgeführt hat, die Abhängigkeit von dem Druck bei dem Schmelzpunkte von Glaubersalz, Kainit, Bischofit und Carnallit untersucht.

Über die Ausführung der Versuche siehe die Originalarbeit; hier kann nur über die Resultate berichtet werden.

Glaubersalz.

Wie bekannt, erfolgt beim Schmelzen des Glaubersalzes ein Zerfall in Thenardit und Lösung nach der Gleichung:



Bei dieser Temperatur und dem Druck p sind Glaubersalz, Thenardit und Lösung im Gleichgewicht. Die Schmelzkurve wurde bereits von G. Tammann²⁾ untersucht. In dem von G. Tammann untersuchten Druckbereiche ist jedoch die Löslichkeit noch nicht so groß, daß das wasserfreie Natriumsulfat aus dem System verschwindet. A. Geller hat die Versuche bis 7000 kg/qcm ausgedehnt. Hierbei ergab sich, daß die durch die gefundenen Werte der Schmelztemperaturen zu legende Kurve durch das von G. Tammann gefundene Maximum geht, und bei 5000 kg/qcm und $24,5^{\circ}$ einen Knick aufweist.

Demnach würde die Kurve bei Glaubersalz nicht, wie G. Tammann meint, kontinuierlich verlaufen. A. Geller vermutet, daß bei höheren Drucken das Glaubersalz kongruent schmilzt.

Kainit.

Es wurde das Stabilitätsgebiet des Kainits bis zu Drucken von 42000 kg/qcm untersucht. Nach W. Meyerhoffer geht Kainit bei einer Temperatur von 85° und gewöhnlichem Atmosphärendruck in ein Gemenge von Sylvin und Langbeinit und Kieserit (plus Schmelzlösung) über.

Nach den Versuchen von A. Geller wird durch Druck die Schmelzersetzungstemperatur erhöht.

¹⁾ A. Geller, Z. Kryst. **60**, 441 (1924).

²⁾ G. Tammann, Schmelzen und Kristallisieren 1903.

Die Schmelztemperatur erreicht bei 180° und $p = 1850 \text{ kg/qcm}$ ein Maximum, senkt sich bis auf 152° bei 3000 kg/qcm. Bei diesem Druck zeigt die Schmelzkurve einen Knick. Im weiteren Verlaufe zeigt die Kurve wiederum eine Erhöhung der Schmelztemperatur bis zum höchsten Druck von 42000 kg/qcm.

Die Kurve möge in der Originalarbeit eingesehen werden. Über die Kurve des Bischofites siehe S. 1212.

Carnallit.

Die Untersuchungen von A. Geller ergaben, daß entgegen der Behauptung von K. Przibylla, welcher glaubte, daß bei Carnallit und bei Bischofite Druckerhöhung die Zerfallstemperatur begünstige, eine Volumvermehrung bei Carnallit eintritt, ferner, daß infolgedessen der Druck die Zersetzungstemperatur erhöhen wird.

A. Geller fand, daß beim Schmelzen unter normalem Druck Sylvin konstatiert werden konnte (durch den Brechungsquotienten bestimmbar).

J. H. van't Hoff hatte die Gleichung aufgestellt:

$$m \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons n \text{KCl} + \text{Lösung}.$$

Die Umsetzungstemperatur ist 167° bei 1 Atm.

Beim Schmelzen unter hohem Druck findet sich kein Sylvin mehr, wie bei dem Versuche unter normalem Druck.

Die Schmelzdruckkurve für Carnallit verläuft bei niederen Drucken zunächst ansteigend, passiert bei 205° und 1000 kg/qcm ein Maximum und senkt sich bei 2000 kg/qcm auf 185°. Bei weiterer Druckerhöhung bewirkt der Druck wieder ein Ansteigen der Schmelztemperatur. Die Kurve durchläuft bei 280° und einem Drucke von 11500 kg/qcm ein zweites Maximum. Hierauf senkt sich die Kurve wieder bis 189° bei dem höchsten in den Versuchen angewendeten Druck von 22350 kg/qcm. (Siehe Fig. 139.)

Das Fehlen eines Bodenkörpers war im ganzen Bereiche über 2000 kg/qcm festzustellen, während bis zu diesem Drucke ein Bodenkörper sich fast immer nachweisen ließ.

Es ist unsicher, ob der Knickpunkt durch Modifikationsänderung veranlaßt ist, oder ob es sich dabei um den Übergang von einem Dreiphasensystem zu einem Zweiphasensystem handelt. Wegen der großen Analogie mit Glaubersalz ist zu vermuten, daß auch Carnallit kongruent schmilzt.

Carnallit ist Nichtleiter der Elektrizität, nach F. Beijerinck.

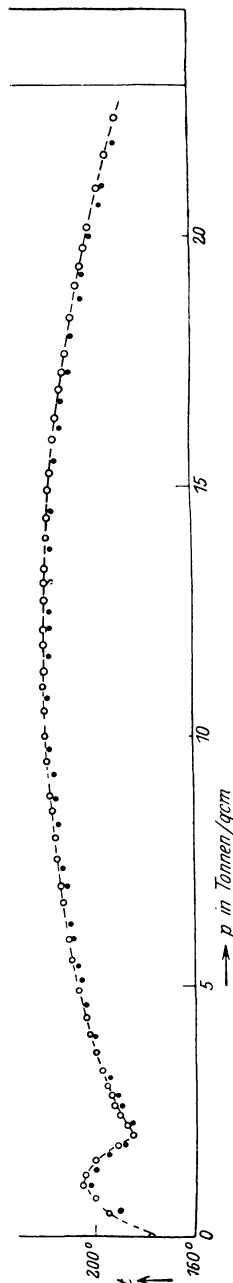


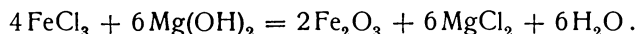
Fig. 139. Schmelzdruckkurve von Carnallit. (Nach A. Geller.)

Farbe des Carnallits.

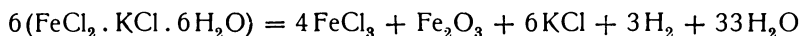
Reiner Carnallit ist farblos bis milchweiß, dabei durchsichtig oder durchscheinend. Die meisten Carnallite sind gefärbt, oft durch Schüppchen von Eisenglanz oder Goethit. O. Ruff isolierte aus Carnallit Eisenglanz, Fe_2O_3 .

A. Johnsen konnte die Eisenglanzkristalle genauer bestimmen und fand regelmäßige Verwachsungen des Carnallits mit Hämatit. Er diskutierte auch die Frage nach der Entstehung des Eisenglanzes des Carnallits; A. Johnsen nimmt an, daß ursprünglich ein Eisencarnallit vorhanden war, welcher zonar verteilt war, als isomorphe Schichtung. Man hat daher einen ursprünglichen Eisen-Magnesium-Carnallit anzunehmen, und die zonare Verteilung einer einstigen isomorphen Schichtung von FeCl_2 -reicherer und -ärmerer Substanz zuzuschreiben. Später trat unter Zersetzung von Kristallwasser und unter Oxydation von Eisenchlorür partielle Entmischung ein.

H. Precht hatte gefunden, daß durch Auflösen des Carnallits in Wasser ein Produkt entstand, welches 72,2% MgO und 24,8% FeO enthält. Die Magnesia fällt nach A. Johnsen aus Eisenchlorid Eisenoxyd aus; nach der Gleichung:

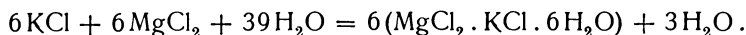


Das Eisenchlorid soll sich durch Entmischung unter Oxydation von Eisenchlorür nach der Gleichung



gebildet haben.

Der ursprüngliche Carnallit, der die jetzt vorhandenen 0,55% Eisenoxyd lieferte, bestand aus 98 Mol.-% Magnesiumcarnallit und aus 2 Mol.-% Eisencarnallit. Da Sylvin im Carnallit ebensowenig wie Magnesiumchlorid vorhanden ist, so muß angenommen werden, daß diese sich nach folgender Gleichung zu Carnallit zusammengesetzt haben:



Es trat Rückbildung des Magnesiumcarnallits ein, der sich orientiert ablagerte. A. Johnsen erörtert auch die Frage, warum sich trotz der Anwesenheit von Wasser Eisenoxydanhydrid gebildet hat.

Er erklärt dies dadurch, daß Oberflächenkräfte ins Spiel traten, wodurch die Sätze der Thermodynamik ihre einfache Bedeutung verlieren.

Was den Wasserstoff anbelangt, so vermutet er, daß derselbe bei der Umkristallisierung entwichen ist oder sich in Hohlräumen des Salzlagers ablagerte.

Nach A. Johnsen konnten demnach Eisenoxydanhydrid und Carnallitlösung nebeneinander bestehen, obwohl deren Umsetzung in Carnallit (nach O. Ruff¹⁾ ist die Tension 3,8 mm bei 20) plus Eisenoxydhydrat unter Dampfdruckerniedrigung erfolgt. Ob diese Erklärung stichhaltig ist, scheint aber doch nicht ganz sicher.

Demnach könnte man nach A. Johnsen²⁾ annehmen, daß aller Eisenglanz der Carnallite durch Umsetzung und Entmischung innerhalb jener orientiert auskristallisierte und nur infolge späterer Umkristallisierung des

¹⁾ O. Ruff, Kali I, 81 (1907).

²⁾ A. Johnsen, ZB. Min. etc. 1909, 171.

Carnallits seine ursprüngliche regelmäßige Lagerung verlor. Weitere Erklärungen rühren von H. Precht und dann von J. van Bemmelen und E. A. Klobbie¹⁾ her. Letztere betonen, daß die mikroskopischen Kriställchen ganz mit den hexagonalen Tafeln des Natriumferrits $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ übereinstimmen, bzw. einem aus diesem entstandenen Hydrat. Um diese Hypothese zu prüfen, wäre eine Reaktion auf Natrium notwendig.

H. Precht²⁾ hatte an eine Zersetzung von Eisenchlorid FeCl_3 oder eines diese Verbindung enthaltenden Carnallits gedacht, also in ähnlicher Weise wie A. Johnsen, wobei sich das Wasser zersetzt und Wasserstoff entwickelt; Ausströmungen von Wasserstoff sollen häufig vorkommen, namentlich in Neu-Staßfurt. In weiteren Abhandlungen hat dagegen H. Precht³⁾ die Bildung des Eisenglanzes vom Douglasit abgeleitet, was ja ebenfalls möglich wäre. In beiden Fällen würde es auf Oxydation von FeCl_2 und Zersetzung von Wasser, wobei Wasserstoff frei würde, hinauslaufen.

E. Erdmann⁴⁾ versuchte die Oxydation von Ferrochlorür durch Wasser durchzuführen, kam aber zu dem Resultate, daß diese auf solche Weise nicht möglich sei; er führt die Oxydation auf Knallgas zurück, welches durch Radiumemanationen entstanden sein soll. Diese letztere Annahme ist jedoch einigermaßen unwahrscheinlich.

Weitere Untersuchungen stammen von H. E. Boeke. Er beschäftigte sich mit dem Vorkommen der Eisenverbindungen in den Kalilagerstätten. Über diese soll später berichtet werden.

H. E. Boeke ging von der Hypothese von H. Precht aus, welcher, wie wir sahen, ebenso wie A. Johnsen annimmt, daß das Kristallwasser des Carnallits das Eisenchlorür oxydiert.

Er versuchte die bisher noch unbewiesene Annahme, daß Eisenchlorür in homogener fester Lösung mit dem Carnallit auskristallisiert werden kann, durch Versuche von aus eisenchlorürhaltigen Lösungen auskristallisiertem Carnallit zu prüfen, wobei Temperaturen zwischen 25 und 50° gewählt wurden. Als Resultat der Kristallisationsversuche ergab sich, daß Carnallit die Fähigkeit besitzt, allerdings nur in geringem Maße Ferroeisen in isomorpher Vertretung des Magnesiums aufzunehmen. Die erhaltenen Mischkristalle waren, wie zu erwarten, farblos.

Eisenoxydgehalt des Carnallits. A. Johnsen hatte die Menge des regelmäßig eingelagerten Eisenglimmers mit 0,55% angegeben. H. E. Boeke⁵⁾ fand, daß ein Gehalt von 0,04% genügt, um Carnallit rot zu färben. Untersuchungen über diesen Gegenstand wurden von G. Parchow⁶⁾ ausgeführt (siehe unten).

Obgleich dessen Kurven nicht die Regelmäßigkeit der Bromkurven oder Ammoniakkurven, zeigen (siehe unten), so läßt sich doch sagen, daß ein deutliches Ansteigen des Eisenoxydgehaltes gefunden wird, je mehr man sich dem grauen Salzton nähert.

¹⁾ J. M. van Bemmelen u. E. A. Klobbie, Journ. prakt. Chem. **154**, 497 (1892); Ref. Z. Kryst. **24**, 427 (1895).

²⁾ H. Precht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 557 (1879); **13**, 2326 (1880).

³⁾ Derselbe, Z. f. angew. Chem. **18**, 1935 (1905).

⁴⁾ E. Erdmann, Kali **4**, Heft 7 (1910).

⁵⁾ E. H. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 52.

⁶⁾ G. Parchow, Kali **4**, 95 (1910).

H. E. Boeke¹⁾ hat über die Kristallisation gemischter Lösungen von Eisenchlorür und Magnesiumchlorid in bezug auf die Gleichgewichte, welche die Bildung von Eisenchlorürverbindungen aus Salzlösungen beherrschen, berichtet. Ferner wurde die Kristallisation von Eisenchlorür-Kaliumchloridlösungen untersucht.

Im Anschlusse an obige Untersuchungen hat H. E. Boeke die Paragenesen der Verbindungen, welche Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Eisenchlorür enthalten, untersucht. (Siehe seine Tabelle.)

Es wurde das vollständige Diagramm für gesättigte Lösungen, welche die drei obengenannten Chloride enthalten, für 22,8 und 43,2° C bestimmt. Mit Hilfe von Dilatometerbeobachtungen konnte daraus das Verhalten bei zwischenliegenden Temperaturen und bis etwa 85° abgeleitet werden. Aus den auf diese Weise gefundenen Paragenesen lassen sich H. E. Boeke zufolge Schlüsse auf mögliche Mineralvorkommnisse ziehen.

Die Paragenese des Carnallits und des Eisenchlorürtetrahydrats ist nur unterhalb 43,2—48,8° möglich und diejenige von Dihydrat und Carnallit nur oberhalb dieses Temperaturintervalls.

Auffallend ist in den Diagrammen von H. E. Boeke (siehe die Originalarbeit) die Ausdehnung des Carnallitfeldes. Danach bildet sich Carnallit aus einer eisenchlorürhaltigen Lösung so leicht, daß das Doppelsalz fast unzersetzt aus einer solchen Lösung umkristallisiert werden kann.

Wenn außer den genannten Komponenten Natriumchlorid vorhanden ist, so ist dessen Löslichkeit in eisenchlorür- und magnesiumchloridhaltigen Lösungen so gering, daß es die Fehlergrenzen nicht wesentlich ändern wird. Nur kommen Steinsalz und Rinneit als mögliche Bodenkörper hinzu.

Ob Rinneit mit Ferromagnesiumchlorid zusammen vorkommen kann, ist nicht zu entscheiden.

Gelber Carnallit. Neben dem roten, eben behandelten Carnallit kommt auch gelber vor. Es wäre nicht unmöglich, daß das Eisenoxyd des roten Carnallits durch Hydrolyse von Eisenchlorid entstanden wäre.

H. E. Boeke hat das Verhalten von Carnallit gegenüber Eisenchlorid durch Versuche geprüft; er führte Kristallisationsversuche mit Carnallit in einer Lösung, welche 10% Eisenchlorid enthielt, aus. Der gebildete Carnallit war citronengelb und verlor seine Farbe nicht durch Behandlung mit Äther. Unter dem Mikroskop zeigte sich aber, daß der Carnallit in Wirklichkeit farblos war und daß die gelbe Färbung nur in Flüssigkeitseinschlüssen vorhanden war.

Carnallit kann also ebensowenig wie Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, Eisenchlorid in fester oder kolloider Lösung aufnehmen. Auch der natürliche gelbe Carnallit von Hildesia verhielt sich wie der künstliche.

H. E. Boeke nimmt an, daß das Eisenoxyd aus Eisenchlorür entstanden ist.

Das Vorkommen von Eisenchlorid in den Kalisalzen ist demjenigen von Eisenchlorür weit untergeordnet.

Schwarzer Carnallit. Dieser wurde auf Hildesia gefunden, doch gibt ihm C. Söchting²⁾ auch von Staßfurt an. Im Carnallit von Hildesia ist die schwarze Farbe unregelmäßig, fleckenförmig verteilt. Die schwarze Färbung rührt von Magnetit her, wie A. Johnsen³⁾ durch Auflösen des Carnallits nach-

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 64.

²⁾ C. Söchting, Z. Dtsch. geol. Ges. **16**, 602 (1864).

³⁾ A. Johnsen bei H. E. Boeke, l. c. S. 50.

wies. Das Pulver, welches beim Lösen zurückbleibt ist nach ihm magnetisch. Auch H. E. Boeke fand unter dem Mikroskop Magnetitkriställchen. Der Eisenoxydgehalt ist hoch, 0,45% nach H. E. Boeke, 0,50% nach A. Johnsen. Wie dieser Magnetit entstand, ist noch ungeklärt.

Während A. Johnsen der Ansicht ist, daß Magnetit pseudomorph sich bildete, glaubt E. H. Boeke, daß beide im Carnallit eingeschlossen sein könnten.

Blauer Carnallit. Solcher wurde als große Seltenheit ebenfalls gefunden; es ist ein hellblauer durchsichtiger Kristall, welcher aber nicht durch Einschlüsse gefärbt ist, sondern hier scheint es sich um eine analoge Färbung, wie bei blauem Steinsalz zu handeln.

Glanz. Carnallit zeigt fettartigen Glanz, meist jedoch nicht sehr lebhaft, mehr schimmernd.

Brechungsquotienten.

E. Kleinfeldt¹⁾ fand:

$$\begin{aligned} N_{\beta} &= 1,4985 \text{ (Li-Licht),} \\ N_{\beta} &= 1,4992 \text{ (Na-Licht),} \\ N_{\beta} &= 1,5002 \text{ (Tl-Licht).} \end{aligned}$$

K. Busz²⁾ fand:

$$N_{\alpha} = 1,46653; \quad N_{\beta} = 1,47529; \quad N_{\gamma} = 1,49371;$$

alles für Na-Licht. Doppelbrechung ziemlich stark und positiv. A. Des Cloizeaux³⁾ bestimmte (010) als optische Achsenebene an künstlichen Kristallen. Die erste Mittellinie ist die Brachydiagonale. Für den Achsenwinkel fand derselbe $2E = 115\text{—}116^{\circ}$ für weißes Licht. An Staßfurter Kristallen fand A. Des Cloizeaux

$$\begin{aligned} 2H &= 70^{\circ} 15'; & 2E &= 115^{\circ} 1' \text{ (Rotes Licht),} \\ 2H &= 70^{\circ} 28'; & 2E &= 117^{\circ} 0' \text{ (Blaues Licht).} \end{aligned}$$

E. Kleinfeldt fand bei Kristallen von Bleierde:

	$2E$	$2H_{\alpha}$	$2H_{\beta}$	$2V_{\alpha}$
Li . . .	$117^{\circ} 40'$	$69^{\circ} 4'$	$109^{\circ} 10'$	$69^{\circ} 39'$
Na . . .	$118^{\circ} 14'$	$69^{\circ} 35'$	$109^{\circ} 37'$	$69^{\circ} 51'$
Tl . . .	$119^{\circ} 30'$	$70^{\circ} 39'$	$110^{\circ} 22'$	$70^{\circ} 19'$

Nach K. Busz²⁾ ist $2V_{\alpha} = 70^{\circ} 2' 50''$. An einem künstlichen Kristall fand E. Kleinfeldt für den Winkel $2H_{\beta}$

Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
$109^{\circ} 15'$	$109^{\circ} 42'$	$110^{\circ} 24'$

Synthese.

Carnallit ist oft dargestellt worden; er läßt sich aus wäßrigen Lösungen erhalten. Sowohl Justus v. Liebig, als auch Marcet hatten dieses Doppelsalz bereits dargestellt, als das Mineral „Carnallit“ noch unbekannt war. Es ist dies wieder ein Fall, daß synthetisch ein Produkt hergestellt wurde, welches in der Natur noch nicht bekannt ist, aber später gefunden wird.

¹⁾ E. Kleinfeldt bei H. Bücking, Sitzber. Berliner Ak. 1901, 542.

²⁾ K. Busz, N. JB. Min. etc. Festschr. 1907, 127.

³⁾ A. Des Cloizeaux, Nouvelles Rech. 1867, 47.

J. v. Liebig hatte das Doppelsalz aus Sole von Salzhausen in der Winterkälte aus der daraus gewonnenen Mutterlauge erhalten, während Marcet die letzten Mutterlaugen des Meerwassers eingedampft hatte. Nachdem H. Rose aus den Abraumsalzen von Staßfurt das rotgefärbte Salz analysiert hatte, identifizierte er es mit den Produkten J. v. Liebig's und Marcet's und nannte es Carnallit.

Hierauf stellte C. F. Rammelsberg¹⁾ das Salz aus Lösungen von Chlormagnesium und Chlorkalium her und bestimmte seine Kristallform zuerst als hexagonal. Erst viel später untersuchten Ch. Marignac,²⁾ sowie A. Des Cloizeaux³⁾ das Salz und fanden, daß es in Wirklichkeit rhombisch sei, es waren teils Prismen, teils mehr tafelförmige Kristalle.

G. Schroeker⁴⁾ beobachtete, daß der Carnallit auch aus der Sole von Halle auskristallisierte, wenn diese Salzsole bis zur Hälfte eingedampft und dann langsam abgekühlt wird (siehe bei H. Rose, l. c.).

J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer⁵⁾ haben bei Untersuchung des Systems $KCl-MgCl_2-H_2O$ ebenfalls den Carnallit erhalten.

Chemische Eigenschaften.

Vor dem Lötrohr ist Carnallit leicht schmelzbar. Im Kölbchen bei 70° erhitzt, zerspringt er wie Bischofit, gibt zuerst Wasser ab, und dann Chlorsäure. Auf Platinblech geschmolzen, läßt sich alkalische Reaktion nachweisen. Man kann auch mit Kupferoxyd und Phosphorsalz die bekannte Chlorreaktion erhalten. Das Magnesium läßt sich nach Erhitzen mit Kobaltsolution nachweisen, Kalium in der Flamme. Mikrochemisch läßt sich Chlor, Kalium, letzteres mit Platinchlorid erweisen; Magnesium wird durch Ammonium-Natriumphosphat nachgewiesen.

Löslichkeit. In feuchter Luft ist Carnallit zerfließlich, doch wird dies von C. F. Rammelsberg,⁶⁾ bestritten, welcher der Ansicht ist, daß reiner Carnallit nicht zerfließlich sei; auch H. Bücking⁷⁾ hebt hervor, daß der weingelbe Carnallit von Beienrode an der Luft nicht zerfließlich sei. Indessen ist doch Carnallit in feuchter Luft etwas zerfließlich, wenn auch nicht so rasch, als Bischofit.

Das Doppelsalz ist leicht löslich in Wasser, und zersetzt sich dabei, wobei sich Chlorkalium und Magnesiumhexahydrat bilden. Schon C. Reichardt fand, daß sich beim Verdunsten das Chlorkalium auskristallisiert, was zur Gewinnung von Chlorkalium in der Industrie benutzt wird.

Bestimmungen der Löslichkeit rühren von G. Bischof her.⁸⁾ Ersterer fand, daß bei 18,5° 100 Teile Wasser 64,5 Teile von Carnallit lösen.

Lösungswärme. K. Przibylla⁹⁾ bestimmte die Lösungswärme; jedoch war der von ihm dazu verwendete Carnallit nicht rein, wie seine Zusammensetzung zeigt:

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **94**, 508 (1855).

²⁾ Ch. Marignac, Ann. mines **6**, 37 (1864).

³⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Recherches, 1867, 46.

⁴⁾ G. Schroeker, Z. ges. Naturw. **12**, 160 nach Chem. Jahresber. 1862, 767.

⁵⁾ J. H. van't Hoff u. W. Meyerhoffer, Sitz.-Ber. Berliner Ak. 1877, 487.

⁶⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875.

⁷⁾ H. Bücking, Sitz.-Ber. Berliner Ak. 1901, 541.

⁸⁾ G. Bischof, Chem. Geologie 1868.

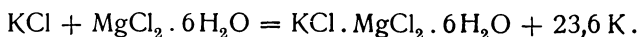
⁹⁾ K. Przibylla, ZB. Min. etc. 1904, 238.

NaCl	8,95
KCl	24,23
MgCl ₂	31,01
H ₂ O	35,29
Anhydrit und Unlös.	0,52
	100,00

Er fand bei Lösung von je 133 g des Salzes in 1000 g Wasser im Mittel von sechs Versuchen eine Abnahme von 1,703°. Um die Lösungswärmen der Komponenten zu bestimmen, löste K. Przibylla die nach der obigen Analyse abgewogenen Mengen von NaCl, KCl und MgCl₂.6H₂O in je 1000 g Wasser zugleich auf. Es wurde jedesmal

12,0NaCl, 32,5 g KCl und 88,0 g Bischofit (MgCl₂.6H₂O)

in das Calorimeter gegeben, wobei die Temperaturerniedrigung im Mittel 0,753° C betrug. Aus den Lösungswärmen des Gemenges und dem Unterschied mit der chemischen Verbindung, multipliziert mit der Wärmekapazität des ganzen Systems, berechnet er die Bildungswärme aus seinen Komponenten. Es ergibt sich:



Die Bildungswärme ist positiv, seine Zerlegung absorbiert Wärme. K. Przibylla meint, daß ein Druck auf den Carnallit ausgeübt, der sein Volumen dadurch zu verringern strebt, dadurch paralysiert wird, daß diese Verbindung unter Volumverminderung zum Teil oder ganz in seine Komponenten Sylvin und Bischofit zerfällt.

Genesis und Vorkommen.

In der Natur kann sich Carnallit als wasserhaltiges Mineral nur aus Lösungen bilden. Da er bei Erhitzung Wasser verliert, dürfte er sich in der Natur bei Temperaturen unter 100° bilden. Carnallit ist ein Mineral der Salzlagerstätten, insbesondere der Kalilagerstätten. Die Existenzbedingungen dieses Minerals wurden von H. J. van't Hoff und seinen Mitarbeitern durch langjährige Versuche festgestellt. Näheres darüber siehe in der nachfolgenden Arbeit von E. Jänecke.

Aus Lösungen, welche Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid enthalten, ist das Existenzgebiet des Carnallits zwischen -12° und 167,5° gegeben.

Unterhalb -12° erfolgt die Zersetzung in Sylvin und Magnesiumchlorid mit 8 oder 12 Mol. Wasser.

Oberhalb der Höchstgrenze von 167,5° bildet sich Chlorkalium und Magnesiumchlorid mit zwei oder vier Molekülen Wasser.

In der Natur haben wir keine so hohen Temperaturen und wohl auch keine so niedrigen anzunehmen, wahrscheinlich spielten sich die Vorgänge bei der Carnallitbildung aus Meerwasser zwischen 15 und 40° ab. Carnallit kommt auf den Lagerstätten meistens nicht in reinem Zustande vor, sondern gemengt mit Steinsalz, Kieserit; meistens ist der Gehalt an Kieserit um 55%. Durch die Arbeiten von J. H. van't Hoff und seiner Mitarbeiter hat es sich gezeigt, daß reiner Carnallit sich aus den beiden Chloriden des Kaliums und Magnesiums nur bei 25° bildet, aber auch hier nur bei bestimmten angezogenen Grenzen des Verhältnisses beider Salze; Kalium darf in der Lauge

nur in geringer Menge vorhanden sein. Die Verhältnisse sind ziemlich kompliziert. Was das Vorkommen anbelangt, so ist darüber in den folgenden Aufsätzen von A. Himmelbauer und F. Schöndorff nachzusehen.

Carnallit ist ein Mineral der Kaliumsalzlagerstätten und ist auch eines der wichtigsten Mineralien derselben, wenigstens was seine Verbreitung anbelangt, wenn er auch nicht das wertvollste darstellt. Er ist ein wesentlicher Bestandteil des Hartsalzes. Das Gemenge von Carnallit mit Steinsalz wird auch als Carnallitit bezeichnet.

Carnallit kommt in der nach seinem Namen bezeichneten Carnallitregion vor. In den norddeutschen Salzlagerstätten unterscheidet man vier Typen von Carnallitgesteinen:

1. Geschichtete mit Steinsalz und Kieserit.
2. Konglomeratischer, bestehend aus Geröllen von Steinsalz und Kieserit mit Bindemittel aus Carnallit.
3. Kieseritfreier Carnallit, massig, fast ganz aus Carnallit bestehend.
4. Porphyrtartiger mit großen Steinsalz- oder Sylvinkristallen und einer Grundmasse aus Carnallit, Steinsalz und Sylvin.

Über das Vorkommen siehe den späteren Aufsatz über das Vorkommen des Steinsalzes und seiner Begleitmineralien.

Die Fundorte sind die der Kalilager, in Staßfurt, Westerregeln, Beienrode, Salzdetfurth, Jessenitz, dann im Elsaß, in geringeren Mengen in Catalonien usw.

Bromcarnallit. (Kaliumbromomagnesiathexahydrat.)

So wurde das Doppelsalz des Kaliumbromids und Magnesiumbromids genannt, in Analogie mit dem eigentlichen Carnallit, dem Doppelchlorid. Der Name Bromcarnallit hat den Vorzug der Kürze für sich; da aber das Mineral selbständig in der Natur nicht vorkommt, so ist eigentlich ein rein chemischer Name am Platze; immerhin wäre es möglich, daß später, wie dies ja auch in anderen Fällen vorgekommen ist, die Verbindung noch aufgefunden wird; in isomorpher Mischung mit dem Chlorcarnallit existiert sie ja doch, wie E. H. Boeke und andere nachgewiesen haben (vgl. S. 1203).

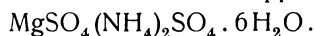
Über die Mengen von Bromcarnallit, welche als isomorphe Mischungen im Carnallit vorkommen, wurde bereits früher berichtet.

Synthese des Bromcarnallits.

W. Feit¹⁾ stellte zuerst dieses Doppelsalz dar.

Später hat A. de Schulten²⁾ die Salzmineralien Bromcarnallit, sowie Bromkieserit und Bromtachhydrit darzustellen versucht; die beiden letztgenannten Verbindungen konnte er nicht erhalten; dagegen gelang ihm die Synthese des Bromcarnallits.

Um Bromkainit darzustellen, erwärmte A. de Schulten³⁾ im Wasserbade eine konz. Lösung von 56 g Bittersalz, 30 g Ammoniumsulfat und 500 g kristallisiertes Magnesiumchlorid, wobei sich der später zu erwähnende Ammoniumcarnallit bildete. Gibt man 80 g statt 30 g Ammoniumsulfat, so scheidet sich pulverförmiger Kieserit und dann Ammoniumcarnallit aus. Bei noch höherem Gehalte an Ammoniumsulfat bildet sich ein Doppelsalz:



¹⁾ W. Feit, Journ. prakt. Chem. **39**, 373 (1889).

²⁾ A. de Schulten, Bull. soc. chim. **17**, 167 (1897); Z. Kryst. **31**, 179 (1899).

³⁾ A. de Schulten, siehe Z. Kryst. **20**, 638; Rep. Pharm. (Buchner), **29**, 261.

A. de Schulten hatte bereits früher den Kainit dargestellt, indem er eine Lösung äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Bittersalz mit einem großen Überschuß von Magnesiumchlorid im Wasserbade eindampfte; er erzielte bis $\frac{1}{2}$ mm große Kainitkristalle.

In ähnlicher Weise kann man den Bromcarnallit darstellen, wenn man bei der genannten Mischung das Magnesiumchlorid durch Magnesiumbromid ersetzt. Zuerst erhält man bei der Verdampfung Kieserit, bei Verminderung der Sulfate jedoch das Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

Verwendet man einen noch größeren Überschuß von Magnesiumbromid, so entsteht der Bromcarnallit.

Um dieses Salz rein zu erhalten, muß man einen großen Überschuß von Bromid anwenden; am zweckmäßigsten ist die Verwendung einer Lösung von 30 g KBr und 700 g des Magnesiumbromid-Hexahydrats. Es entstehen dann bei langsamer Verdunstungshöhe wasserhelle Prismen der Verbindung $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$.

Die Kristalle des so erhaltenen Bromcarnallits gleichen Hexaedern; es sind rhombische Prismen (110)(001); der Primenwinkel beträgt $88^\circ 35'$. Sie ähneln übrigens nicht den Carnallitkristallen.

Die Ebene der optischen Achsen ist nach A. de Schulten die Basis; die a -Achse ist die erste Mittellinie, die optischen Achsen sind fast genau senkrecht zu (110).

Dichte 2,134 bei 15° .

H. E. Boeke hat die Kristalle hergestellt, sie zeigen die von A. de Schulten erhaltenen Formen. Bruch muschlich, oft splittrig. Härte etwa 2. Die optischen Konstanten sind:

$$\begin{aligned} N_D &= 1,4830 \\ 2H_D &= 90^\circ 55' \\ 2H'_D &= 97^\circ 16' \\ 2V_D &= 87^\circ 2' \end{aligned}$$

Das Doppelsalz $2KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$ wurde von Löwig¹⁾ dargestellt. Feit konnte dasselbe aber nicht erhalten, ebensowenig wie A. de Schulten; letzterer meint, daß es ein Gemenge von Bromcarnallit mit Bromkalium sei, welche Salze äußerlich ähnlich seien. H. E. Boeke²⁾ versuchte das Salz darzustellen, er überließ eine Lösung von 3 Molekülen $MgBr_2$ und 1 Molekül KBr bei 25° der Verdunstung. Zuerst schied sich reichlich Bromkalium ab, hierauf eine doppelbrechende Kristallart, welche das abgesonderte Bromkalium allmählich aufzehrt. Nachdem das Feste abfiltriert war und das Filtrat eingengt war, entstanden Kristalle, welche mit den von A. de Schulten erhaltenen gut übereinstimmen; ihr Bromgehalt stimmt mit dem der Bromcarnallitkristalle gut überein. Bei weiter fortschreitender Verdunstung traten große monokline Kristalle der Verbindung $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ auf, wie sie auch A. de Schulten nachgewiesen hatte.

Demnach gibt es für KBr, $MgBr_2$ und Wasser nur ein Doppelsalz, nämlich $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$, analog wie bei den Chloriden und ein Doppelsalz $2KBr_2 \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$ existiert bei 25° nicht. Löslichkeitsbestimmungen von $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ hat B. Mentschutkin³⁾ ausgeführt.

¹⁾ Löwig, Journ. prakt. Chem. **39**, 373 (1889).

²⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 352 (1908).

³⁾ B. Mentschutkin, Z. anorg. Chem. **52**, 152.

Das System $MgCl_2 - MgBr_2 - H_2O$.

Dieses System wurde von H. E. Boeke¹⁾ untersucht. Aus den Analysen der gemischten Lösungen beider Salze: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ ergab sich für 25° eine stetige Änderung des Verhältnisses von Chlor und Brom in der Lösung und in den Kristallen. Es bilden die beiden Hexahydrate eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

Tabelle 1.
(Nach H. E. Boeke.)

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Krist. Gew.-Proz.		Proz. Mutterl. in d. Krist.	Reine Krist. Gew.-Proz.		C_L	C_{Kr}
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl		
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$									
1	4,56	23,75	3,22	31,61	14,7	2,98	34,86	7,8	3,9
2	8,92	21,31	7,00	29,30	13,5	6,70	32,96	15,7	8,8
3	13,14	18,87	11,58	26,53	12,6	11,36	27,63	23,6	15,4
4	17,40	16,37	17,18	23,23	9,2	17,15	23,92	32,0	24,1
5	21,69	13,62	24,13	18,49	13,4	24,51	19,25	41,4	36,1
6	25,50	11,37	32,28	13,56	10,0	33,03	13,80	49,9	51,5
7	30,45	8,51	39,57	9,05	8,6	40,42	9,10	61,4	66,3
8	33,63	6,27	45,74	5,13	8,1	46,81	5,03	70,4	80,5
9	38,77	3,04	50,36	2,29	6,7	51,20	2,23	85,0	91,1
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$	43,66					54,65		100	100

In der letzten Spalte ist angegeben, in welchem Molekularverhältnisse die beiden Verbindungen $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ in der Lösung und in den Mischkristallen stehen. Die Molekularprozent

$$100 \frac{\text{Mol. Br}}{\text{Mol. Br} + \text{Mol. Cl}}$$

werden durch Cl für die Lösung und C für die Kristalle gekennzeichnet.

Gleichgewichtsdiagramm der Salze und Lösungen aus K, Mg, Cl und Br mit Wasser bei 25°. H. E. Boeke hat dieses aufgestellt; im allgemeinen stimmt nach seinen Untersuchungen das Löslichkeitsschema für KBr, $MgBr_2$ und Wasser mit demjenigen für die entsprechenden Chloride überein.

Zur Feststellung des Diagramms wurden Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt, welche in folgender Tabelle vereinigt sind:

Sättigung an	Gehalt in Gew.-Proz.			Mol a. 100 g Lösung			Mol a. 1000 Mol. H_2O	
	Br	Mg	K	Br_2	Mg	K_2	$MgBr_2$	KBr
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$ Mittel	43,66	6,66	—	0,2731	0,2736	—	99,1	—
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$ und 1.	43,44	6,69	0,02	—	—	—	—	—
Bromcarnallit 2.	43,59	6,70	0,05	—	—	—	—	—
Mittel	43,52	6,70	0,04	0,272	0,275	0,001	99,0	0,4
Bromcarnallit 1.	39,34	5,67	1,03	—	—	—	—	—
und KBr 2.	39,60	5,76	1,00	—	—	—	—	—
Mittel	39,47	5,72	1,02	0,247	0,235	0,013	78,6	8,7
KBr Mittel	27,38	—	—	—	—	—	—	104,2

Aus diesen Daten ergibt sich das Gleichgewichtsdiagramm. Siehe dasselbe in der Originalarbeit.

¹⁾ H. E. Boeke, l. c. S. 354.

Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit.¹⁾ Diese Hexahydrate treten in drei verschiedenen Kristallarten auf, die je eine isomorphe Reihe bilden. Es gibt eine rhombische pseudohexagonale Reihe, eine tetragonale und eine rhombisch-pseudotetragonale Reihe.

Von 0 bis 12 Mol.-% Bromcarnallit sind es rhombisch-pseudohexagonale Kristalle, von 12,2 bis 85 Mol.-% Bromcarnallit hat man tetragonale Mischkristalle und endlich von 85 bis 100 Mol.-% Bromcarnallit sind es rhombisch-pseudotetragonale Kristalle.

Besonders untersucht wurden die Mischkristalle mit 90,9 Mol.-% Bromcarnallit; es wurden wie bei Bromcarnallit nur das Prisma und die Basis beobachtet. Der Winkel

$$2H_D = 90^\circ 50', \quad 2H'_D = 95^\circ 50', \quad N_D = 1,483.$$

Daraus berechnet sich $2V_D = 87^\circ 38'$, $\beta_D = 1,526$.

Die tetragonalen Mischkristalle, welche 12,2 bis 85 Mol.-% Bromcarnallit enthalten, zeigen (001) (110). Doppelbrechung sehr schwach, positiv.

Man beobachtet bei den verschiedenen Mischungen ein Anwachsen der Doppelbrechung mit steigendem Chlorgehalt.

Was die dritte Modifikation, die rhombisch-pseudohexagonalen Kristalle anbelangt, so sind sie im Habitus den Carnallitkristallen ähnlich. Beim Erhitzen derselben trat keine Umwandlung ein, entsprechend den Carnallitkristallen, welche nach A. Johnsen ebenfalls keine Umwandlung zeigen.

Mischkristalle von Chlör carnallit und Bromcarnallit.

H. E. Boeke²⁾ hat die Mischbarkeit beider untersucht; über die angewandte Methode siehe die Originalarbeit. In der folgenden Tabelle sind die Resultate von H. E. Boeke angeführt.

Tabelle 2.

Mischungen von Chlorcarnallit und Bromcarnallit.
(Nach H. E. Boeke.)

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Krist. Gew.-Proz.		Proz. Mutterl. in d. Krist.	Trock. Krist. Gew.-Proz.		C_L	C_{Kr}
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl		
Carn.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	4,33	19,75	2,42	34,98	10,09	2,19	36,84	8,55	2,57
2	9,92	17,49	6,11	33,22	7,3	5,82	34,47	20,1	6,94
3	13,27	15,26	9,94	30,94	5,6	9,74	31,88	27,8	12,6
4	{ 14,44	{ 14,70	—	—	—	—	—	—	—
	{ 14,08	{ 14,42	—	—	—	—	—	30,2	—
5	18,44	12,65	20,83	23,55	7,8	21,03	24,48	39,3	27,6
6	21,81	10,83	28,84	18,49	6,6	29,34	19,03	47,2	40,6
7	25,39	8,71	36,87	13,17	7,1	31,75	13,52	56,4	55,3
8	30,13	6,63	44,16	8,48	6,8	45,18	8,61	67,8	70,0
9	32,32	4,30	48,31	5,02	12,3	50,56	5,16	77,0	81,3
10	14,39	2,65	52,62	2,11	11,8	55,06	2,15	85,1	91,9
Br.-Carn.	39,47	—	—	—	—	58,29	—	100	100

¹⁾ H. E. Boeke, ZB. Min. etc. 1908, 710.

²⁾ Derselbe, ebenda S. 711 u. Z. Kryst. 45, 958 (1908).

Aus den Versuchen schließt H. E. Boeke, daß aus Lösungen mit C_L von 0 bis 30,2% sich Mischkristalle vom Carnallittypus bilden, während die Lösungen mit mehr Brom mit den prismatischen Mischkristallen vom Typus des Bromcarnallits im Gleichgewicht sind.

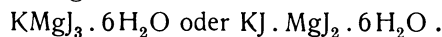
Eine Lösung mit 14,26% Brom, 14,56% Chlor (also $C_L = 36,2\%$) enthält die beiden Kristallarten als Bodenkörper.

Jodcarnallit.

Entsprechend den Doppelsalzen Chlorcarnallit und Bromcarnallit haben wir auch einen Jodcarnallit; so wurde das Kaliumtrijodomagnesiathexahydrat genannt.

Diese Verbindung, welche aber in der Natur nicht selbständig vorkommt, wurde von A. de Schulten¹⁾ dargestellt. Er mischte 8 g Jodkalium mit 200 g $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ und ließ die wäßrige Lösung langsam verdunsten. Es bildeten sich zerfließliche Kristalle, welche die Kombination (001) (110) zeigen; der Prismenwinkel (110) : ($\bar{1}10$) ist 90°.

Die Zusammensetzung war:



Dichte 2,547 bei 15°.

H. E. Boeke²⁾ konnte nach dem Vorgange A. de Schultens ebenfalls Jodcarnallit erhalten ($\frac{3}{4}\%$); er versuchte auch Mischkristalle mit Bromcarnallit zu erzielen, aber ohne Erfolg.

Hier noch die Resultate einschlägiger Versuche von H. E. Boeke an Chloriden und Jodiden.

Carnallit–Jodcarnallit.

(Nach H. E. Boeke.)

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Kr. Gew.-Proz.		Proz. Mutterlauge in den Kristallen	Trockne Kr. Gew.-Proz.	
	J	Cl	J	Cl		J	Cl
Carnallit	—	—	—	—	—	—	—
1	5,30	22,22	0,31	37,18	7,0	- 0,07	38,30
2	9,21	18,68	0,47	37,42	4,1	0,09	38,21
3	12,03	16,73	0,65	36,74	7,9	- 0,32	38,45

$MgCl_2 \cdot 6H_2O - MgJ_2 \cdot 8H_2O$.

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Kr. Gew.-Proz.		Proz. Mutterlauge in den Kristallen	Trockne Kr. Gew.-Proz.	
	J	Cl	J	Cl		J	Cl
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	—	—	—	—	—
1	2,93	25,12	0,15	33,70	13,3	- 0,28	35,02
2	5,91	23,56	0,32	33,74	11,9	- 0,43	35,12
3	8,29	22,81	0,67	33,40	14,6	- 0,63	35,21

¹⁾ A. de Schulten, Bull. Soc. min. **23**, 5 (1890); Bull. Soc. chim. **23**, 158 (1890).

²⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. **45**, 388 (1908).

NaCl – NaJ.

Nr.	Lösung Gew.-Proz.		Kristalle Gew.-Proz.	
	J	Cl	J	Cl
NaCl	—	—	—	60,59
1	1,88	15,44	0,00	60,87
2	3,95	15,19	0,09	60,31
3	5,11	14,22	0,07	60,38

Ammoniumcarnallit.

Wir haben eine Anzahl von Doppelsalzen, in welchen statt Kalium Ammonium eintritt, welche Salze aber dem Carnallit in chemischer Hinsicht analog sind, aber nur teilweise den früher betrachteten sogenannten Carnalliten ähnlich sind.

Wir unterscheiden Doppelsalze mit Chlor, Brom und Jod.

Ammoniumcarnallit (Ammoniumtrichloromagnesiathexahydrat).

Dieses Salz, welches chemisch dem Carnallit ähnlich ist, wurde bereits mehrfach dargestellt. Fourcroy¹⁾ mischte Lösungen der Komponenten Salmiak und Chlormagnesium und ließ sie verdunsten, wobei er Kriställchen erhielt; auf ähnliche Weise operierten Hautz²⁾, K. v. Hauer.³⁾ Die Kristalle wurden von Ch. Marignac⁴⁾ gemessen. Er erhielt pseudotetragonale Kristalle, welche folgendes Achsenverhältnis zeigten:

$$a : b : c = 1,0295 : 1 : 0,7220.$$

Die optischen Achsen liegen in der Ebene (001), nahe und senkrecht zu der Fläche (110). Es besteht keine Isomorphie mit dem Trichloromagnesiathexahydrat des Kaliums, wohl aber mit dem Kaliumtrijodomagnesiathexahydrat und Ammoniumtrijodomagnesiathexahydrat und auch mit dem Kaliumbromomagnesiathexahydrat (Bromcarnallit) und mit dem Salz $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches als Ammoniumbromcarnallit bezeichnet wurde.

Jod-Ammoniumcarnallit.

A. de Schulten⁵⁾ stellte den Jodammoniumcarnallit dar, er mischte eine wäßrige Lösung, welche 15 g Ammoniumjodid enthielt, mit einer Lösung von

¹⁾ Fourcroy, nach C. Hintze, Miner. I, 2373.

²⁾ Hautz, Ann. d. Chem. **66**, 280 (1848).

³⁾ K. v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **63**, 435 (1854).

⁴⁾ Ch. Marignac, Ann. mines **12**, 1 (1857).

⁵⁾ A. de Schulten, l. c.

12 g des Salzes $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ und ließ langsam verdunsten, wobei er Kristalle erhielt, die denen des Jodkaliumcarnallits $KJ \cdot MgJ_2 \cdot 6H_2O$ ganz ähnlich waren (siehe S. 1204).

W. Biltz und R. Marcus¹⁾ haben aus Ammoniumcarnallit und Kaliumcarnallit Mischkristalle erzielt.

Sie haben bei 25° die Löslichkeiten am KCl und NH_4Cl -Diagramm aufgenommen. Die beiden Verbindungen bilden eine durch eine Lücke unterbrochene Reihe von Mischkristallen, welche zwischen 20 und 98 Molproz. liegt.

Das System Kaliumchlorid–Ammoniumchlorid.

(Nach W. Biltz und E. Marcus.)



Proz. in den Kristallen			Proz. in der Lösung		Proz. in den Kristallen umgerechnet auf 100		Umgerechnet auf 100% gelöste Substanz		Molprozent NH_4Cl		Gelöste Mole auf 1000 Mole H_2O	
KCl	NH_4Cl	$KCl + NH_4Cl$	KCl	NH_4Cl	KCl	NH_4Cl	KCl	NH_4Cl	in den Kristallen	in d. gel. Substanz	KCl	NH_4Cl
98,51	1,21	99,72	22,29	5,13	98,79	1,21	81,29	18,71	1,7	24,3	74,2	23,8
97,66	2,22	99,88	20,40	7,00	97,78	2,22	74,45	25,55	3,1	32,4	67,9	32,5
96,00	4,00	100,00	18,04	11,00	96,00	4,00	62,12	37,88	5,5	45,9	61,4	52,2
93,81	5,87	99,68	16,11	13,73	94,11	5,89	53,99	46,01	8,0	54,3	55,5	65,9
92,58	7,23	99,81	14,53	15,46	92,76	7,24	48,45	51,55	9,8	59,7	50,2	74,4
88,52	11,16	99,68	12,16	19,54	88,80	11,20	38,36	61,64	14,9	69,1	43,0	96,3
82,85	16,85	99,70	10,49	22,04	83,10	16,90	32,25	67,75	22,1	74,5	37,6 ²⁾	110,0 ³⁾
73,00	25,70	98,70	10,40	21,68	73,96	26,04	32,42	67,58	32,9	74,4	37,0 ³⁾	107,5 ³⁾
2,37	96,53	98,90	10,48	21,95	2,40	97,60	32,32	67,68	98,3	74,5	37,5 ³⁾	109,4 ³⁾
1,71	97,56	99,27	6,48	24,30	1,72	98,28	21,05	78,95	98,8	83,9	22,6	118,2

Mischkristalle von Kaliumcarnallit und Ammoniumcarnallit.

Ferner haben dieselben Forscher das Kaliumchlorcarnallit-Ammoniumchlorcarnallitdiagramm bei 25° festgestellt; die zugehörigen Lösungen wurden aus den drei Komponenten NH_4Cl , KCl und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ benutzt.

In der Tabelle S. 1207 ist die Summe der in den Kristallen gefundenen Mole Alkalichlorid mit den Molen $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ verglichen. Siehe das Diagramm Fig. 140, welches die Mischbarkeit zeigt. Eine Lücke zwischen den beiden Carnalliten existiert von 15 bis 27 Molproz. NH_4 .

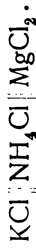
¹⁾ W. Biltz u. E. Marcus, Z. anorg. Chem. 71, 180 (1911).

²⁾ Mittel: 37,4.

³⁾ Mittel: 109.

Kaliumcarnallit-Ammoniumcarnallit.

(Nach W. Biltz und E. Marcus.)



a) in dem trockenen Anteil			b) in der anhaftenden Mutterlauge			Mol-% bezogen auf den Alkaligehalt der Kristalle			Mol-% bezogen auf den Alkaligehalt der Mutterlauge		
NH ₄ Cl	MgCl ₂ · 6H ₂ O	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂ · 6H ₂ O	KCl	H ₂ O	MgCl ₂ · 6H ₂ O	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂ · 6H ₂ O	H ₂ O a. d. Diff.
1,35	69,84	23,50	0,01	3,24	0,08	1,98	7,4	0,12	1,52	61,06	37,30
1,53	69,00	23,75	0,01	3,42	0,12	2,17	8,2	0,14	2,10	59,78	37,98
1,79	67,99	23,20	0,02	4,11	0,17	2,72	9,7	0,27	2,48	58,52	38,73
2,06	68,32	22,57	0,02	4,08	0,19	2,76	11,3	0,33	2,74	57,80	39,13
2,84	66,56	22,16	0,04	4,84	0,24	3,32	15,2	0,42	2,86	57,37	39,35
5,00	67,95	19,04	0,04	4,60	0,22	3,15	26,8	0,44	2,72	57,50	39,34
6,13	69,57	17,41	0,04	3,92	0,18	2,75	32,9	0,59	2,67	56,84	39,90
6,60	65,82	18,13	0,04	5,58	0,20	3,63	33,7	0,47	2,10	59,03	38,40
7,52	66,13	17,17	0,07	5,10	0,28	3,73	37,9	0,73	3,09	55,57	40,61
10,06	67,75	14,13	0,15	4,07	0,36	3,48	49,8	1,83	4,45	50,51	43,21
11,61	69,67	11,21	0,19	3,82	0,26	3,24	59,1	2,48	3,46	50,90	43,16
11,69	67,30	10,32	0,36	5,08	0,48	4,77	61,2	3,35	4,49	47,55	44,61
15,97	72,06	3,50	0,49	4,03	0,12	3,83	86,4	5,81	1,42	47,57	45,20

Kristallographische Bemerkungen:

¹⁾ Mischkristalle vom Kaliumchlorcarnallittypus. — ²⁾ Schief auslöschende, möglicherweise monokline Mischkristalle. Daneben Mischkristalle von Ammoniumchlorcarnallittypus. — ³⁾ Mischkristalle von Ammoniumchlorcarnallittypus.

Molekularfaktoren.

(Prozentzahlen dividiert durch Molekulargewicht.)

Nr.	NH ₄ Cl	KCl	NH ₄ Cl + KCl	MgCl ₂ · 6H ₂ O
1	0,025	0,315	0,340	0,344
2	0,029	0,319	0,348	0,339
3	0,033	0,311	0,344	0,334
4	0,039	0,303	0,342	0,336
5	0,053	0,297	0,350	0,327
6	0,093	0,255	0,348	0,334
7	0,115	0,234	0,349	0,342
8	0,123	0,243	0,366	0,324
9	0,141	0,230	0,371	0,325
10	0,188	0,190	0,378	0,333
11	0,217	0,150	0,367	0,343
12	0,219	0,138	0,357	0,331
13	0,299	0,047	0,346	0,354

Anbei das nach den Molproz. NH₄ gezeichnete Diagramm, welches die gegenseitige Mischbarkeit der beiden Carnallite zeigt; zwischen 15 und 27 Molproz. NH₄ ist eine Lücke.

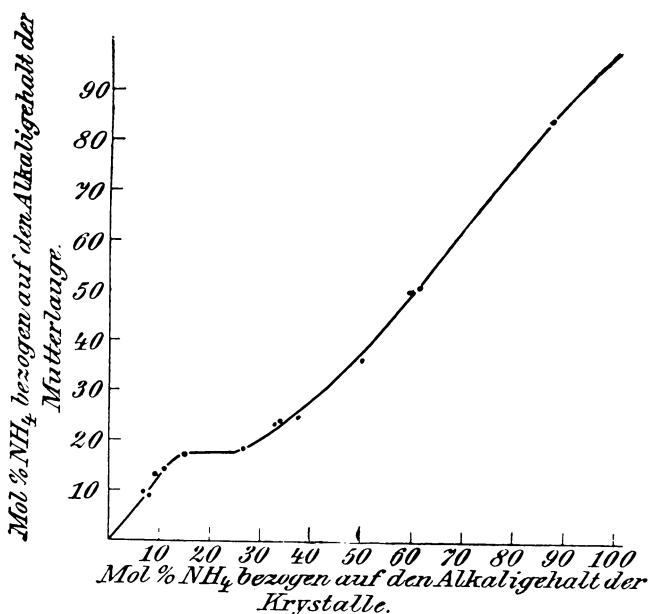


Fig. 140.

Danach existieren zwischen den beiden Carnalliten drei Arten von Mischkristallen:

1. Mischkristalle von der Art des gewöhnlichen Carnallits bis etwa 15 Molprozente NH₄: Rhombische, pseudohexagonale Kristalle gerade auslöschend; tafelig nach der Basis; mit Prisma, Brachypinakoid, vielleicht Pyramiden und Brachydomen. Während der Beobachtung schieden sich, besonders aus den

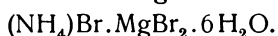
ammoniumreicheren Lösungen noch in geringer Menge die schief auslöschenden Mischkristalle ab.

2. Zwischen etwa 27—100 Molprozenten NH_4 : Mischkristalle von der Art des Ammoniumcarnallits mit seinen an früherer Stelle angeführten Eigenschaften. Manchmal konnten Skelettformen beobachtet werden. Aus der relativ ammoniumarmen Lösung 7 hatten sich auch einige der schief auslöschenden Mischkristalle abgeschieden.

3. Schiefe auslöschende, möglicherweise monokline Mischkristalle zwischen 15 und 27 Molprozenten NH_4 . Daneben die Mischkristalle vom Ammoniumcarnallittypus. Der Koexistenz dieser beiden Bodenkörper entspricht die Konzentration der Lösung mit 17,7 Molprozenten NH_4 . Die schief auslöschenden Kristalle bilden Gruppen aus prismatischen Individuen, die sich unter spitzem Winkel (etwa 47°) kreuzen und manchmal zu rhombenartigen Tafeln angeordnet sind.

Bromammoniumcarnallit (Ammoniumtribromomagnesiathexahydrat).

Dieses Salz wurde von A. de Schulten¹⁾ dargestellt, er verfolgte dieselbe Methode wie bei Bromkaliumcarnallit (siehe S. 1200). Es wurden 30 g Ammoniumbromid und 250 g Magnesiumbromid-Hexahydrat gelöst und die Lösung dem langsamen Verdunsten ausgesetzt. Die Formel ist:



Die Kristallform ist ganz ähnlich dem Chlorammoniumcarnallit und die Winkel sind dieselben, welche A. de Marignac erhielt (Prismenwinkel $28^\circ 20'$). Auch das optische Verhalten ist ähnlich und sind die optischen Achsen noch näher den Normalen zu den Prismenflächen. Dichte 1,989 bei 15° .

Magnesiumchlorid-Hexahydrat (Bischofit).

Kristallklasse. Monoklin.

$$a:b:c = 1,38724:1:0,85427 \text{ (O. Mügge); } ^2) \quad \beta = 86^\circ 18'.$$

Die Bestimmung erfolgte an Kristallen aus dem Werk Hercynia bei Vienenburg. Eine ältere Bestimmung von Ch. Marignac an künstlichen Kristallen ergab:

$$a:b:c = 1,348:1:0,818; \quad \beta = 83^\circ 21'.$$

Näheres über die Kristallisation siehe bei O. Mügge.²⁾

Analysen.

	1.	2.	3.
Mg	11,79	11,92	11,86
Cl	34,99	35,09	35,04
H ₂ O	53,22	52,99	53,10
	100,00	100,00	100,00

Das Wasser ist bei diesen Analysen aus der Differenz bestimmt.

1. Von Leopoldshall in Anhalt; anal. G. A. König bei C. Ochsenius, Steinsalzlager. Halle 1877, S. 157.

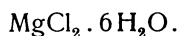
¹⁾ A. de Schulten, Bull. soc. chim. 17, 167 (1897).

²⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1906, I, 93.

2. Von ebenda; anal. wie oben.

3. Mittel aus den beiden vorhergehenden Analysen.

Formel. Aus den Analysen der natürlichen Vorkommen berechnet sich die Formel entsprechend dem künstlichen Hexahydrat mit:



Konstitutionsformel. Nach H. Jung¹⁾ ist diese:



Chemische und physikalische Eigenschaften.

Das Salz ist an der Luft zerfließlich. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird bereits bei Zimmertemperatur von 0,6 Teilen Wasser gelöst; in heißem Wasser wird es von 0,273 Teilen völlig gelöst. Ebenso löst Alkohol. Die nötigen Mengen betragen in Alkohol vom spez. Gewicht 0,90 fünf Teile Alkohol zum Lösen von einem Teil Bischofit. Für Alkohol von der Dichte 0,817 benötigt man zwei Teile.¹⁾

Magnesiumchlorid-Hexahydrat hat einen stechenden, bittersalzähnlichen Geschmack.

Lösungswärme 30,4 Cal. für ein Mol (siehe K. Przibylla,²⁾ E. Thomsen hatte 29 Cal. gefunden.

Erhitzt man diese Verbindung im Kölbchen, so wird sie anfangs trübe, zerspringt dann und es entwickeln sich Dämpfe von Wasser und später von Chlorwasserstoff. Schmilzt schon über einer Spirituslampe in seinem Hydratwasser, nach dem Austreiben des Wassers verbleibt eine lockere Masse von Magnesiumchlorid. In einem Bunsenbrenner zerzischt es.

Vor dem Lötrohr gibt es eine schwammige Masse, welche mit Kobaltlösung die Reaktion auf Magnesia durch schöne rosenrote Färbung ergibt. Auf Kohle ist die Reaktion weniger deutlich.

Borax- oder Phosphorsalzperlen sind heiß klar und werden bei der Abkühlung trübe.

Zur Erkennung des Bischofits kann man sich der Chlorreaktion bedienen, indem man die Substanz auf ein blankes Silberblech legt und einen Tropfen Eisenvitriol zugießt; es bildet sich auf dem Silberblech ein schwarzer Fleck.

Den Schmelzpunkt des Bischofits bestimmte K. Przibylla²⁾ zu 116,8° C.

Dichte des Bischofits. K. Przibylla hat sich bemüht, die Dichte des Bischofits festzustellen, was aber infolge seiner großen Zerfließlichkeit sehr schwierig ist.

Behufs Dichtebestimmung untersuchte K. Przibylla³⁾ reine Spaltstücke. Es wurde das spezifische Gewicht gegen Petroleum untersucht:

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
22,9° . . .	2,0230	23,6° . . .	2,0264
23,3° . . .	2,0241	23,8° . . .	2,0264
23,6° . . .	2,0273	24,2° . . .	2,0288
23,8° . . .	2,0282	24,0° . . .	2,0282

¹⁾ H. Jung, ZB. Min. etc. 1928, 184.

²⁾ K. Przibylla, ZB. Min. etc. 1904, 241.

³⁾ Derselbe, ebenda 1904, 235.

Auf Petroleum von $19,4^{\circ}$ C reduziert, ergeben sich für die vier Versuche die Mittelzahlen:

2,0171; 2,0184; 2,0200; 2,0201.

Diese Werte weichen untereinander sehr ab, da eben der Bischofit sich rasch mit Feuchtigkeit überzieht. Als richtigste Zahl nimmt K. Przibylla den Wert von 2,01886, bezogen auf Petroleum oder bezogen auf Wasser von 4° und auf luftleeren Raum korrigiert: 1,5907.

Die Dichte ist nach E. Filhol 1,562, während Playfair und Joule auch 1,562 erhielten.

Nach K. Przibylla¹⁾ wäre dieses Mineral leicht spaltbar und zwar nach drei nicht senkrecht aufeinander stehenden Ebenen.

Nach O. Mügge sind nur zwei Spaltebenen vorhanden; infolge der Plastizität ist es schwer, ebene Spaltflächen zu erzielen.

Bruch ist uneben. Die Härte liegt zwischen 1 und 2, aber jedenfalls unter 2, da das Mineral von Gips leicht geritzt wird (siehe oben).

Bischofit ist sehr leicht deformierbar, durch Gleiten (110), nach O. Mügge.

Durchlässig bis durchscheinend, in frischem Zustande farblos und durchsichtig; bei Liegenlassen wird er weiß. Glasglänzend, wenn frisch.

Brechungsquotienten nach R. Görgey:²⁾

$$N_{\alpha} = 1,495; \quad N_{\beta} = 1,507; \quad N_{\gamma} = 1,528.$$

Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene, die Symmetrieachse entspricht der ersten Mittellinie, um welche O. Mügge³⁾ den Winkel $2H = 88^{\circ} 44'$ fand.

$$2V_{\alpha} = 79^{\circ} 24' \text{ (Na-Licht).}$$

Näheres siehe bei R. Görgey und O. Mügge.

Plastizität. A. Geller⁴⁾ hat, wie bei Carnallit, auch am Bischofit Versuche ausgeführt, wobei er einen Temperaturbereich von -44° bis 101° beobachtete. Bereits beim Pulvern bemerkt man die außerordentliche Leichtigkeit mit der bei Bischofit Schiebungen vor sich gehen, wodurch ein starkes Biegen der einzelnen Lamellen bewirkt wird. Ist der Bischofit ausgepreßt, so ist das im Zylinder befindliche Material fest verkittet, ist er nicht ausgepreßt, so zerbröckelt er sich beim Herausnehmen aus dem Druckzylinder.

Besonders auffallend ist die starke Zunahme der Fließdruckwerte mit Sinken der Temperatur. Die Werte siehe in der Originalarbeit und ebenda die Kurve. Die Kurve welche bis etwa -10° mehr horizontal verläuft (die Temperaturen sind auf der Ordinate eingetragen), wird über 0° steil.

Übrigens hat bereits K. Przibylla die große Plastizität des Bischofits hervorgehoben.

Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperatur. A. Geller hat wie bei Kainit, Glaubersalz, Carnallit auch bei Bischofit die Schmelzdruckkurve festzustellen versucht. Es wurden Kristalle von Vienenburg untersucht. Bei diesen wurde das Beständigkeitsgebiet des Bischofits bis zu Drucken von 28,000 kg/qcm aufgenommen. Die Kurve siehe in Fig. 141.

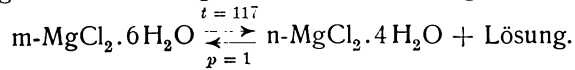
¹⁾ K. Przibylla, l. c., S. 235.

²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. **29**, 200 (1910).

³⁾ O. Mügge, l. c.

⁴⁾ A. Geller, Z. Kryst. **60**, 434 (1924.)

Bei den angewandten Temperaturen war der Bischofit nicht geschmolzen. Die Zersetzung desselben erfolgte nach der Gleichung:



Da nach K. Przibylla dieser

Vorgang unter Dilatation vor sich geht, ist eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur zu erwarten, was die Versuche bestätigten. Bei 1500 kg/qcm und 147° findet sich ein Maximum; dann tritt eine Senkung bis 128° bei 2900 kg/qcm ein. Von diesem Druck an bis zu den höher untersuchten bewirkt der Druck wieder eine Temperaturerhöhung. Wahrscheinlich schmilzt Bischofit von 3000 kg/qcm an kongruent.

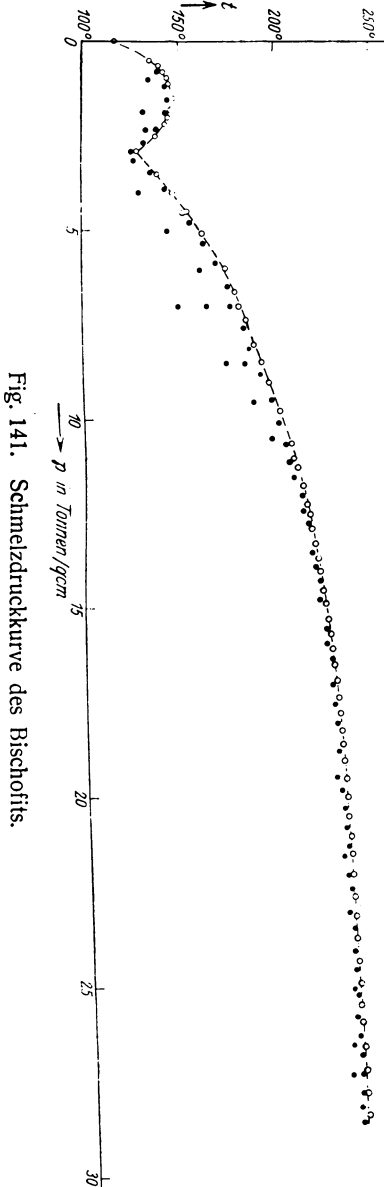


Fig. 141. Schmelzdruckkurve des Bischofits.

Geologische Schlüsse aus den Schmelzuntersuchungen von Bischofit, Carnallit und Kainit.

A. Geller bemerkt, daß J. H. van't Hoff der Ansicht war, daß der Einfluß des Druckes bei den Salzausscheidungen während der Verdunstung kaum merkbar sei; bei den sekundären Vorgängen muß er aber nach A. Geller berücksichtigt werden. Wenn man die Schmelzpunkte der Salzminerale als geologische Thermometer benutzen will, so muß man das Stabilitätsgebiet der einzelnen Mineralien kennen. Nach A. Geller gibt der Schnittpunkt der Schmelzkurven und der Geraden, die aus der Kombination der geothermen mit der geobaren Tiefenstufe folgt, die Temperatur in welcher das betreffende Salz schmelzen würde. (Zu bemerken ist hierzu, daß diese Werte doch nicht genau bekannt sind; ist doch die geothermische Tiefenstufe nur ganz angenähert bekannt!)

Er kommt zu folgenden Resultaten, welche aber mit einiger Vorsicht anzunehmen sind:

1. Bei Kainit würde Schmelzung bei einer Tiefe von 5840 m und bei 170° eintreten (bei dem Drucke von 1 Atm. wäre der Schmelzpunkt 83°).

2. Bischofit würde in einer Tiefe von 1000 m, entsprechend einem Drucke von

1230 kg/qcm, und bei einer Temperatur von 146,5° schmelzen (gegenüber 117° bei 1 Atm.).

3. Carnallit würde erst bei 1640 kg/qcm bei einer Temperatur von 196° (gegenüber 167,5° bei $p = 1$ kg/qcm) schmelzen.

Er könnte daher erst in einer Tiefe von 6500 m schmelzen.

Der allseitige Druck bewirkt also bei den genannten Mineralien Erhöhung des Schmelzpunktes, aber nicht gleichmäßig bei allen. Bischofit schmilzt bei tieferen Temperaturen als Kainit.

Der Bischofit dürfte in einer Tiefe von 4,2 km, der Kainit in einer Tiefe von 4,8 km und der Carnallit in einer Tiefe von 5,8 km schmelzen. Als erster Umsetzungsvorgang erfolgt daher das Schmelzen des Bischofits; dieser Schmelzprozeß hat nach A. Geller große Wichtigkeit bei der Salzmetamorphose. (Vgl. F. Rinne bei Steinsalz S. 1080.)

Synthese.

Um Kristalle zu erhalten, geht man nicht vom wasserfreien Chlormagnesium aus, da dieses mit Wasser sich heftig erhitzt. Man kann durch Eindampfen einer Carnallitlösung das Hexahydrat in Kristallen erhalten, ebenso wenn man Magnesia in verdünnter Salzsäure verdampft. Ch. Marignac¹⁾ bekam wohl-ausgebildete Kristalle.

Vorkommen und Genesis.

Das Magnesiumchlorid-Hexahydrat kann sich nur auf dem Wege der Lösung bilden und ist daher ein Mineral der ozeanischen Salzlagerstätten. Über die Genesis siehe auch im Verlaufe. Bischofit ist aber kein konstanter und integrierender Bestandteil der Salzlagerstätten; er ist nur ein akzessorischer Bestandteil, welcher auf vielen Kalilagerstätten fehlt.

Besonders findet er sich in der Carnallitregion der Kalilagerstätten, da er sich teilweise durch Zersetzung des Carnallits sekundär bildet, wenn dieser durch Wasser zersetzt wird und zerfällt (siehe bei Carnallit). Außer in der Carnallitregion findet er sich auch in der Kieseritregion, sowie seltener im Salzton selbst. Als besonders hervorzuhebende Fundorte sind zu nennen die Magdeburg-Halberstädter Mulde auf dem Staßfurt-Egelter Sattel. Zuerst beobachtete ihn C. Ochsenius, welcher dem Mineral seinen Namen gab (nicht nach G. Bischof, dem berühmten Begründer der chemischen Geologie, sondern nach einem Direktor der Staßfurter Bergwerke Bergrat F. Bischof).

C. Ochsenius²⁾ fand das Mineral in der Kieseritregion von Leopoldshall (Anhalt). C. Ochsenius erwähnt in seinem Werke, daß Borchardt dieses Mineral in den hangenden Steinsalzschiefern bereits 1876 angetroffen habe und zwar in grauer Steinsalzgrundmasse mit vielen Kieseritstreifen. Es ist verwachsen mit Salzton, vorwiegend Carnallit und auch Kieserit; es hat dort das Aussehen von Fasergips. Der Bischofit zerfließt aber bald nach seiner Freilegung, während der beigemengte Carnallit skelettartig stehen bleibt.

Ein weiterer Fundort ist Vienenburg im nordwestlichen Harz, wo er in dem Kalisalzbergwerk „Hercynia“ im oberen Carnallitlager in Schichten bis zu einem Meter mächtig vorkommt. K. Przibylla hat dieses Vorkommen näher beschrieben, wobei er betont, daß die größten Quantitäten des Bischofits nicht in den höchsten Schichten über dem Carnallit liegen, sondern er füllt auch Spalten im Steinsalz aus; auch in Spalten des Anhydrits, welcher klotzartig zwischen den Kalisalzen auftritt, findet man ihn.

¹⁾ Ch. Marignac, Ann. miner. 12, 1 (1857).

²⁾ C. Ochsenius, Steinsalzlager 1877, S. 158.

K. Przibylla¹⁾ vermutet, daß Carnallit unter Volumverminderung in seine Komponenten durch Druck zerfallen ist. Die geologischen Verhältnisse zeigen, daß der Bischofit wahrscheinlich in flüssiger Form an seinen gegenwärtigen Ort gekommen ist. Die Beweglichkeit nach Gleitflächen, die ja sehr groß ist, haben ihn unter hohem Druck befähigt, sich den gegebenen Räumen anzupassen, auch ohne zu schmelzen.

M. Rósza ist der Ansicht, daß aller Bischofit sekundär ist, was E. Jänecke²⁾ bestreitet.

Magnesiumbromid-Hexahydrat.

Als selbständiges Mineral kommt diese Verbindung zwar nicht vor, da aber auch im Bischofit bisweilen kleine Mengen von Brom enthalten sind (E. Erdmann fand bis zu 0,5 % Magnesiumbromid im Bischofit), so ist es wahrscheinlich, daß letztere Verbindung im Magnesiumchloridhexahydrat in fester Lösung vorkommt.

Nach E. Erdmann³⁾ würde sich Bromcarnallit, ähnlich wie Chlorcarnallit zersetzen; er führt den Bromgehalt des Bischofits auf Carnallit zurück, was aber nur insofern als richtig bezeichnet werden kann, als der Brombischofit durch Zersetzung des Bromcarnallits entsteht, wie eben der Bischofit, das Magnesiumchloridhexahydrat aus Carnallit.

Mischungen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6H_2O$. J. H. van't Hoff und M. Dawson erwähnen die Ähnlichkeit der beiden Hydrate und ihre Fähigkeit zur Mischkristallbildung. H. E. Boeke⁴⁾ bemerkt, daß aus den Analysen der gemischten Lösungen und der aus zentrifugierten Kristallen, welche bei 25° mit diesen Lösungen im Gleichgewichte stehen, sich eine stetige Veränderung des Verhältnisses Cl:Br sowohl in den Lösungen, als in den Kristallen ergab; es bildete sich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

Das System $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ wurde von H. E. Boeke untersucht; beide Verbindungen bilden eine lückenlose Mischungsreihe, eine Messung des Brombischofits ist zwar nicht gelungen, weil die Verbindung noch weit mehr zerfließlich ist, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß beide Hexahydrate, das des Magnesiumchlorids und das des Magnesiumbromids isomorph sind.

Es geht aus den früher geschilderten Verhältnissen (siehe die Tabelle auf S. 1202) hervor, daß bei ungefähr 50 Mol.-Proz. $MgBr_2$ das Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung und in den Mischkristallen gleich ist.

Aus dem Vorhandensein einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen geht hervor, daß $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ mit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ isomorph ist, also auch monoklin ist, wie das Chlorid. Im Gegensatz zu anderen Fällen, in welchen die in der Mitte der Mischungsreihe auftretenden Kristalle klein und verkrüppelt sind, findet man in vorliegendem Falle bei allen Zwischenkonzentrationen sehr gut ausgebildete Kristalle.

Weitere Hydrate des Magnesiumchlorids. Im ganzen existieren drei solche, welche über 0° stabil sind, mit $6H_2O$, $4H_2O$ und $2H_2O$.

Nach W. Meyerhoffer⁵⁾ spaltet das Hexahydrat bei 116° ein Hydrat $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ab, das sich bereits einige Grade höher in der Schmelze auflöst.

¹⁾ K. Przibylla, ZB. Min. etc. 1904, 235.

²⁾ E. Jänecke, Z. anorg. Chem. 130, 1 (1911).

³⁾ E. Erdmann, Deutschlands Kalibergwerk 1907, S. 60.

⁴⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. 45, 354 (1908).

⁵⁾ W. Meyerhoffer, Z. Kryst. 39, 377, (1904).

Tachhydrit (Calciumhexachlorodimagnesi- Dodekahydrat).

Synonyma: Chlormagnesium-Chlorcalciumhydrat.

Kristallklasse: Trigonal-rhomboedrisch;

$$a : c = 1 : 1,900 \text{ (nach P. Groth), } ^1)$$

$$a : c = 1 : 2,112 \text{ (nach P. Kling), } ^2)$$

$$a : c = 1 : 1,761 \text{ (nach H. Jung). } ^3)$$

Analysen.

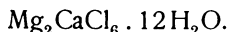
Analysen reiner Tachhydrite existieren nur in sehr geringer Zahl.

	1.	2.	3.	4.
Mg	9,51	9,81	9,25	9,71
Ca	7,46	7,16	7,56	7,72
Cl	40,34	40,95	40,40	40,69
H ₂ O	42,69	42,50	42,44	42,20
	100,00	100,42	99,65	

In der ersten Analyse wurde das Wasser aus der Differenz bestimmt.

1. Von Staßfurt; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **98**, 361 (1856).
2. Von ebenda; anal. Hammerbacher, Inaug.-Diss. Erlangen 1874, S. 24.
3. Künstlicher Tachhydrit, dargestellt und anal. von A. de Schulten, C. R. **111**, 930 (1890).
4. Von Krügershall-Teutschental; anal. H. Jung, l. c.

Formel. Der Wassergehalt führt auf zwölf Moleküle Wasser, und da Ca : Mg = 1 : 2, so ist die Formel:



Nach H. Jung⁴⁾ ist die Konstitutionsformel:



Eigenschaften.

Rhomboedrische Spaltbarkeit, Härte über 1.

Dichte:

- Nach E. Erdmann 1,687,
- „ F. Bischof 1,671,
- „ J. H. van't Hoff 1,6634—1,6683.

Neue Bestimmungen von L. J. Spencer⁵⁾ ergaben:

$$1,664; \quad 1,665; \quad 1,669.$$

Glasglänzend auf frischen Spaltflächen, durchsichtig bis durchscheinend.

Farbe des Tachhydrits.

Farbe meist wachs- bis honiggelb, gefärbt wohl durch Eisenchlorid. Reiner Tachhydrit ist wasserhell, farblos. Durchsichtig bis durchscheinend.

¹⁾ P. Groth u. K. Mieleitner, Min. Tabellen 1921, 138.
²⁾ P. Kling, ZB. Min. etc. 1915, 14.
³⁾ H. Jung, ebenda 1928, 274.
⁴⁾ Derselbe, siehe bei Bischoffit.
⁵⁾ L. J. Spencer, Min. Mag. **21**, 337, (1927).

Frische Spaltungsflächen zeigen Glasglanz, jedoch ziehen die Kristalle rasch an der Luft Feuchtigkeit an und werden matt.

Die Ursache der Färbung des an und für sich farblosen Tachhydrits ist mehrerermaßen besprochen worden. Nach Hammerbacher¹⁾ wäre die Ursache der Gelbfärbung nicht in Eisensalzen zu suchen, sondern in bituminösen organischen Substanzen, während H. E. Boeke²⁾ Eisenchlorid als färbendes Pigment annahm.

Genauere Untersuchungen rühren von P. Kling³⁾ her. Nach direkter Analyse desselben beträgt der Gehalt an durch Chlor gebundenes Eisen 0,04 bis 0,05%, dazu kommen noch 0,01—0,02% Eisenglanz. Im ganzen bestimmte er den Eisengehalt mit 0,06%. Die erwähnten Eisenglanzkriställchen sind nicht, wie bei Carnallit regelmäßig orientiert, sondern beliebig im Kristall verteilt. P. Kling vermutete, daß sie aus dem primären Carnallit stammen. P. Kling konnte analytisch Ferrochlorid nachweisen, fand aber keine Einschlüsse von Ferrichloridlauge, wie sie H. E. Boeke in einem Sylvin gefunden hatte.

Um zu entscheiden, welches der beiden Chloride vom Tachhydrit isomorph aufgenommen wird, stellte P. Kling Versuche bei Temperaturen von 55—65° mit 5-, 10- und 15 prozentigen Lösungen beider Chloride an. Anbei die folgenden Tabellen mit den gewonnenen Resultaten. Ferner hat er auch seine Ergebnisse in eine Dreiecksprojektion nach der H. Schreinemakersschen Restmethode eingetragen.

Aus letzterer Projektion geht hervor, daß alle so bestimmten Verbindungslinien sich in einem auf der Calcium-Magnesiumachse liegenden Punkte *T* schneiden, welcher die Zusammensetzung der durch die Kristallisationen erhaltenen Kristalle darstellt.

Dieser Punkt gibt auch die Zusammensetzung der reinen eisenfreien Tachhydritkristalle, aus der Formel $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ berechnet, an. Es folgt daraus, daß Eisenchlorid von Tachhydrit nicht aufgenommen werden kann. Dies wurde durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. Dagegen kann Eisenchlorür, wie im Falle des Carnallits von Tachhydrit in kleinen Mengen aufgenommen werden.

P. Kling³⁾ hat die Menge von Eisen, welche aufgenommen werden kann, aus seinen Versuchsergebnissen berechnet. Es ergab sich, daß das Verhältnis des Eisens in den Kristallen und in der Lösung (bei den genannten Temperaturen von 55 und 165°) sich verhält wie 1:10. Wenn man also in der Lösung zehn Teile Mg durch Ferroeisen ersetzt, so wird den entsprechenden Mischkristallen nur ein Teil Mg durch Ferroeisen ersetzt.

P. Kling erklärt die Gelbfärbung dadurch, daß zuerst, ähnlich wie bei Carnallit, Eisenchlorür in die Tachhydritverbindung aufgenommen wurde und zwar in isomorpher Mischung; das Eisenchlorür wandelte sich, wie bei Carnallit, in Eisenchlorid um, welches dann die Gelbfärbung hervorruft; zur Bildung von wasserfreiem Eisenoxyd als Hämatit kam es bei Tachhydrit nicht, da nach P. Kling die Zeit zu kurz zur Umwandlung gewesen sein soll. Es wäre aber auch möglich, daß im Falle des Carnallits wasserentziehende Lösung die Bildung des Anhydrits verursacht habe.

¹⁾ Hammerbacher, Inaug.-Diss. Erlangen 1874, S. 24.

²⁾ H. E. Boeke, l. c.

³⁾ P. Kling, ZB. Min. etc. 1915, 44.

Versuche mit Eisenchlorid.
(Nach P. Kling.)

Gew.-Proz.	5 %-Lösung			10 %-Lösung			15 %-Lösung		
	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg
Lösung	0,55	13,12	4,41	2,68	19,37	5,10	2,24	8,41	3,76
Kristalle u. Lösung	0,11	8,70	8,31	0,48	8,88	7,70	0,76	8,72	8,03

Versuche mit Eisenchlorür.

Gew.-Proz.	5 %-Lösung			10 %-Lösung			15 %-Lösung		
	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg
Lösung	0,59	14,27	4,73	2,60	16,96	4,41	4,76	14,71	3,61
Kristalle u. Lösung	0,39	10,62	9,10	0,59	8,06	7,46	0,94	8,34	8,22

Auf Atomprozente umgerechnet.

Atomprozente	5 %-Lösung			10 %-Lösung			15 %-Lösung		
	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg	Fe	Ca	Mg
Lösung	1,89	63,42	34,69	7,14	65,03	27,83	14,19	61,12	24,69
Kristalle u. Lösung	1,06	41,03	57,91	2,04	38,83	59,13	2,99	37,00	60,01

Doppelbrechung des Tachydrits, Charakter negativ nach A. Des Cloizeaux.¹⁾
A. Des Cloizeaux beobachtet auch optische Störungen durch Zwillingslamellen.

Brechungsquotienten:

R. Görgey²⁾ bestimmte den mittleren Brechungsquotienten zu ungefähr 1,52.

P. Kling³⁾ fand: $N_{\omega} = 1,5215$, $N_{\epsilon} = 1,5128$.

H. Jung hat den von ihm analysierten Tachydrīt von Krügershall-Teutschental auf seine optischen Eigenschaften untersucht.

$$N_{\omega} = 1,5200 \pm 0,001 \text{ (Na-Licht),}$$

$$N_{\epsilon} = 1,512 \pm 0,001 \text{ " "}$$

Negative Doppelbrechung = 0,0087.

H. Jung⁴⁾ untersuchte auch das **Verhalten beim Erhitzen.**

Temperatur	Zeit	Gewichtsverlust	
85°	2 St.	0,88%	
85	7 "	3,14	
105	3 "	9,23	
105	6 "	17,25	
110	2 "	—	
120	7 "	22,00	} Alkalische Reaktion
140—150	4 "	40,05	
180	2½ "	46,70	
180	3½ "	47,90	

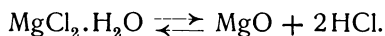
¹⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 1867, 530.

²⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. I. c.

³⁾ P. Kling, ZB. Min. etc. 1915, 14.

⁴⁾ H. Jung, ebenda 1926, 274.

Der Magnesiumgehalt des Tachhydrits reagiert schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen mit dem freierwirdenden Kristallwasser nach der Gleichung:



Bei Erhitzung auf etwa 400° trat Gewichtskonstanz auf; wobei der Gewichtsverlust 63,7% betrug. Ob bei diesem Prozeß MgO ungebunden neben CaCl₂ stehen bleibt oder ob sich ein Ca-Mg-Oxychlorid bildet, bleibt unentschieden.

Bromgehalt des Tachhydrits.

(Nach H. E. Boeke.)

H. E. Boeke¹⁾ hat sich, wie bei Carnallit, auch mit dem Bromgehalt des Tachhydrits beschäftigt. Es wurde das Mineral nach der Methode von J. H. van't Hoff dargestellt, und daneben eine entsprechende Lösung, in welcher etwa 5% des Chlors durch äquivalentes Brom ersetzt war, der Kristallisation bei 25° überlassen. Die Ergebnisse sind folgende:

	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Krist. Gew.-Proz.		Gew.-Proz. Mutterlauge in den Kristallen	Trockne Krist. Gew.-Proz.		C _L	C _{Kr}
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl		
Tachhydrit	3,99	28,87	1,43	39,24	9,3	1,17	{41,09 40,31}	5,77	1,27

Daraus geht hervor, daß Tachhydrit Brom in isomorpher Vertretung des Chlors aufnehmen kann, aber bei demselben C_L weniger als es bei Carnallit der Fall ist. Die Analysen des natürlichen Tachhydrits bestätigen dies.

Jodgehalt des Tachhydrits.

(Nach H. E. Boeke.)

	Lösung Gew.-Proz.		Feuchte Krist. Gew.-Proz.		Gew.-Proz. Mutterlauge in den Kristallen	Trockne Krist. Gew.-Proz.		C _L	C _{Kr}
	J	Cl	J	Cl		J	Cl		
Tachhydrit	6,06	13,89	0,39	39,96	9,5	-0,21	{41,09 41,20}	5,67	0

Chemische Eigenschaften.

Im Kölbchen erhitzt, entweicht viel Wasser. Nach K. Oebbeke²⁾ schmilzt er anfangs oberflächlich, dann gibt er eine vor dem Lötrohr nicht mehr schmelzbare Masse (wahrscheinlich besteht diese aus MgO und CaO). Beim Erhitzen Färbung der Flamme gelbrot (Calciumreaktion). In der Bunsenflamme zerzischt das Mineral.

Löslichkeit. Tachhydrit ist in Wasser leicht löslich. Bei einer Temperatur von 18,75° lösen 100 Teile Wasser 160,3 Teile Tachhydrit.

Beim Lösen von Tachhydrit tritt Temperaturerhöhung ein, so steigt nach

¹⁾ H. E. Boeke, l. c. 365 u. 388.

²⁾ K. Oebbeke, F. v. Kobells Tafeln 1907, 56.

G. Bischof,¹⁾ wenn man 20 Teile Tachhydrit in 80 Teilen Wasser bei 18,75° löst, die Temperatur auf 26,5° C.

Lösungswärme. Nach J. H. van't Hoff²⁾ ist die molekulare Lösungswärme 23550 Cal., während bei der Tachhydritbildung für 1 g Substanz die absorbierte Wärme 33,82 Cal. beträgt.

Tachhydrit zieht aus der Luft Wasser an und ist bei merklicher Luftfeuchtigkeit sehr zerfließlich.

Der Geschmack des Tachhydrits ist scharf bitter.

Synthese.

Tachhydrit wurde von A. de Schulten³⁾ dargestellt, welcher auch Kainit und Carnallit darstellte.

Er dampfte eine Lösung von Chlormagnesium und von Chlorcalcium in großem Überschuß auf dem Wasserbade ein, es scheiden sich beim Erkalten Tachhydritkristalle aus, welche schöne, durchsichtige Rhomboeder sind; neben dem vorherrschenden Rhomboeder kommt auch die Basis vor. Die Kristalle sind optisch einachsig, ihre Dichte beträgt 1,666.

Genesis.

Tachhydrit ist ein Mineral der ozeanischen Salzlagerstätten und ist demnach seine Entstehung mit jener des Steinsalzes und der Kalisalze eng verbunden. Doch scheint sich Tachhydrit nur unter besonderen Bedingungen gebildet zu haben, da das Mineral nicht ein wesentlicher Bestandteil der Kalisalzlagerstätten bildet. H. Precht betont, daß Tachhydrit sich nur dort findet, wo gleichzeitig Kainit gefunden wurde; er ist ein Begleiter des letztgenannten Minerals. Dort, wo sich sekundär Sylvin in Kalisalzbergwerken gebildet hat, fehlt der Tachhydrit. H. Precht ist der Ansicht, daß Tachhydrit sich sekundär aus Kainit gebildet habe.

J. H. van't Hoff bezeichnet als untere Grenze für die Bildung des Tachhydrits die Temperatur von 22°, unter dieser Temperatur zerfällt die Verbindung in seine Komponenten Magnesium- und Calciumchlorid. Aus den Studien von J. H. van't Hoff geht hervor, daß Tachhydrit am sichersten entsteht, wenn man seine Bestandteile in der Wärme in einer Mutterlauge von 1000 H₂O, 44 MgCl₂, 106 CaCl₂ löst und oberhalb 22° abkühlt, z. B. bei 25°. Das Doppelsalz bildet sich aus seinen Komponenten nur, falls diese zusammen mehr Kristallwasser als das Doppelsalz enthalten.

Was die Paragenesis anbelangt, so seien hier nur wenige Bemerkungen gemacht, im allgemeinen sei für die spezielle Bildung dieser Verbindung auf die Aufsätze von E. Jänecke in diesem Handbuch verwiesen, von welchen der erste bei Besprechung der Sulfate der Salzlagerstätten bereits 1927 erschienen ist, während der zweite, welcher speziell die Chloride behandelt, in der Folge erscheinen wird.

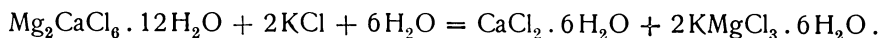
Es kommen die folgenden Salzminerale nebeneinander vor: 1. Sylvin und Chlorcalcium, 2. Carnallit, Sylvin und 3. Chlorcalcium, Tachhydrit, Carnallit und 4. die beiden letzteren mit Bischofit.

¹⁾ G. Bischof, Das Steinsalzwerk Staßfurt, Halle 1864.

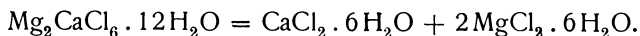
²⁾ J. H. van't Hoff, Z. f. phys. Chem. **39**, 60 (1902).

³⁾ A. de Schulten, C. R. **11**, 928 (1890).

Tachhydrit und Sylvin schließen sich gegenseitig aus in Berührung mit Lösung. Sie zersetzen sich nach der Gleichung:



Unter 22° zerfällt Tachhydrit nach folgender Gleichung:



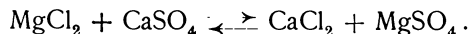
M. Rószka¹⁾ hat sich eingehender mit den Bildungsverhältnissen und dem Vorkommen der Salzminerale beschäftigt. Er unterscheidet im älteren Zechsteinsalzlager den carnallitischen und den sylvinischen Lagerteil. Der Tachhydrit ist ein häufiger Begleiter des carnallitischen Hauptsalzes, namentlich in der Umgebung von Halle. Durch Einwirkung von chlorcalciumhaltigen Laugen wurden bedeutende Mengen des Hangendcarnallits in Tachhydrit umgewandelt. Bei dieser Umwandlung bildete sich auch Sylvin und der Kieserit wurde in Anhydrit umgewandelt.

P. Kling²⁾ beschäftigte sich mit der Lagerung und der Entstehung des tachhydritischen Salzgesteins. Er hat zuerst durch analytische Untersuchung eines Profils der Lagerstätte der Mansfelder Mulde den Carnallitgehalt in den verschiedenen Abständen bestimmt. Die Menge des Carnallits wurde durch Bestimmung des alkohollöslichen Calciums ermittelt, gegenüber dem Gesamtcalcium. Es ergaben sich dann Zusammensetzungen, welche gestatten, in der zweiten Tabelle die verschiedenen Mengen von Tachhydrit gegenüber den Mengen von Sylvin, Carnallit, Kieserit, Anhydrit, Steinsalz zu eruieren. (Siehe Tabelle auf S. 1238).

P. Kling hat auch die **Paragenese** untersucht; er bildete Dünnschliffe ab von Gesteinen, in welchen Tachhydrit mit Carnallit und Sylvin, auch mit Kieserit und Steinsalz vorkommt. In einem seiner Bilder zeigt sich ein Tachhydrit, welcher einen Carnallitkristall durchsetzt; der Tachhydrit ist in den Carnallitkristall eingedrungen.

P. Kling bestätigt die Ansicht von der sekundären Bildungsweise des Tachhydrits, namentlich begründet er es mit der eigentümlichen Paragenese: Tachhydrit, Sylvin, Carnallit. Dieses Zusammenvorkommen der drei Haloidsalze steht der primären Ausscheidung des Tachhydrits nach den Untersuchungen von J. H. van't Hoff direkt entgegen, nach welchen nur die Paragenese Tachhydrit, Bischofit, Carnallit und Tachhydrit-Carnallit-Calciumchlorid möglich wäre (S. 1219).

Für die Entstehung des Tachhydrits gibt P. Kling eine neue Bildungsart. Infolge umfassender Durchtränkungsprozesse, wie sie M. Naumann³⁾ angenommen hat, sind die Salzlagerstätten umfassend verändert worden. Es wurde durch die einbrechende Magnesiumchloridlauge Anhydrit teilweise gelöst, entsprechend der Gleichung:



Das entstandene Calciumchlorid vereinigte sich mit einem Überschuß von Magnesiumchlorid zu Tachhydrit. Auch Kieserit wurde neu gebildet. Auf diese Weise erklärt P. Kling die Ausscheidung des Sylvins, einerseits und die Bildung des sekundären Carnallits andererseits, durch Annahme von Kon-

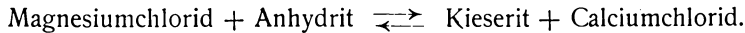
¹⁾ M. Rószka, ZB. Min. etc. 1918, 361.

²⁾ P. Kling, ebenda 1915, 11.

³⁾ M. Naumann, „Kali“ 4, 88 (1913).

zentrationsänderungen der Magnesiumchloridlauge. Wenn diese sehr konzentriert war, bildete sich Carnallit, im anderen Falle trat eine Zersetzung des Carnallits unter Sylvinbildung ein.

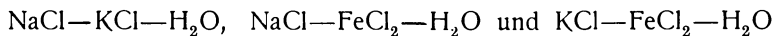
Die Verteilung der Mineralien läßt sich auf Gleichgewichtsverschiebungen zurückführen, entsprechend der Gleichung:



Im oberen Teile des Lagers überwog Anhydrit, im tieferliegenden die Tachhydritbildung.

Eisenhaltige Doppelsalze.

Zur Erklärung der Rinneitbildung ist die Kenntnis der Systeme



notwendig; siehe S. 1179 das erste, hier folgen die beiden übrigen Systeme.

Das System KCl—FeCl₂—H₂O.

Es kommt hier ein Doppelsalz des Ferrochlorids (Eisenchlorür) und des Kaliumchlorids mit zwei Wasser vor, also nicht mit sechs Wasser, wie der Carnallit.

H. E. Boeke¹⁾ studierte die Kristallisation von Eisenchlorür-Chlorkaliumlösungen. Bereits C. Schabus hatte im Jahre 1850 ein Doppelsalz kristallographisch untersucht, welches nach der Analyse von Hornig die Formel $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haben soll. H. Precht hat später diese Verbindung als Douglasit beschrieben. H. E. Boeke vermutet, daß die Kristalle von C. Schabus wahrscheinlich Kaliumchlorid eingeschlossen enthielten, da ihm die Darstellung dieses Salzes nicht gelang. Das Studium des Systems ergab kein solches Salz und stehen die Angaben von C. Schabus im Widerspruche mit den Gleichgewichtsbestimmungen.

Die Analysen der Kristalle, welche H. E. Boeke herstellte, ergaben:

	Doppelsalz mit anhaltender Mutterlauge	Mutterlauge	Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fe	24,48	18,19	23,53
K	14,34	6,02	16,47
Cl	43,96	—	44,82
H ₂ O	17,57	—	15,18
	100,35		100,00

Das Verhältnis K:Fe:H₂O ist 0,84:1:2,22, also nahezu 1:1:2.

Nimmt man die beigemengte Mutterlauge mit 10% an und berechnet man die Korrektur, so wird das Verhältnis K:Fe:H₂O = 0,87:1:1,76. Das Salz ist ähnlich dem von A. P. Saunders aufgestellten und untersuchten Doppelsalz $\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt.

H. E. Boeke hat die Kontraktion bei der Bildung der Doppelsalze in verschiedenen Mischungen von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und KCl dilatometrisch bestimmt.

H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 64, sowie 1909, II, 44.

Er gibt darüber folgende Tabelle:

Mol.-Verhältnis $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{KCl}$	Verhältnis der Kontraktionen
$1\frac{1}{2} : 1$	13,7
$1 : 2$	18,3
$1 : 1\frac{1}{2}$	14,1
$1 : 2$	12,4
$1 : 2\frac{1}{2}$	10,5

Die Doppelsalzbildung geht unter Wasserverlust und unter Kontraktion vor sich, während nach der J. van't Hoff'schen Regel solche Umwandlungen unter Ausdehnung vor sich zu gehen pflegen.

Es wurde von H. E. Boeke¹⁾ die größte Kontraktion bestimmt, welche übereinstimmt mit dem Molekularverhältnis, das dem Doppelsalz entspricht. Dem Verhältnis $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{KCl}$ entspricht das Verhältnis der größten Kontraktion 18,3. Nach C. Schabus²⁾ erhält man die Verbindung $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche in der jetzigen Formulierung zu schreiben wäre: $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wenn man drei Teile Kaliumchlorid in möglichst wenig kochendem Wasser löst und dazu etwas mehr als vier Teile Eisenchlorür zusetzt; die klare Flüssigkeit wird von dem durch Kochen gebildeten Eisenoxyd abfiltriert, worauf nach 24 Stunden aus der Lösung sich Kristalle des Doppelsalzes absetzen; es sind blaugrüne des Chlorids, zwischen denen sich Würfel von Kaliumchlorid befinden.

Nach Eindampfen der Mutterlauge erhielt C. Schabus nach einigen Tagen scharf ausgebildete Kristalle des Doppelsalzes.

H. E. Boeke wiederholte diesen Versuch, bekam aber bei der Abkühlung keine blaugrünen Kristalle. In einer bei 50° angesetzten Kristallisation bildeten sich nur Chlorkalium und das Salz $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nebeneinander. Die Abweichung der Resultate von C. Schabus und H. E. Boeke ist nicht aufgeklärt; insbesondere das Ausbleiben der blaugrünen Kristalle.

Das System $\text{NaCl} - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

H. E. Boeke³⁾ hat Gemenge von Natriumchlorid und Ferrochlorürtetrahydrat im Verhältnis 2:1 dilatometrisch untersucht und die Gleichgewichtstemperatur mit $69,6^\circ$ festgelegt. Während bei dem Gemische von Kaliumchlorid und Eisenchlorürtetrahydrat die Reaktion mit einer Kontraktion verbunden ist, tritt im Gegensatz dazu die analoge Reaktion mit Natriumchlorid in Verbindung mit einer Ausdehnung ein; diese ist wohl nur auf die Bildung von $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen. Durch die Gegenwart von Natriumchlorid ist die Entwässerungstemperatur von $72,6^\circ$ auf $69,6^\circ$ erniedrigt.

Bei der dilatometrischen Untersuchung eines Gemisches von zwei Mol. NaCl und ein Mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ waren wiederum zwei Niveautemperaturen bis 80° aus den Beobachtungen abzuleiten.

Die Gleichgewichtstemperatur wurde bei $69,6^\circ$ festgestellt; die Reaktion geht unter Ausdehnung vor sich, sie stimmt der Größenordnung nach mit

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 64.

²⁾ C. Schabus, Sitzber. Wiener Ak. 4, 475 (1860).

³⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1909, II, 44.

der Entwässerungsausdehnung bei $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ überein, wobei die Temperatur durch die Gegenwart von Natriumchlorid von $72,6$ auf $69,6^\circ$ erniedrigt wird.

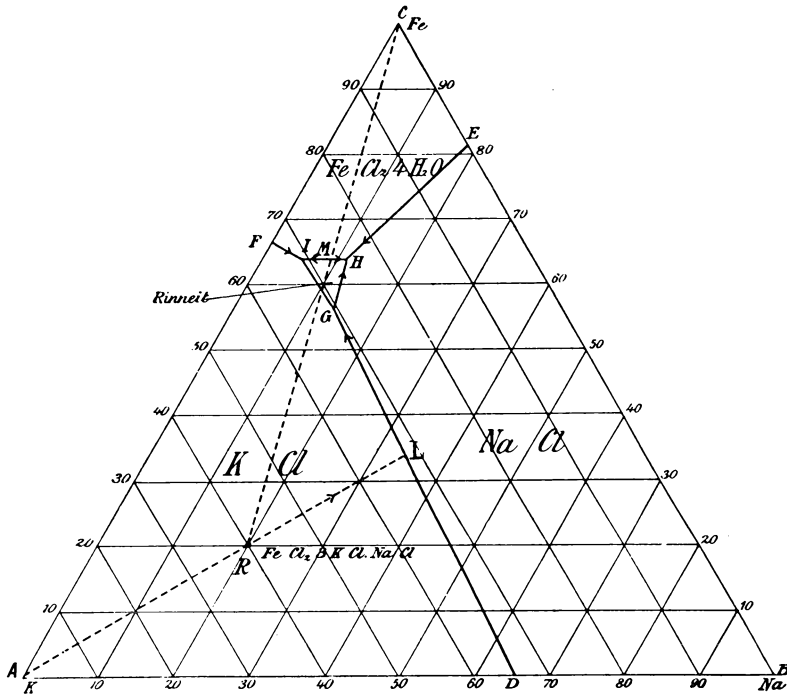


Fig. 142.

Bis 80° besteht eine dem Douglasit entsprechende Natriumverbindung nicht. Auch ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $4\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_2$ ausgeschlossen.

Das System $\text{NaCl—KCl—H}_2\text{O}$ siehe S. 1179.

Das System $\text{NaCl—KCl—FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

H. E. Boeke¹⁾ hat zur Erforschung der Bildungstemperatur eines dem Rinneit entsprechenden Tripelsalzes dieses System untersucht.

Es wurden dilatometrische Versuche und Löslichkeitsversuche ausgeführt. Letztere wurden nach der J. H. van't Hoff'schen Methode durchgeführt. Die betreffende Tabelle siehe in der Originalabhandlung.

Aus dem in Fig. 142 abgebildeten Diagramm geht hervor, daß das Feld der Lösungen, mit welchen Rinneit im Gleichgewicht ist, bei 38° noch recht klein ist. In seinem Punkte *R* der Dreiecksprojektion hat H. E. Boeke die Zusammensetzung der Verbindung, welche Rinneit entspricht, eingetragen. (Siehe die Originalabhandlung.)

Aus dem Diagramm ist das Verhalten aller Lösungen von Eisenchlorür, Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei 38° abzulesen. Wird eine Lösung von Rinneit bei 38° eingedampft, so scheidet sich zuerst bei einem Wassergehalte

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1909, II, 49.

von etwa 800 Mol auf 100 Mol Gesamtchlorid, Chlorkalium aus, weil die Rinneitzusammensetzung sich im Kaliumchloridfeld befindet.

Die Lösung ändert sich allmählich und durchläuft dabei die Linie RL , auf welcher sich das Verhältnis von Ferrochlorür zu Natriumchlorid nicht ändert. Vom Punkte L an scheidet sich neben Kaliumchlorid auch Natriumchlorid aus. Bei der Konzentration des Punktes G fängt die Ausscheidung des Rinneits an.

Die Mengen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid, welche sich bis dahin ausgeschieden haben, ergeben sich aus der Gleichung:



Die Lösung G kann sich auch bei weiterer Wasserentziehung nicht ändern, solange die drei Bodenkörper vorhanden sind.

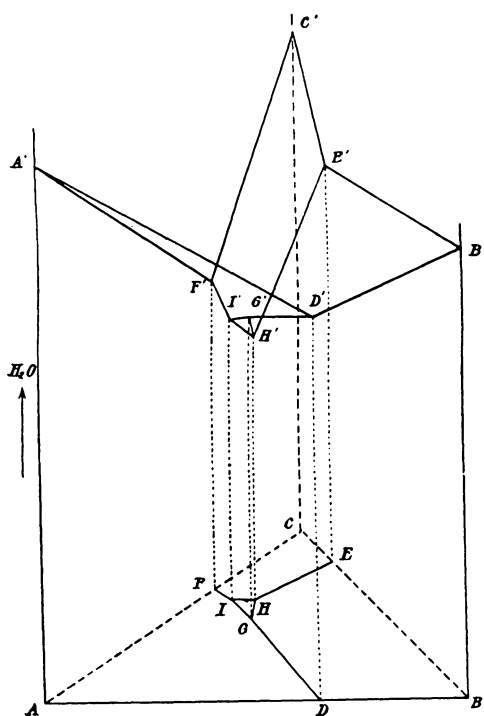
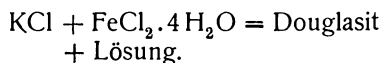


Fig. 143.

Zur Darstellung des Tripelpunktes empfiehlt es sich, eine Lösung innerhalb des Feldes GHI bei 38° zur Kristallisation zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung mit einer Konzentration in der Mitte zwischen G, H und I genommen. (Siehe auch das Raumdiagramm Fig. 143.)

H. E. Boeke¹⁾ hat auch die Änderung des Diagramms bei anderen Temperaturen als 38° untersucht. Dabei konstatiert, daß bei tieferen Temperaturen das Rinneitfeld noch mehr zusammenschrumpft und bei $26,4^\circ$ ganz verschwindet.

Dagegen tritt bei höheren Temperaturen das Douglasitfeld auf. Es spielt sich zwischen den beiden Bodenkörpern Kaliumchlorid und Ferrochlorürtetrahydrat folgende Reaktion ab:



Das Douglasitfeld vergrößert sich bei steigender Temperatur bis F ; jedoch dürfte dies nicht viel über

38° der Fall sein, da bei noch höherer Temperatur kaum das wasserhaltige Mineral die Oberhand gewinnen kann; darüber fehlen nähere Daten.

H. E. Boeke²⁾ hat seine Untersuchungen im Anschluß an die Untersuchung über die Eisensalze der Kalilagerstätten folgendermaßen zusammengestellt:

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1909, II, 56.

²⁾ Derselbe, 1911, I, 75.

1. Die eisenhaltigen Mineralien sind: Rinneit, Eisenchlorid (den Kalisalzen beigemischt), Eisenglanz, Magnetit, Pyrit und Eisenboracit.

2. Carnallit besitzt in geringem Maße die Fähigkeit, Ferroeisen aufzunehmen.

3. Eisenchlorürtetrahydrat geht in Berührung mit gesättigter Lösung bei 72,6° in Dihydrat über. Bei gleichzeitiger Sättigung an Ferromagnesiumchlorid bildet sich Eisenchlorürdihydrat schon bei 43,2°.

4. Ein triklin kristallisierendes Doppelsalz entsteht bei 22,8°. (Siehe im Original das Diagramm $\text{FeCl}_2\text{—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$.)

5. Kaliumchlorid und Eisenchlorürtetrahydrat bilden bei 38° ein Doppelsalz, $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, während unterhalb dieser Temperatur sich die Komponenten ausscheiden.

Rinneit.

Kristallklasse. Trigonal-rhomboedrisch: $a:c = 1:0,5766$, an künstlichen Kristallen, nach H. E. Boeke.

Analysen.

	1.	2.	3.
Na	5,61	10,70	5,69
K	28,90	24,04	28,99
Fe	13,94	11,58	13,57
Cl	51,87	52,92	52,02
Br	0,04	—	—
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	—	—	0,17
	100,36	99,24	100,44

Die Umrechnung in Chloride ergibt folgende Werte:

	1.	2.	3.
NaCl	14,47	27,17	14,36
KCl	55,20	45,80	55,00
FeCl_2	31,61	26,27	30,91
	100,28	99,24	100,27

1. Von Wolkranshausen, am Südharz, Nordhauser Kaliwerke, in anhydritischem Halitsylvin; anal. H. E. Boeke, ZB. Min. etc. 1909, 71. Mittel aus zwei Analysen.

2. Von Hildesia, bei Dickholzen, Hildesheimer Wald, im Nordwestharz; anal. O. Schneider, ZB. Min. etc. 1909, 503.

3. Von ebenda; anal. F. Rinne u. R. Kolb, ebenda, 1911, 338.

Formel.

H. E. Boeke stellt das Atomverhältnis

$$\text{Fe} : \text{K} : \text{Na} : (\text{Cl} + \text{Br}) = 1,02 : 3,02 : 1,00 : 6,00$$

auf, während F. Rinne und R. Kolb folgende Verhältniszahlen fanden:

$$\text{Fe} : \text{K} : \text{Na} : \text{Cl} = 1 : 3,05 : 1,02 : 6,04.$$

Die Berechnungen der beiden Analysen führen zu der Formel:



Diese verlangt nach H. E. Boeke (nach den damaligen Atomgewichten):

Na	5,64
K	28,71
Fe	13,67
Cl	51,90

Konstitutionsformel siehe bei H. Jung, l. c.

F. Rinne und R. Kolb¹⁾ betonen, daß es sich nicht um eine isomorphe Mischung der drei Chloride handeln könne, es liegt dem Rinneit das Tripelsalz $\text{NaCl} \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2$ zugrunde.

Andrerseits gehört der Rinneit nicht zu der Doppelsalzgruppe $4\text{MCl} \cdot \text{MCl}_2$, obzwar er mit den Mineralien dieser Gruppe große Ähnlichkeit hat. Dagegen hat der Rinneit auch große Ähnlichkeit, namentlich mit folgenden Cadmiumsalzen.

CdK_4Cl_6	1:0,6067
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_6$	1:0,6368
$\text{Cd}(\text{Rb})_4\text{Cl}_6$	1:0,6240
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_4\text{Br}_6$	1:0,6269
CdRb_4Br_6	1:0,6231

Mit diesen Cadmiumsalzen läßt sich auch der Manganokalit vergleichen:

MnK_4Cl_6	1:0,5797
-----------------------------------	----------

Nach O. Schneider²⁾ ist bei Rinneit das charakteristische angenäherte Achsenverhältnis:

$$a:c = 1:0,5767.$$

Auch hat Rinneit wie die Glieder der Gruppe MgCl_2 ausgeprägten pseudo-regulären Typus. Während H. E. Boeke und auch O. Schneider der Ansicht sind, daß Rinneit mit den erwähnten Salzen isomorph ist, meint F. Rinne, daß hier eher „Isotypie“ vorliege, also ein Fall großer Verwandtschaft, der nicht durch die chemische Verwandtschaft, sondern durch den Umstand bedingt ist, daß bestimmte Bauarten am ehesten verwirklicht werden können.

Eigenschaften.

Spaltbarkeit deutlich nach $(11\bar{2}0)$, jedoch nach O. Schneider nicht vollkommen. Muscheliger, stark splittiger Bruch. Härte nahezu 3. Dichte 2,3474 bei 14° C.

Wenn vollkommen rein, ist Rinneit farblos, wie auch der künstliche, meistens ist er aber schwach rosa, violett oder gelb, letztere Färbung ist eine Folge beginnender Oxydierung. Rinneit ist stark glänzend, oft auch seidenartig. Er ist im frischen Zustande wasserklar, durchsichtig.

Brechungsquotienten.

$N_\omega = 1,5836$	$N_\varepsilon = 1,5842$	(Li-Licht)
$N_\omega = 1,5886$	$N_\varepsilon = 1,5894$	(Na-Licht)
$N_\omega = 1,5930$	$N_\varepsilon = 1,5939$	(Tl-Licht).

Doppelbrechung: $N_\varepsilon - N_\omega = 0,0006$ für Lithiumlicht, 0,008 für Natriumlicht und 0,0009 für Thalliumlicht. Die Zunahme der Doppelbrechung mit abnehmender Wellenlänge erklärt die Anomalie der Polarisationstöne, anstatt grau tritt blau auf.

Bei Temperaturerhöhung nimmt die Doppelbrechung etwas zu.

Chemische Eigenschaften. Leicht löslich in Wasser. Mit absolutem Alkohol kann das Ferrochlorid ausgezogen werden, während das Natriumchlorid und das Kaliumchlorid ungelöst zurückbleiben.

¹⁾ F. Rinne u. R. Kolb, ZB. Min. etc. 1911, 338.

²⁾ O. Schneider, ebenda l. c.

Aus einer wäßrigen Lösung mit anderthalbfacher Wassermenge fällt beim Erwärmen zuerst Chlorkalium, dann ein Gemenge von Kalium- und Natriumchlorid aus.

Im Kölbchen schmilzt er leicht zu einer braunen Flüssigkeit beim Erhitzen über einem Bunsenbrenner.

Charakteristisch für Rinneit ist sein Geschmack nach Tinte.

Synthese.

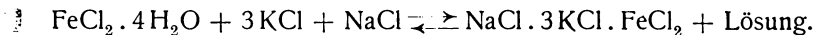
H. E. Boeke¹⁾ hat den Rinneit künstlich dargestellt. Um dieses Problem zu lösen, hat er zuerst die Temperaturgrenzen der Verbindung $\text{NaCl} \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2$ festzustellen getrachtet. Zu diesem Zwecke wurden dilatometrische Untersuchungen ausgeführt, um zu eruieren, bei welcher Temperatur ein wasserhaltiges Gemisch aus den einzelnen Komponenten eine Volumänderung zeigt, welche auf eine Reaktion hindeutet. (S. 1223.)

Als Komponenten nahm er bei den Untersuchungen $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und NaCl , KCl an. Das Eisenchlorürhydrat kristallisiert sehr gut und zwar monoklin-prismatisch. Bei erhöhter Temperatur geht das Tetrahydrat in Dihydrat über. Die Umwandlungstemperatur ist nach A. Étard²⁾ 72° , nach W. Meyerhoffer³⁾ 80° . H. E. Boeke fand recht erhebliche Wärmetönungen bei $74,2^\circ$ und bei $70,2^\circ$, im Mittel $72,2^\circ$.

Diese Bestimmungen wurden bei Erhitzungs- bzw. Abkühlungskurven vorgenommen, während durch die dilatometrische Methode die Umwandlungstemperatur mit $72,6^\circ$ bestimmt wurde; dies stimmt gut mit der Étardschen Zahl.

Ferner hat H. E. Boeke das System mit drei Salzen untersucht. (S. 1223.)

Die Bildung des Rinneits erfolgt nach H. E. Boeke bei $26,4^\circ$, und zwar nach der Gleichung



Der Beweis, daß der Rinneit unterhalb $26,4^\circ$ unbeständig ist und in seine Komponenten zerfällt, wurde durch das Verhalten des Minerals erbracht. Wenn man Rinneit mit etwas weniger Wasser, als nötig ist, um alles Eisenchlorür in dem Salz $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ umzusetzen, zu einem dicken Brei zerreibt, und läßt man diesen etwa 2 Stunden lang stehen, so entsteht ein fester Kuchen, welcher hart ist; es ist dies durch Zerfall des Rinneits mit dem Wasser zu den festen Einzelchloriden verursacht. Wenn man diesen festen Kuchen auf 29° erwärmt, so kehrt die Breikonsistenz wieder zurück.

Zur Darstellung der Kristalle wählte H. E. Boeke eine Temperatur von 38° ; die Zusammensetzung der Masse war:

NaCl	5,96 g
KCl	20,90 g
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	123,4 g
H_2O	55,4 g

Die Lösung wurde bei 38° in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Exsiccator eingengt, unter Impfung mit einem Körnchen Rinneit. Die Eigen-

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1909, II, 41.

²⁾ A. Étard, Ann. chim. phys. (7) 2, 537 (1894).

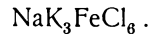
³⁾ W. Meyerhoffer nach Landolt-Börnsteins Tab. 1905, 536.

schaften des künstlichen Produktes stimmen mit jenen des natürlichen Rinneits überein.

F. Rinne und R. Kolb¹⁾ haben behufs Prüfung der chemischen Formeln des Minerals nach den ebenerwähnten Angaben von H. E. Boeke Rinneit dargestellt. Die bis 80° erhitzte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung der Komponenten wurde in einem zur Verhütung von Oxydation mit Wasserstoff gefüllten Exsiccator bei 38—40° eingengt, und lieferte nach 30 Stunden gut ausgebildete Kristalle von rhombendodekaederähnlicher Form. Die Analyse ergab:

Na	5,73
K	28,89
Fe	13,70
Cl	51,95
	<hr/>
	100,27

Das Atomverhältnis ist Na:K:Fe:Cl = 1,01:3,01:1:5,98 oder 1:3:1:6 daher stimmen die Werte gut mit der Formel:



Über Umwandlung in Erythrosiderit siehe bei diesem Mineral.

Genesis und Vorkommen des Rinneits.

Letzteres wurde von H. E. Boeke und dann auch von F. Rinne und R. Kolb beschrieben. Die zwei Vorkommen von Wolframhausen und von Hildesia sind etwas verschieden, namentlich auch bezüglich des Mengenverhältnisses, denn während das Vorkommen von Wolframhausen ein sehr reiches ist, trifft dieses bei dem von Hildesia und auch bei einem dritten Vorkommen von Salzdetfurt weniger zu.

Das Vorkommen von Wolframhausen wurde von H. E. Boeke ausführlich beschrieben. Es wurde in einer Tiefe von 550 m in linsenförmigen Einlagerungen gefunden. Es findet sich in deutlich gebändertem Carnallit (Anhydrithartsalz).

Was die Genesis anbelangt, so nimmt H. E. Boeke an, daß durch Ausscheidung von Steinsalz und Kalium-Magnesiumsalzen die Eisensalzkonzentration in der natürlichen Lauge so weit zugenommen hat, daß die Kristallisation eines sehr löslichen Eisensalzes vor sich gehen konnte. Wie früher gezeigt wurde, muß bei 38° die Lösung über 34% Eisenchlorür führen, wenn sich Rinneit bilden soll. Die Laugen zeigen aber einen geringeren Gehalt an; es kann also nur lokal eine so hohe Konzentration vorkommen. Dabei muß man annehmen, daß die sonst so leicht eintretende Oxydation des Eisenchlorürs infolge von anwesenden organischen Verbindungen verhindert wurde.

Die Analyse einer Lauge ergab nach H. Precht:

NaCl	0,40
KCl	0,30
MgCl ₂	35,20
FeCl ₂	0,33
MgBr ₂	0,48
MgSO ₄	0,02

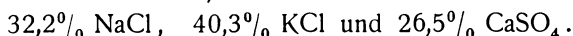
¹⁾ F. Rinne u. R. Kolb, l. c.

Das Nebengestein des Rinneits ist nach der Nomenklatur von H. E. Boeke: 1 und 2 Anhydritischer Halitsylvin, 3 Anhydrithalit. In diesen Nebengesteinen sind Steinsalz und Sylvin grobkörnig, Anhydrit feinkörnig ausgebildet; als spärlicher Gemengteil tritt Langbeinit auf.

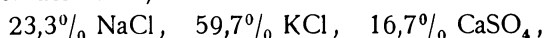
H. E. Boeke hat auch Analysen der drei Begleitgesteine ausgeführt. Er untersuchte die drei Typen.

Die Analysen dieser Gesteine ergaben folgende Resultate:

Rotes Salz unter der Linse, bestehend aus:



Rotes Salz über der Linse, bestehend aus:



Graues Salz: $79,3\% \text{ NaCl}, \quad 1,5\% \text{ KCl}, \quad 15,0 \text{ CaSO}_4.$

Die Begleitgesteine des Rinneits von Hildesia, welche F. Rinne¹⁾ untersucht, sind etwas verschieden. Es kommt dort ein Kieserit-Rinneitgestein vor. Während in Wolframhausen der Rinneit in großen Linsen rein vorkommt, ist hier stets Kieserit damit verbunden.

In Salzdetfurt kommt der Rinneit in dicker Lage im kieseritischen Sylvinit vor; es treten darin auch porphyrisch eingesprengte große Kristalle von Steinsalz vor.

Das Vorkommen von Riedel ist nur mikroskopisch als Rinneit nachweisbar.

Kristallisation gemischter Lösungen von Eisenchlorür und Magnesiumchlorid.

H. E. Boeke²⁾ hat über Bestimmungen der Gleichgewichte, welche die Bildungen von Ferrochlorid aus Salzlösungen beherrschen, berichtet. Als Komponenten kommen außer Eisenchlorür besonders Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid in Betracht.

Die gewöhnliche Form des Eisenchlorürs ist das Tetrahydrat, welches aber bei $72,6^\circ$ in Dihydrat übergeht. Es wurden dilatometrisch die Gemische von 1 Mol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit etwas mehr als 1 Mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht, wobei sich bei Erhitzung von Zimmertemperatur bis 90° eine zweimalige Volumenvermehrung ergab. Die beiden Reaktionstemperaturen waren $22,8^\circ$ und $43,2^\circ$. Durch Kristallisationsversuche wurden die Vorgänge bei diesen Temperaturen ermittelt.

Das erhaltene Doppelsalz, welches früher nicht bekannt war, bezeichnet H. E. Boeke als:



Die Zusammensetzung desselben ist durch folgende Analysen festgestellt:

	1.	2.
Mg	6,54	6,65
Fe	15,21	15,26
Cl	39,05	38,72
H ₂ O	39,29	39,37
	100,09	100,00

1. Mittel aus zwei Analysen von E. H. Boeke.

2. Berechnet nach der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1911, 342.

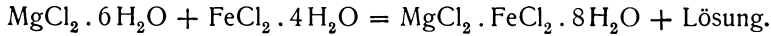
²⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 57.

Kristallisation gemischter Lösungen von Kalium-, Magnesium- und Ferrochlorid. (Nach H. E. Boeke)
Temperatur 22,8°.

Punkt	Bodenkörper	Gew.-Proz. Fe			Gew.-Proz. Mg			Gew.-Proz. K			Auf 100 At. (Fe + Mg + K)				
		I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	At. Fe	At. Mg	At. K	Mol. H ₂ O	
C	FeCl ₂ ·4H ₂ O	17,62	17,45	17,54	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	1065
A	Bischoffit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	958
B	Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	1171
D	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Bischoffit, Ferromagnesiumchlorid	2,65	2,68	2,67	8,22	8,28	8,25	—	—	—	12,4	87,6	—	—	886
J	Bischoffit, Carnallit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,2	1,8	—	935
H	Carnallit, Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,7	13,3	—	1201
F	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Sylvin	16,54	—	16,54	—	—	—	4,99	—	4,99	69,9	—	30,1	—	691
N	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Carnallit, Sylvin	10,19	10,28	10,23	3,21	3,21	3,21	2,96	3,07	3,02	46,6	33,5	19,9	—	827
L	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Bischoffit, Carnallit	2,73	—	2,73	8,11	—	8,11	0,17	—	0,17	12,5	86,4	1,1	—	890
Temperatur 43,2°															
C	FeCl ₂ ·4H ₂ O	18,59	—	18,59	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	965
A	Bischoffit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	909
B	Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	1005
E	FeCl ₂ ·4H ₂ O, FeCl ₂ · 2H ₂ O, Ferromagnesiumchlorid	5,01	4,98	5,00	7,49	7,38	7,44	—	—	—	22,7	77,3	—	—	837
D	Bischoffit, Ferromagnesiumchlorid	3,47	3,35	3,41	8,16	8,27	8,22	—	—	—	15,3	84,7	—	—	838
F	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Ferrokalinumchlorid	17,65	17,63	17,64	—	—	—	5,77	5,60	5,68	68,6	—	31,4	—	593
G	Sylvin, Ferrokalinumchlorid	17,26	17,34	17,30	—	—	—	6,28	6,24	6,26	65,9	—	34,1	577	
J	Bischoffit, Carnallit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,2	1,8	886	
H	Carnallit, Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84,2	15,8	1099	
N	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Carnallit, Ferrokalinumchlorid	9,99	10,07	10,03	4,03	4,01	4,02	2,53	2,75	2,64	43,6	40,0	16,4	—	763
O	Sylvin, Carnallit, Ferrokalinumchlorid, Ferrokalinumchlorid	10,06	10,05	10,06	3,63	3,59	3,61	3,87	3,82	3,85	42,2	34,7	23,1	—	726
M	FeCl ₂ ·4H ₂ O, Carnallit, Ferromagnesiumchlorid	5,72	5,78	5,75	6,99	6,81	6,90	0,58	0,74	0,66	25,5	70,3	4,2	—	809

Das Salz kristallisiert triklin. Die Dichte ist 1,82.

Aus Kristallisationsversuchen bei 40° ging hervor, daß bei dieser Temperatur sich $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das Doppelsalz und Bischofit bildet, dadurch ist für die Entstehung des Doppelsalzes eine untere Temperaturgrenze bei 22,8° festgelegt. Bei dieser Temperatur findet die Reaktion statt:



Die Entwässerungstemperatur des Eisenchlorürtetrahydrats in an Ferromagnesiumchlorid gesättigter Lösung liegt bei 43,2°. Es wurden bei 22,8° und 43,2° Löslichkeitsversuche ausgeführt. Über das Resultat dieser Lösungsversuche siehe die Tabellen von H. E. Boeke S. 1230, ebenso ist dort ein Diagramm abgebildet, welches die Bildungsfelder für die verschiedenen im System $\text{MgCl}_2\text{--FeCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ möglichen Verbindungen im untersuchten Temperaturgebiet enthält.

Als Resultat der erwähnten Tabellen ist zu verzeichnen, daß die Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sich schon oberhalb 22,8° aus einer Lösung von 2,67% Fe oder 6,15% FeCl_2 bilden kann.

Für die Ausscheidung des Rinneits aus Lösung, welche Chlornatrium, Chlorkalium und Eisenchlorür enthält, muß der Gehalt an Eisenchlorür bei 38° mindestens 34% betragen; die untere Bildungstemperatur des Rinneits ist 26,4°; diese Temperatur kann sich jedoch bei gleichzeitiger Gegenwart von Carnallit um 6° erniedrigen.

Bemerkt sei noch, daß das Ferromagnesiumchlorid sich von Rinneit durch seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol unterscheidet, in welchem Rinneit unlöslich ist.

Paragenese der Chlorkalium, Chlormagnesium und Eisenchlorür enthaltenden Verbindungen.

H. E. Boeke¹⁾ hat am Schlusse seiner Untersuchungen auch diesen Gegenstand behandelt.

H. E. Boeke hat bei den beiden Temperaturen 22,8 und 43,2° Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt, welche in den beiden Tabellen eingetragen sind. Ferner hat er auf Grund dieser Daten Diagramme gezeichnet. Aus einem der letzteren geht hervor, daß das Doppelsalz $\text{MgCl}_2 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ als ein wahrscheinliches Salzmineral zu verzeichnen ist, in Paragenese mit Carnallit oder Bischofit; es kann sich aber nicht zusammen mit Sylvit bilden. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß Ferrokaliumchlorid sich als Mineral der Kalisalzlager gebildet hat, weil es eine hohe Eisenchlorür- und geringe Chlormagnesiumkonzentration erfordert und auch, weil bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium sich eher Rinneit bilden würde.

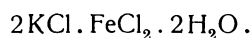
Die Paragenese von Carnallit und Ferrochlorürtetrahydrat ist nur unterhalb 43,2 bis 48,8° möglich, und diejenige von Dihydrat und Carnallit nur oberhalb dieses Temperaturintervalls.

¹⁾ H. E. Boeke, N. JB. Min. etc. 1911, I, 68.

Douglasit.

Dieses Mineral wurde von C. Ochsenius im Salzton von Douglashall bei Westeregeln aufgefunden, und von H. Precht¹⁾ benannt, jedoch existiert keine vollständige Analyse des natürlichen Vorkommens. Nach dem letzteren bildet es kleine grüne Kristalle, welche er in dem von C. Ochsenius beschriebenen grünen Steinsalz nachweisen konnte. Nach der Untersuchung von H. Precht hat das Muttergestein die Zusammensetzung 50% Kaliumchlorid und 41% Natriumchlorid.

Formel. H. Precht gab die Zusammensetzung:



Die Kristallform des künstlichen Salzes dieser Zusammensetzung, welches bereits J. Berzelius kannte, ist monoklin.

Synthese.

C. Schabus²⁾ beschrieb ein Doppelsalz von Chlorkalium und Eisenchlorür, welches nach einer Analyse von Hornig die obenerwähnte Formel hat. Dichte 2,162. Vollkommen spaltbar nach (201). Das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,7367 : 1 : 0,5036, \quad \beta = 75^\circ 14'.$$

Die Kristalle sind von grüner bis blaugrüner Farbe; bei der Bildung der Kristalle fanden sich auch nebenbei noch einzelne Würfel von Chlorkalium vor.

C. Schabus hatte diese Kristalle aus einer Lösung von drei Teilen Kaliumchlorid und vier Teilen Eisenchlorür in möglichst wenig kochendem Wasser erhalten. Die klare Flüssigkeit wird von dem beim Kochen entstandenen Eisenoxydhydrat getrennt; nach 24 Stunden scheiden sich dann die erwähnten Kristalle aus. (Vgl. S. 1122.)

H. E. Boeke versuchte den Douglasit darzustellen. Er hat zuerst unter Luftabschluß Lösungen von Chlorkalium und Eisenchlorür im Vakuumexsiccator gehalten, der wiederholt mit Wasserstoffgas gefüllt und leergepumpt war. Er erhielt aber keine Kristalle. Es zeigte sich, daß bei Zimmertemperatur sich die Komponenten Kaliumchlorid und Eisenchlorürhydrat nebeneinander ausscheiden.

Er wiederholte dann den Versuch von C. Schabus, erhielt aber nicht die grünen Kristalle von C. Schabus. Wie bereits früher erwähnt, erhielt er oberhalb 38,3° ein Salz, welches aber die Zusammensetzung $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hatte.

Es wurde ein Versuch mit dem Dilatometer gemacht, welches mit je 2 Mol. KCl auf 1 Mol. Eisenchlorürtetrahydrat gefüllt war und die Bildungstemperatur des Doppelsalzes gesucht. Es fand eine Reaktion unter Kontraktion statt, wobei die Farbe in Gelblichweiß umschlägt. Die Reaktionstemperatur war 38,3°; also erst über dieser Temperatur ist die Bildung eines Doppelsalzes möglich.

¹⁾ H. Precht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 560 (1879) und **13**, 2327 (1880).

²⁾ C. Schabus, Sitzber. Wiener Akad. **4**, 475 (1850).

Die Verdunstung einer Lösung von 13 g KCl, 60 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und etwa 50 g Wasser im Vakuumexsiccator bei 45° ergab Kristalle eines Doppelsalzes von Eisenchlorür und Kaliumchlorid. Bei der Berührung mit Wasser scheidet Douglasit Kaliumchloridkristalle aus. (Siehe S. 1222.)

Von $38,3$ bis 85° wurde keine weitere Reaktion beobachtet.

H. E. Boeke¹⁾ hat auch versucht, inwieweit die Gegenwart von Natriumchlorid die Bildungstemperatur des Douglasits ändert. Bei schnellem Arbeiten blieb die Rinneitreaktion aus, und war die Douglasitbildung unter Kontraktion in entsprechender Weise ebenso scharf, wie bei dem chlornatriumfreiem Gemenge. Die Douglasitbildung geht unter Kontraktion, die Rinneitbildung unter Ausdehnung vor sich.

Entstehungsart.

Nach F. Pfeiffer²⁾ wäre der Douglasit eine Neubildung; er meint, daß die Bildung des Douglasits, wie überhaupt der lokale Eisenchlorürgehalt der Salze in den Salzlagerstätten auf die Zersetzung von eisenhaltigen Silicaten durch Magnesiumchloridlösungen zurückzuführen sei. Ob dies zutrifft, ist nicht gut zu entscheiden, immerhin kommt Douglasit nicht im Salztou, sondern im körnigen kieselsäurefreien Steinsalz vor; daher klingt die Erklärung von F. Pfeiffer nicht ganz wahrscheinlich. Siehe übrigens den Eisengehalt des Carnallits (S. 1191); zunächst dürfte also das Eisen eher aus Carnallit stammen; ursprünglich kann allerdings das Eisen durch Zersetzung von Silicaten, bzw. aus eisenhaltigen Gewässern stammen.

Während also F. Pfeiffer²⁾ den Douglasit als Neubildung, also als sekundäres Produkt hinstellt, kommt L. Löwe³⁾ zu dem Resultate, Douglasit sei ein primäres Mineral der Salzlager, was gerade nicht sehr wahrscheinlich klingt.

Chemische Profile durch die Salzlagerstätten.

Nachstehend soll die chemische Zusammensetzung des Salzgebirges, hauptsächlich im Berlepschbergwerk bei Staßfurt gegeben werden, und zwar nach dem Rinneschen Profil; weitere Untersuchungen beziehen sich auf Staßfurt und die Mansfelder Mulde.

Anschließend folgen die Tabellen über den Gehalt an Brom, Eisen, Ammoniak, Borsäure und Kupfer, besonders des Staßfurter Lagers.

Das erwähnte Rinnesche Profil erstreckt sich über 187 m. Bis 14,5 m befindet sich die Strecke auf 30,4 m-Sohle; von 140,4 bis 151 m wurde das Profil auf einer 6 m höheren Sohle aufgenommen, bis 180 m wieder auf der 394 m-Sohle. (Siehe Fig. 144.)

O. Riedel⁴⁾ hat ein chemisch-mineralogisches Profil des älteren Salzgebirges im Berlepschwerk bei Staßfurt gegeben; es handelt sich um das Rinnesche Profil.

¹⁾ E. H. Boeke, N. JB. Min. etc. 1909, II, 44.

²⁾ F. Pfeiffer, Arch. f. Pharmacie, **22**, 81 (1884); nach Ref. Z. Kryst. **11**, 636 (1885).

³⁾ L. Löwe, Z. prakt. Geol. **11**, 331 (1903).

⁴⁾ O. Riedel, Z. Kryst. **50**, 139 (1912).

Profil im Berlepschbergwerk bei Staßfurt.

Tabelle über die Zusammensetzung des Profils.

Verteilung der Elemente in Gewichtsprozenten. (Nach O. Riedel.)¹⁾

Meterzahlen	Ca	Mg (ges.)	Mg (a. lös.)	SO ₄	Cl	K
0— 1,5	1,02	0,003	0,003	2,44	58,60	—
5— 6,5	1,13	—	—	2,70	—	—
10— 11,5	1,19	—	—	2,84	—	—
15— 16,5	0,73	—	—	1,75	—	—
20— 21,5	1,42	—	—	3,39	—	—
25— 26,5	1,46	—	—	3,51	—	—
30— 31,5	1,18	—	—	2,82	—	—
35— 36,5	1,06	0,02	—	2,62	—	—
40— 41,5	2,35	0,04	—	5,77	—	—
45— 46,5	1,47	0,05	—	3,86	—	—
50— 51,5	1,20	0,15	0,006	3,95	57,18	—
55— 56,5	0,80	0,22	—	3,55	—	—
60— 61,5	1 04	0,30	—	4,75	—	—
65— 66,5	1,41	0,78	—	6,90	—	—
70— 71,5	1,75	0 96	0,05	7 85	53,12	3,26
75— 76,5	1,14	0,73	—	5,49	—	—
80— 81,5	1,41	0,82	0,06	6,45	54,23	1,31
85— 86,5	0,95	0,72	—	3,79	56,11	—
90— 91,5	1,21	0,94	0,59	4,43	—	—
95— 96,5	0,60	0,36	—	1,60	—	—
100—101,5	0,45	0,28	0,24	1,26	58,53	—
105—106,5	4,41	2,02	1,17	14,65	44,89	—
110—111,5	0,33	0,55	0,48	1,24	58,06	—
115—116,5	0,12	6,74	1,30	21,75	37,83	—
120—121,5	0,11	7,34	1,96	21,54	36,76	—
125—127	0,15	4,74	2,68	8,48	46,46	—
131—133	0,18	4,95	2,71	9,27	45,18	—
137—139	0,17	6,36	3,60	11,29	41,16	—
142—144	0,20	8,17	5,16	12,39	36,37	—
148—150	0,31	4,44	2,71	7,59	47,04	—
158—160	0 19	0,79	0,01	4 86	55,91	3,23
164—166	0,18	1,68	—	20,18	—	—
172—174	0,21	1,66	—	11,14	—	—
176—178	0,16	4,42	—	23,33	—	—
180—182	0,85	4,13	0,07	18,13	40,72	14,55
182—184	0,92	7,26	4,51	13,06	35,69	—

O. Riedel²⁾ unterscheidet folgende Zonen:**I. Ältere primäre Salzfolge.****1. Älteres primäres Steinsalz.**

a) Zone des Anhydrithalits (0—50 m).

Zusammensetzung im Mittel 4,4⁰/₀ Anhydrit und 95,5⁰/₀ Steinsalz.

b) Zone des Polyhalits (50—65 m).

Gehalt an Polyhalit 5,2⁰/₀, Anhydrit 1,1⁰/₀, Steinsalz 93,5⁰/₀.¹⁾ O. Riedel, l. c. S. 160.²⁾ Eine Beschreibung des Profils hat im Anschluß an die Untersuchung von O. Riedel, H. Lück (Inaug.-Dissertation, Leipzig 1913) ausgeführt. Siehe auch unten bei Fr. Schöndorff.

Verteilung der Mineralien in Gewichtsprozenten.

Meterzahlen	Stein- salz	An- hydrit	Poly- halit	Kieserit	Carnallit	Loewit	Vant- hoffit	Lang- beinit	Sylvin
0— 1,5	96,6	3,5	—	—	0,03	—	—	—	—
5— 6,5		3,8	—	—		—	—	—	—
10— 11,5		4,0	—	—		—	—	—	—
15— 16,5		2,8	—	—		—	—	—	—
20— 21,5		4,8	—	—		—	—	—	—
25— 26,5		5,0	—	—		—	—	—	—
30— 31,5		4,0	—	—		—	—	—	—
35— 36,5		3,4	0,3	—		—	—	—	—
40— 41,5		7,8	0,4	—		—	—	—	—
45— 46,5		4,5	1,0	—		—	—	—	—
50— 51,5	94,2	2,5	3,5	—	0,05	—	—	—	—
55— 56,5		0,4	5,1	—		—	—	—	—
60— 61,5		0,3	7,1	Spur		—	—	—	—
65— 66,5	—	3,4	3,2	3,6		—	—	—	
70— 71,5	82,5	5,6	0,7	5,0	0,7	—	—	—	5,9
75— 76,5		3,6	0,7	3,6		—	—	—	
80— 81,5	87,2	4,5	0,5	4,2	0,7	—	—	—	2,3
85— 86,5	89,8	2,8	0,8	1,8	4,3	—	—	—	—
90— 91,5	86,2	3,6	1,1	1,7	6,8	—	—	—	—
95— 96,5		1,9	0,4	Spur	3,9	—	—	—	—
100—101,5	94,8	1,5	Spur	0,2	2,8	—	—	—	—
105—106,5	(65)	12,9	4,7	3,8	13,4	—	—	—	
110—111,5	92,3	0,8	0,8	0,2	5,5	—	—	—	—
115—116,5	53,0	0,4	—	30,9	14,9	—	—	—	—
120—121,5	46,5	0,4	—	30,6	22,4	—	—	—	—
125—127	57,3	0,5	—	11,7	30,6	—	—	—	—
131—133	55,0	0,6	—	12,7	31,0	—	—	—	—
137—139	42,0	0,6	—	15,7	41,0	—	—	—	—
142—144	22,8	0,7	—	17,1	58,8	—	—	—	—
148—150	58,0	1,1	—	9,8	31,0	—	—	—	—
158—160	87,6	—	1,4	2,4	0,1	3,7	Spur	Spur	5,8
164—166		—	1,3			(7)	18,4		
172—174		—	1,6	(2)		(5)	Spur	(9)	
176—178		—	1,2	8,9		Spur	—	23,6	
180—182	44,8	2,9	Spur	23,2	0,8	—	—	Spur	27,6
181—154	(20)	3,1	—	15,6	51,5	—	—	—	

Die offenen Felder bedeuten „vorhanden, aber nicht ermittelt“. Eingeklammerte Zahlen sind nur geschätzt.

c) Zone des sylvinitischen Kieseritanhydrithalit (65—82 m).

Der durchschnittliche Bestand ist 4,3% Anhydrit, 1% Polyhalit, 4,1% Kieserit, 2—6% Sylvin, 0,7% Carnallit und 85—87% Steinsalz.

d) Zone des anhydritischen Carnallithalits (82—114 m).

Bei 82 m verschwindet Sylvin, tritt aber zwischen 102 und 107 m wieder auf. Carnallit erscheint hier in größeren Mengen, Gehalt 2,8 bis 13,4%, der Gehalt an Kieserit ist sehr gering.

2. Zone des carnallitischen Kieserithalits (114—125 m).

Durchschnittliche Zusammensetzung: 50% Steinsalz, 31% Kieserit, 19% Carnallit, 0,4% Anhydrit.

3. Zone des kieseritischen Carnallithalits (125—150 m).

Durchschnitt: 54% Steinsalz, 32% Carnallit, 13% Kieserit und 0,6% Anhydrit.

II. Ältere deszendente Salzfolge.

1. Älteres deszendentes Steinsalz.

Das Gestein besteht aus 66 bis 92% Steinsalz. Ferner kommen vor: Sylvin etwa 5,8%, Kieserit zwischen 2,4 und 8,9%, Langbeinit ist in den oberen Schichten sehr verbreitet, bis 23,6% zwischen 176—178 m.

a) Grenzsatz (150—161 m).

Enthält bis 15% Kieserit, Gehalt an Steinsalz 88%.

b) Zone des Vanthoffithalits (161—168 m).

Mengenverhältnis sehr schwankend, außer Vanthoffit kommen vor: Löweit, Langbeinit, neben wenig Kieserit, Sylvin, Polyhalit und Carnallit.

c) Zone des Löweithalits (168—173 m).

Hier herrscht neben Steinsalz Löweit vor, daneben Vanthoffit, Kieserit, Langbeinit, Sylvin, Polyhalit, Carnallit.

d) Zone des Langbeinithalits (173—176 m).

Langbeinit herrscht vor, daneben treten auf: Kieserit, Löweit, Sylvin, Polyhalit, Carnallit.

2. Zone des Kieseritsylvinhalits (179—182,5 m).

Bei Meter 179 tritt eine scharfe Grenze in der Zusammensetzung des Gesteins ein. Hier ist das Ende der Region des älteren deszendentes Steinsalzes (150—179 m), welche sich in Grenzsatz, Vanthoffit, Löweit und Langbeinit gliedert.

Gleichzeitig ist Meter 179 die liegende Grenze für die Kieseritsylvinzone (179—182,5 m). Mit Meter 179 verschwinden Langbeinit, Löweit und Polyhalit. Dagegen herrschen nunmehr Kieserit und Sylvin vor. Der Carnallitgehalt ist immer noch gering (0,8%). Der Gehalt an Steinsalz sinkt bis 45%. Dagegen steigt der Tongehalt und der Anhydritgehalt.

3. Zone des kieseritischen Halitcarnallits.

Diese folgt von 182,5 bis 186 m. Bei Meter 186 wird sie von grauem Salzton überlagert. Das Gestein dieser Zone besteht aus etwa 52% Carnallit, 20% Steinsalz, 16% Kieserit, 3% Anhydrit und verhältnismäßig viel Eisenoxyd. Siehe die Untersuchung von G. Parchow (S. 1244).

III. Der graue Salzton.

Bei Meter 186 wird die Carnallitzone von grauem Salzton überlagert. Mächtigkeit etwa 6—8 m. Seine Zusammensetzung siehe S. 1240).

Analysen von Salzgesteinen.

Es wurden bereits früher einige Analysen von Salzmineralgemengen gegeben. (Siehe S. 1048.) Es folgen nun noch nach H. E. Boeke¹⁾ Durchschnittsanalysen als chemische Normalzusammensetzung der Salzgesteine.

	1.	2.	3.	4.
Na	8,67	6,69	24,39	17,70
K	8,31	11,40	18,17	11,71
Mg ²⁾ alkol.	5,17	7,09	0,22	0,44
Mg ³⁾ n. alkol.	2,82	—	0,11	4,39
Ca	0,59	0,59	0,18	0,59
Cl	35,91	41,31	54,73	39,19
SO ₄	12,51	1,41	0,84	18,76
Ton ⁴⁾	0,86	—	0,26	1,72
H ₂ O	26,17	31,51	1,09	5,48
	101,01	100,00	99,99	99,98

1. Kieseritischer Halitcarnallit (normales Carnallitgestein).
2. Halitcarnallit (kieseritfreier, sog. hochprozentiger Carnallit).
3. Sylvinhalit (Sylvinit).
4. Kieseritischer Sylvinhalit (Hartsalz).

	5.	6.	7.	8.
Na	12,66	10,74	20,50	22,49
K	21,13	11,27	8,85	2,78
Mg ^{alkol.}	0,02	—	—	—
Mg ^{n. alkol.}	0,03	6,67	5,40	4,56
Ca	7,79	0,37	0,35	—
Cl	38,40	27,25	33,07	0,73
SO ₄	18,90	26,56	31,06	67,43
Ton	0,70	2,71	—	—
H ₂ O	0,17	14,44	0,71	1,8
	99,80	100,01	99,94	99,79

5. Anhydritischer Halitsylvin (Anhydrithartsalz) von den Nordhäuser Kaliwerken Wolkramhausen.
6. Halitkainit (Kainit).

¹⁾ H. E. Boeke, Kali 4, 1 (1910); siehe auch N. JB. Min. etc. 1909, I, 29.
²⁾ Mg^{alkol.} bedeutet alkohollösliches Mg.
³⁾ Mg^{n. alkol.} bedeutet nicht alkohollösliches Magnesium.
⁴⁾ Die Tonmengen sind wasserfrei angegeben.

7. Langbeinitalit von der Gewerkschaft Friedrich-Franz, Lübtheen.
8. Vanthoffitgestein von Wilhelmshall bei Anderbeck.

Siehe auch H. E. Boeke über graphische Darstellung der Salsgesteine, I. c.

Calcium- und Magnesiumgehalt der Kalilagerstätte
der Mansfelder Mulde [nach P. Kling¹⁾].

Meter	% Ca	% Mg	Meter	% Ca	% Mg
0—7	1,39	—	105—112	0,18	4,10
7—17	1,83	—	112—119	0,19	4,44
14—21	1,45	Spur	119—126	0,30	5,09
21—28	1,77	0,02	126—133	0,26	3,55
28—35	1,18	0,07	133—140	0,25	5,38
35—42	1,68	0,04	140—147	0,20	3,66
42—49	1,27	0,31	147—250	0,47	5,70
49—56	2,75	2,33	250—258	0,26	8,12
56—63	1,19	1,01	258—265	0,77	7,85
63—70	2,90	2,11	265—272	0,93	8,00
70—77	0,32	1,11	272—279	0,66	8,19
77—84	0,21	2,74	279—286	0,93	7,90
84—91	0,23	2,25	286—293	1,26	7,15
91—98	0,20	2,39	293—300	1,86	7,54
98—105	0,16	4,60	—	—	—

	147—250	250—258	258—265	265—272	272—279	279—286	286—293	293—300
Na . . .	16,97	8,82	8,23	7,45	6,69	8,51	9,40	6,29
K . . .	6,98	8,48	8,54	8,77	8,93	7,85	9,09	10,03
Mg . . .	5,71	8,12	7,85	8,00	8,19	7,90	7,15	7,54
Ca . . .	0,49	0,26	0,77	0,93	0,66	0,93	1,26	1,86
Cl . . .	43,16	36,70	37,59	37,50	37,55	37,44	38,42	35,34
SO ₄ . . .	9,24	12,10	9,49	9,34	8,03	10,05	9,88	11,74
H ₂ O . . .	17,39	24,98	27,08	27,48	29,39	26,72	24,60	26,52
Unlösliches	0,24	0,25	0,35	0,30	0,22	0,31	0,67	0,85
Summe	100,18	99,71	99,90	99,77	99,66	99,71	100,47	100,17
Alkohollösl.								
Mg . . .	3,64	5,10	5,67	5,70	6,25	5,54	5,22	5,66
Ca . . .	0,07	0,18	0,39	0,82	0,51	0,62	0,31	0,06

	147—250	250—258	258—265	265—272	272—279	279—286	286—293	293—300
Tachydit .	0,90	2,33	4,64	10,58	6,58	8,08	4,01	0,77
Sylvin . .	2,40	1,22	0,36	2,29	—	0,31	2,50	2,00
Carnallit .	40,56	55,68	59,34	53,74	64,22	54,64	55,25	63,78
Kieserit .	11,77	17,16	12,37	13,08	11,03	13,42	10,96	10,70
Anhydrit .	1,43	0,27	1,29	0,37	0,51	1,05	3,23	6,11
Steinsalz .	43,09	22,70	20,80	18,98	16,97	21,60	23,85	15,95
Unlösliches .	0,24	0,25	0,35	0,30	0,22	0,31	0,67	0,85

¹⁾ P. Kling, ZB. Min. etc. 1915, 11.

Chemisches Profil der Salzablagerung im Berlepschbergwerk bei Staßfurt (nach H. E. Boeke.¹⁾)

Strecke	Brombestimmung			Carnallitbestimmung		Gew.- Proz. Cl	Gew.- Proz. NaCl be- rechnet	Brom- gehalt auf 100 g Carnallit
	g Salz	ccm 0,04 N Thiosulfat	Gew.- Proz. Br	g Salz	Gew.- Proz. Carn.			
0 — 1,5 m	50	7,95	0,013	50	0,29	58,60	96,54	—
15 — 16,5 "	50	8,67	0,014	—	—	—	—	—
30 — 31,5 "	50	8,30	0,013	—	—	—	—	—
50 — 51,5 "	50	11,51	0,018	50	0,33	57,18	94,17	—
70 — 71,5 "	50	15,35	0,025	40	0,78	51,90	85,15	—
85 — 86,5 "	30	9,42	0,025	30	4,29	56,11	89,91	—
90 — 91,5 "	30	14,16	0,038	20	6,98	54,87	86,16	—
95 — 96,5 "	—	—	—	20	3,86	—	—	—
97,5— 99 "	—	—	—	20	2,45	—	—	—
100 —101,5 "	30	10,00	0,027	20	2,78	58,53	94,84	—
102,5—104 "	—	—	—	30	11,61	—	—	—
105 —106,5 "	30	18,30	0,050	20	13,36	45,55	66,74	0,27
107,5—109 "	—	—	—	20	8,59	—	—	—
110 —111,5 "	—	—	—	20	5,78	—	—	—
112,5—114 "	30	10,59	0,028	20	4,29	57,53	92,23	—
115 —116,5 "	—	—	—	20	15,29	—	—	—
117,5—119 "	—	—	—	20	14,56	51,19	75,30	—
120 —121,5 "	20	22,57	0,090	20	23,09	36,76	46,10	0,33
122,5—124 "	20	16,36	0,065	10	12,60	51,26	76,65	0,34
125 —127 "	20	36,02	0,144	10	32,17	45,76	55,20	0,39
127 —129 "	20	31,52	0,126	10	29,29	45,02	55,82	0,37
129 —131 "	20	24,28	0,097	10	20,98	49,18	67,90	0,36
131 —133 "	20	36,34	0,145	10	32,38	44,41	52,84	0,39
133 —135 "	20	27,10	0,108	10	24,35	48,56	64,76	0,36
135 —137 "	20	33,68	0,135	10	32,43	44,99	53,78	0,37
137 —139 "	10	17,15	0,137	5	42,77	41,16	40,94	0,297
139 —140,5 "	20	19,41	0,078	10	17,50	49,53	70,71	0,33
	10	9,42	0,075	10	17,43	—	—	—
139,5—140,5 ²⁾ m	10	15,62	0,125	5	39,63	37,41	36,71	0,295
140,5—142 m	10	21,55	0,172	10	53,71	38,25	29,21	0,307
142 —144 "	10	23,21	0,186	5	61,37	36,37	21,27	0,295
144 —146 "	10	21,90	0,175	5	64,25	39,34	24,36	0,263
146 —148 "	10	17,63	0,141	5	50,94	38,54	31,45	0,264
148 —150 "	20	25,44	0,102	5	35,01	47,04	55,51	0,258
150 —151,5 ²⁾ m	20	14,15	0,057	50	0,83	46,72	—	—
158 —160 m	50	34,15	0,055	50	0,34	55,91	—	—
168 —170 "	50	19,43	0,030	—	—	53,44	—	—
178 —180 "	20	7,43	0,030	50	0,67	43,06	—	—
180 —182 "	20	18,60	0,074	50	0,99	40,72	—	—
182 —184 "	10	14,41	0,115	5	53,01	35,69	25,42	0,209
184 —186 "	10	16,74	0,134	5	59,51	35,20	20,51	0,220
187 —187,6 ²⁾ m	—	—	—	20	1,31	—	—	—
Schnüre zw. 83 und 87 m	—	—	—	20	14,86	—	—	—
Carnallitknolle 91 m	10	18,97	0,152	2,5	59,92	46,25	38,50	0,242
Carnallit 133—135 m	4	14,00	0,280	3,371	79,87	—	—	0,35
Carnallit 186 m	10	24,37	0,195	2,5	78,70	38,43	13,73	0,244

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. 45, 371 (1908).

²⁾ Bohrloch.

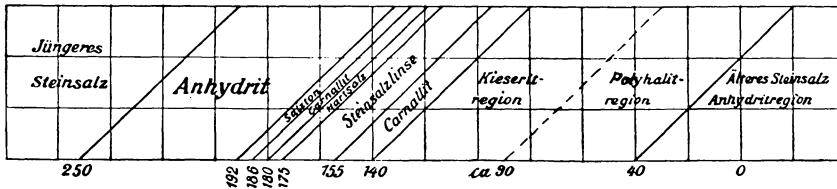


Fig. 144. Profil des Berlepschbergwerks bei Staßfurt. (Nach F. Rinne.)

Chemische Zusammensetzung des Salztons.

(Von W. Biltz,¹⁾ nach Analysen von E. Marcus.)

1. Grauer Salztton von Staßfurt.

	Harter Salztton etwa 186 m. R.	Salztton, schiefrig etwa 187 m. R.	Weicher Salztton, lehmig etwa 190 m. R.	Harter Salztton, dichta. Anhydrit etwa 192 m. R.	
In H ₂ O lösl.	NaCl	0,36 %	0,61 %	1,09 %	0,23 %
	KCl	—	0,31	0,40	0,16
	MgCl ₂	—	0,73	5,41	1,44
	K ₂ SO ₄	16,94	—	0,33	—
	CaSO ₄	36,11	35,14	1,19	0,92
	MgSO ₄	12,06	0,94	—	0,74
	CaSO ₄	22,72	27,06	0,87	0,70
	CaO	0,53	0,88	—	—
	MgCO ₃	—	—	—	75,43
	MgO	1,56	3,88	10,41	0,54
	K ₂ O	0,11	0,61	2,53	0,29
	Na ₂ O	0,26	0,005	0,38	0,09
	Al ₂ O ₃	0,78	4,51	17,04	2,16
	Fe ₂ O ₃	0,40	0,50	2,00	0,37
	FeO	0,05	0,49	1,56	1,51
	Mn ₂ O ₄	—	—	0,24	—
	ZnO	Spuren } 0,14	0,14	0,11	0,10
	SiO ₂	2,98	19,46	37,80	11,17
	TiO ₂	0,05	0,24	0,64	0,13
	P ₂ O ₅	Spuren < 0,01	0,01	0,13	0,08
	H ₂ O	0,51	3,99	16,39	3,94
	C	0,07	0,15	0,16	0,22
	CO ₂	0,69	0,53	0,75	—
	S	Spuren	Spuren	0,03	0,03
	Ba	—	—	—	—
	Zr	—	—	—	—
	Seltene Erden	—	—	—	—
V ₂ O ₅	—	< 0,02	0,02	< 0,01	
Rb	—	—	—	—	
Li	Spuren	Spektrosk. deutl.	Spektrosk. deutl.	Spuren	
NH ₃	0,00020	0,00064	0,00158	0,00030	
N ₂ O ₅	—	0,008	0,0016	—	
Cu	0,00017	0,00033	0,0005	0,00044	
Borsäure	—	nachweisbar	deutl. vorhanden	nachweisbar	
Br	—	Spuren	deutl. nachweisb.	deutl. nachweisb.	
Cr	Spur?	deutl. nachweisb.	deutl. nachweisb.	Spur?	
	100,18	100,20	99,48	100,26	
	+ SO ₄ 0,03	+ SO ₄ 0,01	+ Mg 0,04	- SO ₄ 0,01	
	+ Cl 0,01	100,21	99,52	100,25	
Bitumen	100,22	0,15	0,12	0,11	
	0,11				

¹⁾ W. Biltz, Z. anorg. Chem. 68, 91 (1910).

Roter Salzton.

(Nach W. Biltz.)¹⁾

		1.	2.	3.	4.	5.
		Blauer Ton	Roter Ton von Schönebeck	Roter Ton	Buntsand- steinton	Roter Ton von Sperenberg
In H ₂ O löslich	NaCl	1,65	2,34	8,74	5,89	14,69
	KCl	0,46	0,50	0,48	—	0,21
	MgCl ₂	1,21	1,10	1,25	—	3,83
	K ₂ SO ₄	—	—	—	0,13	—
	Na ₂ SO ₄	—	—	—	0,43	—
	CaSO ₄	20,48	16,27	3,50	6,25	4,52
	MgSO ₄	0,06	0,40	0,36	0,35	0,15
	CaSO ₁	4,52	2,96	0,27	0,02	0,27
	CaO	0,41	0,48	0,18	0,69	0,30
	MgO	8,75	5,92	5,98	11,20	7,37
	K ₂ O	2,24	2,11	2,53	2,49	1,78
	Na ₂ O	0,68	0,44	0,01	0,91	0,03
	Al ₂ O ₃	9,14	10,73	13,26	14,63	11,09
	Fe ₂ O ₃	1,17	2,71	2,16	3,59	2,15
	FeO	0,88	0,89	0,93	1,43	0,63
	Mn ₃ O ₄ , ZnO	0,17	0,05	0,09	0,10	0,08
	SiO ₂	35,45	45,24	52,24	42,93	40,17
	TiO ₂	0,43	0,53	0,52	0,76	0,51
	P ₂ O ₅	0,15	0,11	0,12	0,10	0,05
	H ₂ O	6,15	7,36	7,56	7,97	11,85
	C	0,09	0,03	0,08	0,06	0,18
	CO ₂	6,30	0,19	0,02	0,07	0,03
	S	Spuren	—	—	Spuren	—
V ₂ O ₅	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	
B ₂ O ₃	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0,19	
Rb	—	—	—	—	—	
Li	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	
Ni	"	"	"	"	"	
Cr	"	"	"	"	—	
Br	"	"	"	"	Spuren	
		100,41	100,37	100,29	100,03	100,09
		+ Mg 0,02		— Mg 0,01	— SO ₄ 0,01	— SO ₄ 0,02
		100,43		100,28	100,02	100,07

Als roter Salzton wurde eine Tonschicht zwischen jüngerem Stein-
salz und „Pegmatitanhydrit“ bezeichnet, die auch blaugrüne Partien in
unregelmäßiger Verteilung enthält. Die Untersuchung der Proben vom
Graf Moltkeschacht zu Schöneberg ergab eine unbedeutende Abweichung
von der mittleren Lage des oben angeführten grauen Salztons von
Staßfurt.

Der Sperenberger Ton unterscheidet sich von dem Schöneberger nur
durch größeren Wasser- und Borsäuregehalt.

¹⁾ W. Biltz, Z. anorg. Chem. **77**, 119 (1912).

Chemische Profile durch Salzablagerungen von Salzdetfurth.
(Nach H. E. Boeke.)¹⁾

Strecke	Brombestimmung			Carnallitbestimmung		Gew.- Proz. Chlor	Gew.- Proz. NaCl berechn.	Brom- gehalt auf 100g Carn- allit
	g Salz	ccm 0,01 N Thiosulfat	Gew.- Proz. Br	g Salz	Gew.- Proz. Carn.			
6—5 m	10	16,34	0,131	5	36,29	40,37	43,70	0,328
5—10 "	10	26,62	0,213	5	58,98	36,86	23,58	0,350
10—15 "	10	30,82	0,247	5	62,87	36,40	20,36	0,382
15—20 "	10	28,86	0,231	5	60,15	35,58	20,73	0,373
20—25 "	10	26,76	0,214	5	54,78	31,94	18,12	0,380
22—30 "	10	26,49	0,212	5	64,48	37,61	21,36	0,320
30—35 "	10	30,89	0,247	5	69,07	37,56	18,39	0,350
35—40 "	10	21,54	0,172	5	50,08	40,37	35,00	0,324
Salzton								
0—4 m	10	30,04	0,240	2,5	80,81	43,10	20,10	0,291
4—8 "	10	31,77	0,254	2,5	82,66	42,78	18,40	0,301
8—12 "	10	29,50	0,236	2,5	80,50	43,25	20,54	0,287
12—15 "	10	14,20	0,114	50	4,32	53,59	—	—
15—19 "	20	30,60	0,122	50	0,53	53,63	—	—
19—23 "	20	26,17	0,105	50	0,58	55,26	—	—

Bromgehalt der Salzlager. (Nach H. E. Boeke.)

Fundort	Brom- gehalt	Chlor- gehalt	Steinsalz- gehalt berechnet	Brom auf 100 g Carnallit
Staßfurt, Querprofil Berlepschbergwerk	—	—	—	0,282
älter Carnallit	—	—	—	0,224
descender Carnallit	—	—	—	0,293
Salzdetfurth, Querprofil	—	—	—	0,354
älter Carnallit	—	—	—	0,293
descender Carnallit	—	—	—	0,293
Gew. Burbach, Beendorf b. Helmstedt 300 m Sohle	0,244	36,29	11,96	0,317
Gew. Einigkeit, Ehmen b. Fallersleben	—	—	—	—
Südfeld 400 m Sohle	0,193	39,34	28,13	0,318
Nordfeld 400 m Sohle	0,192	37,89	21,43	0,287
Bergwerk Jessenitz, Mecklenburg	0,107	38,29	0,0	0,107
Gew. Friedrich Franz, Lübbtheen, Mecklenburg	—	—	—	—
Versuchsquerschlag 500 m I	0,189	43,63	23,79	0,241
Versuchsquerschlag 500 m II	0,158	37,96	23,71	0,249
Gew. Hildesia, Diekholzen b. Hildesheim	—	—	—	—
720 m Sohle streichende Strecke WNW	0,230	40,55	8,58	0,248
Gew. Frisch Glück, Eime b. Banteln	0,280	39,56	17,14	0,360
Gew. Desdemona, Alfeld (Leine)	—	—	—	—
475 m Sohle, 350 m nördl. v. Schachte	0,398 0,410	38,25	0,1	0,404
690 m Sohle Westfeld, 500 m vom Schachte	0,276	37,29	4,87	0,306
Gew. Hohenzollern, Freden (Leine)	—	—	—	—
680 m Sohle, First 11 SO	0,260	37,04	15,41	0,353
Königl. Bergwerk Bleicherode	—	—	—	—
609 m Sohle, Schachtquerschlag Süd	0,225	38,50	2,59	0,233
609 m Sohle, Parallelstrecke z. Hauptquer- schlag Süd	0,250	38,90	10,73	0,292
Gew. Alexandershall, Berka a. d. Werra	—	—	—	—
untere Sohle, Abt. D ₁ , Liegendes	0,111	45,62	42,02	0,197
untere Sohle, Abt. D ₃ , Hangendes	0,114	46,35	40,68	0,190
untere Sohle, Abt. C, mittlere Höhe	0,129	45,95	41,26	0,222

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. 45, 373 (1908).

Bromgehalt der Salzlager (Fortsetzung).

Fundort	Bemerkung	Brom- gehalt	Chlor- gehalt	Sylvin- gehalt	Stein- salz- gehalt	Brom auf 100 g Sylv. ber.
Salzdetfurth, desc. Lager Querprofil 15—19 m	Weiß, ohne Rückstand, löslich, kein SO ₄ , Spur Mg	} 0,122	53,63	53,5	46,6	0,214
Gew. Burbach, Beendorf b. Helmstedt, 360 m Sohle	Weiß mit wenig blauem Steinsalz, ohne Rückstand löslich, kein SO ₄ und Mg					
Bergwerk Jessenitz, Mecklenburg	Sylvinkristall (mit Oktaederflächen), aus dem erwähnten porphyr. Carnallit	0,072	47,41	100	—	0,072
Gew. Sigmundshall, Bokeloh b. Wunstorf	Weiß, 3% doppelbrechender Rückstand	} 0,133	54,63	31,9	65,1	0,363
Gew. Ronnenberg bei Hannover	Weiß, ohne Rückstand löslich, kein SO ₄ und Mg					
Gew. Justus, Volpriehausen	Hartsalz rot, regelmäßiges, von Salzton überlagertes Vorkommen	0,088 0,095	—	37,79	27,0	0,233
Gew. Justus, Volpriehausen	Hartsalz grau, unregelm. stockförm. Vorkommen im liegend. Steinsalz	0,108 0,108	—	36,00	42,05	2,278
Königl. Bergw. Bleicherode, 609 m Sohle, First I Ost, 2 m unter dem Hangenden	Sylvin aus gesch. Hartsalz herauspräpariert, ohne Rückstand löslich, kein SO ₄ und Mg	} 0,265	47,53	100	—	0,265

Jodgehalt der Salzlagerstätten.

Wie bereits S. 1001 bemerkt, ist Jod in den Salzmineralien: Steinsalz, Sylvin, Carnallit, Tachhydrit usw. teilweise gar nicht, teilweise nur in minimalen Mengen vorhanden, ganz im Gegensatz zu Brom, dessen Vorhandensein wir soeben dargelegt haben.

Immerhin wurden bereits S. 1003 die kleinen Jodmengen in den Salzmineralien angeführt.

H. E. Boeke¹⁾ hat durch synthetische Versuche die Abwesenheit des Jods zu erklären versucht. Er hat die Systeme KCl—KJ, Carnallit-Jodcarnallit, ferner MgCl₂ · 6H₂O — MgJ₂ · 8H₂O, sowie endlich NaCl—NaJ untersucht; die Versuche sind wie bei Brom bei der Temperatur von 25° ausgeführt.

H. E. Boeke glaubt, daß die kleine Menge von Jod im Steinsalz auf Einschlüsse von Mutterlauge zurückzuführen sei, indessen scheint nach späteren Arbeiten doch eine kleine Aufnahmefähigkeit der betreffenden Mineralien für Jod vorhanden zu sein, wengleich in viel geringerem Maße, als bei Brom.

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. 45, 486 (1908).

Auch für Tachydril hat derselbe Forscher Versuche ausgeführt. (Vgl. S. 1218.)

Ich verweise noch auf S. 1003, wo das Vorkommen von Jod behandelt wurde.

Eisengehalt der Salzlagerstätten.

Profil durch den Berlepschschacht in Neu-Staßfurt.

(Nach G. Parchow.¹⁾)

Ort	% KCl	% Carnallit	% Fe ₂ O ₃	% MgO
125 m	26,2	97,7	0,0020	0,0053
125,5 "	25,4	94,7	0,0024	0,0025
127 "	24	89,5	0,0023	0,0032
132 "	14	52,2	0,0120	0,3350
133 "	20,3	75,7	0,0033	0,0260
134,5 "	10,5	39,2	0,0170	0,4000
138 "	18,3	68,3	0,0103	0,3800
139,5 "	20,9	78	0,0103	0,0580
142 "	17,3	64,5	0,0140	0,3190
145,5 "	17	63,4	0,0220	0,1560
148,5 "	16,9	63	0,0175	0,0811
183 "	23,6	88	0,0217	0,0630
184 "	23,6	88	0,0148	0,0294
185,5 "	22,8	85	0,0612	0,0662
186 "	22,6	84,3	0,0610	0,0402

Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in Kalilagerstätten.

W. Biltz und E. Marcus²⁾ verfolgten das von H. E. Boeke untersuchte Profil (siehe S. 1239) und haben die verschiedenen Ablagerungen auf Ammoniak und Nitrat untersucht. Es ergab sich, daß der Gehalt an diesen Stoffen, wie der an Brom, auch an den Carnallit im allgemeinen gebunden ist.

Die Höchstmenge an Ammoniak betrug 0,77 mg in 10 g Salz mit 51,7 % Carnallit, also weniger als 0,01 %. Frei von Ammoniak waren:

Steinsalz, Sylvit, Polyhalit, Kieserit, Anhydrit, Tachydril und Bischofit.

Kainit zeigte 0,13 mg NH₃ auf 10 g (Vorkommen in Neu-Staßfurt).

Da der Ammoniakgehalt der Lagerstätten geringer ist, als der des Meeres im allgemeinen, so schließen W. Biltz und E. Marcus auf Mangel an organischem Leben bei der Entstehung der Lager.

Nitrit fehlt, dagegen kommt Nitrat in den mittleren Salztionschichten vor, in welchen Zimmermann Versteinerungen fand. Die Menge betrug 0,08 und 0,16 mg in 10 g Salz.

¹⁾ G. Parchow, Kali 4, 95 (1910).

²⁾ W. Biltz u. E. Marcus, Kali 3, 189 (1909); N. JB. Min. etc. 1909, II, 186.

Ammoniakbestimmungen aus dem Staßfurter Profil
des Berlepschbergwerk.
(Nach W. Biltz und E. Marcus.)

Bezeichnung der Probe	m	mg NH ₃ in 10 g	mg NH ₃ in 10 g Schnüre	K %	K % in den Schnüren	% Carnallit nach der Titration	% KCl ber.
Älteres Steinsalz	1	0,000	0,006	—	—	—	—
" "	2	0,000	0,012	0,006	0,013	—	—
" "	20	0,000	0,006	—	—	—	—
Älteres Steinsalz mit be- sonders breiten Anhydrit- schnüren	30	0,000	0,011	0,014	0,048	—	—
Älteres Steinsalz mit etwas Polyhalit	57	0,000	—	—	—	—	—
Probe aus d. Polyhalitregion	61	0,000	0,015	—	—	—	—
Kieseritschnüre	74	0,005	—	—	—	—	—
" "	83	0,005	0,028	0,18	3,48	—	—
Erster Carnallit	92	0,010	—	—	—	—	—
Dicke Kieseritschnüre	103	0,006	0,020	—	—	—	—
Dichter roter Carnallit mit etwas Kieserit	138	0,382	0,028	12,68	0,85	86,7	0,91
Dichter roter Carnallit	142	0,435	—	11,34	—	79,2	0,35
" " " "	148	0,360	—	9,20	—	61,1	1,12
Steinsalzlinsen	169	0,003	—	—	—	—	—
Hartsalz	182	0,008	—	9,94	—	2,1	18,4
Reiner Sylvin	ca. 185	0,610	—	51,49	—	1,1	97,8
Carnallit dicht am Salzton .	186	0,535	—	6,65	—	45,6	0,43
Carnallit mit Kieserit dicht am Salzton	186—187	0,770	—	7,66	—	51,7	0,72
Salzton im Kontakt	ca. 186—187	0,185	—	2,50	—	17,2	0,15
Salzton im Kontakt etwas höher	ca. 186—187	0,140	—	0,73	—	11,5	0,00
Harter Salzton	ca. 186—187	0,020	—	8,79	—	0,7	16,6
Salzton, schieferig	ca. 187	0,064	—	2,30	—	4,2	3,25
Weicher Salzton, lehmig	ca. 190	0,158	—	0,46	—	14,6	0,00
Harter Salzton dicht am An- hydrit	ca. 192	0,030	—	0,09	—	5,3	0,00
Anhydrit	ca. 195	0,007	—	—	—	—	—
Anhydrit, typisch	ca. 207	0,007	—	—	—	—	—
Anhydrit, grobkörnig	ca. 245	0,007	—	—	—	—	—
Anhydrit ca. 1 m vom jün- geren Steinsalz	ca. 250	0,006	—	—	—	—	—
Anhydrit, dicht, blaugrau im Kontakt	ca. 251	0,003	—	—	—	—	—
Jüngeres Steinsalz, rot	ca. 252	0,008	—	—	—	—	—
Jüngeres Steinsalz, weiß	ca. 260	0,003	—	—	—	—	—
Dichter Polyhalit	} außerhalb des Profils } aus Neu- staßfurt	0,012	—	—	—	—	—
Dichter Kieserit		0,012	—	—	—	—	—
Kainit, ganz rein		0,130	—	—	—	—	—
Tachhydrit		0,006	—	—	—	—	—

W. Biltz und E. Marcus¹⁾ haben auch auf Nitrat geprüft. In einem lehmigen Salzton fanden sie einen Gehalt von N₂O₅ > 0,1 mg und andererseits im schieferigen Salzton kleiner als 0,1 mg.

¹⁾ Nach W. Biltz u. E. Marcus, Z. anorg. Chem. 62, 194 (1909).

In den Vienenburger Proben war kein Nitrat, ebenso in denen von Friedrichshall. Es kommt Nitrat nur in den mittleren Salztonschichten von Staßfurt vor, das sind gerade die einzigen Schichten in denen Versteinerungen enthalten sind.

Brom- und Ammoniakgehalt des Salzlagers im Berlepschbergwerk.¹⁾

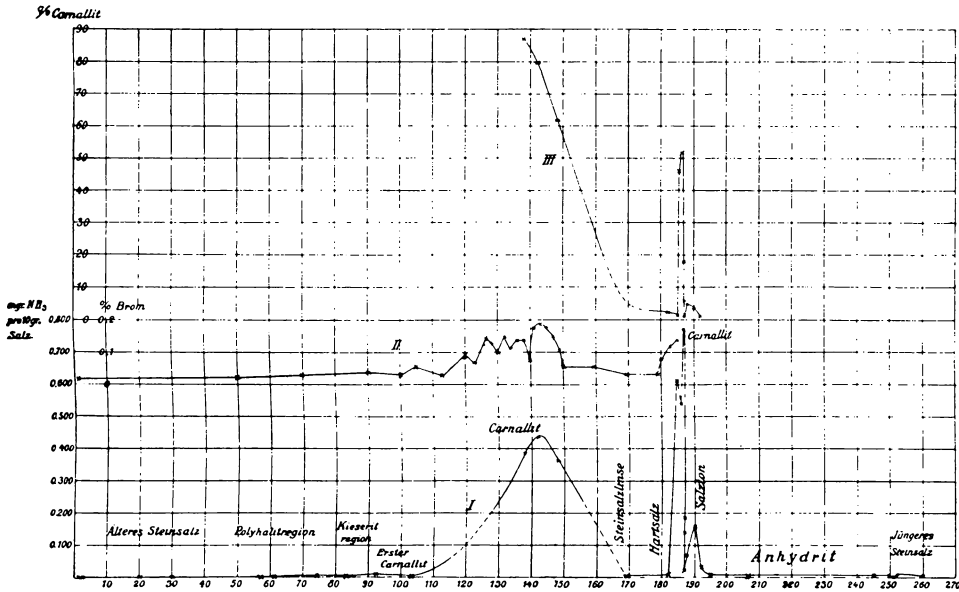


Fig. 145. > Meter Rinnescher Zählung vom Liegenden zum Hangenden.

I. Ammoniakkurve nach W. Biltz u. E. Marcus.

II. Bromkurve nach H. E. Boeke.

III. Carnallitkurve.

Verbreitung von Borsäure in den Kalilagerstätten.

(Nach W. Biltz u. E. Marcus.)²⁾

1. Staßfurter Profil. Die Anhydrit- und Polyhalitregion ist frei von Borsäure. Dagegen ist das ältere Lager von der Kieseritregion bis zum Salzton borsäurehaltig, wobei das Borat im Salz fein verteilt ist, Boracitknollen wurden bei der Untersuchung ausgeschlossen.

Das Borat ist im Salz fein verteilt, eine bestimmte Regel der Borverteilung, wie sie für den Gehalt an Brom oder an Ammoniak nachgewiesen wurde, ist nicht vorhanden.

2. Vienenburger Profil. Auch hier sind das jüngere Lager sowie das ältere Steinsalz borsäurefrei. Dagegen weisen die älteren Carnallite sowie der Bischofit des älteren Lagers und die Salztonen deutlich Bor auf.

¹⁾ Nach W. Biltz u. E. Marcus, l. c.

²⁾ Dieselben, Z. anorg. Chem. **72**, 302 (1911).

3. Proben aus Aschersleben. Die roten älteren Carnallite sind deutlich borhaltig.

4. Proben von verschiedenen Teilen der deutschen Kalisalz-lager. Es wurden 15 Proben untersucht, davon bestanden 10 aus deszen-dentem Carnallit und Hartsalz. Mit Ausnahme von einem waren alle bor-säurehaltig.

Die weiteren fünf Proben stammten aus posthumen Carnalliten und Syl-viniten, sie waren borfrei.

Im Graf Moltkeschacht, Schönebeck, kommt ein wenig mächtiger älterer Carnallit, und eine zweite, 7 m mächtige Carnallitschicht im jüngeren Steinsalz vor. Dieser Carnallit enthält 0,4935 und 0,1190% Borsäure-anhydrid.

Merkwürdig ist, daß das Salz in der Nähe der Boracitknollen nur sehr wenig Bor enthält.

Borgehalt der Salzlagerstätten.

(Nach W. Biltz u. E. Marcus.)¹⁾

Analysen aus dem Staßfurter Profil.

	m	% Rückstand	Farbe des Rückstandes	% B ₂ O ₃ berechnet auf	
				Einwage	Rückstand
Kieseritschnüre	74	0,6120	weiß	0,0182	2,97
" " " " " "	83	9,192	grauweiß	0,049	0,533
Erster Carnallit	92	0,940	weiß	0,0133	1,42
Dicke Kieseritschnüre . .	103	11,73	gelblich-weiß	0,0470	0,401
Dichter roter Carnallit . .	138	0,6513	} rötlich u. weiß	0,010	1,5
Kieserit a. demselben Stück	138	0,1233		0,010	8,1
Dichter roter Carnallit . .	142	1,530	weiß	0,116	7,56
" " " " " "	148	2,752	grau u. weiß	0,0892	3,24
Steinsalzlins mit Schnüren	169	0,300	"	0,1022	34,07
Schnüre mögl. gesondert .	169	0,4125	"	0,0578	14,0
Hartsalz	182	1,151	"	0,158	13,8
Reiner Sylvin	ca. 185	äußerst wenig	weiß	frei von B ₂ O ₃	
Carnallit dicht am Salzton	186	0,9415	rötl. u. grauw.	0,102	10,8
Carnallit mit Kieserit dicht } am Salzton	186—187	0,1920	glänz. rötlich und weiß	0,0350	1,82
Salzton im Kontakt					
Salzton im Kontakt, etwas } höher	ca. 186—187	60,80	"	0,30	0,49
Harter Salzton					
Salzton schieferig	ca. 187	62,60	dunkelgrau	0,12	0,19
Weicher Salzton, lehmig .	ca. 190	91,50	"	0,40	0,44
Harter Salzton, dicht am } Anhydrit	ca. 192	96,94	fast Schwarz	0,18	0,19
Dichter Polyhalit					
Dichter Kieserit		0,0810	grauweiß	0,0189	23,3

¹⁾ W. Biltz u. E. Marcus, Z. anorg. Chem. 72, 302 (1911).

Analysen von Proben verschiedener Herkunft.

	o/ Rückstand	Farbe des Rückstandes	% B ₂ O ₃ berechn. auf	
			Einwage	Rückstand
1. Hartsalz, obere Etage Abteilg. D. Schicht 66. Alexandershall, Berka an der Werra }	—	weiß	frei von B ₂ O ₃	
2. Älterer Carnallit unter dem grauen Salzton; Salzdetfurth ¹⁾ }	1,405	grau	0,0560	3,99
3. Hartsalz, grau. Liegendes Lager Gewerkschaft Justus, Volpriehausen }	7,21	grau	0,157	2,18
4. Hartsalz, rot. Hangendes Lager; ebenda }	2,975	rotgelb	0,142	4,76
5. Hartsalz, Handstücke; ebenda }	2,755	gelbrot	0,166	6,03
6. Konglomeratischer Carnallit, blaurot, 680 m Sohle First 11 S. O. Gewerkschaft Hohenzollern, Freden a. Leine }	1,291	grau	0,0919	7,12
7. Konglomeratischer Carnallit, hochrot; ebenda }	0,7175	rotglänzend	0,0035	0,49
8. Konglomeratischer Carnallit, Parallelstrecke 2, Hauptquerschlag S. Kgl. Bergwerk Bleicherode }	0,452	braunrot	0,0088	1,94
9. Konglomerat. Carnallit 690 m Sohle Westfeld; 500 m vom Schacht Gewerkschaft Desdemona, Alfeld a. Leine }	0,775	grauweiß	0,0796	10,3
10. Hartsalz, Mischprobe; Gewerkschaft Deutschland, Weetzen b. Hannover }	0,705	dunkelgrau	0,0639	9,06
11. Jüngerer Carnallit, kieseritfrei, Salzdetfurth ²⁾ }	0,0403	gelbrot glänzend	0,0002	0,4
12. Carnallit, kieseritfrei, 720 m Sohle. Streichende Strecke W.N.W. Gewerkschaft Hildesia, Diekholzen b. Hildesheim }	—	rötlich und weiß	} frei von B ₂ O ₃	
13. Sylvinit, weiß. Gewerkschaft Ronnenberg b. Hannover }	—	weiß		
14. Sylvinit, gelblich; ebenda }	—	weiß		
15. Carnallit, kieseritfrei; Versuchsquerschlag 500 m. Gewerksch. Friedr. Franz, Lübtheen in Mecklenburg }	0,0295	gelbweiß	0,0012	4,1

¹⁾ Vgl. bei Boeke, Z. Kryst. **45**, 374 (1908). Probe Nr. 7.

²⁾ Ebenda Nr. 11.

Analysen aus dem Vienenburger Profil.

	m	% Rückstand	Farbe des Rückstandes	% B ₂ O ₃ berechn. auf	
				Einwage	Rückstand
Carnallitkonglomerat	6	0,3100	rötlich u. weiß	0,0601	19,4
Älteres Steinsalz im Hangenden } über dem unt. Carnallitlager }	70	—	weiß	frei von B ₂ O ₃	
Bankiger Carnallit	90	0,5440	grauweiß	0,2013	36,99
Bischofit	110	0,0048	hellgelb	0,0011	23,5
Salzton, bituminös	148	75,65	dunkelgrau	0,16	0,21
Anhydrit	156	—	grauweiß	} kaum Reaktion mit Curcuma	
Sylvinit, sekundär aus jüngerem } Carnallit }	außer- halb des Profils	—	weiß	frei von B ₂ O ₃	
Salzton		70,18	dunkelgrau	0,19	0,27
Dichter Salzton, unmittelbar } daneben }	—	—	hellgrau	} frei von B ₂ O ₃	
Kainit, sekundär	—	—	weiß	}	
Carnallit, Handstück, weiß, } jüng. Bildung aus d. Han- } genden des ält. Carnallit . }	ca. 28	rückstandfrei und borsäurefrei			

Kupfergehalt der Staßfurter Proben.

(Nach W. Biltz u. E. Marcus.)¹⁾

	m	mg Cu	Extrahiert mit Königswasser
Älteres Steinsalz ohne die Schnüre	1	0,10	—
Ältere Anhydritschnüre	—	0,15	—
Älteres Steinsalz ohne die Schnüre	2	< 0,10	—
„ „ „ „ „ „	30	0,11	—
Anhydritschnüre, besonders breit	—	0,17	—
Dichter roter Carnallit	142	0,13 } 0,11 } 0,12	—
Carnallit dicht am Salzton	186	0,15	0,17
		fraktionsweise extrahiert	
Salzton im Kontakt	ca. 186—187	1,29	1,32
Harter Salzton	ca. 186—187	—	0,34
Schieferiger Salzton	ca. 187	0,60	0,72
Weicher Salzton, lehmig	ca. 190	1,00	0,96
Harter Salzton dicht am Anhydrit	ca. 192	—	0,88
Anhydrit	ca. 195	0,90	1,00
Anhydrit, typisch	ca. 207	0,22	0,26

Die zweite Kolonne gibt den Fundort in Metern Rinnescher Zählung an, die letzte Spalte gibt die in 200 g Einwage gefundene Kupfermenge.

¹⁾ W. Biltz u. E. Marcus, Z. anorg. Chem. 64, 240 (1909).

Es wurden dann noch weitere Proben aus dem unteren Zechstein untersucht.

	mg Cu in 200 g	
1. Grauer Salzton aus Salzmünde bei Halle a. S., Querschlag nach S.O. 25—26 m vom Schacht. Probe von Stücken, die Muscheln enthielten und z. T. noch Bruchstücke solcher aufweisen. Tiefe 855 m		2,70
2. Dolomit aus dem Hauptanhydrit im Schachte der Gewerkschaft Volkenrode bei Menterode in Thüringen, bituminös		0,50
3. Mergel aus dem unteren Zechstein, Bohrloch Saline } Heinrichshall. Tiefe 158 m } 5,20		5,46
4. Unterer Zechstein. Bohrung Mittelberg bei Koburg. } Tiefe 476 m } 36,0		3,50

Rubidiumgehalt der Salzlager.

Untersuchungen der Salzlagerstätten, wie sie für Brom, Ammonium und Bor systematisch durchgeführt wurden, existieren für den Rubidiumgehalt nicht. Es ist wahrscheinlich, daß die geringen Mengen von Rubidium, welche man auf den Salzlagerstätten findet, als isomorphe Beimengungen des Rubidiums als Chlorid und Carnallit vorhanden sind. Steinsalz und Sylvinit scheinen nur ganz geringe Mengen von Rubidium zu enthalten, dürften aber nicht ganz frei von Rubidium sein; am meisten scheint Carnallit Rubidium zu führen und es ist dieses Element wohl als Rubidiumcarnallit dem Kaliumcarnallit isomorph beigemischt.

Es wurden bereits früher einige Daten über den Rubidiumgehalt gegeben (vgl. S. 1188); hier die Resultate der Untersuchung von E. Wilke-Dörfurt.

	Rb-Gehalt auf 100 Teile Carnallitmineral
Carnallit aus der Kieseritregion	0,036
Carnallitregion, liegender Teil	{ 0,035 0,030
Carnallitregion, hangender Teil kleiner als	0,024
Posthume Carnallite	{ 0,036 0,032
Künstlicher Carnallit der Rohcarnallitverarbeitung	0,112

Der Rubidiumgehalt nimmt also gegen das Hangende ab, weil Rubidiumcarnallit schwerer ist als Kaliumcarnallit.

Die Entstehung der Salzlagerstätten.

Von Ernst Jänecke (Heidelberg).

A. Einleitung.

Die Theorie der Entstehung der Salzlagerstätten kann als abgeschlossen gelten. Sie baut sich auf wenig Tatsachen auf: in physikalisch-chemischer Hinsicht gehört hierzu zunächst die Tatsache der Bildung der Salzausscheidungen aus Laugen, die mittelbar oder unmittelbar mit dem Meerwasser zusammenhängen, alsdann auf deren Veränderung durch Einsinken in die Erde infolge

Überdeckung von Schichten späterer geologischer Zeiten und schließlich auf die Veränderung der Salzsichten und ihr Wiederauftauchen beim Abtragen der darüberliegenden Formationen oder Durchstoßen derselben infolge ihres geringen spezifischen Gewichts. Diese Veränderungen der primär ausgeschiedenen Salzsichten in der Erde sind wesentlich größer als sonst bei sedimentären Formationen. Bei konsequenter Durchführung ist es möglich, unter Benutzung der bekannten Löslichkeits- und Schmelzerscheinungen der Salze ein sehr genaues Bild der Salzfolge von diesen Gesichtspunkten aus zu erhalten, das in guter Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Vorkommen ist.¹⁾

Um vollständige Übereinstimmung von Theorie und Wirklichkeit zu bekommen müßte noch genau bekannt sein, in welcher Art geologische Vorgänge und zu welchen Zeiten der Bildung und Umwandlung der Salzlager sie mitgewirkt haben. In großen Zügen ist dieses erforscht. Bei der leichten Veränderlichkeit der Lager durch äußere Einflüsse ist es nicht verwunderlich, daß im einzelnen noch manches der Erklärung harrt.

So ist die Entstehung der Salzlager in gleicher Weise ein Problem der Chemie wie der Geologie. Anders als bei der Erklärung der Entstehung der Kohle- und Erzlager müssen aber in diesem Falle chemische Gesichtspunkte in weit größerem Maße herangezogen werden. Dieses doppelte Gesicht ist es auch, das eine einwandfreie Erklärung der Entstehung lange Zeit erschwert hat. Von geologischer Seite wurden manchmal die chemischen Tatsachen und von chemischer die geologischen nicht genügend gewürdigt. Der Streit, der so zeitweise zwischen Geologie und Chemie geherrscht hat, kann jetzt als beigelegt angesehen werden.

Die vorliegende Arbeit gibt eine kurze erschöpfende Darlegung der Grundlagen der Entstehung der Salzlagerstätten und schließt sich an die früheren Darlegungen des Verfassers an.²⁾

B. Löslichkeitsverhältnis der im Meerwasser gelösten Salze.

1. Allgemeines.

Für das Verständnis der Salzablagerungen und Umwandlungen bei verschiedener Temperatur ist eine genaue Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse unbedingt erforderlich. Da diese bereits für die meisten Salze früher angegeben wurden (dieses Handbuch, Bd. IV. 2, S. 35—112), können sie hier kürzer gefaßt werden. Die speziellen Angaben sind durch einige neuere Bestimmungen und durch die Löslichkeitsangabe der nicht behandelten Salze zu ergänzen. Bei der großen Zahl der gleichzeitig gelösten Salze kann selbstverständlich auch eine Löslichkeitsdarstellung nicht einfach sein. Eine wichtige Rolle bei den Auseinandersetzungen der Löslichkeitsversuche spielt die graphische Darstellung. Hierbei wurde nicht nur der Einheitlichkeit wegen,

¹⁾ Früher ist für die Salzlagerstätten vielfach eine Entstehung auf vulkanischem Wege angenommen worden. Diese Ansicht, die noch Leopold von Buch und Alexander von Humboldt teilten, ist längst verlassen worden, da sie zu Widersprüchen mit dem tatsächlichen Vorkommen führte. Kürzlich ist sie noch einmal wieder von G. E. Lichtenberger (Z. Kali 1927) als Entstehungsursache behauptet worden, worauf von Krull erwidert wurde. Es ist nicht nötig, hier wieder darauf einzugehen.

²⁾ E. Jänecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, II. Aufl. 1923. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

sondern auch aus inneren Gründen konsequent die vom Verfasser früher gegebene Darstellungsform gewählt,¹⁾ eine Form, die weder J. H. van't Hoff noch d'Ans, denen wir die wertvollsten Löslichkeitsdaten verdanken, anwenden.

Diese Darstellungsform wird jetzt allgemein benutzt. Sie ist gegenüber anderen für die vorliegenden Untersuchungen besonders deshalb von Vorteil, weil bei ihr zwei Faktoren, nämlich der Gehalt an Chlornatrium in den gesättigten Lösungen und die Wassermenge, die gerade zur Herstellung gesättigter Lösungen erforderlich ist, für gewöhnlich nicht mit enthalten sind. Dadurch kann die Veränderung der anderen Salzausscheidungen leicht quantitativ genau übersehen werden. Aus anderen Figuren lassen sich dann diese beiden Größen — Kochsalz und Wasser —, von denen das Wasser natürlich die größte Bedeutung hat, leicht entnehmen. Die Figuren 50—53 sowie Figur 58 (C. Doelter, Handb. Bd. IV. 2) enthalten diese Angaben; sie sollen noch einmal in bezug auf die Entstehung der Salzlager aus Meerwasser erörtert werden.

2. Zusammensetzung des Meerwassers.

Die hauptsächlichsten Salzlager, besonders Kalisalzlager, entstammen dem Zechstein. Es muß daher die Frage beantwortet werden, ob das Meerwasser auch damals bereits so zusammengesetzt war, wie jetzt. Bekanntlich ist jetzt das Meerwasser auf der ganzen Erde von außerordentlicher Gleichmäßigkeit. Unterschiede finden sich im allgemeinen nur in dem absoluten Wassergehalt und in nebensächlichen Bestandteilen. Nach der Ansicht der Geologen enthielt der Ozean von Anfang an die Salze, die auch jetzt noch in ihm gelöst sind. Die Auffassung, daß die Meere ursprünglich von Süßwasser erfüllt waren und durch Auslaugung der festländischen Gesteine durch die atmosphärischen Gewässer mit Salz gefüllt wurden, kann nicht aufrechterhalten werden. Es müßten sich dann ganz andere Lösungen gebildet haben, als der Zusammensetzung des Meerwassers entspricht. Das starke Überwiegen der Chloride, besonders gegenüber den Carbonaten, wäre unerklärbar.

Als Zusammensetzung des Meerwassers, aus dem durch Verdunsten die Salzlager in früheren Zeiten entstanden, darf also auch die jetzige angenommen werden. Auf 100 g berechnet enthält das Meerwasser etwa $3\frac{1}{3}$ g Salz in 100 g Lösung und hat folgende Zusammensetzung:

96,666 g Wasser	0,037 g Kalium	0,256 g SO ₄
1,020 g Natrium	0,040 g Calcium	0,007 g CO ₃
0,125 g Magnesium	1,843 g Chlor	0,006 g Brom

sowie 0,00002 g Bor und 0,0002 g Jod.

Auf 100 g Salz berechnet ergibt sich:

30,60 g Natrium	1,20 g Calcium	0,21 g CO ₃
3,75 g Magnesium	55,29 g Chlor	0,18 g Brom
1,11 g Kalium	7,68 g SO ₄	

sowie 0,0006 g Bor und 0,006 g Jod.

Die Metalle und Säurebestandteile sind natürlich in derartiger Menge vorhanden, daß sie sich zu neutralen Salzen ergänzen. Das Bor ist als Borax anzunehmen, also als Na₂B₄O₇. Nach A. Gautier soll Jod als eine organische

¹⁾ E. Jänecke, Z. anorg. Chem. **51**, 132—158 (1906); **52**, 358—367 (1907); **53**, 319—326 (1907); **54**, 319—321 (1907); **100**, 161—236 (1917); **102**, 41—65 (1918); **103**, 1—54 (1918). Kali **1**, 201—210 (1907); **6**, 255—258 (1912); **7**, 393—396 (1913); **13**, 161—164, 182—189 (1919). — W. Knapp, Gesättigte Salzlösungen. Halle a. S. 1908.

Jodverbindung und zum Teil suspendiert, dagegen nicht als Jodnatrium vorliegen. Die Form der nur in geringer Menge vorliegenden Salzbestandteile wird vielfach die der freien Ionen sein, denen die gleiche Menge entgegengesetzt geladenes Ion entspricht. Bei der Erforschung über die Bildung der Salzlager sind alle diese Stoffe zu berücksichtigen.

Die erste Ausscheidung beim Verdunsten des Meerwassers ist der kohlen-saure Kalk gewesen, der sich aus der leicht löslichen doppelkohlen-sauren Verbindung bilden kann. Die sonstigen in geringer Menge gelösten Salze können sich erst nach Anreicherung in der Mutterlauge ausscheiden, sofern sie nicht mit Salzen, mit denen sie isomorph sind, schon vorher ausgeschieden werden. Es ist z. B. Brom zusammen mit Chlorverbindungen zur Ausscheidung gelangt, im Gegensatz zu Jod, das keine Mischkristalle mit diesen bildet.

Die selteneren Stoffe sollen daher erst später behandelt werden. Es bleiben nach dieser Vernachlässigung übrig die schwefelsauren und salzsauren Salze von Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium, deren Sättigungsverhältnisse also zu berücksichtigen sind.

3. Die Löslichkeitsdarstellung der im Meerwasser gelösten Salze.

Zweierlei macht es möglich, in einer bildlichen Darstellung für eine bestimmte Temperatur einen Überblick über die gesamten überhaupt möglichen gesättigten Lösungen zu bekommen: Einmal das starke Vorherrschen von Chlornatrium gegenüber allen anderen Salzen, wodurch jedes von diesen nur aus gesättigten Kochsalzlösungen zur Ausscheidung gelangen kann. Ferner die geringe Löslichkeit der Kalksalze, falls sulfathaltige Lösungen in Frage kommen. Für die kalkhaltigen Ausscheidungsprodukte dienen die Löslichkeitsbestimmungen, da die Sättigungsbeziehungen durch den Kalkgehalt der Lösungen so gut wie gar nicht beeinflusst werden, im wesentlichen nur zur Festlegung der Art und weniger der Menge der ausgeschiedenen Kalksalze.

Eine eindeutige Darstellung der Löslichkeit der Meersalze hat J. H. van't Hoff gegeben, indem er sich auf eine konstante Wassermenge, nämlich 1000 Mole gleich 18000 g, bezieht. Diese soll hier aber nicht benutzt werden, da sie von der anschaulicheren Darstellungsart des Verfassers verdrängt ist, die jetzt allgemein benutzt wird. J. H. van't Hoff selbst hat diese noch als eine wertvolle Vereinfachung anerkannt.

Da die meisten Löslichkeitsangaben bereits früher ausführlich gemacht wurden (Bd. IV. 2), kann hier die Darstellung wesentlich gekürzt werden.

Es ist gezeigt worden (Bd. IV. 2, S. 86 f), wie es möglich ist, die Darstellung der Löslichkeit auf die Beziehungen von vier Größen zueinander zurückzuführen. Es sind das für jede Temperatur die Löslichkeitsbeziehung von drei Salzen zueinander. Die Salze sind hierbei in Molen zu rechnen, ebenso wie das zur Sättigung nötige Wasser und zwar nach der Formel:

$$100 m \text{ H}_2\text{O} \ x \text{Mg} \ y \text{K}_2 (100-x-y)\text{SO}_4$$

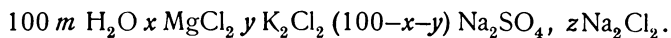
$$\text{oder } 100 m \text{ H}_2\text{O} \ x \text{MgCl}_2 \ y \text{K}_2\text{Cl}_2 (100-x-y)\text{Na}_2\text{SO}_4.$$

Als Salze sind also Na_2SO_4 , K_2Cl_2 und MgCl_2 benutzt. Vom Wasser abgesehen, kann die Sättigung durch ein ebenes Dreieck dargestellt werden. Die Übersicht über alle Temperaturen läßt sich alsdann räumlich wiedergeben, wie dieses in den vier Figuren 50, 51, 52 und 53 (Bd. IV. 2) geschehen ist. Diese Figuren beziehen sich auf das Mischungsverhältnis der Salze ohne

Wasser. Zur vollständigen Darstellung gehört noch die Beziehung von Wasser zur Temperatur, wie es in Fig. 58 (S. 101) dargestellt wurde.

Es wurde darauf hingewiesen, daß diese Darstellung nur durch Aufstellen der Bedingung eindeutig ist, daß stets Sättigung an Kochsalz herrscht, das nicht mit dargestellt wird. Außer den unmittelbar angegebenen Salzen ist alsdann außer den sonstigen Bodenkörpern stets noch Kochsalz vorhanden. Die Lösungen, welche von diesem gleiche Mengen gelöst enthalten, ließen sich in einer zeichnerischen Darstellung zu Kurven vereinigen. Die Löslichkeitsmodelle, die alsdann erhalten werden, wären dann vergleichbar der räumlichen Darstellung eines Gebirges, auf dem noch die Werte für gewisse Größen, z. B. gleiche Temperatur, gleiche Regenmengen oder andere, durch Kurven dargestellt sind.

In die Formel, die sich auf die Sättigung bezieht, muß noch die Menge Kochsalz mit angegeben werden, so daß sich ergibt:



Wie der Wassergehalt der Wassergehalt-Temperatur-Kurven (Fig. 58), müßten solchen von Kochsalz-Temperatur [vgl. Z. anorg. Chem. **103**, 53 (1918)], der Gehalt an NaCl, der bei Sättigung vorhanden ist, entnommen werden.

Für die weitere Betrachtung ist die Lage der Salzpunkte im Dreieck wichtig. Da die Dreiecksdarstellung Molekülbeziehungen angibt, müssen die Halbierungspunkte der Kanten Mg—SO₄ und K₂—SO₄ den Salzen MgSO₄ und K₂SO₄ entsprechen. Die Verbindungslinie dieser teilt das Dreieck in zwei Teile. Auf einer Seite muß, um eine Ergänzung zu neutralen Salzen zu erhalten, Na, auf der anderen Cl herangezogen werden. Die dadurch entstehenden beiden Teile des Dreiecks lassen sich alsdann auffassen einerseits als Mischungen der drei Salze Na₂SO₄—K₂SO₄—MgSO₄, andererseits als Mischungen des reziproken Salzpaars K₂Cl₂ + MgSO₄ = K₂SO₄ + MgCl₂. Nur infolge ständiger Sättigung an NaCl besteht ein kontinuierlicher Übergang des Dreiecks (K₂, Na₂, Mg)SO₄ in das Trapez (K₂, Mg)(SO₄, Cl₂), wodurch das größere Dreieck entsteht. Andernfalls wären zwei verschiedene Systeme dargestellt, die zufällig ein gemeinsames Grenzsystem, nämlich K₂SO₄—MgSO₄ hätten.

Wie die Salze K₂SO₄ und MgSO₄ in dem Dreieck gewisse Punkte darstellen, tun dieses auch alle anderen. Diese Darstellungsmöglichkeit ist ein großer Vorzug gegenüber der J. H. van't Hoff'schen Art der Darstellung. Die Salze sind alsdann unter Vernachlässigung von Na und Cl auf die Formel $100 m \text{ H}_2\text{O } x \text{ Mg } y \text{ K}_2 (100-x-y) \text{ SO}_4$ umzurechnen. Es ist wünschenswert, für die Gewichtsmenge die gerade durch diese Formel ausgedrückt wird einen einfachen Ausdruck zu haben. Sie soll die Formeleinheit genannt werden, ein Ausdruck, der natürlich auch für Lösungen gilt.

Die Umrechnung der chemischen Formeln auf die angegebenen ergibt für x , y und m bestimmte Zahlenwerte, die für die verschiedenen Salze in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Wie die Tabelle S. 1255 zeigt, weichen die Werte m des Wassergehaltes bei Bezugnahme dieser Formeln oft erheblich von denen der chemischen Formeln ab. Diese Werte werden, wie die Figur zeigt, in das Dreieck eingetragen. Ein jeder solcher Punkte entspricht dann einem bestimmten Salze. Bei den Hydraten liegen die Punkte im Raume und der Wassergehalt ist räumlich oberhalb der Punkte aufzutragen.

Tabelle I.

Die Salze umgerechnet auf die Formel:

$$100 m \text{ H}_2\text{O} a \text{ SO}_4 b \text{ K}_2 (100-a-b) \text{ Mg.}$$

Name	Chemische Formel	100-x-y (SO ₄)	x Mg	y (K ₂)	m H ₂ O
Anhydrit	CaSO ₄	100	—	—	—
Astrakanit	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	66,5	—	—	1,33
Bischofit	MgCl ₂ · 6H ₂ O	—	—	—	6,00
Carnallit	KMgCl ₂ · 6H ₂ O	—	33,5	66,5	4,00
Glauberit	CaNa ₂ (SO ₄) ₂	100	—	—	—
Gips	CaSO ₄ · 2H ₂ O	100	—	—	2,00
Glaserit	K ₄ Na ₂ (SO ₄) ₃	60	40	—	—
Kainit	KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O	40	40	20	1,20
Kieserit	MgSO ₄ · H ₂ O	50	—	50	0,50
Langbeinit	Mg ₂ K ₂ (SO ₄) ₃	50	33,3	16,7	—
Leonit	Mg ₂ K ₂ Na(SO ₄) ₄ · 8H ₂ O	53,5	27,5	20	1,07
Loewit	Mg ₂ Na ₄ (SO ₄) ₄ · 5H ₂ O	66,7	33,3	—	0,83
Polyhalit	Ca ₂ K ₂ Mg(SO ₄) ₄ · 2H ₂ O	66,7	16,7	16,7	0,17
Reichardt	MgSO ₄ · 7H ₂ O	50	50	—	3,50
Schoenit	MgK ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	50	25	25	1,50
Sylvin	KCl	—	—	100	—
Syngenit	CaK ₂ (SO ₄) ₂ · H ₂ O	66,7	—	33,3	0,33
Thenardit	Na ₂ SO ₄	100	—	—	—
Vanthoffit	MgNa ₈ (SO ₄) ₄	80	20	—	—

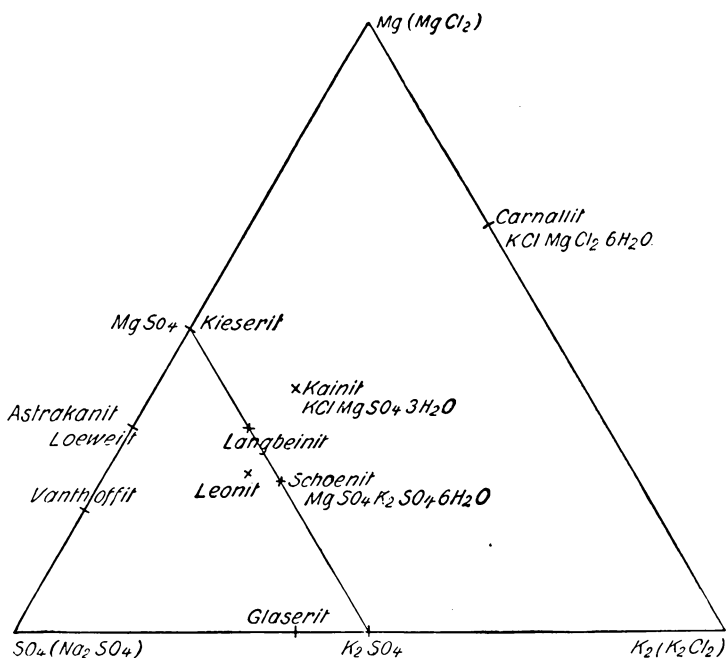


Fig. 146. Die Lage der Salzpunkte im Dreieck.

4. Räumliches Löslichkeitsbild für eine bestimmte Temperatur.

Für die weitere Untersuchung ist es zunächst nötig, das Verhalten der an Meerwassersalzen gesättigten Lösungen bei bestimmten Temperaturen genauer zu untersuchen. Sehr anschaulich läßt sich für eine konstante Temperatur räumlich zum Ausdruck bringen, wenn oberhalb des ebenen regulären Dreiecks, das alle möglichen Salzmischungen ohne Wasser umfaßt, der Wassergehalt räumlich aufgetragen wird. Die Dreiecksdarstellungen der Sättigung sind alsdann aufzufassen als

Projektionen solcher räumlichen Darstellungen. Für 25° gilt ein Modell, wie es die Figur 147 perspektivisch darstellt.

In dem Modell ist Na_2SO_4 (Thenardit), wie die Lage zeigt, das am wenigsten lösliche Salz, da es die größte Menge Wasser zur Lösung nötig hat. Der Punkt, der der Sättigung an Na_2SO_4 entspricht, liegt sehr hoch. Hierbei ist allerdings die nicht dargestellte gelöste Kochsalzmenge in diesem Punkte auch am größten, so daß also nicht alles Wasser für die Auflösung von Na_2SO_4 in Anrechnung zu setzen ist. Der Unterschied in der NaCl -Menge der verschiedenen Salzlösungen ist sehr groß. Reine Na_2SO_4 -Lösung enthält bei 25° noch 510 Na_2Cl_2 und bei 83° gar 805 Na_2Cl_2 auf 100 Na_2SO_4 gelöst, MgCl_2 -Lösung dagegen nur 1 Na_2Cl_2 auf 100 MgCl_2 . Ließe sich die für die Kochsalzmenge zur Lösung erforderliche Wassermenge bei den

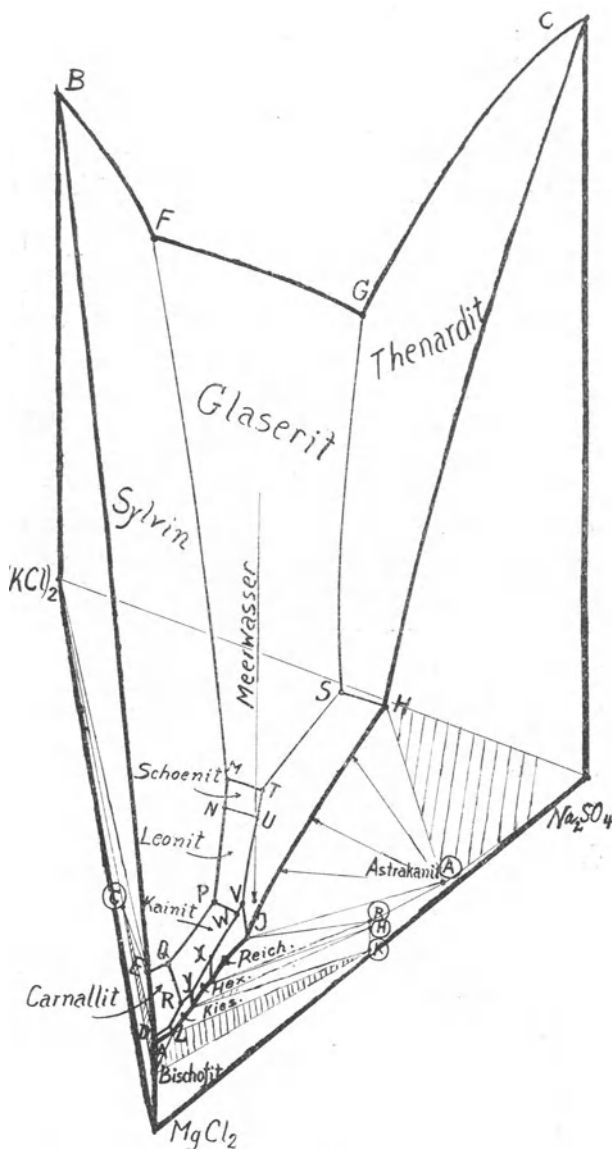


Fig. 147. Räumliches Sättigungsbild bei 25° mit Wasser als Ordinate.

gelöst, MgCl_2 -Lösung dagegen nur 1 Na_2Cl_2 auf 100 MgCl_2 . Ließe sich die für die Kochsalzmenge zur Lösung erforderliche Wassermenge bei den

Lösungen in Abzug bringen, so wären die Gegensätze in der Löslichkeit der verschiedenen Salze, also die starken Höhenunterschiede im Modell, sehr viel geringer. Infolge der Löslichkeitsbeeinflussung ist es aber nicht möglich, diese Wassermenge anzugeben. Auch die gelösten NaCl-Mengen könnten noch mit in die Darstellung hineinbezogen werden, indem auf dem Modelle Kurven gleicher Mengen aufgezeichnet würden.

Die Figur zeigt auch deutlich die Sättigungsfelder der übrigen Salze, die sehr verschieden sind. Nach dem bekannten Gesetz, das sich aus der Phasenregel ableitet, stoßen überall bei einer bestimmten Temperatur immer nur drei Sättigungsfelder aneinander. Ein besonderes Interesse hat das Feld des Astrakanits. Nach den genauen Feststellungen von J. d'Ans liegt der Punkt, der der gleichzeitigen Sättigung von Astrakanit und Reichardttit entspricht, an anderer Stelle als ihn J. H. van'tHoff glaubte gefunden zu haben. Der von J. H. van'tHoff angegebene Punkt würde einen merkwürdigen Knick in dem Modell verursachen. Die früheren (Bd. IV. 2) Tabellen geben nur die Eckpunkte des Begrenzungsfeldes an, alle anderen Lösungen sind daher zu interpolieren.

Nach neueren Daten sind die Löslichkeitsdaten nach folgender Tabelle zu verbessern und für die Temperaturen von 95° und 105° zu ergänzen.¹⁾ Das Langbeinifeld wird dadurch bei 83° erheblich größer, besonders auf Kosten des Kieseritfeldes. Aber auch Punkt *P* liegt weiter nach der KCl-Ecke hin, was bereits früher vom Verfasser vermutet wurde.

Tabelle II.

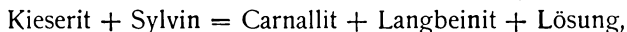
Ergänzung und Änderung der früheren Löslichkeitsdaten
(Bd. IV. 2, Tab. 29, S. 89).

	Temp.	H ₂ O <i>m</i>	Mg <i>x</i>	K ₂ <i>y</i>	SO ₄ 100 - <i>x</i> - <i>y</i>	Na ₂ <i>z</i>
<i>A</i>	25 °	9,69	100	—	—	0,7
<i>B</i>	25	50,9	—	100	—	258
<i>Z</i>	25	8,84	94,7	0,3	5,4	0,6
<i>M. W</i> ²⁾	25	60,5	70,5	6,7	22,8	305
<i>X</i>	55	10,7	79,3	7,0	13,7	6,5
<i>Z</i>	55	8,47	0,4	0,4	96,9	0,6
<i>A</i>	83	7,98	100	—	—	0,8
<i>B</i>	83	26,84	—	100	—	108,9
<i>E</i>	83	10,34	89,2	10,8	—	3,8
<i>P</i>	83	16,24	15,7	70,9	13,4	62,3
<i>R</i>	83	9,04	85,8	11,7	2,5	4,6
<i>Y</i>	83	12,3	74,8	10,0	15,2	19,7
<i>Z</i>	83	8,0	98,3	0,7	1,0	0,7
<i>P</i>	95	16,65	19,8	66,1	14,1	60,4
<i>R</i>	95	9,31	85,8	11,7	2,5	4,3
<i>Y</i>	95	14,2	70,0	12,5	17,4	31,1
<i>Z</i>	95	7,58	98,4	0,9	0,7	0,2
<i>P</i>	105	16,24	15,7	70,9	13,4	62,3
<i>R</i>	105	4,04	85,8	11,7	2,5	4,6
<i>S</i>	105	15,40	67,1	14,4	12,5	41,4
<i>Z</i>	105	7,00	98,5	0,9	0,6	0,7

¹⁾ G. Leimbach, Mitteil. d. Kalifornischen Anstalt 53, 11—47 (1925).

²⁾ Meerwasser bei Sättigung an Kochsalz.

Qualitativ ändert sich aber das Löslichkeitsbild nicht. Die von G. Leimbach für höhere Temperatur angenommene Berührung des Carnallit- und Langbeinitfeldes besteht nicht. Sie führte zu der unmöglichen Umsetzung:



das heißt der Bildung von Lauge und wasserhaltigen Salzen bei Wärmezufuhr aus wasserärmeren.

5. Löslichkeit der Kalksalze.

Von großer Bedeutung bei der Entstehung der Salzlagerstätten sind die Kalksalze, deren Löslichkeit deswegen bekannt sein muß. Dieses ist bereits früher (Bd. III. 2, S. 108—112) auseinandergesetzt worden. Wegen der geringen Löslichkeit der Kalksulfate wird das Sättigungsbild der Meerwassersalze bei Anwesenheit von Kalksalzen nur insoweit geändert, als zu den sonst vorhandenen Bodenkörpern noch ein kalkhaltiger hinzutritt, der je nach Art der Lösungen verschieden sein kann. Auf das Löslichkeitsbild der Meerwassersalze für eine bestimmte Temperatur, sei es nun räumlich oder als Dreiecksprojektion dargestellt, legt sich noch ein für die Kalksalze geltendes Bild. Welcher Art diese Bilder für die Temperaturen von 0, 25, 55 und 83° sind, ist in den Figuren 65—68, Bd. IV. 2, S. 108—110, dargestellt. Diese zeigen die Art wie sich für die Kalksalze die Ausscheidungsfelder mit der Temperatur verändern. Während bei 0° Polyhalit überhaupt nicht als Bodenkörper auftritt und bei 25° nur ein kleines Feld darstellt, umfaßt es bei 55 und 83° ein großes Gebiet des Dreiecks. Das Syngenitgebiet wird mit wachsender Temperatur kleiner, das an Stelle des Gipses bei 0° u. höherer Temperatur tritt usw. Die Einzelheiten zeigen die angeführten Figuren und Tabellen 36—39 (Bd. IV. 2, S. 110—112). Außer in den an den übrigen Meerwassersalzen gesättigten Lösungen können Kalksalze auch bereits in verdünnten Lösungen auftreten. Hier sind nur gewisse Lösungen von Interesse, die später erwähnt werden.

6. Borate.

Ähnlich wie für die Kalksalze ist auch für die Borate festgestellt, mit welchen anderen Meerwassersalzen sie gleichzeitig als Bodenkörper vorkommen können.¹⁾ An dieser Stelle sollen nur erwähnt werden einmal die beiden reinen Magnesiumsalze Pinnoit $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Ascharit $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von denen das B_2O_3 -reichere, der Pinnoit, in den an MgCl_2 ärmeren Lösungen vorkommt. Ferner die Doppelverbindungen Sulfoborit $2\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Boracit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, von denen der Boracit erklärlicherweise in den MgCl_2 -reichen Lösungen vorkommt. Die borsaurigen Salze sind infolge des geringen Gehaltes an Bor im Meerwasser nur in geringer Menge enthalten.

7. Löslichkeit von bromhaltigen Salzen.

In den Salzablagerungen ist auch Brom enthalten, jedoch niemals in Form einer reinen Bromverbindung. Das Brom ist stets chlorhaltigen Salzen isomorph beigemischt.²⁾ Genauer untersucht ist die Löslichkeit in dem System

¹⁾ J. H. van't Hoff, *Ozeanische Salzablagerungen* 1909, Heft II.

²⁾ H. E. Boeke, *Z. Kryst.* **45**, 345—361 (1908).

(K₂—Mg)(Cl₂—Br₂), also für das reziproke Salzpaar K₂Cl₂ + MgBr₂ = MgCl₂ + K₂Br₂. Dieses System hat wegen des Vorkommens des Carnallits und Bromcarnallits besonderes Interesse. Wie früher (Bd. IV, 2, S. 43 oder S. 54) angegeben, soll auch für dieses Salzpaar die Darstellungsform im Quadrat benutzt werden. Die von H. E. Boeke und anderen bestimmten Werte wurden auf diese Darstellungsart umgerechnet und sind in den folgenden Tabellen angegeben. Aus ihnen lassen sich alsdann die beiden folgenden Figg. 148 u. 149 konstruieren. Die Löslichkeitsangaben machen eine vollständige Isomorphie zwischen dem rhombisch kristallinen Chlor- und Bromcarnallit wahrscheinlich. In seiner ersten Arbeit¹⁾ hält H. E. Boeke die beiden für isodimorph, später sogar²⁾ für isotrimorph. Die Figuren geben die Löslichkeit bei 25° an. In der perspektivischen Darstellung befinden sich oberhalb des Quadrates die drei Flächen der drei isomorphen Salze: Brom-Chlorkalium, Brom-Chlorcarnallit und Brom-Chlormagnesiumchlorid. Die von oben nach unten verlaufenden Geraden geben den Zusammenhang zwischen den Bodenkörpern und den Mischkristallen an. Die eine vordere Fläche enthält das chlorhaltige System für sich, die weitere zugehörige das bromhaltige. Die zweite

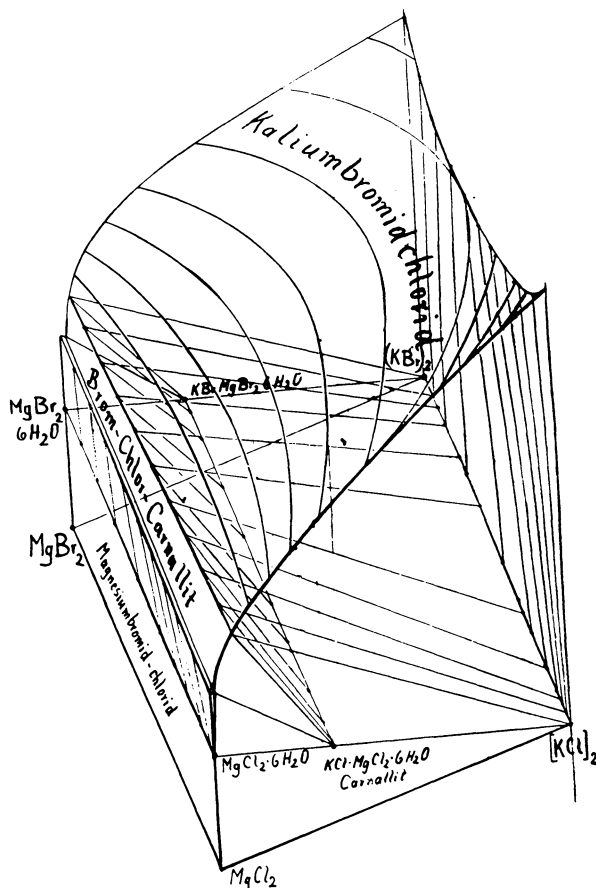


Fig. 148. Räumliches Sättigungsbild von (K₂Mg)(Cl₂Br₂) bei 20° mit dem Wassergehalt als Ordinate.

Fig. 137 gibt eine seitliche Projektion des räumlichen Bildes und gibt deutlich den Zusammenhang von Lösung und Bodenkörper und Mutterlauge in bezug auf Chlor- und Bromgehalt wieder. Aus den Figuren geht deutlich hervor, daß der Zusatz von Bromverbindungen zu dem chlorhaltigen System einen Eintritt von Brom in die Bodenkörper bewirkt. Die beim Verdunsten auftretenden Salze enthalten stets gleichzeitig Chlor und Brom. Auch andere Chlorverbin-

¹⁾ H. E. Boeke, Z. Kryst. 45, 358 (1908).

²⁾ Derselbe, Z.B. Min. etc. 1908 23, 710. Siehe S. 1202.

dungen, wie z. B. Kainit, nehmen Brom isomorph auf, wenn auch über den Umfang der Mischkristallbildung noch keine abschließenden Untersuchungen vorliegen.

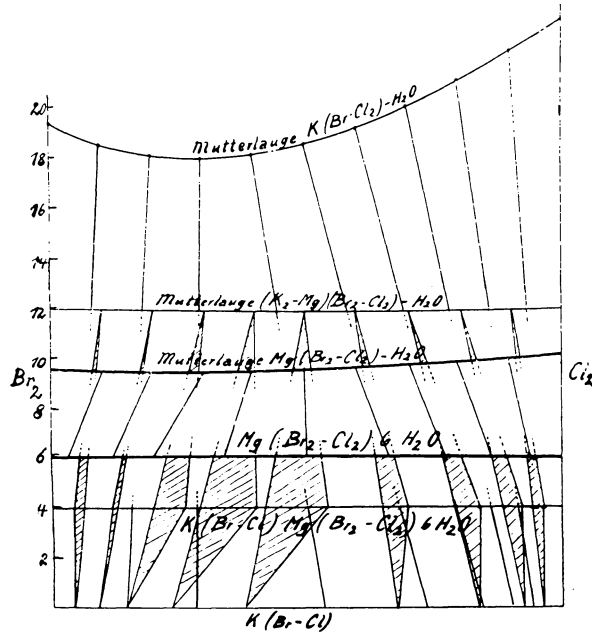


Fig. 149. Beziehungen zwischen Wassergehalt und Cl-Br-Gehalt in Bodenkörpern und zugehörigen Mutterlauge bei 20°.

Tabelle III.

Interpolierte Werte des Brom- und Chlorgehaltes in der Lösung und den Bodenkörpern.

I. $K(Br-Cl)-H_2O$ bei 20°. Bodenkörper: (KBr-KCl)-Mischkristalle.

Mutterlauge: Mole H_2O	19,4	18,5	18,0	18,0	18,1	18,4	19,2	19,9	20,9	21,9	23,2
Mol.-% KBr	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Bodenkörper: Mol.-% KBr	100	95	86	72	47	27	17	10	6	3	0

II. $Mg(Br_2-Cl_2)-H_2O$ bei 20°. Bodenkörper: (KBr.MgBr₂.6H₂O-KCl.MgCl.6H₂O)-Mischkristalle.

Mutterlauge: Mole H_2O	9,6	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10,2
Mol.-% $MgBr_2 \cdot 6H_2O$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Bodenkörper: Mol.-% $MgBr_2 \cdot 6H_2O$	100	94	88	80	66	50	34	23	14	7	0

III. $(K_2-Mg)(Br_2-Cl_2)-H_2O$ bei 20°. Zwei Bodenkörper.

Mutterlauge: Mole H_2O	12	12	11,9	11,9	11,9	11,9	11,8	11,9	11,9	11,9	12
Mol.-% $Br_2/(Br_2+Cl_2)$	109	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Bodenkörper: 1. Brom-Chlor-Bischofit	100	96	88	74	60	46	30	16	8	4	0
2. Brom-Chlor-Carnallit	100	95	91	86	77	63	33	17	8	4	0

C. Verhalten der Lösungen bei konstanter Temperatur.

1. Kristallisationsbahnen.

Sättigung an einem bestimmten Salze bedeutet einmal, daß man der Lösung dieses Salz in beliebiger Menge in festem Zustande zufügen kann, ohne daß sie sich ändert, zweitens wird dieses Salz auch aus der Lösung ausgeschieden, wenn sie verdunstet.

Durch die Fortnahme von Wasser aus einer gesättigten Lösung und Ausscheidung von Salz ändert sich meistens ihre Zusammensetzung. Eine Änderung muß immer eintreten, wenn die Lösung andere Zusammensetzung als das ausgeschiedene Salz hat. Nur bei den Lösungen in den Eckpunkten *A*, *B* und *C* haben die sich ausscheidenden Salze gleiche Zusammensetzung.

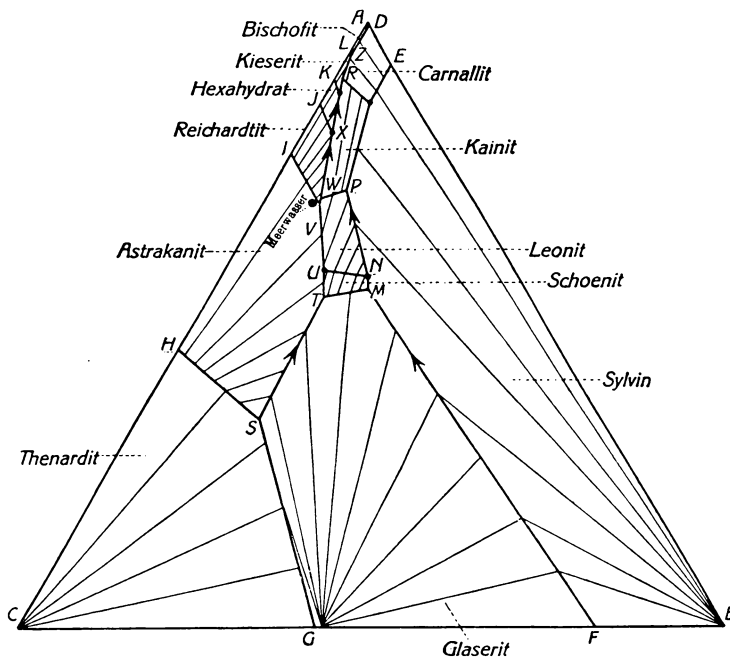


Fig. 150. Sättigungsdiagramm für 25° mit den Kristallisationsbahnen.

Verdunsten von Wasser und Auskristallisation der Salze ergibt für die Mutterlauge gewisse Bahnen, die beim Auskristallisieren durchlaufen werden. Diese Kristallisationsbahnen sind leicht zu konstruieren, indem durch die Salzpunkte Gerade und durch die zugehörigen Sättigungspunkte Gerade gelegt werden. Fig. 138 enthält für 25° die Kristallisationsbahnen der verschiedenen Salze, die das ganze Dreieck überdecken. Ihrer Richtung nach entfernen sie sich stets von den Salzpunkten. An den Grenzen zweier Felder stoßen sie in spitzem oder stumpfem Winkel aneinander. Bei spitzem Winkel ist die Richtung beider Kristallisationsbahnen nach der Grenzlinie hin gerichtet. Bei einem stumpfen

Winkel setzt sich die Richtung in dem einen Felde in dem anderen fort. Die Kristallisationsbahnen erfahren hier eine Brechung. Die Grenzkanten heißen in diesem Falle Übergangslinien, während sie in dem ersten selbst wieder Kristallisationsbahnen und zwar für die gleichzeitige Ausscheidung zweier Salze sind. In der Fig. 150 sind diese durch Pfeile kenntlich gemacht. Die Kristallisationsbahnen erlauben es sofort abzulesen, was aus irgendeiner Lösung wird, und welche Salze sich abscheiden, wenn sie, unbekümmert um die sich ausscheidenden Bodenkörper, isotherm verdunstet. Es braucht nur der Weg von dem gewählten Ausgangspunkte an, den Kristallisationsbahnen entlang durch die verschiedenen Gebiete verfolgt zu werden. Hierbei ergibt sich, daß alle in demselben Punkte *Z*, dem Kristallisationspunkte, aufhören. Die Entstehung der Salzlager aus Meerwasser ist jedenfalls im wesentlichen in dieser angegebenen Art vor sich gegangen, indem sich die ausgeschiedenen Salze einfach übereinanderlagerten, ohne daß früher ausgeschiedene Salze auf später entstandene einwirkten.

Aber auch dieses Verhalten des Gleichgewichtes von Mutterlauge mit vorher ausgeschiedenen Salzen muß untersucht werden. Ein solches besteht z. B. dann, wenn eine Übergangslinie von einer Kristallisationsbahn überschritten wird. Es muß alsdann eine Umwandlung des einen Salzes in das andere stattfinden. Die Lösung nämlich, die an der Grenze liegt, führt, wenn sie für sich weiter verdunstet, zu Lösungen, die das zweite Salz als Bodenkörper enthalten. Ist aber das erste Salz noch als Bodenkörper vorhanden, so muß, im Falle ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper besteht, beim Verdunsten der Grenzlösung eine Umwandlung dieses Salzes in das andere stattfinden, denn die Lösung, die beide Salze als Bodenkörper enthält, muß immer durch einen Punkt auf der Grenzlinie dargestellt werden. Die Lösung kann also diese so lange nicht verlassen, wie noch der erste Bodenkörper vorhanden ist. Erst wenn der erste Bodenkörper vollständig verschwunden ist, kann die Lösung die Grenzkurven verlassen und in das zweite Feld eintreten. Weil hierbei eine Lösung mit einem Bodenkörper unter Bildung eines anderen festen Körpers reagiert, finden solche Umsetzungen nur dann statt, wenn Lösung und Bodenkörper stets in inniger Berührung miteinander sind. Bei Versuchen im Laboratorium muß, um dieses zu erreichen, während der Verdunstung Lösung und Bodenkörper kräftig durchgerührt werden.

Aus der früheren perspektivischen Darstellung für 25° ist für die Lösungen, die auf den beiden vorderen Grenzflächen liegen, das Verhalten leicht zu erkennen. Die Verbindung der verschiedenen Salzpunkte mit den zugehörigen gesättigten Lösungen ergibt verschiedene Dreiecksflächen. Die schraffierten Dreiecke beziehen sich auf Gemische einer gesättigten Lösung (*D* und *E*, sowie *H*, *I*, *J*, *K*, *L*) mit zwei Salzen als Bodenkörper. Die übrigen Dreiecke beziehen sich auf Lösungen mit einem Salz als Bodenkörper. Dieses ergibt für jede Mischung leicht die Art der Bodenkörper und gesättigten Lösungen auf diesen Grenzflächen. Für Lösungen, dargestellt durch Punkte im Innern des Dreiecks, besteht in solchen Fällen folgendes:

Geben *I* und *II* die Anfangs- und Endlösungen auf der Grenzkurve wieder, so findet beim Verdunsten folgende Reaktion statt: Bodenkörper *I* + Lösung *I* = Bodenkörper *II* + Lösung *II* + Wasserdampf. Lösungen *I* und *II* liegen auf der Grenzlinie und sind zeichnerisch leicht zu finden, wenn man den Punkt aufsucht, der der Ausgangsmischung entspricht. Die Konstruktion

ist für Meerwasser, für welches sie allerdings wohl nur theoretisch Interesse hat, in Fig. 151 durchgeführt: *MW* stellt die Zusammensetzung des Meerwassers dar; bei bestimmten Temperaturen, z. B. 25°, scheidet sich Astrakanit aus, bis die Lösung der Zusammensetzung *I* entstanden ist. Dann kommt die Ausscheidung von Reichardtīt und Änderung der Lösung hinzu, bis die Zusammensetzung *II* der Mutterlauge erreicht ist. Die Kristallisationsbahnen und Richtungsänderung der Lösung sind durch die Pfeile angegeben.

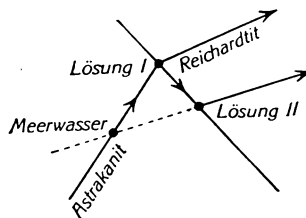


Fig. 151.

Das Verhalten von Lösungen in den Eckpunkten dreier aneinanderstoßenden Flächen, den sogenannten Dreisalzpunkten, ist auch ohne weiteres aus den Kristallisationsbahnen gegeben. Diese zeigen, daß es nur die eine Dreisalzlösung (*z*) gibt, die beim Verdunsten drei Salze gleichzeitig zur Ausscheidung bringt. Nur diese „Endlauge“ würde ohne Änderung ihrer Zusammensetzung unter Ausscheidung dreier Salze bei isothermem Verdunsten vollständig eintrocknen. Alle übrigen Dreisalzlösungen bringen beim Verdunsten und stetem Gleichgewicht von Mutterlauge und Bodenkörper nur einen oder zwei Bodenkörper neu zur Ausscheidung, indem andere verschwinden.

Das Verhalten bei konstanter Temperatur ist besonders klar zu erfassen, wenn das räumliche Bild benutzt wird. Wenn alle Punkte der Sättigungsfelder mit den zugehörigen Salzpunkten selbst verbunden werden, so ergeben sich auf dem Kopfe stehende pyramidenähnliche Körper. Im ganzen entstehen durch diese Zerlegung des räumlichen Gebietes unterhalb der Sättigungsfläche eine Anzahl Pyramiden oder Tetraeder, die erst das Verhalten aller möglichen Lösungen mit den verschiedenen Salzen vollständig klar machen. Die verschiedenen Körper zeigen, in welcher Art Lösungen und Bodenkörper zusammengehören. Die beim Verdunsten gesättigter Lösungen auftretenden Salze lassen sich einfach dadurch finden, daß in dem räumlichen Bilde der infolge Wasserverlustes unter der Sättigungsfläche liegende Punkt aufgesucht wird und festgestellt, innerhalb welches räumlichen Teiles er sich befindet. Für einzelne Fälle wird dieses noch erörtert werden.

Für weitere Auseinandersetzungen braucht aber meistens nur die Projektion der räumlichen Darstellung herangezogen zu werden.

2. Feststellung der Mengen der sich ausscheidenden Salze.

Für die Verfolgung der Ausscheidung beim Eindunsten von Meerwasser ist es natürlich sehr wichtig, die Mengen der Salze bestimmen zu können. Dieses kann sowohl rechnerisch als vielfach bequemer graphisch geschehen. Eine genaue Methode ist an einem anderen Orte gegeben. Es soll hier nur das sogenannte Hebelgesetz auseinandergesetzt werden. Wird aus einer Lösung *I* (Fig. 152) unter Verdunsten von Wasser und Ausscheidung eines Salzes die Lösung *II* gewonnen, so besteht die Gleichung:

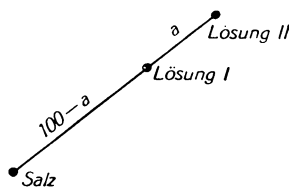


Fig. 152.

$$[\text{Lösung I}] = \frac{a}{100} [\text{Salz}] + \frac{100 + a}{100} [\text{Lösung II}] + x \text{ Wasser} + y \text{ NaCl.}$$

Die Entfernung von Salz und Lösung II ist gleich 100 gesetzt, die von Lösung I und Lösung II gleich a . x und y sind rückwärts aus dem Gehalt der Lösungen und des Salzes zu berechnen. Kommen auf Grenzlinien gleichzeitig zwei Salze zur Ausscheidung, so muß das Verfahren zweimal angewendet werden, wie dieses z. B. für Carnallit-Kieserit in meiner Broschüre (S. 29) für 25° und 83° geschehen ist. Die zahlenmäßige Durchrechnung ergibt einmal:

$$[R_1] = 0,0125 [\text{Carnallit}] + 0,0775 [\text{Kieserit}] + 0,91 [Z_1], \text{ das andere Mal:}$$

$$[R_2] = 0,102 [\text{Carnallit}] + 0,018 [\text{Kieserit}] + 0,88 [Z_2].$$

Diese beiden Gleichungen zeigen deutlich die Bedeutung der Lage der Punkte für die sich ausscheidenden Mengen an. R_1 und R_2 sind die Ausgangslaugen und Z_1 und Z_2 die Endlaugen bei 25° und 83°. Im ersten Falle wird etwa nur der achte Teil Carnallit, aber mehr als das Vierfache an Kieserit ausgeschieden als im zweiten Falle.

Ist eine Verdunstung derart, daß verschiedene Salze ausgeschieden werden und die Lösung in der graphischen Darstellung einen gebrochenen Linienzug durchläuft, so muß die auseinandergesetzte Methode mehrfach angewendet werden. Die Ausscheidungsmengen sind alsdann alle leicht festzustellen.

3. Auflösung von Salzen bei konstanter Temperatur.

Zur Beurteilung der Entstehung der Kalilager ist von größter Bedeutung das Verhalten von Salzen Wasser und Lösungen gegenüber. Aus den früher (Bd. IV. 2, S. 95—98) gegebenen Löslichkeitsbildern im Dreieck ist zusammen

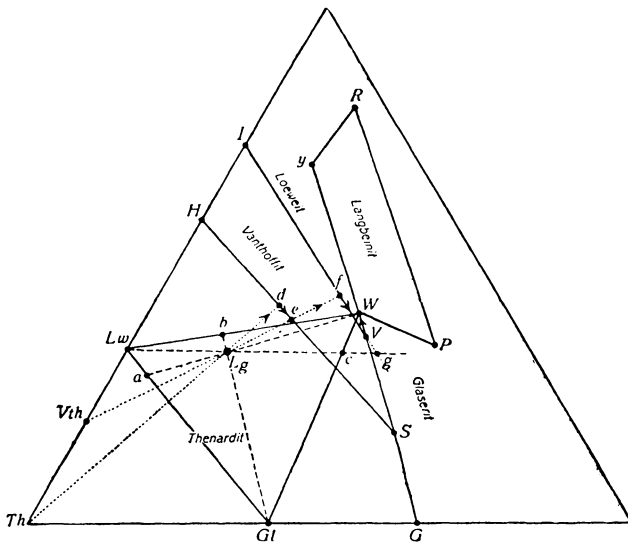


Fig. 153. Auflösung von Langbeinit bei 83°.

mit den Werten für den Wassergehalt leicht abzulesen, was aus den verschiedenen Salzen wird, wenn sie mit

Wasser oder verschiedenen zusammengesetzten Laugen zusammenkommen. Die Figuren gelten stets für mit Chlornatrium gesättigte Lösungen, was zu berücksichtigen ist. Folgende wichtige Umsetzungen sollen als Beispiel erwähnt werden.

Die Auflösung von Langbeinit in Kochsalzlösung bei 83°. Für die Darlegung soll die Temperatur von 83° vorausgesetzt

und zunächst die Auflösung von Langbeinit in Kochsalzlösung behandelt werden. In Fig. 153 ist zur besseren Auseinandersetzung der erforderliche Teil nochmals gezeichnet. Der Punkt Lg , der dem Langbeinit selbst entspricht, liegt in dem Sättigungsfelde des Thenardits. Eine Lösung, die durch vollständige Auf-

lösung des Langbeinit in Kochsalzlösung entstanden ist, gibt demnach beim Verdunsten als erste Ausscheidung Thenardit und nicht etwa Langbeinit. Solange aber Langbeinit im Überschuß vorhanden, also auch Bodenkörper der sich bildenden Lösung ist, kann nur eine Lösung entstehen, die bei 83° dieses Salz auch wirklich als Bodenkörper enthält. Es wird von dem Sättigungsfelde des Langbeinit (*WPR I*) eine bestimmte Lösung entstehen. Hierbei müssen sich aus dem Langbeinit andere feste Salze bilden, derart, daß diese mit der entstandenen Lösung zusammen die Zusammensetzung des Punktes *Lg* haben. Dieses sind Loewit und Glaserit und die sich bildende Lösung ist *W*. Bei einer räumlichen Darstellung der Löslichkeit bei 83° mit dem Wasser als Ordinate liegt das Dreieck *Lw.Gl.W*, so daß der Punkt *W* am höchsten liegt. Der Projektionspunkt *Lg* hat im Raume eine solche Höhe, daß er auf diesem räumlichen Dreieck liegt. Alsdann stellt das Dreieck das Gleichgewicht zwischen den drei Salzen Langbeinit, Loewit und Glaserit mit Lösung *W* dar. Die Mengen Wasser, die dem Langbeinit hinzuzufügen sind, damit die Lösung *W* und die beiden anderen Salze entstehen, lassen sich leicht aus der Fig. 153 berechnen, wenn man die gestrichelt gezeichneten Linien mißt und hieraus die Verhältniszahlen

$$m = \overline{aLg} : \overline{aW} = 0,36, \quad n = \overline{bLg} : \overline{bGl} = 0,09 \quad \text{und}$$

$$o = \overline{cLg} : \overline{cLw} = 0,55 \text{ berechnet. Es gilt dann die Gleichung:}$$

$$[\text{Langb.}] + x\text{H}_2\text{O} + y\text{NaCl} = m[\text{Lös. } W] + n[\text{Glas.}] + o[\text{Loew.}],$$

wobei Salze und Lösung in den Gewichtsmengen der Formeleinheiten auszudrücken sind. Die Wassermenge berechnet sich zu $x = 577$. Es ergibt sich somit, daß 6900 g Langbeinit mit einer Kochsalzlösung, die 10400 g Wasser neben überschüssigem Kochsalz enthält, bei 83° vollständig, unter Bildung von Loewit und Glaserit zersetzt werden.

Bei der Auflösung spielt in diesem Falle natürlich auch noch Kochsalz eine Rolle, da beide Salze, die entstehen, natriumhaltig sind. Um zu entscheiden, in welcher Art die Auflösung weiter vor sich geht, betrachtet man den Vorgang zweckmäßiger rückwärts. Es ist festzustellen, wie die isotherme Eindunstung der Lösung *Lg* vor sich geht, woraus dann durch Umkehrung der Gang der Auflösung von Langbeinit gefunden werden kann. Hierbei ist zu beachten, daß die Verdunstung jetzt derart sein muß, daß Bodenkörper und Lösung miteinander in Wechselwirkung treten, und nicht die Salze sich beim Ausscheiden einfach überschichten. Das weitere Verhalten, das an anderer Stelle (S.31) genauer erörtert ist, ergibt kurz folgendes: Für das isotherme Verdunsten einer gesättigten Lösung *Lg* ergibt sich der eigentümliche Kurvenzug *LgdefVW*, der die Mutterlauge in der graphischen Darstellung durchläuft; umgekehrt ist also der Verlauf, den die zuerst aus Langbeinit und Kochsalzlösung entstehende Lösung *W* nimmt, wenn die Lösungswege immer weiter vermehrt werden. Dieses zeigt also, wie verwickelt die Auflösung eines Salzes, hier des Langbeinit, sein kann.

Bei der Bildung der Salzlager kann auch Auflösung in anderen Lösungen als an Kochsalz gesättigten von Bedeutung gewesen sein. Alles Derartige läßt sich aus der zeichnerischen Darstellung ableiten. Bei der Auflösung von Langbeinit in Chlormagnesiumlauge z. B. bildet sich zuerst die Grenzlauge bestimmter Zusammensetzung, bis durch den Zusatz von MgCl_2 -Lösung sämtlicher Langbeinit in Kieserit und Sylvit zersetzt ist. Auf weiteren Zusatz von Lösung folgt eine teilweise

Auflösung von Kieserit und Sylvin. Dann folgt Bildung von Carnallit unter Verminderung von Sylvin und Bildung einer stets gleich zusammengesetzten Lösung. Erst wenn der gesamte Sylvin umgesetzt ist, ändert diese ihre Zusammensetzung, indem Carnallit und Kieserit immer mehr aufgelöst werden. Bei weiterem Zusatz von Lauge verschwindet erst Carnallit, dann Kieserit als Bodenkörper, und es bildet sich schließlich eine gesättigte Lösung ohne Bodenkörper. Also ein ziemlich kompliziertes Verhalten, das aber genau verfolgt werden kann und gerade bei der Umbildung der Salzlager eine große Rolle gespielt hat.

Aus den verschiedenen Diagrammen läßt sich natürlich auch das Verhalten beim Auflösen aller möglichen anderen Salze oder Salzgemenge in irgendwelchen Lösungen ablesen, auch solche Salze, die bei den betreffenden Temperaturen als Bodenkörper überhaupt nicht auftreten können. In jedem Falle ist das Löslichkeitsdiagramm der betreffenden Temperatur unter Berücksichtigung des Wassergehaltes zugrunde zu legen. In vielen Fällen wird das räumliche Bild herangezogen werden müssen.

D. Schmelzen kristallwasserhaltiger Doppelsalze und Salzmischungen.

1. Das Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze.

Geradeso wie andere feste Stoffe, die sich nicht vorher zersetzen, schmelzen auch kristallwasserhaltige Salze beim Erwärmen. Dieses ist vielleicht der wichtigste Vorgang bei der Umbildung der Kalilager. Damit aber kristallwasserhaltige Salze schmelzen können, müssen sie in einem abgeschlossenen Raume erhitzt werden und darf keine Gelegenheit zu Dampfbildung vorhanden sein. Zwar schmelzen die Salze auch an freier Luft, aber der Vorgang hängt alsdann noch mit der Dampfbildung zusammen, was aber hier nicht erörtert zu werden braucht, weil bei Umbildung der ausgeschiedenen Meerwassersalze während der Erwärmung im Innern der Erde die Gelegenheit zum Verdampfen gefehlt hat.

Ein kristallwasserhaltiges Salz, das sich aus Wasser und anhydrischen Salzen aufbaut, kann in doppelter Art schmelzen. Hierbei entsteht entweder eine Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung wie das Hydrat (kongruentes Schmelzen) oder nicht (inkongruentes Schmelzen). Im zweiten weitaus häufigeren Falle bildet sich neben einem festen wasserärmeren oder wasserfreien Salze eine Flüssigkeit mit mehr Wasser als das kristallwasserhaltige Salz. Ein solcher Vorgang bei einfachen Hydraten ist z. B. das Schmelzen von Glaubersalz bei $32\frac{1}{2}^{\circ}$ unter Bildung von wasserfreiem Natriumsulfat. Manchmal zeigen auch wasserhaltige Doppelsalze ein Schmelzen dieser Art, wie Carnallit bei 157° unter Bildung von festem Sylvin und einer fast kaliumchloridfreien magnesiumchloridreichen Flüssigkeit, ein Vorgang, der bei der Umbildung der Kalisalze von Bedeutung ist. Besondere Bedeutung haben aber die Vorgänge beim Schmelzen von Astrakanit und Loewit, von Carnallit-Kainitmischungen und von Kainit. Diese sollen bei Abwesenheit von Steinsalz kurz erörtert werden

2. Das Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen.

Um das Schmelzen der angegebenen Salze auch quantitativ genau verfolgen zu können, müssen bei sämtlichen Temperaturen die Dreiecksdiagramme nebst dem Wassergehalt der Lösungen bekannt sein. Diese sind in den früheren Löslichkeitsangaben (Bd. IV. 2) ausführlich angegeben.

Jedes Auftreten und Verschwinden von Salzen ist an bestimmte Temperaturen gebunden, ebenso eine Änderung des gleichzeitigen Vorkommens der Salze, der Paragenese. Alsdann sind bei diesen invarianten Temperaturen (außer Kochsalz) gleichzeitig vier Salze als Bodenkörper einer bestimmten Lösung möglich, was von der größten Bedeutung ist. Das Temperaturbereich von 0—100° umfaßt nicht weniger als 33 solcher invarianter Punkte. Hierbei ändert sich das für eine bestimmte Temperatur geltende Löslichkeitsbild im Dreieck entweder so, daß sich das Gebiet eines neuen Salzes einschleibt, oder daß sich durch Verschiebung der Kanten im Dreieck ein Grenzpunkt mit vier statt drei Grenzlinien ausbildet.

In Fig. 49 (Bd. IV. 2, S. 93) ist der Zusammenhang aller auftretenden Salze in Beziehung zu den invarianten Temperaturen vermerkt. Hieraus ergibt sich das Existenzbereich der verschiedenen Salze. Auftreten und Verschwinden von Salz ist oben und in der Figur durch Punkte vermerkt, Änderung der Paragenese unten durch kleine Kreise. Besondere Bedeutung für die Salz-lager haben nur einige der 33 Punkte.

Während diese Figur nur das Existenzbereich der verschiedenen Salze umfaßt, sind in den Figg. 50 bis 54 (Bd. IV. 2, S. 95—98) alle invarianten Punkte in bezug auf ihre Zusammensetzung dargestellt. Die Fig. 58 (Bd. IV. 2, S. 101) enthält weiter die Werte des Wassergehaltes dieser Lösungen.

3. Schmelzen von Astrakanit und Loewit.

Auf die Seitenflächen der dreiseitigen Prismen (Figg. 50—54) befinden sich auch noch invariante Lösungen, die sich auf einfachere Gemische beziehen. Auf einer der Seitenflächen liegen, da sie kein Kalium enthalten, die

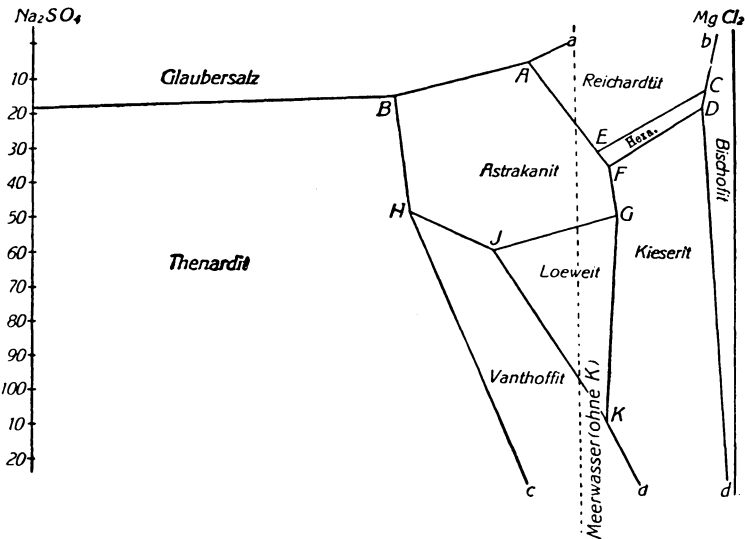
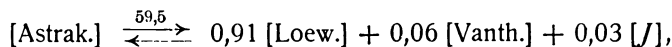


Fig. 154. Die Sättigungsfelder für $(\text{Na}_2\text{-Mg})(\text{Cl}_2\text{-SO}_4)$ von 0—120° bei Sättigung an NaCl.

Salze Loewit und Astrakanit, auf einer anderen, da es kein Sulfat enthält, der Carnallit. Die Fig. 45 (Bd. IV. 2, S. 90) und die Tab. 28 (Bd. IV. 2, S. 88) enthalten die kaliumfreien Lösungen. Aus ihnen kann das Schmelzen von Astrakanit und Loewit abgeleitet werden. Hierzu soll die Fig. 154 heran-

gezogen werden, welche der Fig. 45 (Bd. IV. 2, S. 90) entspricht. Wie die Figur zeigt, sind Astrakanit, Loewit sowie Hexahydrat nur zwischen bestimmten Temperaturen als Bodenkörper möglich, und es sind J für Astrakanit und K für Loewit die Schmelztemperaturen dieser Salze. Aus der Figur geht ferner hervor, daß Astrakanit unter Bildung von Vanthoffit und Loewit, und Loewit unter Bildung von Vanthoffit und Kieserit schmilzt. Wenn der Kaligehalt unberücksichtigt bleibt, entspricht die gestrichelte Senkrechte der Zusammensetzung des Meerwassers.

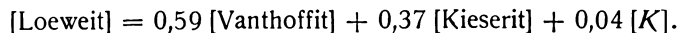
Der Schmelzvorgang ist an anderer Stelle eingehend auseinandergesetzt, wobei auch der Wassergehalt herangezogen werden muß. Die Umsetzung beim Schmelzen von Astrakanit vollzieht sich nach der Gleichung:



wenn J die Zusammensetzung der sich bildenden Lösung ist. Der Vorgang bei Wärmezufuhr ist also fast lediglich die Umwandlung des Astrakanits in den wasserärmeren Loewit. Bei Wärmeentziehung vollzieht sich, wie die Doppelpfeile andeuten, der Vorgang in genau entgegengesetzter Richtung unter Bildung von Astrakanit.

Diese Rückbildung ist dann nicht möglich, wenn nach dem Schmelzen die Mutterlauge J entfernt wird, die gerade so nötig zur Bildung von Astrakanit aus Vanthoffit-Loewit ist, wie die Salze. Bei Beurteilung der Entstehung der Kalilager ist die Frage der Entfernung der Mutterlauge oder ihres Zurückbleibens besonders wichtig.

Ähnlich läßt sich das Schmelzen von Loewit bei 110° verfolgen, wobei die Salze Vanthoffit, Kieserit und die Lösung K entstehen. Der Vorgang kann quantitativ durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Auch hierbei ist die Menge sich bildender Lauge gering, und Vanthoffit entsteht in größerer Menge als Kieserit.

Auch andere Schmelzvorgänge, bei denen Astrakanit beteiligt ist, haben Bedeutung für die Umbildung der Salzlager. Es soll hier aber nur auf die Auseinandersetzung an anderer Stelle verwiesen werden. Genauer soll noch das Schmelzen von Kainit für sich und in Mischung mit Carnallit untersucht werden.

4. Schmelzung von Kainit.

Bei Salzen, die auf den Seitenkanten des darstellenden Dreiecks liegen, sind immer drei feste Salze beteiligt, in seltenen Ausnahmefällen, wie dem Schmelzen von Carnallit, nur zwei Salze. Das Schmelzen der Salze oder Salzgemische, die im Innern des Dreiecks liegen, findet dagegen unter Beteiligung von vier festen Salzen und einer Flüssigkeit statt.

Hierbei lassen sich, wie auch schon früher (Bd. IV. 2, S. 80 u. 81) auseinandergesetzt wurde, vier verschiedene Arten des Schmelzens unterscheiden. Einmal handelt es sich um das Schmelzen eines Salzes unter Bildung dreier anderer Salze und einer Lauge. Zweitens zwei Salze unter Bildung zweier anderer und einer Lauge. Drittens bilden drei Salze beim Schmelzen unter Laugenbildung ein viertes, und endlich können vier Salze gemischt beim Erhitzen eine Flüssigkeit bilden. Diese Vorgänge sind bei den in Betracht

kommenden Salzen beobachtet worden. Die Vorgänge heißen quadrigenetisch, trigenetisch, bigenetisch oder monogenetisch.

Es ist von J. H. van't Hoff festgestellt, daß Kainit in den Lösungen oberhalb 83° als Bodenkörper verschwindet. Es kann bei dieser Temperatur eine Lösung (*L*) der Zusammensetzung 1000 H₂O, 14,5 K₂Cl₂, 75,5 MgCl₂, 5MgSO₄, 11Na₂Cl₂ im Gleichgewicht sein mit Kainit, Langbeinit, Sylvin und Kieserit (und Steinsalz). Obwohl die Zusammensetzung nach unseren Bestimmungen ein wenig anders ist (904 H₂O, 11,7 K₂Cl₂, 83,3 MgCl₂, 2,5 MgSO₄, 4,6 Na₂Cl₂) sollen hier doch die J. H. van't Hoff'schen Werte benutzt werden. Die Differenz spielt hier keine wesentliche Rolle. Es folgt hieraus, daß bei 83° eine Reaktion vor sich geht, die bei genauerer Untersuchung durch die Umsetzungsgleichung: [Kainit] + 0,01 [Steinsalz] $\xrightleftharpoons{83^\circ}$ 0,08 [Langbeinit] + 0,18 [Sylvin] + 0,56 [Kieserit] + 0,18 [*L*] dargestellt werden kann, die in Gewichtsmengen lautet: 100 g Kainit + 1,2 g Steinsalz = 33 g Langbeinit + 16 g Sylvin + 22 g Kieserit + 31 g Lösung. An Flüssigkeit bildet sich also etwa 30% der Gewichtsmenge, oder weniger als die Hälfte der festen Salze, die sich bilden.

Kainit schmilzt also immer nach diesen Gewichtsmengen. Wenn ihm vorher fester Langbeinit, Sylvin oder Kieserit beigemischt sind, nehmen diese an der Reaktion nicht teil. Beim Wärmeentziehen können umgekehrt in Verbindung mit Lösung *L* immer nur so große Mengen von Langbeinit, Kieserit und Sylvin unter Bildung von Kainit teilnehmen, wie durch die Gleichung ausgedrückt ist, indem ein Überschuß an einem oder mehreren Salzen unverändert bleibt.

5. Schmelzen von Carnallit-Kainitgemisch.

Als weiterer Schmelzvorgang soll der von Carnallit-Kainitmischungen untersucht werden. Dieser Vorgang ist vielfach vollständig falsch beurteilt worden. Wie J. H. van't Hoff festgestellt hat, kann oberhalb 72° eine Kainit-Carnallitmischung nicht gleichzeitig Bodenkörper einer Mutterlauge sein, während dieses umgekehrt unterhalb 72° für Kieserit-Sylvingemische nicht möglich ist. Es gibt eine bestimmte Lösung der Zusammensetzung *L*, die bei 72° mit den vier Salzen im Gleichgewicht ist. Ist eine Verdampfung von Wasser nicht möglich, so findet bei dieser Temperatur eine Umsetzung statt, die qualitativ ausgedrückt wird durch die Gleichung: Kainit + Carn. (+ Steinsalz) = Sylvin + Kies. + Lösg. *L*.

Carnallit und Kainit gemischt, schmelzen also unter Bildung einer bestimmten Lösung *L* und Kieserit und Sylvin. Hat *L* die Zusammensetzung: *L* = 1000 H₂O, 5Na₂Cl₂, 13K₂Cl₂, 85MgCl₂, 5MgSO₄, so kann die quantitative Berechnung der sich umsetzenden Mengen wieder mit Hilfe der graphischen Darstellung, nach Fig. 155 erfolgen. *D* ist der Durchschnittspunkt der Geraden Kainit-Carnallit mit der Ebene Sylvin-Kieseritlösung. Die an der Umsetzung m [Kain.] + n [Carn.] = o [Kies.] + p [Sylv.] + q [*L*] beteiligten Mengen lassen sich durch Abmessen der Längen berechnen, so daß sich die Zahlenwerte $m = 0,805$, $n = 0,195$, $o = 0,63$, $p = 0,21$, $q = 0,16$ ergeben. Auf 100 g Gesamtreaktionsmischung (außer NaCl) umgerechnet, lautet die Gleichung: 70 g Kainit + 30 g Carnallit (+ 1/2 g Steinsalz) = 29 g Sylvin + 38 g Kieserit + 33 1/2 g Lösung.

Es erfolgt also bei 72° stets (bei Gegenwart von Steinsalz) die Umsetzung der Mischungen von Kainit und Carnallit nach diesen Gewichtsverhält-

nissen. Beim Erwärmen erfolgt die Reaktion von links nach rechts, bei Wärmezuzug von rechts nach links. Bei anderen Mischungsverhältnissen vor der Umsetzung oder Anwesenheit anderer Salze, nehmen diese an der Umsetzung nicht mit teil. Kainit im Überschuß z. B. würde als solcher nach der Reaktion bei 72° bestehen bleiben, indem nur so viel schmilzt, wie es die Gleichung angibt. Wird umgekehrt nach dem Schmelzen die entstandene

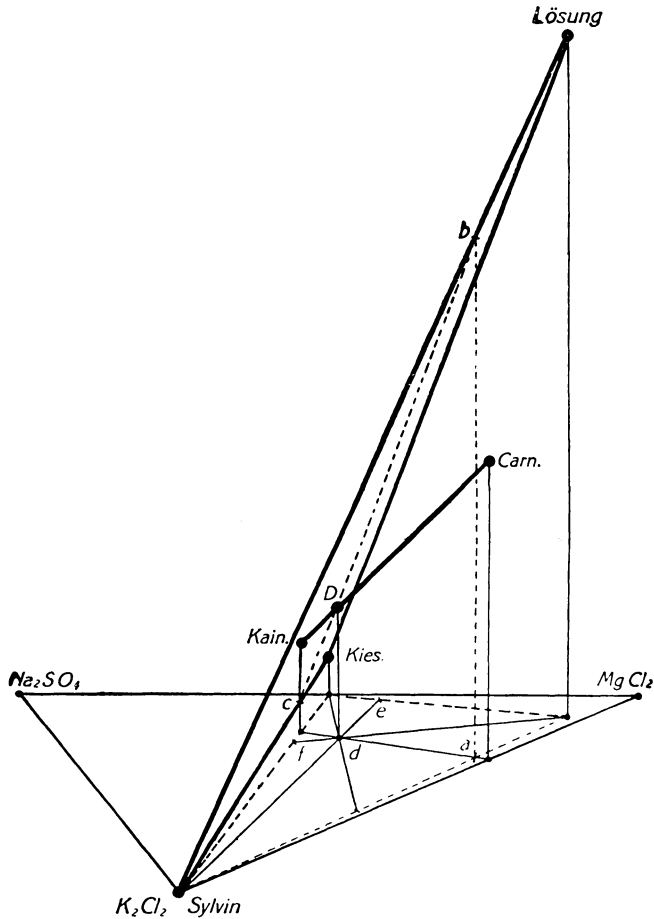


Fig. 155. Das Schmelzen von Kainit-Carnallit, graphisch dargestellt mit H_2O als Ordinate.

Lösung oder eines der gebildeten Salze entfernt, so kann beim Abkühlen die Reaktion nicht wieder rückgängig verlaufen. Es bleiben dagegen beim Entziehen von Wärme Sylvin, Kieserit oder Lösung als solche übrig, wenn sie im Überschuß vorhanden waren. Niemals können demnach im Gleichgewicht mit Lösung unterhalb 72° gleichzeitig Kieserit und Sylvin und oberhalb Carnallit und Kainit vorkommen.

Steinsalz nimmt an den berechneten Umsetzungen in doppelter Weise teil, es erniedrigt einmal die Schmelztemperaturen, bei denen die Reaktionen stattfinden, dann verändert es auch die Zusammensetzung der beim Schmelzen

entstehenden Lösungen und beeinflusst dadurch die Mengenverhältnisse der Reaktionen. Ohne Steinsalz schmilzt nach W. Meyerhoffer Kainit bei 85° und das Kainit-Carnallitgemisch bei 75°.

6. Andere Schmelzvorgänge.

Noch eine große Anzahl anderer Schmelzvorgänge haben bei der Entstehung der Kalilager Bedeutung. Die graphische Methode unter Benutzung des Wassergehalts als Ordinate des Dreiecks läßt immer am raschesten den Schmelzvorgang quantitativ erkennen.

E. Die primäre Ausscheidungsfolge der Salze.

1. Allgemeines.

Nach diesen Auseinandersetzungen physikalisch-chemischer Art ist es möglich, die wirklichen Vorgänge bei der Ausscheidung und Umbildung der Salzlager zu verfolgen und eine vollständig befriedigende Erklärung des tatsächlichen Vorkommens zu geben. Bei der Erklärung der primären Entstehung und späteren Umwandlung der ausgeschiedenen Meerwassersalze brauchen nur die unbestreitbaren Tatsachen herangezogen zu werden, daß die Salze durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind, in den folgenden geologischen Zeiträumen von anderen Erdschichten überlagert und hierbei eingesunken und nach Abtragung dieser Schichten wieder aufgestiegen sind. Für Meerwasser ist hierbei dieselbe Zusammensetzung angenommen, die es auch jetzt hat. Aber auch ziemlich erhebliche Unterschiede würden das Resultat doch nur wenig beeinflussen. Auf die Möglichkeit der Umwandlungen, die die Salze in der Erde beim Überlagern erleiden, hat wohl zuerst F. Rinne hingewiesen. Die große Bedeutung für die Bildung der Salzlager wurde besonders von Sv. Arrhenius¹⁾ und R. Lachmann²⁾ erkannt und behandelt. Die Veränderung der Salze beim Wiederaufbau hat zum ersten Male E. Jänecke³⁾ eingehend behandelt.

Für einen weiteren Überblick müssen bestimmte Annahmen darüber gemacht werden, ob und zu welcher Zeit die entstandenen Laugen abgepreßt sind, d. h. bei welcher Tiefe in der Erde. Die Tiefe bestimmt alsdann die Temperatur der Salzlager und diese wieder die Art der Umwandlung. Im folgenden sind möglichst allgemeine Annahmen gemacht worden, die dann zu den verschiedenen beobachteten Schichtenfolgen führen.

Dort, wo die Salzlager nicht unmittelbar aus Meerwasser entstanden sind, können sich natürlich auch Salzlager von besonderer Art gebildet haben. Die Umwandlungen, die diese nachher erfahren, richten sich dabei nach den primär ausgeschiedenen kristallwasserhaltigen Salzen.

Sekundärer Natur⁴⁾ sind jedenfalls die tertiären Salzlager im Elsaß und in Baden, die aus primären Lagern entstanden sind, die ausgelaugt wurden,

¹⁾ Sv. Arrhenius, Zur Physik der Salzlagerstätten, Meddelanden från K. Vetenskapsakademien Nobelinstitut Bd. II, Nr. 20 und Kali 6, 361 (1912).

²⁾ Sv. Arrhenius u. R. Lachmann, Geol. Rundschau 3, 139 (1912).

³⁾ E. Jänecke, Entstehung der Kalilager 1923, II. Aufl. Friedr. Vieweg u. Sohn 5b).

⁴⁾ E. Harbort, Z. prakt. Geol. S. 195 (1913). — R. Görgey, Tsch. min. Mit. S. 519 (1910).

und ihre Salze in das abflußlose oberrheinische Versenkungsbecken durch Zuflüsse übergeführt haben. Soweit sie Kristallwasser enthielten, haben auch diese Salze beim Überdecken mit anderen Schichten durch die Erdwärme Veränderungen in der angegebenen Art erfahren. Wegen des Fehlens schwefelsaurer Salze beschränkten sich diese aber wesentlich auf Carnallit.

Alpine Salzlager scheinen Sulfate in größerer Menge zu enthalten, wie besonders das massenhafte Vorkommen von Glauberit in Hallstadt beweist.¹⁾ Besonderes Interesse hat im Utzschneider Werke zu Hall das Vorkommen von Astrakanit, der Vanthoffit umschließt, was auf die spätere Bildung des Astrakanits aus Vanthoffit hinweist.

2. Ausscheidungsfolge ohne Berücksichtigung der Kalksalze.

Da genaue Zustandsdiagramme für 0°, 25°, 55° und 83° bekannt sind, läßt sich durch Interpolation mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Löslichkeit für alle dazwischenliegenden Temperaturen angeben, wie dieses früher (Bd. IV. 2) geschehen ist. Es ist alsdann auch möglich, anzugeben, wie die primären Salzausscheidungen bei isothermem Verdunsten bei allen möglichen Temperaturen gewesen wären.

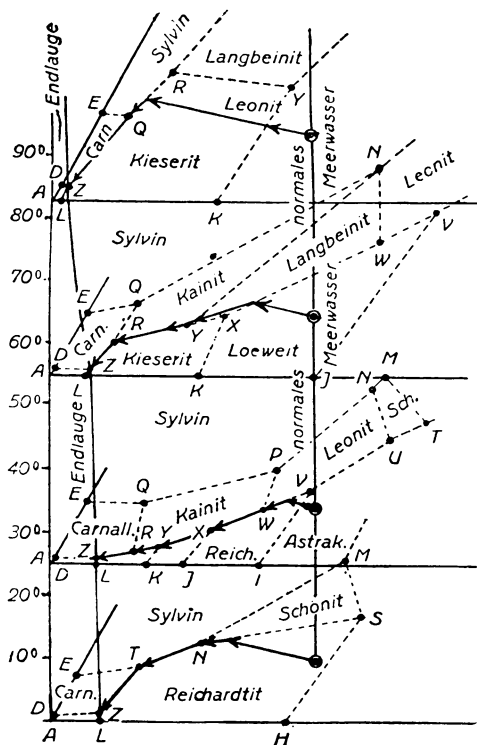


Fig. 156. Sättigungsbild in Abhängigkeit von der Temperatur.

Fig. 156 enthält den in Betracht kommenden Teil des Dreiecks für die genau untersuchten Sättigungsverhältnisse bei 0°, 25°, 55° und 83°. Stockwerkartig sind die Diagramme für die vier verschiedenen Temperaturen übereinander gezeichnet, mit der Temperatur als Höhenmaßstab. Die Figur zeigt, daß die Grenzlinien zwischen den Ausscheidungsgebieten zweier Salze vielfach gleiche Richtung haben. In Verbindung mit den Feststellungen der Temperaturen, bei denen eine Änderung der Paragenese stattfindet, wurde es möglich, mit ziemlicher Genauigkeit auch für dazwischenliegende Temperaturen die Diagramme festzustellen. Die Grenzlinie zwischen Reichardtit und Astrakanit bei 25°, die von d'Ans im Gegensatz zu J. H. van't Hoff in der gezeichneten Lage gefunden wurde, ist besonders zu beachten. Der Meerwasserpunkt kommt hierdurch in das Astrakanitfeld, was nach J. H. van't Hoff nicht der Fall

¹⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. S. 3 (1910).

²⁾ Neuere noch unveröffentlichte Untersuchungen von Benrath weisen auf ein nicht berücksichtigtes Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ bei höheren Temperaturen hin.

wäre. In jede Figur eingezeichnet ist der Verlauf, den die Meerwasserlösung bei isothermem Verdunsten nehmen muß.

Bei 55° verlaufen die Kristallisationsbahnen teilweise durch die Gebiete von Langbeinit und Kainit, was ohne Bedeutung für die weiteren Betrachtungen ist. Der Punkt *Y*, der Eckpunkt Langbeinit-Kainit-Kieserit für 55° ist, entgegen den Originalangaben, etwas verschoben. Sonst müßte sich der unmögliche Fall eines einspringenden Winkels bei *Y* ergeben: man hätte eine Lösung, im Gleichgewicht mit drei Bodenkörpern, die gleichwohl beim isothermen Verdunsten sich nur in einem Ausscheidungsfelde, ohne Umsetzung der Bodenkörper miteinander, bewegen würde. Unter Annahme eines geringen

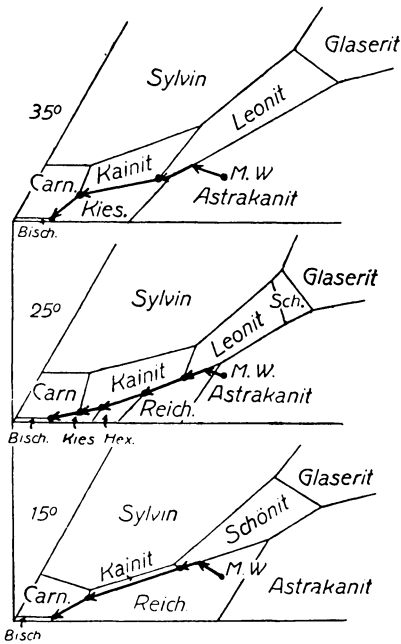


Fig. 157. Sättigungsbild von 15–35°.

Vordere Grenzfläche des Modells

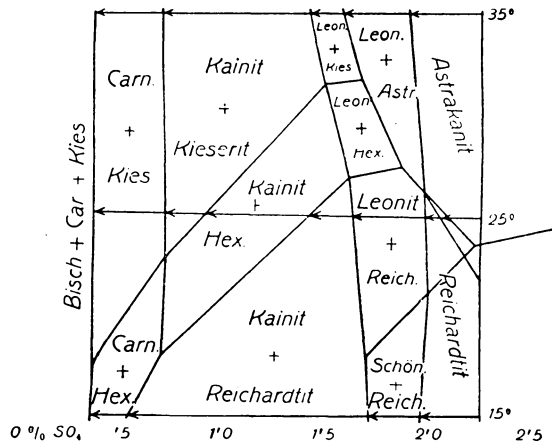


Fig. 158. Sättigungsbild von 15–35° in Beziehung zum Gehalt der Lösungen an SO₄.

Mehrgehaltes der Lösung an Kalium, als analytisch gefunden wurde, wird dieser Widerspruch beseitigt. Hieraus ergibt sich auch niemals, daß der Kieserit bei 55° alleinige Ausscheidung ist, sondern immer gleichzeitig Ausscheidung mit anderen Salzen.

Die Meerwasserlösung durchläuft bei den verschiedenen Temperaturen verschiedene Kristallisationsbahnen, woraus sich quantitativ die Mengen der sich ausscheidenden Salze berechnen lassen. Die Figuren zeigen zunächst, daß der „Meerwasserpunkt“ niemals im Felde des Kieserits liegt. Dieses dürfte auch bei noch höherer Temperatur nicht der Fall sein, wie die in der früheren Fig. 154 eingezeichnete Linie für Meerwasser (allerdings bei Vernachlässigung des Kaliumgehaltes) zeigt. Die ersten Ausscheidungen für die verschiedenen Temperaturen sind Reichardtit, Astrakanit, Loewit, Vanthoffit und unter 0° Glaubersalz. Für die Bildung der Salzlager sind als Salzausscheidungen nur Reichardtit und Astrakanit zu berücksichtigen, da die Annahme von Verdunstungstemperaturen unter 0°

und über 50° wohl sinnlos ist. Um für alle Temperaturen den Verlauf der Meerwasserlösung bei isothermem Verdunsten festzulegen, müßte die stockwerkartige Fig. 156 in der angegebenen Art zu einem vollständigen Hause ergänzt und jede in Betracht kommende für bestimmte Temperatur geltende Fläche gesondert untersucht werden. Dieses wurde an anderer Stelle erörtert (Bd. IV. 2). Von Bedeutung für die Entstehung der Kalilager sind jedoch nur die Temperaturen etwa zwischen 15° und 35° . Deswegen ist in Fig. 157 angegeben, wie für diese Temperaturen die Sättigungsfelder liegen und welchen Verlauf die Kristallisationsbahn aus dem Meerwasserpunkt nimmt. Hieraus ergibt sich die Fig. 158, in der nur der SO_4 -Gehalt der Lösungen berücksichtigt ist. Da die Lösungen ihre Zusammensetzung beim Verdunsten verändern, indem sie ärmer an SO_4 werden, so verlaufen die Kristallisationsbahnen in der Fig. 158 von rechts nach links. Die eingezeichneten Felder geben die Art der Ausscheidung immer unter der Voraussetzung eines vollständig isothermen Verdunstens an. Die ersten Ausscheidungen sind Reichardtīt und Astrakanīt, dann kommt Leonīt und Schönīt hinzu, hierauf Kainīt und an Stelle von Reichardtīt die wasserärmeren Salze Hexahydrat und Kieserīt. Darauf findet sich Carnallīt neben den Magnesiumsulfaten und endlich noch Bischofīt. Einige Salze sind an bestimmte Temperaturgrenzen gebunden und können sich außerhalb dieser nicht ausscheiden. Schönīt kann bei isothermem Verdunsten, z. B. nur von 15 — $23\frac{1}{2}^{\circ}$ zur Ausscheidung kommen. Für die Salzbildung aus Meerwasser kommt er daher kaum in Betracht. Bei 15° werden außer Schönīt die kaliumhaltigen Salze Kainīt und Carnallīt ausgeschieden und bei höherer Temperatur Leonīt an Stelle von Schönīt. Bei 37° tritt Langbeinīt an Stelle von Leonīt, und bei 43° kommt Loewēīt hinzu. Diese beiden sind als primäre Salzausscheidungen aber wegen dieser hohen Temperaturen nicht zu berücksichtigen. Sie bilden sich erst bei den späteren Umwandlungen der Salzlager. Die kaliumhaltigen Salze, die sich zwischen 15° und 35° ausscheiden, sind also, abgesehen von Leonīt und vielleicht Schönīt, immer Kainīt und Carnallīt, indem beide von Magnesiumsulfat begleitet sind, bei niederen Temperaturen als Reichardtīt oder Hexahydrat, bei höheren als Kieserīt.

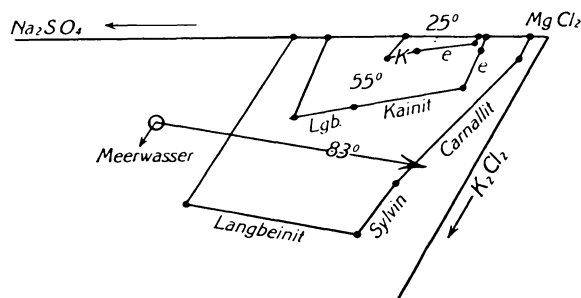


Fig. 159. Das Kieseritfeld bei 25° , 55° und 83° .

Das Diagramm nach höheren Temperaturen weiter zu verfolgen, hat geringeres Interesse. Da bei 83° der Kainīt verschwindet, folgt für diese Temperatur und auch schon für tiefere, daß jetzt Carnallīt das kaliumhaltige Salz wäre, das allein für die primäre Ausscheidung in Frage käme. Alsdann wäre Kieserīt primäre Salzausscheidung. Mit Hilfe von Fig. 159, die das Kieseritfeld für die drei Temperaturen von 25° , 55° und 83° angibt, läßt sich finden, daß

bei höheren Temperaturen als etwa 65° Kieserit primäre Salzausscheidung sein könnte, indem ebenso erst von diesen Temperaturen an Kainit verschwände. Da jedoch derartig hohe Temperaturen bei der Entstehung der primären Salzlager nicht geherrscht haben können, kann man sagen, daß niemals Kieserit für sich allein primäre Salzausscheidung gewesen ist, während er natürlich in Mischung mit Kainit und Carnallit zur Ausscheidung gelangte. Hieraus folgt mit Notwendigkeit: eine in der Natur aufgefundene reine Kieseritschicht ist keine primäre Bildung. Vor allen Dingen aber: Kainit ist das wesentlichste Kalisalz der primären Ausscheidung.

Theoretisch von Interesse ist noch die gleichzeitige Ausscheidung von Reichardt- und Sylvit zwischen 0° und 13°, wie Fig. 156 für 0° zeigt. Solche niedrige Temperaturen brauchen aber bei der Entstehung des Salzlagers nicht berücksichtigt zu werden. Außerdem verwandelte sich ein solches Gemisch bereits bei 13° in Carnallit-Kainit, also eine Salzmischung, deren Verhalten eingehend berücksichtigt ist.

Für alle Temperaturen zwischen 15° und 35° gibt Fig. 157 also die Ausscheidungsfolge bei isothermer Verdunstung an. Hierbei muß aber betont werden, daß die Verdunstung so zu denken ist, daß die Salze beim Auskristallisieren sich nicht mit schon vorhandenen Bodenkörpern umsetzen. In der Hauptsache trifft sicher diese Voraussetzung zu, wo jede folgende Salzausscheidung die schon vorhandene zudeckte, ohne sich mit ihr mehr als vielleicht an der Berührungsfläche umzusetzen.

3. Salzmengen bei isothermem Verdunsten bei 25°.

Für einen ungefähren Überblick über die Stärke der verschiedenen Schichten sollen die bei 25° sich ausscheidenden Mengen zugrunde gelegt werden, wobei zunächst die Angaben von J. H. van't Hoff berücksichtigt werden.

Hiernach läßt sich die Ausscheidungsfolge der Salze für 25° in fünf Schichten gliedern, die, in molekularen Mengen gemessen, folgende Salzmengen enthalten:

Moleküle	Steinsalz	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
Schicht A . . .	95,4	—	—	—	—
" B . . .	3,54	0,7	—	—	—
" C . . .	0,88	0,35	2,02	—	—
" D . . .	0,03	0,35	—	0,1	—
" E . . .	0,15	0,38	—	0,08	7,62

Die Tabelle enthält das sich ausscheidende Magnesiumsulfat als Kieserit, MgSO₄·H₂O, obwohl an seiner Stelle, bei 25° Astrakanit und Reichardt- und MgSO₄·7H₂O, zur Ausscheidung gelangt. Ferner sind noch von J. H. van't Hoff die Schichten B und C, um eine bessere Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Vorkommen zu bekommen, zu einer Schicht, der Kieseritschicht, zusammengefaßt, obwohl sie getrennte Schichten sind und zusammen über dreimal soviel Kainit als Kieserit enthalten.

Die sich aus dem Meerwasser ausscheidenden Salzmengen lassen sich am besten graphisch aus der Dreiecksdarstellung berechnen. Abgesehen vom Wasserdampf und Kochsalz besteht folgende Gleichung:

$$\text{Meerwasser} = B + C + D + E$$

und quantitativ: $[MW] = 0,08$ [Reichardt] + $0,24$ [Kieserit, Kainit] + $0,06$ [Carnallit, Kieserit] + $0,62$ [Bischofit, Carnallit, Kieserit], wobei wie bisher für die eingeklammerten Größen die Gewichtsmengen für die Formeleinheit ($K_2 + Mg + SO_4 = 100$) einzusetzen sind. Steinsalz ist immer vernachlässigt. Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß Schicht *E* die bei weitem stärkste Schicht ist, obwohl sie früher bei den Betrachtungen meist überhaupt vernachlässigt wurde. Gemessen nach den stets benutzten Formeln beträgt das Verhältnis der Salze in den Mischungen

für *C*: [Kain., Kies.] = $0,82$ [Kain.] + $0,18$ [Kies.],

für *D*: [Carn., Kies.] = $0,14$ [Carn.] + $0,86$ [Kies.],

für *E*: [Bisch., Carn., Kies.] = $0,92$ [Bisch.] + $0,01$ [Carn.] + $0,07$ [Kies.].

Wenn zur Vereinfachung angenommen wird, die Formeleinheiten verschiedener Mischungen seien an Volumen einander vollständig gleich, und man habe insgesamt eine Schichtenfolge von 100 m, dann besteht diese, die oberhalb der Steinsalzschieht (*A*) liegt, aus 8 m Reichardt (*B*), 24 m Kieserit-Kainit (*C*), 6 m Carnallit-Kieserit (*D*) und 62 m Bischofit, Carnallit, Kieserit (*E*).

Durch die späteren Untersuchungen von J. d'Ans ist im Gegensatz zu den früheren von J. H. van't Hoff, festgestellt, daß Astrakanit und nicht Reichardt die erste Ausscheidung nach den Kalksalzen ist. An Stelle von Schicht *B* mit 8 m Reichardt tritt also dieses Salz teilweise ein. Die Art, wie sich außerdem vor die Kainitschicht noch eine Leonitschicht einschiebt, wird im folgenden erörtert werden.

4. Salzausscheidungen bei periodischer Schwankung der Verdunstungstemperatur zwischen 15 und 35°.

Alle bisherigen Betrachtungen über die primären Ausscheidungen sind unter der Annahme einer isothermen Verdunstungstemperatur zwischen 15 und 35° gemacht. In Wirklichkeit hat die Verdunstung aber gewiß nicht bei

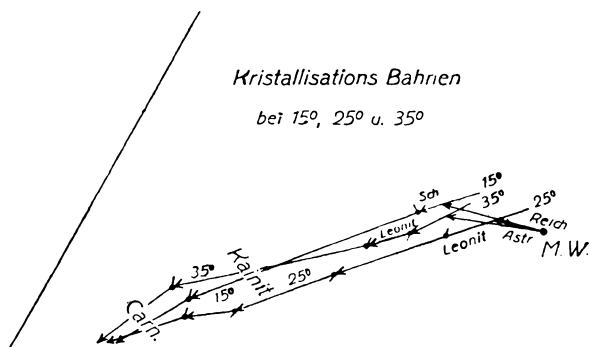


Fig. 160. Kristallisationsbahnen bei 15°, 25° und 35°.

konstanter Temperatur stattgefunden, vielmehr wird sie um einen Mittelwert periodisch geschwankt haben. Hierfür soll 25° angenommen werden und die Schwankungen sollen bis 15 und 35° gegangen sein. Um diesen weiter zu verfolgen, soll aus der Fig. 157 zunächst Fig. 160 abgeleitet werden, welche bei isothermer Verdunstung für die drei Temperaturen den Verlauf der

Kristallisationsbahnen angibt. Es ist besonders beachtenswert, daß der Kurvenzug für 25° nicht zwischen denen bei 15 und 35°, sondern auf einer Seite davon liegt, wofür der Grund in der Veränderung der Löslichkeit der verschiedenen Magnesiumsulfate liegt. Bei rein isothermer Verdunstung hätte also für jede Temperatur das Meerwasser beim Eindunsten einen verschiedenen Weg durchlaufen. In Wirklichkeit kann aber eine so große Wassermenge nicht so rasch seine Zusammensetzung ändern, daß sie hiernach immer auf der Isotherme läge, die ihrer Temperatur zugehört. Sie kann von dem Punkte MW bis Z nur einen ganz bestimmten Verlauf genommen haben. Bei periodischem Schwanken der Temperatur wird dieser Weg etwa in der Mitte der drei Kurvenzüge der Fig. 160 gelegen haben, so daß also untersucht werden muß, welche Ausscheidungen bei den verschiedenen Temperaturen stattgefunden haben, wenn dieser mittlere Weg für die Mutterlauge vorgeschrieben ist. Alsdann bewegt sich die Lösung nicht mehr auf einer Grenzlinie zweier Salzgebiete, sondern durchschneidet auch Salzgebiete, so daß eine wesentliche Veränderung in den Salzausscheidungen eintritt.

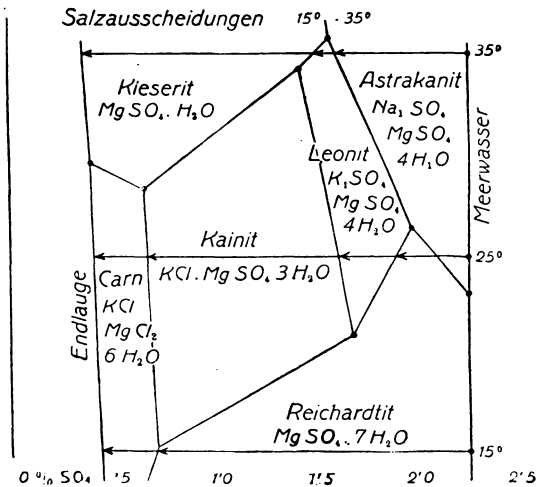


Fig. 161. Salzausscheidungen bei periodischen Schwankungen von 15–35°.

Wird in der graphischen Darstellung nur der Gehalt an SO_4 in bezug zur Temperatur berücksichtigt, so ergibt sich die verhältnismäßig einfache Fig. 161, die vielleicht die wichtigste für die Beurteilung der Salzablagerung ist. Die Ausscheidungsfolge ist in der Figur von rechts nach links abzulesen. Vom Meerwasserpunkt aus verändert sich die Lösung langsam in dieser Richtung, wobei die Temperatur zwischen 15 und 35° hin und her pendelt. Die sich bildenden Salze sind also die schon vorher angegebenen, wenn Schönit ausscheidet. Es kommen also nur drei Kalisalze Leonit, Kainit und Carnallit in Frage. Der Reichardtite wird jedenfalls infolge der periodischen Erwärmung der ausgeschiedenen Salze bereits bald nach der Ausscheidung eine Umwandlung in Kieserit erfahren haben, die durch Überdecken mit neu ausgeschiedenen anderen Salzen auch bei den tieferen Temperaturen bestehen blieb, bei denen Reichardtite an sich in Gegenwart mit Lauge beständig wäre. Fünf verschiedene Schichten bildeten sich also aus, die, übereinander gelagert,

neben Magnesiumsulfat in Form seiner drei Hydrate folgende Salze enthielten: VI Astrakanit (4 m), VII Leonit (4 m), VIII Kainit (24 m), IX Carnallit (6 m), X Bischofit (62 m). Die Nummern sind aus Rücksicht auf die vorhergehende Ausscheidung der Kalksalze, die gleich erörtert werden soll, gewählt worden. Es ergeben sich also Schichten, die sich bezeichnen lassen als: 6. Kalifreie Schicht, 7. Kali-Magnesiumschicht, 8. Kainitschicht, 9. Carnallitschicht und 10. Bischofitschicht. Zwischen ihnen schalten sich Übergangsschichten ein, die mehr oder weniger deutlich ausgeprägt sind. Zu beachten ist noch, daß die Salze, abgesehen von denen in der Bischofitschicht, sich nicht gemischt, sondern einzeln nacheinander ausschieden, so daß jede Schicht die in ihr enthaltenen Salze, Magnesiumsulfat und Kalisalze, selbst wieder geschichtet enthielt. Wird ein Schichtenstoß von 100 m angenommen, so lassen sich die Stärken der einzelnen Schichten schätzen, wie es die bezüglichen Zahlen oben angeben.

5. Kalksalze.

Die Kalksalze, die bisher nicht berücksichtigt sind, lassen sich leicht in die Betrachtungen einfügen, wenn ihre Ausscheidungsgebiete in den

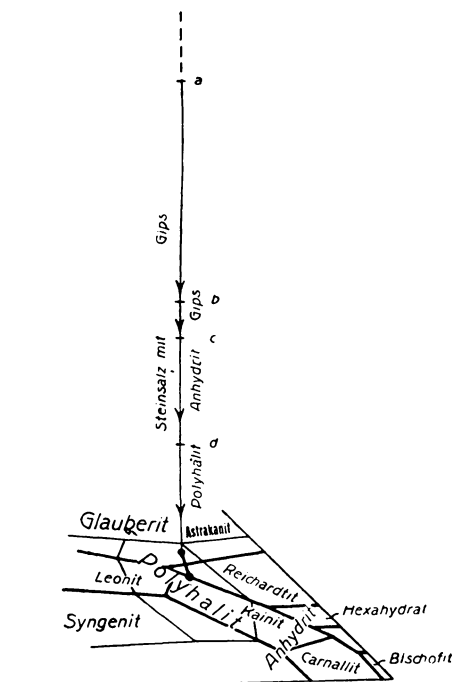


Fig. 162. Ausscheidungsfolge der Kalksalze beim Verdunsten bei 25°.

früheren Figuren in die Betrachtung einbezogen werden. Diese Ausscheidungsgebiete geben an, welche Kalksalze in den gesättigten Lösungen neben den nicht kalkhaltigen Salzen zur Ausscheidung kommen. Es wird infolge der geringen Löslichkeit der Kalksalze, soweit sulfathaltige Salze in Betracht kommen, durch den Gehalt an Calcium die Löslichkeit der calciumfreien Lösungen praktisch nicht verändert. Daher gelten die gleichen Sättigungsbilder wie vorher, indem bei Calciumgehalt noch ein neuer Bodenkörper hinzutritt. In den natriumsulfatreichen Lösungen ist dieses, wie die Figur für 83° angibt, Glauberit bei kaliumreichen Syngenit und bei magnesiumreichen Anhydrit, ferner noch Polyhalit, dessen Feld im Innern des Dreiecks ein großes Gebiet ausfüllt. Auf der Kante $MgCl_2-K_2Cl_2$, wird das Löslichkeitsbild infolge der großen Löslichkeit der chlorhaltigen Calciumsalze allerdings wesentlich verändert. Dieses ist hier aber außer acht zu lassen, da es bei der Bildung der Salzlager nicht in Betracht kommt. Die Fig. 162 zeigt, welche Kalksalze zur Ausscheidung kommen, wenn noch nicht Sättigung an K-Mg-Salzen eingetreten ist, was die Senkrechte $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ andeuten¹⁾ soll. Die Höhe soll, allerdings im verzerrten Maßstab, den Wassergehalt der Lösungen hierbei angeben.

¹⁾ Vgl. E. Jänecke, Z. anorg. Chem. **57**, 153 (1906). Gesättigte Salzlösungen, S. 173.

Wird auch Kochsalz und Calcium berücksichtigt, so kann für Meerwasser die Formel geschrieben werden: 73 500 H₂O, 12,7 CaSO₄, 305 Na₂Cl₂ (6,7 K₂, 70,5 Mg, 22,8 SO₄), wobei Calcium lediglich als CaSO₄ angenommen ist, obwohl es auch als kohlen-saure Verbindung vorhanden ist. Wie immer, ist die Formel unter Zugrundelegung der Gleichung $K_2 + Mg + SO_4 = 100$ berechnet. Die Kalksalze kommen bis auf einen verschwindend kleinen Rest vor Ausscheidung der vorher angegebenen Schichten 6 bis 10 zur Ausscheidung. Wegen der geringen Löslichkeit in den an Kali-Magnesiumsalzen gesättigten Lösungen ist in den kalihaltigen Schichten bei einfacher Eindunstung der Gehalt an Calciumsalzen sehr gering. Neben dem Calcium ist aber vor dem Auftreten der Schicht 6 bis 10 auch das Kochsalz fast vollständig zur Ausscheidung gelangt. So lassen sich demnach fünf verschiedene kalkhaltige Ausscheidungen unterscheiden, wenn noch Calciumcarbonat als erste (Zechsteinkalk) hinzugenommen wird. Die auf Calciumcarbonat folgenden Salzsichten sind: II Gips, III Steinsalz + Gips, IV Steinsalz + Anhydrit, V Steinsalz + Polyhalit. Alle Mengen lassen sich, wenn der Gehalt an CaSO₄ und NaCl in den bei fortschreitender Verdunstung wasserärmeren Lösungen berücksichtigt wird, leicht angeben: Gipsausscheidung beginnt, wenn der Wassergehalt von 73 500 auf 45 500 gesunken ist und setzt sich fort bis zur Bildung 6050 H₂O, 4,3 CaSO₄, 305 Na₂Cl₂ (in der Figur zwischen α und β), dann folgt (von β — γ) gleichseitige Ausscheidung von Gips und Steinsalz bis 5500 H₂O, 1,7 CaSO₄, 270 Na₂Cl₂, darauf Anhydrit mit Steinsalz bis 3300 H₂O, 0,9 CaSO₄, 140 Na₂Cl₂ (bis δ), endlich Polyhalit mit Steinsalz bis 1155 H₂O, 0,1 CaSO₄, 13 Na₂Cl₂. Bei dieser Zusammensetzung beginnt die Ausscheidung der K-Mg-Salze anfänglich unter Begleitung von Polyhalit (bis j), dann von Anhydrit. Es kommen nach der Rechnung 66% des Calciums als reiner Gips zur Ausscheidung, 21% als Gips, gemengt mit Steinsalz, 6 $\frac{1}{2}$ % als Anhydrit mit Steinsalz und 6 $\frac{1}{2}$ % als Polyhalit mit Steinsalz. Später sich ausscheidende Calciummengen sind verschwindend klein.

Der gesamte Schichtenstoß der primären Ausscheidung.

Unter Vernachlässigung aller anderen Stoffe, als Na, K, Mg, Ca, sowie CO₃, SO₄, Cl, ergeben sich also beim Verdunsten von Meerwasser sehr verschiedene Schichten. Die beiden ersten enthalten nur je ein Kalksalz, und zwar kohlen-sauren Kalk und Gips. Die alsdann folgenden drei enthalten neben viel Steinsalz Verbindungen mit schwefelsaurem Kalk, und zwar III mit Gips, IV mit Anhydrit und V mit Polyhalit. Die weiterhin folgenden Schichten enthalten nach der Theorie kaum noch Kalksalze und Steinsalz. Die letzten Schichten enthalten alle wesentliche Mengen von Magnesiumsulfat. Ferner enthält: VI Astrakanit, also kein Kalisalz, VII Leonit, also kein Chlor, VIII Kainit und IX Carnallit. Die oberste zehnte Schicht besteht wesentlich aus Magnesiumchlorid in Form von Bischofit. Alle diese Schichten, durch Übergangsschichten verbunden, sind jedenfalls an einigen Stellen in der Natur zur Ausscheidung gelangt. Die oberste Schicht, die bei gänzlichem Eintrocknen des Meerwassers entsteht, ist vielleicht nicht überall vollständig gebildet. An anderen Stellen sind wohl auch ältere Schichten nicht oder nur unvollständig zur Ausbildung gelangt.

6. Zeitdauer der Salzausscheidungen.

Nach den Formeln sinkt der Wassergehalt der verdunstenden Lösungen von 73500 bis auf 900 H_2O (z). Die Ausscheidungen sind zwischen 73500 und 6050 H_2O , Kalksalze bis 1150 H_2O , außerdem Steinsalz und nur von 1150 H_2O an Kalisalze. Es ist nun zwar die bei konstanter Temperatur verdunstete Wassermenge kein absoluter Maßstab für die Verdunstungszeit, da aus konzentrierten Lösungen wegen deren geringen Dampfdruck das Verdunsten einer gleich großen Menge mehr Zeit erfordert als aus verdünnten Lösungen. Die oben angegebenen Zahlenunterschiede sind aber so groß, nämlich 72345 (73500—1155) gegen 255 (1155—900), daß bestimmt gesagt werden kann, daß zur Ausscheidung der eigentlichen Kalisalze nur ein geringer Bruchteil der ganzen Zeitperiode gehört, während welcher eine Verdunstung des Meerwassers unter Salzausscheidung vor sich ging. Außerdem muß die erste Periode der Gipsausscheidung die zweite der gleichzeitigen Ausscheidung von Steinsalz und Kalksalz zeitlich bei weitem übertreffen haben.

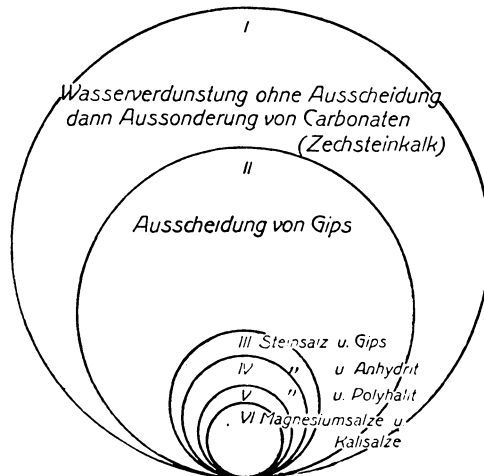


Fig. 163. Umfang der Gebiete in den verschiedenen Stadien der Verdunstung.

Aus der Fig. 163 läßt sich über den räumlichen Umfang bei der Ausscheidung der Salzfolge bei Annahme eines seichten, ungefähr stets gleich tiefen Beckens ein Überblick gewinnen. Hierbei gibt der Inhalt der Kreise schematisch an, wie das Salzbecken im Laufe der Zeit zusammenschrumpfte. Die Figur zeigt besonders, wie stark bei Beginn der Ausscheidung von Kalisalzen der Umfang des Beckens zusammengeschrumpft war.

Wenn eine veränderte Temperatur die Ausscheidungsmengen natürlich beeinflußt, bleibt in den calciumführenden Schichten aber immer noch die Reihenfolge der Ausscheidungen Gips - Anhydrit - Polyhalit bestehen, wobei allerdings mit wachsender Temperatur die Polyhalitausscheidung zunimmt und die Gipsausscheidung abnimmt. Die Zahlenangaben, die sich auf die Temperatur von 25° stützen, dürften im allgemeinen richtig sein.

Die Ausscheidung der deutschen Kalisalze des Zechsteins ist aus einem Meere erfolgt, das an Umfang mehr als 50 mal so groß sein mußte, als der Umfang der jetzigen salzführenden Gegenden. Die Annahme einer dauernden

Verbindung mit dem offenen Ozean durch eine Barre, die früher allgemein gemacht wurde, um die großen Mengen Salze zu erklären, ist aus paläontologischen und chemischen Gründen unmöglich. In Wirklichkeit kamen durch Verdunstung des Wassers eines großen Meeresbeckens in einem Wüstenklima die primären Salzlager zur Ausscheidung. Und zwar mußte von diesen Wassermengen der größte Teil verdunsten, ehe sich etwas anderes als Gips ausscheiden konnte. Erst nach Entfernung von etwa 99% des Wassers konnte die Ausscheidung von Steinsalz hinzukommen. Diese starke Verdunstung veranlaßte eine gewaltige Schrumpfung des flachen Zechsteinmeeres, wie es die Fig. 163 schematisch zeigt. Ausscheidung von Steinsalz erfolgte daher bereits in viel kleineren Gebieten als die von Gips (der später zu Anhydrit wurde), was auch den geologischen Befunden entspricht.

Nun ist natürlich nicht anzunehmen, daß das jetzt vorhandene Laugengebiet ein gleichmäßig rundes Becken darstellte. Frühere Faltungen der Erde, wie z. B. die Erhebungen des Flechtinger Höhenzuges, des Harzes und des Thüringer Waldes erzeugten einen Salzsee mit größeren und kleineren Buchten, aus denen sich schließlich auch größere und kleinere selbständige Salzseen abzweigen konnten.

Schreitet nun in den flachen Buchten und dem damit verbundenen tieferen See die Verdunstung weiter, so scheidet sich Steinsalz mit Anhydrit (anfänglich Gips) aus. In Buchten und flachen selbständigen Salzseen ist aber infolge ihrer relativ größeren Oberfläche die Verdunstung vielfach noch befördert durch trockene Winde, stärker wie in der weiteren offenen See, so daß dauernd ein Zufluß von Lösung aus dem See und damit Zuführung von Steinsalz und Anhydrit stattfindet. Aber auch während der Ausscheidungsperiode der Kalisalze konnte dieser Zufluß eintreten. Ebenso können Salzflüsse und Bäche zur Verstärkung des Steinsalzes und Anhydritgehaltes beigetragen haben, wenn gleich wegen des trockenen Klimas die hierdurch zugeführten Mengen wohl geringer sind als die aus einem kommunizierendem Salzsee. In dieser Art wurden also die sich ausscheidenden Kalisalze mit Steinsalz und Anhydrit vermischt, weshalb jetzt die Kalilager mit Schichten dieser Salze durchsetzt sind.

Diese Annahme erklärt auch das Auftreten von zwei oder mehr Salzfolgen. Die Salzbuchten konnten sich schließlich ganz vom See abschnüren und mit einer schützenden Hülle von feinem Tonstaub der umgebenden Wüste bedecken. Bei geringer Senkung des ausgetrockneten Beckens konnte erneut die gesättigte Lauge des benachbarten, noch nicht ausgetrockneten Sees, die durch den ausgeschiedenen „grauen Salzton“ geschützten Salzausscheidungen überdecken und sich der Ausscheidungsprozeß wiederholen. Ein dauernder Senkungsvorgang des südlichen Zechsteingebietes ist geologisch nachgewiesen, die Annahme einer Senkung hat daher nichts Gekünsteltes.

Es legte sich also auf die „ältere“ Salzfolge eine „jüngere“, beginnend mit Anhydrit, dem wichtigen Leithorizont der Kalilager, dem „Hauptanhydrit“. Derartige Vorgänge konnten zeitlich und örtlich verschieden sein, deswegen sind es auch die jetzt aufgeschlossenen Kalilager.

Aber auch schon im Entstehen können die Kalilager durch das Zufließen von Meerwasser in großer Menge, noch mehr aber das Wasser aus den verdünnteren Laugen führenden Flüssen wesentlich verändert sein, indem die vorhandenen Kalisalze meistens unter Bildung von Hartsalz (Sylvin-Kieserit) ver-

ändert wurden. Dieses ist für den sogenannten Werratypus zu vermuten¹⁾, da hier zwischen Steinsalz im allgemeinen zwei durch Steinsalz getrennte Kalilager gefunden wurden. In diesem Falle läßt sich auch von deszendenden Lagern im Sinne H. Everdings sprechen, die sonst kaum vorkommen dürften. Daß im Werragebiet das Salzvorkommen auf ein besonderes Becken zurückzuführen sei, wurde schon früher von E. Erdmann angenommen. Im Einklang damit ist auch das Vorkommen von Plattendolomit an Stelle von Hauptanhydrit.

Da es in einzelnen Gebieten auch nicht zur Ausscheidung aller Salzfolgen gekommen ist und besonders die oberste, die Bischofitschicht, in der jüngeren Salzfolge manchmal ganz oder teilweise gefehlt haben wird, sind auch die jüngeren Lager verschieden von den älteren. Geradeso wie die ältere Salzfolge wurde auch die jüngere schließlich mit Wüstenstaub zugedeckt, der sich jetzt als „roter Salzton“ findet. An einzelnen Stellen kam es auch noch zu einer dritten Salzfolge, einleitend mit dem sogenannten Pegmatit-Anhydrit, bis schließlich die gesamten Zechsteinmeerausscheidungen zugedeckt wurden.

7. Mutmaßliche Temperatur bei der primären Salzausscheidung.

In der primären Salzausscheidung fallen Temperaturunterschiede in Hinsicht auf die schließlich vorhandenen Lager viel weniger ins Gewicht, als meistens angenommen wird. Die späteren Umwandlungen gleichen die Unterschiede in der Zusammensetzung der primären Salzlager in großem Maße aus. Da zur Zechsteinzeit, in der die Salzlagerungen sich bildeten, ein Wüstenklima herrschte, können beispielsweise die Temperaturen zugrunde gelegt werden, die jetzt in der Sahara herrschen, wo im Winter und Sommer die mittleren Tagestemperaturen etwa zwischen 15 und 35° schwanken. Unterschiede in der Tagestemperatur können kaum in den Salzseen zum Ausdruck kommen, dagegen spiegeln sich aber sicherlich die Temperaturunterschiede der Jahreszeiten in den Seen wieder. Werden doch sogar in Süßseen noch in Tiefen von einigen Metern Unterschiede der Jahrestemperatur von über 10° (z. B. im Genfer See) beobachtet. Wegen der Bildung konzentrierter und damit spezifisch schwerer Lösungen wird in Salzseen aber sicher ein viel größerer Wärmeaustausch zwischen Luft- und Wassertemperatur stattfinden, wobei auch das sich zuerst an der Oberfläche ausscheidende Salz beim Durchsinken mitwirkt. Die Annahme, daß die Ausscheidungstemperatur etwa zwischen 15 und 35° mit der Jahreszeit geschwankt hat, ist daher wohlberechtigt. Hierdurch hat auch die Ausscheidung der Salze eine gewisse periodische Schwankung angenommen. Hinzu kommt noch, daß sich im Herbst und Winter auch ohne Verdunsten von Wasser, lediglich durch das Abkühlen der Lösungen, gewisse Salzmassen ausgeschieden haben, wobei die im Sommer und Winter ungleiche Verdunstung hierbei ausgleichend gewirkt haben kann. Möglicherweise ist auch noch die Temperatur während der langen Zeit, in der die Salzausscheidungen vor sich gingen, in gewissen Grenzen verschieden gewesen, worauf gewisse Salzfunde (Vanthoffit-Glaserit) hindeuten.

Merkwürdigerweise wird neuerdings von E. Fulda²⁾ wieder die alte abgetane Ansicht hervorgeholt, die früher, besonders von chemischer Seite, geäußert wurde, daß die Ausscheidung der Salzlager aus Meerwasser von mindestens 83° erfolgt sei. Es ist nicht nötig, auf diese Auffassung, die dem

¹⁾ H. Repetzki, Kali 1926, S. 203.

²⁾ E. Fulda, Kali 1925, S. 213; Z. Dtsch. geol. Ges. 76, 7—30 (1924).

Vorkommen des Gemisches Kieserit-Sylvin als einer primären Ausscheidung zu Liebe gemacht wurde, weiter einzugehen. Von E. Harbort ist in der deutschen Bergwerkzeitung¹⁾ bereits darauf erwidert. Das Vorkommen Kieserit-Sylvin ist zwanglos, wie weiter gezeigt werden wird, zu erklären, ohne daß so hohe Temperaturen bei der primären Salzausscheidung herangezogen zu werden brauchen. Leider ist die sonderbare Hypothese von E. Fulda auch in das soeben erschienene, sonst vortreffliche Buch „Kali“ aufgenommen worden.

8. Seltenerer Salze.

Solche Salze, die nur in sehr geringer Menge im Meerwasser enthalten sind, können meistens erst dann zur Ausscheidung gelangen, nachdem sie sich in der Mutterlauge angereichert haben. Wenn sich allerdings Mischkristalle bilden können, so kann auch schon vorher ein Salzbestandteil aus der Mutterlauge verschwinden, wie z. B. das Brom. Anders ist es aber z. B. für die borsaurigen Salze der Fall gewesen. Diese finden sich nur als zufällige Bestandteile der Salzlager.

Nach J. H. van't Hoff²⁾ sind primäre Salzausscheidungen von borsaurigen Salzen wahrscheinlich nur Sulfoborit ($2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}_4\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Boracit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{Mg}_6\text{B}_{16}\text{O}_{30}$). In stärker borhaltigem Meerwasser kämen auch noch Pinnoit ($\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Ascharit als Ausscheidungen in Betracht. Alle diese Salze sind basischer als $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, können also nicht einfach aus diesem und MgCl_2 entstehen. Es kann die erforderliche Basizität für die Ausscheidung der Salze auf die Zersetzung der Jodverbindungen zurückgeführt werden.

Die ausgeschiedenen Borate müssen natürlich, worauf in diesem Falle bereits hier hingewiesen werden soll, die Erwärmung und Umsetzung der Salze mitgemacht haben, wobei auch Umsetzungen möglich gewesen sind. So muß sich Sulfoborit in stark MgCl_2 -haltigen Lösungen in Boracit verwandelt haben, indem sich Kieserit bildete, während außerdem eine gewisse Menge MgO zur Ausscheidung gelangte. Die verhältnismäßig große Menge von Lauge wird das MgO gelöst haben, während Boracit mit Kieserit zurückblieb. Diese theoretisch notwendige Forderung ist von E. Neumann³⁾ bestätigt worden, der die sekundäre Entstehung des Boracits in seiner Abhängigkeit vom Kieserit feststellte. In den Tiefen der Erde ist diese Umwandlung von Boraten wohl die einzige, die in den Lagern vor sich ging. Andere durch Tageswässer verursachte finden sich in den Salzhüten, wie Ascharit, Pinnoit und Kaliborit.

F. Umwandlung der Salzsichten beim Absinken in die Erde und beim Aufsteigen.

1. Allgemeines.

Nachdem sich die Salze in der angegebenen Art aus dem Meerwasser ausgeschieden hatten, wurden sie in den nachfolgenden Erdperioden von anderen Schichten wieder zugedeckt. Sie versanken in die Erde, nahmen die Temperatur der tieferen Erdschichten an und erfuhren hierdurch Veränderungen. In den folgenden Erdperioden kamen die Salze infolge Abtragens der Schichten

¹⁾ E. Harbort, Jubiläumsausgabe 1924, Nr. 7.

²⁾ J. H. van't Hoff, Ozeanische Salzablagerungen II, S. 73.

³⁾ E. Neumann, Kali 1913, S. 442.

wieder in kältere Teile der Erde. Die Veränderungen beim Einsinken und Wiederauftauchen müssen daher untersucht werden.

Von besonderer Bedeutung ist naturgemäß die Tiefe, bis zu welcher die Salze eingesunken sind. Von ihr hängen die Erwärmungen und damit die auf den Schmelzvorgängen beruhenden Umwandlungen ab. Die Salze, die dem Zechstein angehörten, sind nach ihrer Ausscheidung überdeckt von den mesozoischen Schichten. Der Schichtenstoß, Trias, Jura und Kreide kann nach ziemlich genauer Schätzung kaum viel stärker als 3000—4000 m gewesen sein. Nach Bildung der Kreideformation, teilweise vielleicht schon früher, begann die Aufwärtsbewegung der Zechsteinsalze. Es ist also mit Temperaturen zu rechnen, die diesen Tiefen entsprechen.

Es zeigen die Salze in den angegebenen zehn Schichten entsprechend ihrer verschiedenen Zusammensetzung auch ein verschiedenes Verhalten bei Änderung der Temperatur. Die nicht kalkhaltigen Schichten der primären Ausscheidung werden durch Erwärmung weit stärker als die kalkhaltigen verändert. Daher soll ihr Verhalten für sich untersucht werden.

2. Veränderung der nicht kalkhaltigen Schichten beim Einsinken in die Erde.

Oberhalb der Steinsalz-Kalkschichten liegen nach dem angegebenen Profil fünf Schichten, und zwar: VI eine kalifreie Schicht, VII eine Kalimagnesiaschicht, VIII eine Kainitschicht, IX eine Carnallitschicht und X eine Bischofittschicht. Die Schichten VI, VII und VIII enthalten nach der Theorie Reichardt, das für sich bei 48° schmilzt und bei 68° zu Kieserit wird, mit den verschiedenen Salzen gemengt, aber schon unterhalb 36° in Kieserit übergeht. Die erste Umwandlung infolge Erwärmens der Salzsichten ist daher Reichardt \rightarrow Kieserit. Wahrscheinlich ist schon in der heißen Jahreszeit während der primären Salzausscheidung Reichardt teilweise oder vollständig in Kieserit umgebildet. Soweit Reichardt aber als primäre Salzausscheidung vorhanden war, führte er beim Einsinken der Salzlager in die Erde und der dadurch veranlaßten Erwärmung zu Wasserabspaltung und damit zur ersten Bildung durchfeuchteter Salzmassen.

Weitere Veränderungen. Die Anwendung der oben angegebenen Schmelzerscheinungen auf die Schichten VI bis X ergibt für das Schmelzen unter Bildung anderer Salze folgende Reihenfolge der Temperaturen, wobei nur die wesentlichsten Änderungen vermerkt werden: 1. bei $37,5^{\circ}$ Leonit \rightarrow Langbeinit; 2. bei 49° Astrakanit \rightarrow Loewit; 3. bei 72° Kainit - Carnallit \rightarrow Kieserit - Sylvin; 4. bei 83° Kainit \rightarrow Kieserit - Sylvin; 5. bei 110° Loewit \rightarrow Vanthoffit; 6. bei 117° Bischoffit \rightarrow Lösung; 7. bei $167,5^{\circ}$ Carnallit \rightarrow Sylvin. Wird zunächst die Beeinflussung der verschiedenen Schichten aufeinander vernachlässigt, so ergibt sich folgende Reihenfolge in der Veränderung der Schichten: VII Kalimagnesiaschicht, VI kalifreie Schicht (erste Veränderung), VIII Kainitschicht, VI kalifreie Schicht (zweite Veränderung), X Bischofittschicht, IX Carnallitschicht. Das partielle Schmelzen trat immer dann auf, wenn die Salze so tief in die Erde gesunken waren, daß die erforderliche Temperatur erreicht war. Es ist ziemlich sicher, daß die Temperatur, bei der sich Carnallit zersetzt, nicht erreicht wurde. Die Tiefe, bis zu welcher die Salze in die Erde eingesunken sein müßten, von etwa 5000 m ist offenbar nicht erreicht worden. Ein Schmelzen von Carnallit soll daher nur als Spezialfall erörtert werden. Falls infolge tektonischer Störungen der Erdrinde während

des Einsinkens die früher gebildeten Laugen Gelegenheit haben, mit der Carnallitschicht in Berührung zu kommen, findet eine Veränderung bereits bei niedriger Temperatur, also geringer Tiefe statt. Im übrigen sollen nacheinander die Umwandlungen in den Schichten VII, VI, VIII, X, IX untersucht werden.

Veränderung der Kalimagnesiaschicht. Die Kalimagnesiaschicht Leonit, gemengt mit Magnesiumsulfat zerlegt sich in Langbeinit unter Bildung von etwas Astrakanit und Lauge bei 37,5°, also bereits in Tiefen von einigen hundert Metern. Die gebildete Lauge ist frei von Chlor, enthält Kalium neben Magnesium.

Veränderung der kalifreien Schicht. Stärker verändern sich die Salzlager, wenn das natriumsulfathaltige Salz Astrakanit schmilzt, das sich, gemengt mit Kieserit, in der kalifreien Schicht findet. Zunächst bildet sich Loewit und bei höherer Temperatur eine mit Lauge durchtränkte Mischung von Vanthoffit und Kieserit. Schmelztemperaturen sind 49° und 110°, was Erdtiefen von etwa 1000 m und 3000 m entspricht. Die Bildung von Loewit erfolgt also sehr viel früher als die von Vanthoffit. Bleibt die beim Schmelzen entstandene Lauge in Berührung mit den Salzen, so bilden sich beim Abkühlen Loewit und Astrakanit zurück. Das vielfach beobachtete Auftreten von Vanthoffit zeigt an, daß dieses meist nicht der Fall war, die Lauge also fortgepreßt wurde.

Veränderung der Kainitschicht. Zwischen der Kainit- und Carnallitschicht befindet sich jedenfalls eine Übergangsschicht, so daß schon bei 72° eine teilweise Veränderung des Kainits stattfindet, was etwa 2000 m Tiefe entspricht. Vollständig erfolgt die Zersetzung des Kainits aber erst bei 83°, also in etwa 2500 m Tiefe. Alsdann beginnt Kainit in Gegenwart von Steinsalz zu schmelzen, und zwar nach der Gleichung: $[\text{Kain.}] = 0,8 [\text{Lgb.}] + 0,18 [\text{Sylv.}] + 0,56 [\text{Kies.}] + 0,18 [\text{L.}]$.

Die in der Kainitschicht enthaltenen 0,82 [Kainit] + 0,18 [Kieserit], werden also zu 0,06 [Langb.] + 0,15 [Sylv.] + 0,64 [Kies.] + 0,15 [Lösgr.], so daß jetzt diese drei Salze, durchtränkt mit etwa 25 Gew.-Proz. Lösung, die Schicht erfüllen.

Schmelzen der Bischofitschicht. Alle bisher erörterten Schmelzvorgänge ergaben nur eine nicht sehr starke Durchtränkung der Schichten. Im Gegensatz dazu schmilzt die oberste Schicht bei 117° vollständig. Erwärmt sich also das Salzgemisch bis zu dieser Temperatur, so findet (in etwa 3500 m Tiefe), ein vollständiges Schmelzen der Bischofitregion statt, wobei sich eine Flüssigkeit, von fast der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet. Wenn schon vorher ein Eindringen der gebildeten Laugen in die Bischofitschicht stattfindet, so schmilzt diese bereits unterhalb 117°, also bei geringerer Tiefe. Die Menge der beim Schmelzen entstandenen Lösung ist dem Gewicht nach ein Vielfaches der bisher entstandenen Lösungen. Diese Lauge kann in die darunter liegende feuchte Salzmischung eindringen, besonders auch, da sie spezifisch schwerer ist und hierbei Veränderungen hervorruft, auf die später noch ausführlich eingegangen werden soll.

Vollständiges Verschwinden von Carnallit bei weiterem Erwärmen. Noch weiteres Erwärmen der Salzlager würde bei 167°, entsprechend einer Tiefe von etwa 5000 m, ein vollständiges Schmelzen des Carnallits unter Bildung von Sylvit bewirken. Es ist aber ziemlich sicher, daß die Salze nicht so tief eingesunken sind. Alsdann muß also die Carnallitschicht unverändert geblieben sein, was mit verschiedenem Vorkommen übereinstimmt. Es ist

auch häufig betont worden, daß manche Carnallitlager unzweifelhaft sich so wiederfinden, wie sie sich aus dem Meere ausgeschieden haben. Betont muß aber werden, daß die jetzt aufgeschlossenen Carnallitlager meistens nicht auf primäre, sondern auf Lager gebildet, auf Kainit zurückzuführen sind.

Veränderungen bei höherer Temperatur. Oberhalb etwa 170° findet eine Änderung in der Art der Bodenkörper sicherlich nicht mehr statt. Nur löst sich immer mehr von ihnen in den Laugen. Das einzige noch wasserhaltige Salz, der Kieserit, schmilzt allerdings auch bei höheren Temperaturen, die aber gewiß niemals von Salzlagern erreicht sind. (Kieserit für sich schmilzt inkongruent bei etwa 350°).

3. Veränderung der kalkhaltigen Schichten.

Das wesentlichste Kalksalz, das sich aus Meerwasser ausscheidet, ist schwefelsaurer Kalk in Form von Gips. Auch der in der Natur vorkommende Anhydrit ist meist aus Gips entstanden, dieses ist leicht zu verstehen. Auch Gips „schmilzt“ bei einer Temperatur wenig über 100° unter Bildung von Anhydrit und zwar inkongruent. Wegen der geringen Löslichkeit von CaSO_4 in Wasser hat in diesem Falle der Vorgang äußerlich nur wenig Ähnlichkeit mit dem, was sonst unter Schmelzen verstanden wird, denn es bildet sich jetzt fast reines Wasser neben Anhydrit. Es muß aber der Vorgang physikalisch-chemisch doch als inkongruentes Schmelzen aufgefaßt werden. Umgekehrt kann sich auch Gips aus Anhydrit zurückbilden, was in der Natur aber wohl nur selten geschehen ist, da das sich bildende Wasser oder richtiger die entstehende Calciumsulfatlösung die benachbarten Salze löste und hierdurch eine Rückwandlung unmöglich machte.

Polyhalit würde ebenfalls bei höherer Temperatur „schmelzen“. Solche Temperaturen sind aber in den Kalilagern sicher niemals erreicht worden, weshalb dieser Vorgang vernachlässigt werden kann. Andererseits hat sich aber Polyhalit aus anderen Salzen unter Mitwirkung von Laugen vielfach neu gebildet.

4. Zusammensetzung der Salzsichten nach ihrer stärksten Erwärmung.

Nach diesen Erörterungen ist es möglich, anzugeben, welche Zusammensetzung die früheren zehn Schichten erreicht hatten, nachdem sie ihre größte Tiefe in der Erde erreicht hatten, wobei Nebenerscheinungen zunächst vernachlässigt werden sollen. Alle Schichten sollen nach ihrer Veränderung einfach übereinanderliegend angenommen werden. Die Zusammensetzung läßt sich am besten mit Hilfe der Fig. 164 erörtern. Das Profil auf der linken Seite zeigt schematisch die Schichten an, wobei die unterste, der Zechsteinkalk, weggelassen wurde. Das Profil daneben gibt die Veränderung durch die Temperatur wieder, wenn diese nicht über 160° gestiegen ist und die alsdann noch auftretende Veränderung des Carnallits ist daneben angedeutet worden. Diese Profile zeigen die Änderung von Gips in Anhydrit, von Astrakanit in Loewit und Vanthoffit, von Leonit in Langbeinit und von Kainit in Kieserit-Sylvin. Aus der obersten Bischofischicht ist vollständig eine Lauge geworden. Die anderen begleitenden Laugen sind verschiedenes zusammengesetzt. In der Loewit-Vanthoffitlauge ist kein K und Cl und in der Langbeinitlauge

kein Cl. Dieses Profil stellte also schematisch die Salzfolge dar, wenn die Salzausscheidungen bis zu etwa 3000 m von anderen überdeckt wurden, und

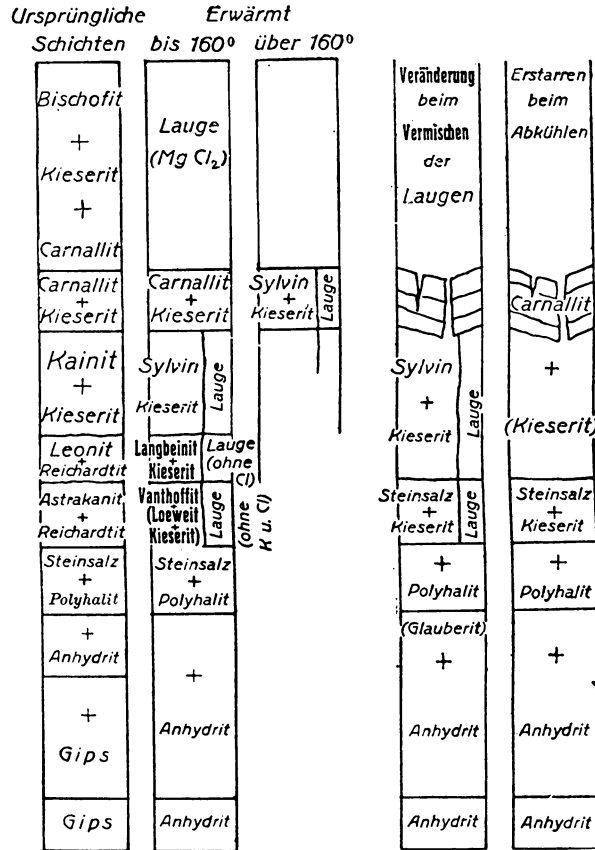


Fig. 164. Der Schichtenstoß in verschiedenen Zuständen.

jede Veränderung einer Schicht für sich, ohne Rücksicht auf die Nachbarschichten erfolgte. Andernfalls könnte sich die Salzfolge schon bei geringerer Tiefe bilden.

5. Veränderung des Profils beim Vermischen der in der Tiefe gebildeten Laugen.

Alle bisherigen Betrachtungen sind durchgeführt unter der Annahme, daß die Laugen einfach in den beim Schmelzen gebildeten Salzen stecken geblieben waren. Die Laugenmenge ist nur in der Bischofite Schicht beträchtlich. Das Schmelzen, sonst überall inkongruent, bestand nur in Bildung von mit Lauge durchtränkten Schichten, wobei die Menge der Salze die der Laugen erheblich übertrafen. Die Laugenmenge ist nur etwa der dritte Teil der Salze gewesen. Es ist anzunehmen, daß, solange als die oberste Bischofite Schicht noch nicht geschmolzen war, auch die Mischung der verschiedenen zusammengesetzten Laugen untereinander trotz der Pressung der auflagernden jüngeren Schichten gering war. Nur bei ungleichmäßiger Pressung oder

tektonischer Verschiebung einzelner Schichten gegeneinander, konnte die Durchmischung größer sein. Dieses wurde aber anders, nachdem auch die oberste Bischofischicht bei 117° geschmolzen war. Wenn die Bischofischicht sich primär vollständig ausgebildet hatte, ist die Menge der Chlormagnesiumlauge in dem Hangenden dem Gewicht nach größer als die gesamten Mengen der darunterliegenden Schichten VI bis IX des theoretischen Profils. Sie wurde daher in die darunterliegenden durchfeuchteten Schichten hineingepreßt, wobei die unveränderte Carnallitschicht durchbrochen werden mußte. Das Eindringen in die frühere Kainitschicht mit Sylvin, Langbeinit und Kieserit bewirkt zunächst eine Zerlegung des Langbeinit in Sylvin und Kieserit und weiter wird der eben entstandene sowie der vorher vorhandene Sylvin in Carnallit verwandelt. An die Verwandlung von Langbeinit in Kieserit-Sylvin schließt sich aber die von Sylvin in Carnallit nicht unmittelbar an, denn die Lösung, die im Gleichgewicht mit Langbeinit-Kieserit-Sylvin ist, enthält erheblich weniger MgCl, als die, die im Gleichgewicht mit Carnallit-Kieserit-Sylvin ist. Diese Lösungen müssen aber entstehen, wenn zuerst durch das Eindringen von Chlormagnesiumlauge Langbeinit zerfällt und sich darauf Carnallit bildet, wie dieses für die Temperatur von 83° früher eingehend auseinandergesetzt ist. Weiter wurden auch die unter der ursprünglichen Kainitschicht liegenden Schichten durch das Eindringen der darüberliegenden Lauge verändert. Es wurde in der Kalimagnesiumschicht der Langbeinit in gleicher Art wie in der darüber befindlichen Schicht zerlegt, während die kalifreie Schicht so verändert wurde, daß sich aus Vanthoffit und Loewit unter Ausscheidung von Kochsalz Kieserit bildete.

So waren also in der Tiefe nach Durchtränken der Schichten mit Chlormagnesium andere Salze entstanden, wobei nur die Kalisalze Sylvin und Carnallit vorkommen. Alle anderen Kalisalze, insbesondere Kainit, waren vollständig zerlegt. Das vorletzte Profil der Fig. 164 gibt an, wie die Zusammensetzung der Schichten wird, wenn die Zerlegung bis zur Bildung von Sylvin vorschreitet.

6. Veränderung der durchtränkten Salzmassen beim Abkühlen.

Nachdem die Salzmassen ihre größte Tiefe erreicht hatten, begann ihre Aufwärtsbewegung infolge des Abtragens der bedeckenden Schichten oder auch infolge des Durchstoßes der Salzlager durch die darüberliegenden Schichten infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes. Die Art der Erstarrung hierbei soll nach Erreichung verschiedener Höchsttemperaturen untersucht werden. Es ist also der Vorgang so zu denken, als ob die Salzmassen nur bis zu einer bestimmten Tiefe gelangt und dann wieder aufgestiegen wären.

Wenn sich z. B. die Salzmasse nur bis 75° erwärmt hätte, so daß in der Grenzschicht zwischen Carnallit und Kainit eine Umsetzung in Kieserit-Sylvin vor sich gegangen wäre, und wenn sich die Schichtenfolge von dieser Temperatur wieder abkühlte, so vollzöge sich ein Vorgang, der der Zerlegung genau entgegengerichtet wäre: Die unter Rückbildung derselben Salze gebildete Lauge verwandelte sich mit dem gebildeten Sylvin und Kieserit quantitativ wieder in Carnallit und Kainit zurück. Aus dieser Annahme, wonach die Mutterlauge in der Salzschrift stehengeblieben wäre, folgt also, daß sich die durchtränkten Salzmassen wieder vollkommen verfestigten. Nur bei Fortführung der Lauge aus dem entstandenen Kieserit-Syvingemisch müßte

die Rückbildung unterbleiben und es wären nach der Verfestigung die Salze nicht mehr dieselben, wie vor dem Schmelzen.

Auch bei einer zweiten Annahme, daß nach Überschreiten von 83° ein Abkühlen stattfände, vollzöge sich etwas Ähnliches. Der gesamte zersetzte Kainit würde unterhalb 83° wieder zurückgebildet, wenn die entstandene Lauge in Berührung mit den Zersetzungsprodukten des Kainits, den Salzen Langbeinit, Sylvin und Kieserit bliebe. Ähnliches gilt für alle anderen, früher angegebenen Umwandlungen.

Dieser Vorgang, wonach eine Zerlegung durch Erwärmen eines kristallwasserhaltigen Salzes oder Salzgemisches bei Abkühlung sich wieder vollständig rückgängig macht, wenn die entstandenen Laugen in Berührung mit den entstandenen Salzen bleiben, ist von ganz besonderer Bedeutung und früher wenig beachtet.

7. Salzfolgen nach dem Erkalten.

Es läßt sich jetzt vollständig übersehen, wie sich die Salzsichten beim Einsinken verändert haben, welche Wirkung die Laugen hervorriefen und was aus ihnen beim Wiederauftauchen aus den Erdtiefen wurde. Die Grundlage ist immer die ideale Schichtenfolge, die sich bei ungestörter Verdunstung aus dem Meerwasser bildete. Die Wirkung von Störungen können besondere Lager erzeugt haben wie z. B. im Werra- und Fuldagebiet.

Je nach dem Umfang, in welchem die gebildete Lauge aus den Lagern weggepreßt wurde, sind verschiedene Fälle zu untersuchen. Im Grenzfall, daß die Laugen vollständig im Salze an der Stelle geblieben wären, wo sie sich bildeten, hätten sich die ursprünglichen Salzfolgen wieder vollständig zurückgebildet. Alsdann müßten die Salze, insbesondere die Kalisalze, in der Art und Reihenfolge des primären Schichtenstoßes gefunden werden, was keineswegs der Fall ist. Niemals ist z. B. Kainit das hauptsächlichste Kalisalz in den Lagern. Es folgt hieraus also, daß die Laugen, nachdem sie sich in größerer oder geringerer Art gemischt hatten, niemals vollständig in den Salzmassen zurückblieben. Wenn sich die Laugen in den Salzlagern in der Tiefe vermischt haben, und nachher teilweise oder vollständig fortgepreßt worden sind, so können sich natürlich nicht wieder die ursprünglichen Salzsichten zurückbilden, sondern es müssen solche Schichten übrigbleiben, wie sie vorher in den verschiedenen Profilen angegeben wurden. Hierbei ist noch zu beachten, daß die Laugen sicherlich in verschiedenen Tiefen fortgepreßt wurden. Bei dem langsamen ruhigen Einsinken in die Erde besaßen jedenfalls die bedeckenden jüngeren Gebirgsschichten noch nicht so viel Risse und Sprünge, daß wesentliche Mengen Laugen nach oben gepreßt werden konnten. Sobald aber bei den großen Veränderungen der Erdoberfläche im Tertiär die Aufwärtsbewegung der Salzmassen kräftig einsetzte, begann auch das Auspressen der Laugen, das sich, jedenfalls auch örtlich verschieden, in den folgenden Zeiten fortsetzte. Dadurch konnten aus ursprünglich gleichartigen Salzsichten ganz verschiedenartige entstehen.

Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes zeigt die Fig. 164 einige Profile, die beim Abkühlen entstanden sein können. Wenn die Laugen, ohne daß eine wesentliche Durchmischung stattgefunden hatte, abgepreßt wurden, so liegt eine Salzfolge vor, wie das zweite Profil der Figur anzeigt, welches sich durch die Reihenfolge vom Liegenden zum Hangenden kennzeichnet: Anhydrit (II), Anhydrit-Steinsalz (III, IV), Polyhalit-Steinsalz (V), Loewit-

Vanthoffit (VI), Langbeinit (VII), Sylvin-Kieserit (VIII), Carnallit (IX). Diese Salzfolge wird in den aufgeschlossenen Lagern häufig gefunden. Die beiden natriumsulfathaltigen Salze Loewit und Vanthoffit weisen darauf hin, daß beim Aufsteigen noch genügend Lauge vorhanden war, um den kristallwasserhaltigen Loewit zurückzubilden. Es ließe sich auch annehmen, daß die Temperatur nicht so hoch war, daß sich der aus dem Astrakanit gebildete Loewit weiter zersetzte, was aber wegen des Vorkommens von Vanthoffit nicht recht wahrscheinlich ist.

Bei weitgehender Vermischung der Laugen gilt das vorletzte Profil. Wenn die Laugen als solche fortgeführt werden, ist es in den kalkfreien Schichten besonders einfach. Die primäre kalifreie Schicht (VI) mit Astrakanit ist ersetzt durch Kieserit-Steinsalz, und die beiden darüberliegenden Schichten enthalten Sylvin-Kieserit (VII und VIII). Diese Schichtenfolge findet sich ebenfalls in der Natur.

Wenn schließlich durch die eindringende Chlormagnesiumlauge die Kalisalze überall in Carnallit verwandelt wurden, gilt das letzte Profil der Fig. 164. Carnallitlager ganz verschiedener Art liegen jetzt übereinander. Eines im Hangenden, das primären Charakter trägt, und eines im Liegenden, das durch Umbildung hauptsächlich von Kainit entstanden ist. Dieses stimmt überein mit der Beobachtung, daß Carnallitlager in ihrem Aufbau und damit ihrem Entstehen wesentlich voneinander verschieden sein können.

Natürlich sind außer den angegebenen drei verschiedenen Schichtfolgen, die sich aus derselben primären Salzfolge bilden können, noch Übergänge möglich. Nicht berücksichtigt sind die Veränderungen, die durch ein Schmelzen auch der primären Carnallitschicht hervorgerufen würden. Sie sind ohne Bedeutung, da derartig große Tiefen wohl nicht in Frage kommen.

8. Verhalten der Laugen.

Die Laugen, die aus den Kalilagern beim Erwärmen entstanden sind, können für sich auch wieder zur Bildung anderer Lager Veranlassung geben. Besonders ihr Verhalten beim Abkühlen ist von Interesse. In einigen Kalilagern finden sich meist an Verwerfungen Stellen, aus denen dauernd, oft schon jahrelang Lauge in geringer Menge austropft. Die Lauge ist meistens eine gesättigte Chlormagnesiumlösung, die andere Salze nur in geringer Menge enthält. Ohne Frage verdanken solche Laugen der Bischofischicht ihr Entstehen. Als Ganzes genommen, verursacht das oben erörterte Eindringen des geschmolzenen Bischofites in die unteren Schichten einen Zerfall unter Bildung wasserärmerer Salze, es muß daher auch die alsdann entstandene Lauge das Kristallwasser der Salze aufnehmen und mehr Wasser als vorher enthalten. Natürlich ist sie gesättigt, und enthält noch geringe Mengen von Sulfaten und Kalisalzen neben $MgCl_2$. Sie kann nicht wieder bei derselben Temperatur erstarren, bei der die Bischofischicht geschmolzen war, sondern muß noch länger flüssig bleiben und kann sogar noch jetzt in den Kalilagern enthalten sein.

Aber auch andere Salze kann die Lauge bilden, je nachdem sie sich mit anderen Laugen und Berührung mit anderen Salzen veränderte. Es können sich aus ihr Salze, wie Bischofit, Sylvin oder Carnallit bilden, die dann Nester in den Kalilagern bilden.

9. Umwandlung von Anhydrit und anderer calciumhaltiger Salze.

Auch die calciumhaltigen Salze haben vielfach später noch Umwandlungen erfahren. Außer der Umwandlung von Gips in Anhydrit hat vielfach eine Umwandlung von Anhydrit in Doppelsalze, besonders in Polyhalit, dann aber auch in Glauberit stattgefunden.

Dieses ist leicht zu verstehen, wenn die Veränderungen in der Lage und Größe des Zustandsfeldes im Dreieck für verschiedene Temperaturen berücksichtigt wird. Mit wachsender Temperatur vergrößert sich das Polyhalitfeld erheblich, woraus folgt, daß gesättigte Laugen, die in der graphischen Darstellung bei höherer Temperatur innerhalb des Polyhalitfeldes liegen, Anhydrit, wenn sie mit ihm in Berührung kommen, in Polyhalit verwandeln. Diese Laugen bilden sich in vielen Salzgemischen, so daß häufig eine Umbildung von Anhydrit in Polyhalit auftreten muß.

Die Umbildung von Anhydrit in Glauberit kann durch Mitwirkung stark sulfathaltiger und natriumhaltiger Laugen eintreten, was an natürlichen Funden mehrfach festgestellt wurde.

10. Hutbildungen.

Ganz anderer Art als die bisher erörterten Umbildungen sind die sogenannten Hutbildungen, die dadurch hervorgerufen sind, daß das aufsteigende Salzgebirge mit dem Grundwasser in Berührung kam. Dieses konnte große Mengen Salze lösen und bilden, die sonst nicht auftreten können. Die Rückbildung von Kainit und Gips besonders sind ausgesprochene Hutbildungen. Aber auch andere Salze, wie z. B. borsäure, finden sich in den Salzhüten, indem sich für diese hier die Bildungsbedingungen herstellten. Der Trümmergips, der sich häufig in dem Hangenden der Kalilager in großer Menge findet, kann wegen seiner Zerklüftung als Aufnahmebehälter von Endlauge von großer Bedeutung sein.

11. Bildung seltener Salze.

Es ist selbstverständlich, daß sich durch lokale Anhäufung bestimmter Laugen während irgendeiner Periode der Salzbildung auch seltenere Salze in den Lagern haben bilden können. Erwähnt soll der Tachhydrit ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) werden, der offenbar aus Carnallit und chlorcalciumhaltiger Lauge entstanden ist, wobei sich Sylvit bilden kann. Auch das interessante, von H. E. Boeke gefundene Tripelsalz Rinneit (S. 1225) ist ein sekundär gebildetes Mineral. Der Hinweis hierauf möge genügen.

G. Schlußwort.

Die in den vorhergehenden Kapiteln auseinandergesetzte Theorie, bringt keine neuen Hypothesen und ist in keinem Punkte im Widerspruch mit dem natürlichen Vorkommen. Sie gibt eine vollständige Erklärung der in der Natur vorkommenden Salzlager. Ihrem Sinne nach ist sie nur eine genau durchgeführte Betrachtung aller Veränderungen, der aus Meerwasser ausgeschiedenen Salze beim Eintauchen in die Erde durch Überlagerung anderer Schichten und beim Wiederauftauchen durch Abtragung der überlagerten Schichten und die hierdurch bewirkte Erwärmung und Abkühlung.

Literaturübersicht zur Genesis der Salzlagerstätten.

Von **C. Doelter** (Wien).

In der Abhandlung von E. Jänecke werden die genetischen Verhältnisse der Salzlager behandelt; über Entstehung von Natrium- und Kaliumchlorid auf vulkanischem Wege siehe S. 1135.

Ich stelle hier die Literatur über die genetischen Verhältnisse zusammen, mit Ausschluß rein geologischer Fragen, welche weiter unten durch Fr. Schöndorff und A. Himmelbauer ausführlich behandelt werden.

Über genetische Verhältnisse im allgemeinen handeln die Abhandlungen von C. Ochsenius, J. Walther und H. Precht.

Der Erstgenannte ist durch seine Barrentheorie bekannt, während J. Walther die Bildung der Salzlager in einem Wüstenklima hervorhob und daher einen bisher unbekanntem Faktor, das Klima als bedeutungsvoll nachwies; dadurch erklären sich teilweise die nach J. H. van't Hoff notwendigen höheren Temperaturen bei der Bildung einiger Salzmineralien, aber nur zum Teil.

Die in den Untersuchungen von J. H. van't Hoff vorausgesetzten Temperaturen erklären sich völlig erst durch die Theorie von R. Lachmann.

In den letzten Jahren sind die genetischen Verhältnisse namentlich von E. Jänecke, M. Rószka und F. Rinne untersucht worden, ferner auch von J. d'Ans und anderen.

Es sollen hier die Arbeiten der Forscher: C. Ochsenius, J. Walther, J. H. van't Hoff und seiner zahlreichen Mitarbeiter, dann von R. Lachmann, F. Rinne, M. Rószka, E. Jänecke usw. angeführt werden, wobei jedoch solche Arbeiten, welche in diesem Werke bereits ausführlich besprochen wurden, nicht alle in dieser Übersicht vorkommen.

K. Andrée.

Innere oder äußere Ursachen der Deformation von Salzgesteinen.

ZB. Min etc. 1911, 698.

Nochmals über die Deformation von Salzgesteinen.

Ebenda 1912, 129.

Zum Verhalten von Steinsalz gegenüber mechanisch deformierenden Kräften.

Ebenda 1914, 111.

J. d'Ans.

Untersuchungen über die Salzsysteme ozeanischer Salzablagerungen. Experimentell bearbeitet von A. Bertsch u. A. Gessner.

Kali 9, 55 (1915).

Sv. Arrhenius.

Über die physikalischen Bedingungen bei den Salzablagerungen zur Zeit ihrer Bildung und Entwicklung.

Kali 15, 361 (1912).

Sv. Arrhenius u. R. Lachmann.

Die physikalisch-chemischen Bedingungen bei der Bildung der Salzlagerstätten und ihre Anwendung auf geologische Probleme.

Geolog. Rundschau 3, 139 (1912).

H. E. Boeke.

Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen des Jods in den Kalilagerstätten.

Z. Kryst. **45**, 596 (1908).

Eine einfache graphische Methode der Zahlenergebnisse der van't Hoff'schen Untersuchungen zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.

Z. Kryst. **47**, 273 (1910).

E. Erdmann.

Die Entstehung der Kalisalzagerstätten.

Z. f. angew. Chemie **21**, 1685 (1908).

E. Harbort.

Zur Frage der Genesis der Steinsalz- und Kalisalzagerstätten im Tertiär von Oberelsaß und Baden. N. JB. Min. etc. I, 225 (1915).

J. H. van't Hoff u. Mitarbeiter.¹⁾

(Mit Meyerhoffer): Die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten oberhalb 0° 1897, 69.

(Dieselben): Unterhalb 0° 1897, 137; Z. f. phys. Chem. **27**, 75 (1898).

(Mit Meyerhoffer): Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Carnallit 1897, 487.

(Mit Kenrick): Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachhydrit 1897, 508.

(Mit Meyerhoffer): Das Auskristallisieren der Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25° 1897, 1019.

(Mit Donnan): Die Maximaltension der gesättigten Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25° 1897, 1146.

(Mit Saunders): Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung von Chlornatrium bei 25°, qualitativer Teil 1: Thenardit, Glaserit und Sulfohalit 1898, 387.

(Mit Estreicher-Rozbierski): Dasselbe, qualitativer Teil 2: Magnesiumsulfat-penta- und tetrahydrat 1898, 487.

(Mit Meyerhoffer): Dasselbe quantitativer Teil 1: die Umrandung des Sättigungsfeldes 1898, 590.

(Mit Percy Williams): Dasselbe, qualitativer Teil 3: das Auftreten von Kalistrakanit 1898, 808.

(Mit Meyerhoffer): Dasselbe, quantitativer Teil 2: die Kristallisationsbahnen und der Kristallisationsendpunkt 1898, 814.

(Mit Dawson): Das Magnesiumsulfatfünftelhydrat 1899, 340.

(Mit Meyerhoffer): Das Eintrocknen des Meereswassers bei 25° 1899, 372.

(Mit Dawson): Einfluß des Druckes auf die Tachhydritbildung 1899, 577.

(Mit Chiaraviglio): Die Bildung von Glauberit bei 25° 1899, 810.

(Mit Kassatkin): Das Magnesiumkaliumsulfatfünftelhydrat 1899, 951.

Harold A. Wilson: Eine Beziehung in der Zusammensetzung der bei 25° an Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösungen 1899, 954.

(Mit Armstrong): Gips und Anhydrit, 1. das Halbhydrat von schwefelsaurem Kalk $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 1900, 559.

(Mit v. Euler-Chelpin): Die Maximaltension der Lösungen von den Chloriden und Sulfaten des Magnesiums und Kaliums bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25° und das Auftreten von Kainit bei dieser Temperatur 1900, 1018.

(Mit Harold A. Wilson): Die Bildung von Syngenit bei 25° 1900, 1142.

(Mit Meyerhoffer): Die Bildung von Kainit bei 25° 1901, 420.

(Mit Hinrichsen u. Weigert): Gips und Anhydrit (vgl. oben), 2. der lösliche Anhydrit 1901, 570.

¹⁾ Die nachfolgenden Zitate beziehen sich auf die Sitzungsberichte der Berliner Akad. Siehe auch J. H. van't Hoff, ebenda 1908, 436 u. 910, 772.

(Mit Meyerhoffer u. Norman Smith): Das Auftreten von Kieserit bei 25°; Abschluß und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chlornatrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate 1901, 1034.

(Mit Weigert): Gips und Anhydrit (vgl. oben), 3. der natürliche Anhydrit und dessen Auftreten bei 25° 1901, 1140.

(Mit Meyerhoffer u. Cottrell): Die Bildung von Langbeinit und deren untere Temperaturgrenze in den Salzlagern bei 37° 1902, 276.

(Mit A. o'Farely): Die Bildung von Loewit und deren untere Temperaturgrenze bei 43° 1902, 370.

(Mit Brunı): Die künstliche Darstellung von Pinnoit 1902, 805.

Die künstliche Darstellung von Kaliborit 1902, 1008.

(Mit Meyerhoffer): Die Temperatur der Hartsalzbildung; Gemenge von Sylvin, Kieserit, Steinsalz 1902, 1106.

(Mit Barschall): Die isomorphen Mischungen: Glaserit, Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonyit 1903, 359.

(Mit Just): Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46° 1903, 499.

(Mit Meyerhoffer): Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfat-hepta- und hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz 1903, 678.

(Mit Farup): Das Auftreten der Kalksalze Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25° 1903, 1000.

(Mit Grassi u. Denison): Die Maximaltension der konstanten Lösungen bei 83° 1904, 518.

(Mit H. Sachs u. O. Biach): Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83° 1904, 576.

(Mit Meyerhoffer): Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25° bis 83° 1904, 659.

Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung 1904, 935.

(Mit Voerman): Die Identität von Mamanit und Polyhalit 1904, 984.

(Mit Meyerhoffer): Bildungstemperaturen unterhalb 25° 1904, 1418.

(Mit Lichtenstein): Existenzgrenze von Tachhydrit 1905, 232.

(Mit Voerman u. Blasdale): Die Bildungstemperatur des Kaliumpentacalciumsulfats (1905, 305).

Die Bildung von Glauberit 1905, 478.

(Mit Blasdale): Der Calciumgehalt der konstanten Lösungen bei 25° 1905, 712.

(Mit d'Ans): Existenzgrenze von Tachhydrit bei 83° 1905, 913.

(Mit Blasdale): Das Auftreten von Tinkal und oktaedrischem (rhomboedrischem) Borax 1905, 1086.

(Mit Farup u. d'Ans): Anhydrit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit 1906, 218.

(Mit d'Ans) Polyhalit und Krugit bei 83° 1906, 412.

Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrocalcit, Tricalciumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandermit 1906, 566.

Künstliche Darstellung von Colemanit 1906, 689.

Franklandit und eine neue, dem Boronatrocalcit verwandte Verbindung 1907, 301.

Borocalcit und die künstliche Darstellung von Ascharit 1907, 652.

Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagernstätten 1908, 436.

E. Jänecke.

Über eine neue Darstellung der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen.

Z. anorg. Chem. **52**, 358 (1906) und **53**, 319 (1907).

Ergänzung zu der neuen Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchungen.

Z. anorg. Chem. **54**, 319 (1907).

Die Untersuchungen von J. H. van't Hoff über die Bildung der ozeanischen Salzlagernstätten in einer neuen Darstellungsform.

Kali 1907, 217.

Eine graphische Darstellung der Gewichtsverhältnisse bei den ozeanischen Salzlagerstätten.

Kali **6**, 255 (1912).

Vorschläge zur Fortsetzung der van't Hoff'schen Forschungen.

Kali **7**, 393 (1913).

Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager. Braunschweig.

Über das Schmelzen kristallwasserhaltiger Kalisalze und Salzgemische.

Kali **10**, 371 (1916) und **11**, 10, 23 (1917).

Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze.

Kali **13**, 182 (1913).

Einige kurze Bemerkungen über die Ausscheidung und Thermometamorphose der Zechsteinsalze nach der Auffassung von M. Rósza.

Z. anorg. Chem. **99**, 1, (1917) und **100**, 161, 176 (1917).

Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze.

Z. anorg. Chem. **100**, 161, 176 (1917).

O. Krüßl, Beitr. z. Geol. der Kalilagerstätte, Kali **11**, 227 (1917).

N. S. Kurnakow u. S. F. Žemczužnyj.

Das Gleichgewicht des reciproken Salzpaars Natriumchlorid-Magnesiumsulfat mit Berücksichtigung der natürlichen Salzsolen.

Z. anorg. Chem. **140**, 149 (1924).

R. Lachmann.

Über autoplaste (nichttektonische) Formenelemente im Bau der Salzlagerstätten Norddeutschlands. Z. Dtsch. geol. Ges. **62**, 113 (1910).

Salinare Spalteruption gegen Ekzeme.

Ebenda **62**, 597 (1910).

Studien über den Bau der Salzmassen.

N. JB. Min. etc. 1914, I, 438.

Über die diagenetische Deformation von Salzmassen.

ZB. Min. etc. 1911, 534.

Zur Frage der Autoplastie der Salzgesteine.

Ebenda 1912, 46.

Über den heutigen Stand der Ekzemfrage.

Kali **7**, 61 (1913).

Über Carnallitisierung der Südharkalilager.

N. JB. Min. etc. 1916, II, 165 auch Kali **11**, 189 (1917).

Hauptprobleme der Kaligeologie.

Monatshefte f. naturw. Unterricht **4**, 225 (1911).

Über Ekzeme und Tektonik.

ZB. Min. etc. 1917, 414.

Fortschritte der mineralogischen und geologischen Erforschung der permischen Salzlagerstätten seit 1907 in Erdmanns, Jahrb. des Halle'schen Verb. Halle a. S.

L. Löwe.

Sekundäre Mineralbildungen auf Kalisalzlagern.

Z. prakt. Geol. **11**, 331 (1903).

C. Ochsenius.

Bildung der Salzlager. Halle 1877.

Über sekundäre Mineralbildungen in Kalisalzlagern.

Z. prakt. Geol. **12**, 123 (1904).

Das Gesetz der Wüstenbildung von J. Walther.

ZB. Min. etc. 1902, 551, 557, 620.

Die Entstehung von Salz und Gips durch topographische und klimatische Ursachen.

Ebenda 1903, 381.

Die Abtrennung voller Seebecken vom Meere, infolge von Hebungen.

Z. Dtsch. geol. Ges. **56**, 154 (1905).

Hebungen und Verhinderung des Versalzens abflußloser Seebecken.

Z. Dtsch. geol. Ges. **56**, 35 (1905).

Übereinstimmung der geologischen und chemischen Bildungsverhältnisse in unseren Kalilagern.

Z. prakt. Geol. **13**, 169 (1905).

F. Rinne.

Zur chemisch-mineralogischen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten.
Die geothermischen Metamorphosen und die Dislokationen der deutschen Kalisalzlagerstätten.

Fortschr. d. Miner. **6**, 101 (1920).

Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Kristallfelder des Steinsalzes und des Sylvins.

ZB. Min. etc. 1921, 577.

Bemerkungen zur Erdtektonik unter Verwertung der Erfahrungen an deutschen Salzlagerstätten.

ZB. Min. etc. 1924, 289.

M. Rósza.

Neuere Daten zur Kenntnis der warmen Salzseen. Berlin 1911.

Posthume Umwandlungen in den Staßfurter Salzablagerungen.

Z. anorg. Chem. **86**, 62 (1914).

Ferner, ebenda **88**, 321 (1914).

Chemisch-quantitative Zusammensetzung der Staßfurter Salzlager.

Ebenda **90**, 377 (1914).

Überblick der in den Kalisalzlagerstätten stattgefundenen chemischen Umwandlungsprozesse.

Ebenda **92**, 297 (1915).

Chemischer Aufbau der Kalisalzlagerstätten im Tertiär des Oberelsaß.

Ebenda **93**, 137 (1915).

Die quantitative chemische Zusammensetzung, Beziehungen der hydrothermalen Metamorphose des Hauptlagers von Staßfurt im Staßfurter Kalisalzlager.

Ebenda **94**, 92 (1916).

Ausscheidung und Thermometamorphose von Bischofit, Kainit und Astrakanit.

Ebenda **97**, 41 (1916).

Posthume Einlagerungen im Hauptanhydrit.

Ebenda **98**, 327 (1916).

Die Entstehung der Zechsteinlager aus chemisch-geologischen Gesichtspunkten.

ZB. Min. etc. 1917, 35.

Das Bestehen von Bischofitlagern und die sekundären Umwandlungsvorgänge der Zechsteinkalisalze.

Z. anorg. Chem. **101**, 276 (1917).

Zusammensetzung und Entstehung der zwischen dem Polyhalitlager und dem kieseritischen Carnallithalit liegenden Teile der Kalisalzlager.

ZB. Min. etc. 1918, 121; Kali **12**, 383 (1918).

Übersicht der Gliederungsverhältnisse und Umwandlungsvorgänge im älteren Zechsteinkalisalzlager.

ZB. Min. etc. 1918, 369.

Petrogenese und petroklimatologische Beziehungen der Salzablagerungen im Tertiär des Oberelsaß.

Kali **14**, 61 (1920).

Über die neuere Einteilung der Schichtenfolge der Kalisalzlager.

Kali **14**, 211 (1920).

J. Walther.

Das Gesetz der Wüstenbildung in Gegenwart und Vorzeit. Leipzig.

Die Entstehung von Salz und Gips durch topographische oder klimatische Ursachen.

ZB. Min. etc. 1903, 211.

Das Gesetz der Wüstenbildung in Gegenwart und Vorzeit.

Leipzig. Zweite Auflage 1912.

Siehe auch in Geologie Deutschlands 1908, sowie Geschichte der Erde und des Lebens 1908.

Salzlagerstätten und Braunkohlenbecken in ihren genetischen Lagerungsbeziehungen.

Kali **13**, 210 (1918).

Die geologischen Verhältnisse der deutschen Kalisalzlagerstätten.

Von **Fr. Schöndorf** (Hildesheim).

Die nachstehenden Ausführungen behandeln die wichtigsten geologischen Verhältnisse der deutschen Kalilagerstätten, eine ausführliche und erschöpfende Behandlung war schon durch den Umfang des zur Verfügung stehenden Raumes verboten. Insbesondere sollen hier geologische Tatsachen angeführt werden, auf deren Kenntnis sich andere Arbeiten und weitergehende Schlüsse aufbauen lassen. Rein mineralogische und chemische Betrachtungen lagen nicht im Rahmen dieser Darstellung. Ganz besonders aber ist davon Abstand genommen, die vielerlei geologischen Hypothesen über die Bildung und spätere Umbildung der Kalilagerstätten im einzelnen zu besprechen, zumal ein großer Teil derselben vielfach ohne ausreichende geologische Sachkenntnis der Lagerstätten selbst immer wieder diskutiert wird.

A. Untersuchungsmethoden.

In der ersten Zeit der bergmännischen Erschließung der deutschen Kalisalzlagerstätten waren die wissenschaftlichen Untersuchungen chemischer Art. Man bemühte sich, die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Salzmineralien und Salzgesteine kennenzulernen und entdeckte hierbei eine große Zahl neuer Salzminerale, die zum Teil schön kristallisiert, Material für kristallographische Messungen lieferten. Gleichzeitig verfolgte man den Zusammenhang der an verschiedenen Stellen aufgeschlossenen Kalilager und ihrer Begleitschichten und kam dadurch zu einer stratigraphischen und tektonischen Vorstellung, insbesondere der damals allein näher bekannten Staßfurter Ablagerungen, welche in ihren Grundzügen auch heute noch maßgebend geblieben ist. Da diese stratigraphisch regelmäßige und tektonisch einfache Verhältnisse zeigen, die in den verschiedenen Werken ziemlich übereinstimmen, und welche auch mit den theoretischen chemischen Betrachtungen über die Bildung der Salzlager gut in Einklang zu bringen waren, betrachtete man die dortigen Verhältnisse als ursprüngliche, primäre. Sehr bald lernte man durch Beobachtung in der Grube und durch die chemische Analyse auch Salzvorkommen abweichender Beschaffenheit kennen, welche offenbar erst nachträglich, sekundär durch chemische Umwandlung anderer Salze entstanden sein mußten. Sie zeichneten sich chemisch meist durch ihre Reinheit und geologisch durch ihr Auftreten als Nester, Einsprengungen oder Gänge aus.

Nach Erschließung weiterer Kalisalzlagerstätten außerhalb der Staßfurter Gegend und namentlich im Hannoverschen stieß man auf tektonisch sehr verwickelte und auch stratigraphisch schwierige Ablagerungen, die zunächst nicht oder nur mit großem Zwange mit den Staßfurter in Einklang gebracht werden konnten. Gewisse Leitschichten wie „älteres Steinsalz“, Hauptanhydrit, grauer und roter Salzton ließen sich wohl mit Sicherheit wiedererkennen, aber schon die Ausbildung der Kalilager als Carnallit, Hartsalz, Sylvinit machte Schwierigkeiten, indem z. B. die Hartsalze und Sylvinite weder in dem gleichen Grubenfelde noch in den Nachbarwerken übereinstimmten, noch auch ihre Begleitschichten in der typischen Staßfurter Ablagerung wiederkehrten. Die bisher geübte chemische Untersuchung der Profile genügte hier nicht, um Klarheit zu schaffen.

Durch geologisch-stratigraphische Vergleiche der verschiedenen

Lagerstättentypen erkannte man, daß trotz vielfacher und weitgehender tektonischer Zertrümmerung gewisse Leithorizonte sich in gleichartiger Beschaffenheit durch das ganze norddeutsche Kalisalzgebiet erstrecken und somit eine sichere stratigraphische Orientierung ermöglichen. Die örtlichen petrographischen und chemischen Verschiedenheiten erklärte man durch teilweise nachträgliche „deszendente“ und „posthume“ Umwandlungen. Gleichzeitig hatte man auch erkannt, daß Salzminerale und Salzgesteine unterschieden werden müßten, die man trotz mancher stofflichen Übereinstimmung nicht mit gleichem Namen (z. B. Carnallit) belegen dürfe.

Inzwischen hatte die mikroskopische Petrographie gewaltige Fortschritte gemacht, eine Fülle von wissenschaftlichen Problemen aufgedeckt und erklärt, so daß man versuchte, die mikroskopisch-petrographischen Untersuchungsmethoden mittels Dünnschliffen auch auf die Salzpetrographie anzuwenden. Diese Methode gestattete dann auch die von J. H. van't Hoff durchgeführten physikalisch-chemischen Laboratoriumsuntersuchungen über die Bildungsweise der Salzlager an den natürlichen Vorkommen der Salzgesteine nachzuprüfen. Unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln bei Anfertigung der Dünnschliffe gelang es, sehr brauchbares Untersuchungsmaterial zu beschaffen, welches nun in ähnlicher Weise wie bei den Silicatgesteinen die feinsten Einzelheiten der Mineralbildung und Mineralumbildung erkennen ließ. Diese Dünnschliffuntersuchung hatte aber den großen Nachteil, daß sie jeweils nur einen winzigen Teil der Salzgesteine erfaßte, zumal man natürlich bei den oft mit bloßem Auge nicht unterscheidbaren Verschiedenheiten in mächtigen Salzkomplexen die Zahl der Dünnschliffe nicht beliebig vermehren und sie bei tektonisch verwickelten Verhältnissen auch nicht stratigraphisch entnehmen konnte. Hier bewährte sich nun die schon aus der Petrographie bekannte gravimetrisch-optische¹⁾ Untersuchungsmethode ganz außerordentlich gut. Sie gestattete in sehr kurzer Zeit durch Pulvern, Absieben und Trennen nach dem spezifischen Gewicht mittels schwerer Flüssigkeiten Hunderte von Metern Streckenlänge mit hinreichender Sorgfalt zu untersuchen und durch geeignete Fraktionen selbst die seltensten Mineralbeimengungen, welche im Dünnschliff häufig nur durch Zufall gefunden werden, mit Sicherheit nachzuweisen. Gerade diese seltenen, mikroskopisch kleinen Mineralien sind es, welche geologisch-stratigraphisch und damit bergmännisch-praktisch von allergrößtem Wert sind, ganz abgesehen von ihrer Bedeutung für die Aufklärung rein mineralogisch- und chemisch-wissenschaftlicher Fragen. In vielen Fällen genügte aber auch die gravimetrisch-optische Untersuchung nicht allein, sondern sie mußte durch chemische und mikrochemische Nachprüfungen ergänzt werden. Immerhin ist sie heute für die Aufklärung der geologischen Verhältnisse in schwierigen Fällen die wichtigste mineralogisch-geologische Untersuchungsmethode.

Gleichzeitig hiermit hat eine sorgfältige geologische Kartierung der Grubenaufschlüsse in großem Maßstabe 1:1000 bzw. 1:2000 genau nach Art der Kartierung über Tage zu erfolgen. Es genügt nicht mehr, nur die Lager und einige Begleitschichten anzugeben, sondern es müssen sämtliche Leithorizonte, soweit sie makroskopisch oder mikroskopisch nachweisbar sind, eingetragen werden; nur auf diese Weise haben sich die neuesten technisch so wertvollen stratigraphischen und tektonischen Ergebnisse²⁾ erzielen lassen, die

¹⁾ O. Riedel, Chemisch-mineralogisches Profil durch das ältere Salzgebirge des Berlepschbergwerks bei Staßfurt. 1912.

²⁾ Fr. Schöndorf, Die Gliederung des „jüngeren Steinsalzes“ zwischen Hauptanhydrit und rotem Salzton. Kali 19. Halle 1925.

in zahlreichen hannoverschen Kaliwerken zur Auffindung neuer Kalilager führten.

B. Räumliche Verteilung, Lagerstättentypen.

Nach der räumlichen Verteilung (Fig. 165) der Kalilager unterscheidet man verschiedene größere Kalireviere oder Kalibecken, nach ihrer geologischen Ausbildung verschiedene Lagerstättentypen. Beide decken sich nicht ganz.

1. Das Magdeburg-Halberstädter Revier, zwischen Harz und Flechtinger Höhenzug gelegen, ausgezeichnet durch den Staffurt-Typus mit verhältnismäßig einfacher sattelartiger Lagerung, nach NW. übergehend in

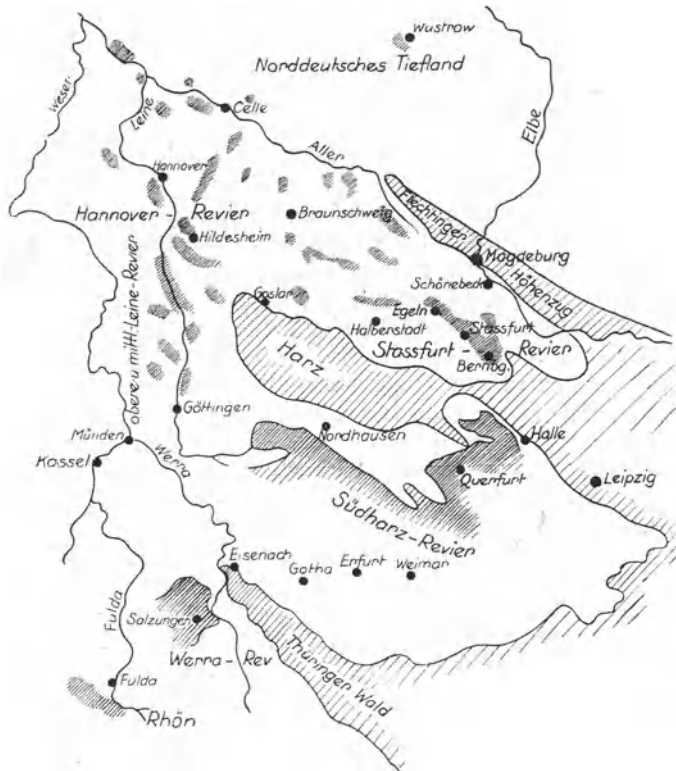


Fig. 165. Die Verbreitung der deutschen Zechsteinsalze. Nach H. Everding. Maßstab etwa 1 : 1500000.

2. das Norddeutsche Revier, die Kalivorkommen der norddeutschen Ebene bis zur Ost- und Nordsee im Norden, bis zum Niederrhein bei Wesel im Westen umfassend, mit dem Kalilager des Staffurt-Typus aber meist sehr verwickelten Lagerungsverhältnissen.

3. Das Hannoversche Revier in der Umgebung von Hannover, ausgezeichnet durch den Hannover-Typus mit 2—3 Kalilagern bei sehr verwickelter Lagerung.

4. Das Leine-Revier im mittleren und oberen Leinetal und seiner unmittelbaren Nachbarschaft mit dem Kalilager des Staffurter Horizonts, die südliche Fortsetzung des vorigen bildend, und nach Osten übergehend in

5. das Südharz-Revier südlich des Harzes mit dem Kalilager der Staßfurter Horizonts, aber in metamorpher Umwandlung, nach Osten übergehend in

6. das Sächsisch-Thüringische Revier zwischen Halle und Erfurt ähnlich dem vorigen und meist darin einbegriffen.

7. Das Werra-Revier zwischen Thüringer Wald und Rhön, ausgezeichnet durch den Werra-Typus bei einfacher Lagerung.

8. Das Badisch-Elsässische Revier, in Baden dem Tertiär angehörend, ausgezeichnet durch den Baden-Typus bei einfacher Lagerung.

C. Allgemeine stratigraphische Übersicht.

Die deutschen Kalisalzagerstätten sind mit Ausnahme der heute noch wenig erforschten tertiären Badischen ausschließlich paläozoischen Alters und gehören, soweit sie in bergmännischer Gewinnung stehen, dem oberen Zechstein an. In der Staßfurter Gegend treten auch im mittleren Zechstein zwischen Anhydriten und Stinkschiefern ein oder zwei Steinsalzlager mit zusammen 15 m Mächtigkeit auf, jedoch sind diese bisher ohne praktische Bedeutung. Ebenso haben die gelegentlich in anderen geologischen Horizonten festgestellten lokalen Kalivorkommen keine Bedeutung.

Trotz der Verschiedenheit im einzelnen ist die Salzfolge im Zechstein unter Berücksichtigung örtlicher Lückenhaftigkeiten im großen und ganzen überall die gleiche. Auf die liegenden bituminösen Kalke, Schiefer und Anhydrite folgt ein mächtiges graues, durch „Jahresringe“ gegliedertes sogenanntes „älteres“ Steinsalz, darüber ein Kalilager aus Carnallit oder Hart-salz, meist von einer bis $\frac{1}{2}$ m starken Steinsalzbank überlagert. Dieses Steinsalz ist bald kaliarm und hebt sich dann vom Kalilager als Decksteinsalz gut ab, bald ist es so kalihaltig, daß es mit dem Kalilager herein gewonnen wird und ist dann von diesem nicht zu unterscheiden. Diesen in Staßfurt zuerst bekannt gewordenen Kalihorizont bezeichnet man als „Staßfurt-Lager“. Er ist außer im Staßfurter Revier auch in allen anderen Zechsteinsalzvorkommen in ähnlicher Weise vorhanden, nur im Werra-Revier liegen an seiner Stelle zwei Kalilager im älteren Steinsalz. In der chemischen Aus-scheidung der Salze bildet die Abscheidung der Kali-Magnesiumsalze einen Endpunkt und damit den Abschluß der „älteren Salzfolge“.

Über das Kalilager legt sich der „graue Salzton“, ein mechanisch-chemisches Sediment, stellenweise fossilführend, das nach seiner chemischen und petrographischen Beschaffenheit in der Regel in drei Unterabteilungen (anhydritisch, tonig-sandig, carbonatisch) gegliedert werden kann. Mit der Ablagerung dieses Tones beginnt eine neue Salzfolge, weshalb es nicht angängig ist, die frühere Bezeichnung „älterer Salzton“ noch fernerhin beizubehalten.

Auf den Salzton folgt der mächtige „Hauptanhydrit“, durch tektonische Vorgänge aber vielfach verquetscht oder zu größerer Mächtigkeit angestaucht. Im Werra-Revier wird er durch den „Plattendolomit“ vertreten.

Über dem Hauptanhydrit beginnt eine in den verschiedenen Revieren sehr wechselnde Folge von „jüngeren“ bunten Steinsalzen, die sich nach Färbung und Beimengung in zahlreiche zum Teil weit verfolgbare Horizonte gliedern lassen. Diese Steinsalze enthalten auch im untersten Teile nahe dem Hauptanhydrit kleine Anhydritbänke, sonst aber nur feine Anhydrit- oder Kieseritschnüre und werden in Niedersachsen von einem aus Sylvinit bestehenden mitunter kieseritisch geschichteten Kalihorizont, dem „Ronnenberg-Lager“ überlagert.

Über ihm folgen meist unreine Steinsalze mit zahlreichen Anhydriten in Schnüren, Bänken, Knollen und Schwaden und über diesen in einem kleinen Bezirke nahe Hannover wiederum Sylvinitische Kalisalze als „Riedel-Lager“. Stellenweise wird es von gering mächtigen Steinsalzbänken überlagert.

Hiermit schließt die zweite „jüngere“ Ausscheidung, und es beginnt eine dritte neue Salzfolge, die gleichmäßig überall auch da, wo die sylvinitischen jüngeren Kalilager nicht entwickelt sind, durch den Absatz von rotem Salzton eingeleitet wird.

Der „Rote Salzton“ führt im unteren Teile noch geringe Steinsalzbänke, ist auch an der Basis häufig konglomeratisch, indem unregelmäßige Tonbrocken meist in Form rundlicher Einsprengungen von roter, grüner und blauer Farbe das Steinsalz erfüllen, das sogenannte „Tonflockensalz“ bildend. Regelmäßig folgt darüber ein gering mächtiger, vielfach mit Steinsalz durchwachsender „Pegmatitanhydrit“ und über diesem die „jüngsten Steinsalze zum Teil sehr rein, zum Teil mit Kieserit- und Anhydriteinlagerungen, aber bisher ohne Kalisalze. Über diesen liegt wiederum Roter Ton, teilweise mit Steinsalz vermengt, der zum Buntsandstein überleitet.

Diese normale Salzfolge ist in den einzelnen Revieren durch örtliche Besonderheiten ausgezeichnet, oder durch thermodynamische Einwirkungen in verschiedenster Weise metamorphosiert worden.

Allgemeine Salzfolge des oberen Zechsteins.

Roter Ton und Letten und Anhydrite.

Allerjüngstes Steinsalz Pegmatitanhydrit Roter Salzton	} allerjüngste Salzfolge.
Kalilager, Riedel-Lager Jüngstes Steinsalz mit Knollenanhydriten	} jüngste Salzfolge.
Kalilager, Ronnenberg-Lager Jüngeres Steinsalz Hauptanhydrit Grauer Salzton	} jüngere Salzfolge.
(Decksteinsalz) Kalilager, Staßfurt-Lager Älteres Steinsalz Älterer Anhydrit, mittlerer Zechstein	} ältere Salzfolge.

D. Beschreibung der wichtigsten Lagerstättentypen.

1. Staßfurt-Typus.

Der Staßfurt-Typus ist durch die Ausbildung nur eines einzigen Kalilagers unter dem grauen Salzton und Hauptanhydrit, die strenge schon äußerlich erkennbare Gliederung des darunter liegenden „älteren Steinsalzes“ und die unvollkommene Entwicklung des „jüngeren Steinsalzes“ bei verhältnismäßig einfacher Lagerung ausgezeichnet. Er galt deshalb von altersher als die ursprüngliche „primäre“ Entwicklung der Zechsteinsalzlager.

Die älteren¹⁾ wissenschaftlichen Beschreibungen beziehen sich auf die

¹⁾ F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Staßfurt. (Halle 1864, 2. Aufl. Halle 1875.) — E. Reichard, Das Steinsalzbergwerk Staßfurt und die Vorkommnisse in demselben. N. JB. Min. etc. 1866.

Aufschlüsse der ersten fiskalischen Schächte von Staßfurt und Leopoldshall, welche später durch chemische Spezialuntersuchungen von Neustaßfurt durch H. Precht¹⁾ ergänzt wurden. Einer Anregung von J. H. van't Hoff in seinem Schlußwort über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen folgend, gab O. Riedel²⁾ das erste eingehendere chemisch mineralogische Profil des älteren Salzgebirges des Berlepschschachtes bei Staßfurt, welches nun, durch eine Meterteilung in der Grube festgelegt, der Ausgangspunkt für weitere ähnliche und Spezialarbeiten auch anderer Schächte des Staßfurter Reviers wurde. Diese Arbeit von O. Riedel stand hinsichtlich der Erklärung des Hartsalzes noch ganz unter dem Einfluß der von H. Everding³⁾ verfochtenen Auffassung der deszendenten Umbildung der Salzlager, die aber kurz darauf zugunsten einer thermodynamischen Umwandlung verlassen wurde.

Die zahlreichen Arbeiten, welche teils das ursprüngliche O. Riedelsche Salzprofil des Berlepschschachtes, teils Aufschlüsse der Bernburger Gegend behandeln, von welchen hier nur diejenigen von C. Rühle⁴⁾, H. Lück⁵⁾ und M. Rózsa⁶⁾ erwähnt werden, haben, abgesehen von örtlichen Verschiedenheiten, übereinstimmend ergeben, daß gewisse Leitmineralien in der älteren Salzfolge stratigraphisch bestimmte Zonen unterscheiden lassen, welche größtenteils auch mit der theoretisch geforderten Ausscheidungsfolge übereinstimmen.

Gliederung des Salzgebirges bei Staßfurt.

20—30 m	Rote, massige Tone mit Anhydritknollen und Steinsalzschnitten.		
0,30—3 m	Anhydrit	} jüngste Salzfolge.	
5—50 m	Steinsalz rötlich		
1—5 m	Pegmatit-Anhydrit		
4—15 m	Roter Salzton mit Anhydritknollen und Steinsalz		
80—120 m	Jüngeres Steinsalz, rötlich	} jüngere Salzfolge.	
40—80 m	Hauptanhydrit		
6—8 m	Grauer Salzton		
25—30 m	Carnallitregion, Kalilager	} älteres Steinsalz	} ältere Salzfolge
20—40 m	Kieseritregion		
40—60 m	Polyhalitregion		
300—800 m	Anhydritregion		
Liegendes:	70—100 m älterer Anhydrit mit Dolomiten und Steinsalzlager (10—15 m)		

¹⁾ H. Precht, Die Salzindustrie von Staßfurt und Umgegend. Festschr. z. Hauptvers. d. Ver. D. Ing. Magdeburg 1882. 2. Aufl. 1885, 3. und 4. Aufl. 1889. — R. Ehrhardt, Die Norddeutsche Kaliindustrie. 6. und 7. Aufl. Staßfurt 1906 und 1907 (Neuaufgabe von H. Precht).

²⁾ O. Riedel, l. c., S. 159.

³⁾ H. Everding, Zur Geologie der Deutschen Zechsteinsalze. Berlin 1907. In Deutschlands Kalibergbau. Festschr. zum X. allgemeinen Bergmannstage in Eisenach. Hierin ausführl. Literatur-Verz. von E. Zimmermann.

⁴⁾ C. Rühle, Der Aufbau der Kalisalzagerstätte des Bernburger Sattels, insbesondere des „älteren Lagers“ von „Solvay in Preußen“. 6. Jahrb. d. Nieders. Geol. Ver. Hannover 1913.

⁵⁾ H. Lück, Beitrag zur Kenntnis des älteren Salzgebirges im Berlepsch-Bergwerk bei Staßfurt nebst Bemerkungen über die Pollenführung des Salztons. Diss. Leipzig 1913.

⁶⁾ M. Rózsa, Über den organischen Aufbau der Staßfurter Salzablagerungen. Berlin 1904. — Ders., Daten zur Kenntnis des organischen Aufbaues der Staßfurter Salzablagerungen. Kali 1913.

Das ältere Steinsalz.

Als „älteres Steinsalz“ bezeichnete man in Staßfurt ein mehrere 100 m mächtiges graues Steinsalz im Liegenden des Kalilagers, im Gegensatz zu dem meist rötlichen jüngeren Steinsalz im Hangenden.

Dieses „ältere Steinsalz“ ist im Staßfurter Revier ausschließlich grau gefärbt, bald grob-, bald feinkörnig und enthält regellos verstreute „Augen“ bis 10 cm großer Steinsalzkristalle, die sich durch ihre glänzenden Spaltflächen und größere Reinheit aus der umgebenden grauen Grundmasse herausheben. Außerdem ist das Steinsalz durch eingelagerte dunkle Schnüre (Fig. 166) in regelmäßige Bänke gegliedert. Eine solche Steinsalzbank mit der sie unterlagernden dunklen Schnur bezeichnete man als Jahresring. Das zwischen den Schnüren liegende Steinsalz ist in der Durchsicht durch feinste Verteilung grauer Anhydritsubstanz weniger durch tonige Beimengungen flockig getrübt. Gelegentlich beschriebene Rotfärbungen des älteren Steinsalzes haben sich bei Nachprüfung als spätere, posthume, Veränderungen oder auch Verwechslungen mit jüngeren Schichten erwiesen.



Fig. 166. „Jahresringe“, Anhydritschnüre im älteren Steinsalz. Nach H. Lück.

Die Schnüre bestehen im Staßfurter Revier im unteren Teil in der Hauptsache aus Anhydrit, im mittleren Teil aus Polyhalit und im oberen Teil aus Kieserit oder mehreren dieser Mineralien, weshalb hiernach schon frühzeitig F. Bischof die Unterteilung in Anhydritregion, Polyhalitregion, Kieseritregion einführte, welche sich bis auf den heutigen Tag erhalten hat. Die mikroskopische Durcharbeitung der Schichtenfolge hat dann ergeben, daß neben diesen drei Hauptmineralien noch andere auftreten, die äußerlich zwar nicht erkennbar, aber für den Vergleich verschiedener Profile und die wissenschaftliche Erklärung ihrer Entstehung sehr wichtig sind. Durch diese Untersuchungen gelang es, die Verteilung dieser Mineralien in bestimmten „Zonen“ der äußerlich unterscheidbaren „Regionen“ sehr genau zu bestimmen.

Bemerkenswert ist der beim Zerschlagen auftretende bituminöse Geruch, der auf eingeschlossene flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist. Vielfach lassen sich auch Öleinschlüsse mit Libellen im Steinsalz selbst oder auf feinen Spalten und Rissen mikroskopisch erkennen.

Anhydritregion.

Anhydrit- und Anhydrit-Glauberitzzone.

Das meist grobspätige Steinsalz ist durch ausgeprägte Schnüre gegliedert. Die Dicke der Schnüre wird verschieden angegeben, je nachdem sie in der Aufsicht oder Durchsicht gemessen wurden. In der Aufsicht erscheinen sie 7—11 mm, in der Durchsicht 3—4 mm stark. Ihre Umgrenzung ist häufig unregelmäßig, bald ist ihre obere, bald ihre untere Begrenzung dichter, bald bestehen sie aus verschiedenen dichten Teilen (Fig. 167), bald verlaufen sie



Fig. 167. Anhydritschnur aus verschiedenen dichten Teilen bestehend. Berlepschacht. Nach H. Lück.

regelmäßig einander parallel, oder sie sind gestaucht oder zerrissen. Im Berlepschacht werden durchschnittlich 9 Schnüre auf einen laufenden Meter gezählt, so daß sie bei einer durchschnittlichen Dicke von 3 mm etwa 8 cm voneinander entfernt liegen. Dieser Abstand schwankt aber zwischen 3 bis 28 cm. Bei größerem Abstand bemerkt man zwischen den breiteren Schnüren auch dünnere. In der Durchsicht erscheinen die Schnüre oft unterbrochen, flockig, rissig, vielfach werden sie von parallel gelagerten größeren klaren Steinsalzkristallen begleitet.

Der Anhydrit ist unter dem Mikroskop durchsichtig, ungefärbt, erzeugt also nur durch seine stärkere Lichtbrechung die dunklere Färbung. In der Regel bildet er kristallographisch gut umgrenzte Formen, welche mit ihrer Längsrichtung den Schnüren parallel liegen (Fluidal-Struktur), seltener bildet er winzige Aggregate oder lange, filzartig verkittete Skelette. Stellenweise ist auch Polyhalit in kleinen Nadelchen beigemischt.

Die durchschnittliche Zusammensetzung im Berlepschacht ist nach:

	Riedel 1912	Rózsa 1914	
Steinsalz	95,5	95,8	95,9
Anhydrit	4,4	4,1	3,9
Polyhalit	0,1	—	Spuren
Carnallit	0,04	—	Spuren
Ton, Sand usw.	Spuren	0,08	0,06
Bitumina	—	Spuren	0,02
Schwefelwasserstoff	—	—	Spuren

Das Gestein ist demnach ein Anhydritthalit. C. Rühle hat aus den Solvaywerken schuppigen Eisenglanz und in der oberen Abteilung bis zu 5% Glauberit nachgewiesen. Letzterer umschließt vielfach Anhydritkerne. Mit dem Ansteigen des Glauberits steigt meist auch der Anhydritgehalt, bis er vom Polyhalit abgelöst wird. In den Dünnschliffen und auch chemisch ist der Glauberit vollkommen übersehen und erst durch die gravimetrisch optische Untersuchungsmethode gefunden worden.

Die Mächtigkeit der Anhydritregion beträgt mehrere hundert Meter, sie ist jedoch in der Regel nur mit ihrem oberen Teil erschlossen. Eine Bohrung bei Unseburg bei Staßfurt z. B. hat von 80—1250 m T = 1170 m älteres Steinsalz durchsunken, was bei einem Einfallen von 35—40° etwa 900 m Mächtigkeit entspricht, wovon der allergrößte Teil auf die Anhydritregion entfällt.

Polyhalitregion.

Polyhalitzone.

Im oberen Teil der Anhydritregion wird das Steinsalz feinkörniger, der Gehalt an Polyhalit nimmt auf Kosten des Anhydrits zu und übersteigt diesen rasch, gleichzeitig wechseln die dunklen Schnüre sehr in ihrer Stärke. Zwischen beiden Zonen bestehen Übergänge insofern, als dicht übereinanderliegende Schnüre teils aus Anhydrit, teils aus Polyhalit oder abwechselnd aus beiden Mineralien bestehen. Gleichzeitig entfernen sie sich voneinander auf den 2–3fachen Abstand, wobei sie selbst verschwommener werden. Mitunter zeigen sie dickere Anschwellungen mit Anhydritkern. Mikroskopisch sind die Polyhalitschnüre am Rande gegen das Steinsalz häufig durch auf sitzende größere Polyhalite unregelmäßig abgesetzt. Auch finden sich neben den Schnüren größere Polyhalite (Fig. 168). Der Anhydritkern mancher Schnüre ist teilweise sekundär in Polyhalit umgewandelt (Fig. 169). Dieser Polyhalit ist durch seine scharfe Umgrenzung und mitunter turmalinsonnenartige Anordnung ausgezeichnet. Das Steinsalz zeigt vielfach zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse. In geringen Mengen finden sich Quarz und Pyrit.

Im oberen Teil tritt zum erstenmal Sylvin in Nestern und kleinen Spalten auf, mitunter von Eisenoxydhydrat umkrustet, was, wie auch das gelegentliche Vorkommen von druckhaften $MgCl_2$ -Laugen auf sekundäre Entstehung hindeutet.

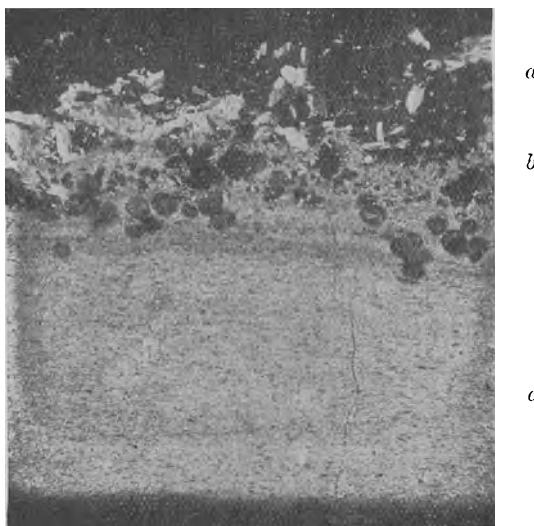


Fig. 1.68 Polyhalitschnur. 8 × vergrößert. Berlepschacht. Nach H. Lück.

a) Größere Polyhalite, b) Steinsalzzellen, c) feinsten Polyhalit.

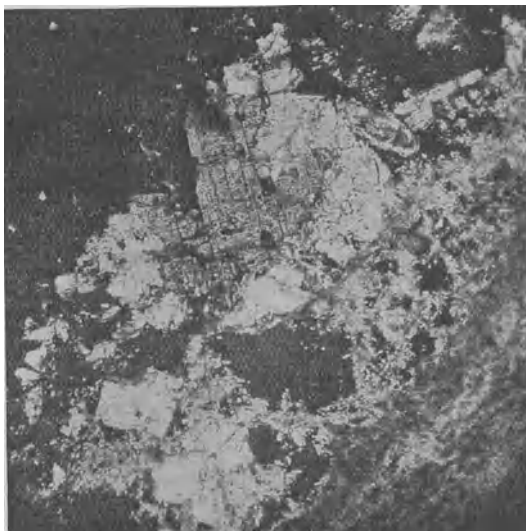


Fig. 169. Anhydrit in Polyhalit verwandelt. 18 × vergrößert. Berlepschacht. Nach H. Lück.

sekundäre Entstehung hindeutet.

Die durchschnittliche Zusammensetzung ist nach:

	Riedel 1912	Rózsza 1914
Steinsalz	93,5%	92,4%
Polyhalit	5,2%	5,6%
Anhydrit	1,1%	1,9%

In den oberen Schichten sind Spuren von Carnallit und Kieserit nachgewiesen. Das Gestein ist also ein Polyhalithalit. Eine ausführliche chemische Untersuchung der Polyhalitregion von Neustaßfurt hat H. Precht¹⁾ veröffentlicht, durch welche die älteren Analysen berichtigt wurden. Nach ihm hat das zwischen den Schnüren liegende Steinsalz folgende Zusammensetzung:

	A	B
Chlornatrium	97,05%	97,50%
Chlorkalium	1,02%	0,45%
Kaliumsulfat	—	0,48%
Magnesiumsulfat	0,56%	0,42%
Calciumsulfat	1,09%	0,73%
Chlormagnesium	0,03%	0,03%
Wasser	0,21%	0,25%
Unlösliches	0,04%	0,11%

Eine Polyhalitschnur ergab:

Chlornatrium	0,80%
Chlorkalium	1,66%
Kaliumsulfat	26,70%
Magnesiumsulfat	21,05%
Calciumsulfat	42,59%
Chlormagnesium	0,62%
Wasser	6,60%
Unlösliches	0,30%

Nach C. Rühle ist in der Polyhalitregion des Berlepschachts auch Glauberit nachweisbar. Hier erreicht der Polyhalitgehalt 9%. Die größeren Polyhalitkristalle sind rein, während die Anhydrite gern Polyhalite umschließen. Die Polyhalite sind auch vielfach pflasterstrukturartig gehäuft oder als Zwillinge entwickelt.

Die Mächtigkeit der Polyhalitregion beträgt durchschnittlich 10—12 m, sie steigt aber auch bis über 50 m.

Kieseritregion.

Übergangszone, Vanthoffit-, Löweit-, Kieseritzone.

Über der Polyhalitregion folgt eine mehr oder weniger mächtige Kieseritregion, welche durch die weißen Ausblühungen von Bittersalz schon äußerlich gekennzeichnet ist. Der Kieserit findet sich fein verteilt im Steinsalz und lagenweise in Schnüren, jedoch nicht gleichmäßig durch die ganze Region hindurch, sondern es wechseln kieseritreiche und kieseritarmer Partien. Sie entwickelt sich aus der Polyhalitregion durch Abnahme des Polyhalites zugunsten des Anhydrits, dessen Gehalt etwa dem des ständig zunehmenden Kieserits gleichkommt. Der bisher nur in Spuren vorhandene Carnallit reichert sich all-

¹⁾ H. Precht, Die Polyhalitzone und die angrenzenden Gebirgsschichten in den Staßfurter Salzbergwerken. Kali 1911.

mählich zu förmlichen Carnallitschnüren an, die mit Kieseritschnüren wechseln und dadurch eine deutliche Bankung erzeugen. In dieser Region tritt zum ersten Male Sylvin primär zusammen mit Kieserit auf, nicht nur in den Schnüren, sondern auch in dem zwischengelagerten Steinsalz, wo er bis 5 % ansteigt. Er ist gebunden an gleichzeitigen hohen Kieserit- und geringen Carnallitgehalt.

Die Kieseritregion bildet eine mannigfach zusammengesetzte Übergangszone zum Kalilager und neigt sehr zu chemischen Umbildungen unter gleichzeitiger Änderung der Struktur (Fig. 170 u. 171), woraus sich die so sehr verschiedenen Analysen erklären. In eingehender Weise ist ihre Entwicklung im Berlepschacht durch H. Precht, O. Riedel, H. Lück und M. Rózsa verfolgt.

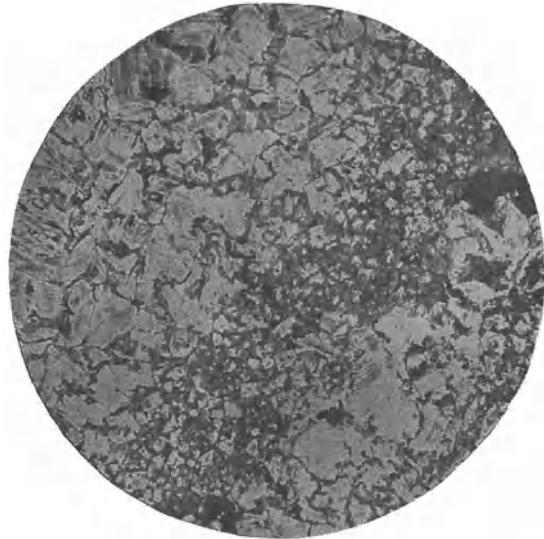


Fig. 170. Dünnschliff, Steinsalz automorph. 5 x vergrößert. Berlepschacht. Nach H. Lück.

O. Riedel und H. Lück	Kies.	Anh.	Carn.	Pol.	Sylv.	Steins.	
E. Carnallitischer Kieserithalit, 114—125 m	31	0,4	19	—	—	50	
D. Anhydritischer Carnallithalit	107—114 m	0,2	0,8	5,5	0,8	—	92,3
	102—107 m	3,8	12,9	13,4	4,7	—	65
	93—102 m	0,2	{ 1,9 1,5	{ 3,9 2,8	0,4	—	94,8
	82— 93 m	{ 1,8 1,7	{ 2,8 3,6	{ 4,3 6,8	0,8 1,1		89,8 86,2
C. Sylvinitischer Kieseritanhydrithalit, 65—82 m	{ 3,6 5	{ 3,4 5,6	{ 0,7 —	{ 0,5 3,2	{ 5,9 2,3	{ 82,5 87,2	
	2,6	4,3	0,7	1	2,6	85,87	

Zusammensetzung der Kieseritregion im Berlepschacht (numeriertes Profil) nach H. Precht:

Entfernung vom Nullpunkt in m	73	76	79
Anhydrit	6,52	19,38	22,10
Carnallit	1,52	2,13	3,30
Kieserit	6,82	20,26	25,13
Sylvin	1,99	13,83	1,21
Steinsalz	83,15	44,40	48,26

Die Proben (Meter 73—79) entstammen der Zone des sylvinitischen Kieseritanhydrithalits (O. Riedel), sie enthalten Carnallit neben Anhydrit und Kieserit, jedoch wurde Polyhalit chemisch nicht gefunden.



Fig. 171. Dünnschliff, Steinsalz, schlierig.
5 × vergrößert. Berlepschacht. Nach H. Lück.

Ein Vergleich dieser ausführlichen chemischen Untersuchungen des gleichen Profils zeigt, daß die Zusammensetzung derselben Salzschichten an derselben Stelle recht verschieden ausfallen kann.

Bei stärkerer tektonischer Beanspruchung tritt infolge thermodynamischer Umwandlungen und wohl auch infolge Eindringens von Schmelzlaugen eine erhebliche mineralische Umwandlung ein, die zum ersten Male durch O. Riedel beschrieben und später durch H. Lück, C. Rühle und M. Rózsa ergänzt wurde. Hiernach erscheint über der Polyhalitregion neben dem Kieserit, Anhydrit und

Polyhalit unter starkem Abfallen des Carnallits Vanthoffit, Löweit, Langbeinit und Sylvinit in besonderen Zonen. Langbeinit und Kieserit nehmen nach dem Hangenden beträchtlich zu und werden auch makroskopisch sichtbar. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die neu auftretenden Mineralien in der Hauptsache sekundäre Bildungen sind, indem sie in ihrem Innern vielfach noch einen Kern des unzersetzten Minerals enthalten.

O. Riedel unterschied im Berlepschacht von oben nach unten:

Langbeinit. 173—179 m, mit bis 23,6% Langbeinit neben geringen Mengen Kieserit, Löweit, Sylvinit, Polyhalit und Carnallit, nur der Kieserit reichert sich stellenweise stark an, der Langbeinit ist makroskopisch an seinem Fettglanz gut erkennbar. Der Sylvingehalt steigt mitunter derart, daß diese Zone bereits stellenweise zum Kalilager gerechnet wird. Hier wurde in Bernburg auch Kainit gefunden.

Löweithalit. 168—173 m, mit vorherrschendem Löweit, neben Vanthoffit, Kieserit, Langbeinit, Sylvinit, Polyhalit und Carnallit. Vereinzelt kommen auch Glaserit und Thenardit vor.

Vanthoffithalit. 161—168 m, mit vorherrschendem Vanthoffit neben Löweit, Langbeinit, Kieserit, Sylvinit, Polyhalit und Carnallit. Der Vanthoffit (bis 18%) tritt lagen- oder nesterweise auf, so daß er äußerlich gut sichtbar wird.

Carnallitregion.

Carnallitlager, kieseritische Carnallithalitzone, kieseritische Halit-carnallitzone

Das Kalilager ist normalerweise als „Carnallit“ entwickelt; neben dem Carnallit besteht das Kalilager wesentlich noch aus Steinsalz und Kieserit, so

daß seine chemische Zusammensetzung recht mannigfach ist. Auch seine Struktur ist verschieden, bald erscheint es durch abwechselnde Lagen dieser Hauptbestandteile gut geschichtet (Fig. 172), bald massig, bald zusammengesetzt aus carnallitisch verkitteten, runden und eckigen Brocken verschiedenartiger Salzgesteine. Deshalb hatte H. Everding die alte bergmännische Bezeichnung „Carnallit“ als unzureichend fallen gelassen und dafür Spezialnamen vorgeschlagen: Das Gemenge Carnallit+Steinsalz bezeichnete er als Carnallitit,



Fig. 172. Geschichtetes Carnallitlager, Neustaßfurt. Nach Fr. Schöndorf.

das Gemenge Carnallit+Steinsalz+Kieserit als Hauptsalz, die konglomeratische Ausbildung als Hauptsalzkonglomerat.

Mineralogisch wissenschaftlich werden die verschiedenen Typen als Carnallithalit bzw. Halitcarnallit usw. bzw. Trümmercarnallit unterschieden.

Eine ausführliche Beschreibung des „Hauptsalzes“ hat H. Everding gegeben. Danach besteht dasselbe aus drei wesentlichen Bestandteilen, Carnallit, Kieserit und Steinsalz, welche lagenförmig miteinander verwachsen sind. Außerdem sind mächtigere reine Steinsalzbänke zwischengeschaltet, und durch ihren Wechsel kommt das buntpfarbige Bild zustande, das die Staßfurter Baue dem Beschauer bieten. Hinzu kommt, daß die einzelnen Lagen nicht einander streng parallel verlaufen, sondern daß zwischen den im großen und ganzen parallelen grauen Steinsalzbänken die roten carnallitischen und weißen kieseritischen Lagen vielfach hin und her gewunden sind. Diese Ausbildung des Kalilagers hielt H. Everding für die primäre und bezeichnete sie daher als „Kalimutterlager“.

Die durchschnittliche Zusammensetzung nach H. Everding ist etwa 55% Carnallit, 26% Steinsalz, 17% Kieserit. Hinzu kommen 2% Anhydrit und

etwas Borazit. H. E. Boeke gibt folgende Zahlen als Durchschnittswerte an: 59% Carnallit, 22% Steinsalz, 16% Kieserit, 2% Anhydrit, 1% Ton. Die carnallitischen Lagen sind nicht etwa steinsalzfrei, sondern sie bestehen aus einer innigen Verwachsung von Carnallit und Steinsalz, also aus Carnallit. Die mächtigeren Steinsalzbänke des Lagers lassen sich auf sehr weite Entfernung trotz verschiedenartigster Ausbildung der übrigen Lagen wiedererkennen. So erscheinen z. B. die Steinsalzbänke der Staßfurter Schächte auch in dem 15 km entfernten Schachte Westeregeln in gleicher Ausbildung wieder. Die Färbung wechselt von intensivem rot über blaßrosa bis nahezu farblos.

M. Rózsa läßt die Carnallitregion da beginnen, wo der Gehalt an Carnallit denjenigen von Kieserit übersteigt und berechnet die Mächtigkeit derselben im Berlepschacht auf 32 m. Er unterscheidet einen unteren kieseritischen Carnallithalit mit den Leitsteinsalzbänken *B—H* und einen oberen kieseritischen Halitcarnallit oder eigentliches Hauptsalzlager mit den Leitsteinsalzbänken *J—O*. Letzterer wird wegen des höheren Kaligehaltes allein bergmännisch gewonnen. Die Beschaffenheit im einzelnen ist folgende:

Kieseritischer Carnallithalit.

Carnallit 30%, Kieserit 15%, Steinsalz 53%, Anhydrit 0,8%, Ton, Sand, Borazit, Eisenoxyd usw. 1,2%.

Kieseritischer Halitcarnallit.

Carnallit 58%, Kieserit 18%, Steinsalz 25%, Anhydrit 0,8%, Ton, Sand, Borazit, Eisenoxyd usw. 1,2%. In der oberen Abteilung fand sich stellenweise bis 2% Tachhydrit. Die Borazite treten als Kugeln, in der Hauptsache zwischen den Salzbänken *K* und *L* auf, ausnahmsweise schon in der Kieseritzone. Selten findet sich auch Bischofit in Nestern. Die von M. Rózsa mitgeteilten Maße im einzelnen sind folgende:

a) Zone des kieseritischen Carnallithalits (15·75 m). Steinsalz % > Carnallit % > Kieserit %.

1. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (160 cm).
2. Steinsalzbank (50 cm).
3. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (100 cm).
4. Leitsalzbank *B* (50 cm).
5. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (50 cm).
6. Leitsalzbank *C* (35 cm).
7. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (105 cm).
8. Leitsalzbank *D* (56 cm).
9. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (90 cm).
10. Leitsalzbank *E* (30 cm).
11. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (50 cm).
12. Leitsalzbank *F* (25 cm).
13. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (25 cm).
14. Leitsalzbank *G* (30 cm).
15. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (445 cm).
16. Steinsalzbank (30 cm).
17. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (140 cm).
18. Leitsalzbank *H* (20 cm).
19. Steinsalz, Carnallit, Kieserit (90 cm).

b) Zone des kieseritischen Halitcarnallits (Hauptsalz; Mächtigkeit des Lagers 16 · 50 m). Carnallit ‰ > Steinsalz ‰ > Kieserit ‰.

1. Leitsalzbank I (25 cm).
2. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (280 cm).
3. Steinsalzbank (25 cm).
4. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (125 cm).
5. Leitsalzbank J (15 cm).
6. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (340 cm).
7. Leitsalzbank K (35 cm).
8. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (90 cm).
9. Leitsalzbank L (25 cm).
10. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (230 cm).
11. Leitsalzbank (30 cm).
12. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (60 cm).
13. Leitsalzbank N (25 cm).
14. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (90 cm).
15. Leitsalzbank O (50 cm).
16. Carnallit, Steinsalz, Kieserit (140 cm).
17. Steinsalzbank (30 cm).

Die chemische Zusammensetzung der Leitsalzbänke ist folgende:

		Carnallitische Kieserithalitzone.				Kieseritische Carnallithalitzone.			
Leitsalzbank		A	B	C	D	E	F	G	H
Steinsalz . . . ‰		94,2	96,0	94,9	96,1	97,1	97,6	92,9	96,7
Kieserit . . . ‰		0,7	1,4	1,2	0,9	0,7	0,6	3,8	1,2
Carnallit . . . ‰		4,6	2,1	3,1	2,4	1,9	1,5	2,2	1,8
Anhydrit . . . ‰		0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	Spuren	0,8	0,2

		Kieseritische Halitcarnallitzone.							
Leitsalzbank		I	J	K	L	M	N	O	P
Steinsalz . . . ‰		90,3	95,0	92,2	91,4	92,3	91,2	83,1	77,4
Kieserit . . . ‰		4,3	1,4	2,9	3,6	3,0	3,7	8,3	4,0
Carnallit . . . ‰		3,9	3,3	3,5	3,9	3,1	4,2	7,6	16,8
Anhydrit . . . ‰		0,3	Spuren	1,2	0,9	0,5	0,7	0,8	1,6

Hartsalz.

Kieseritsylvinhalit.

Das Carnallitlager in Staßfurt ist stellenweise in Hartsalz umgewandelt. Diese mit Faltungsvorgängen verbundene Umwandlung hat, wie bereits erwähnt, auch die Kieseritregion beeinflußt und war seinerzeit die Ursache für die Annahme einer „Deszendenz“ durch H. Everding, die dann aber durch chemische und mineralogische Untersuchungen bald aufgegeben wurde. Die nachträgliche Umwandlung des Carnallitlagers in Hartsalz wird besonders ausführlich von M. Rózsá behandelt. Er unterscheidet 3 Hauptgruppen: Die ursprünglich kieseritreichen Lagen des carnallitischen Kieserithalits und des kieseritischen Carnallithalits, zwischen den Steinsalzbänken A—G liefern unter Verschwinden des Carnallit- und Zurücktreten des Kieseritgehalts bei Neubildung von Sylvin hauptsächlich Vanthoffit und Löweit. In den hangenden carnallitreichen Lagen des kieseritischen Carnallithalits erscheint unter Abnahme des Löweits dann der Langbeinit, der bis 28 ‰ ansteigt. Mit zunehmendem

Carnallitgehalt des kieseritischen Halitcarnallits tritt der Langbeinit unter starker Zunahme des Kieserits und Sylvins wieder zurück, so daß schließlich das Hartsalz entsteht. Dieses hat durchschnittlich folgende Zusammensetzung: Sylvin 24⁰/₀, Kieserit 18⁰/₀, Steinsalz 55⁰/₀, Anhydrit, Ton, Sand, Eisenoxyd usw. 3⁰/₀.

In Neustaßfurt zeigte sich folgende Parallelität:

Hauptsalzlager (360 m Sohle).	Hartsalzlager (715 m Sohle).
Liegende Steinsalzbank (15 cm).	Liegende Steinsalzbank (15 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (150 cm).	Hartsalz (65 cm).
Steinsalzbank (<i>J</i>).	Steinsalzbank (<i>J</i> ₁).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (310 cm).	Hartsalz (135 cm).
Steinsalzbank (<i>K</i> , dreiteilig, 45 cm).	Steinsalzbank (<i>K</i> ₁ , dreiteilig, 45 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (160 cm).	Hartsalz (60 cm).
Steinsalzbank (<i>L</i> , zweiteilig, 20 cm).	Steinsalzbank (<i>L</i> ₁ , zweiteilig, 20 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (270 cm).	Hartsalz (80 cm).
Steinsalzbank (<i>M</i> , zweiteilig, 35 cm).	Steinsalzbank (<i>M</i> ₁ , zweiteilig, 35 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (50 cm).	Hartsalz (20 cm).
Steinsalzbank (<i>N</i> , zweiteilig, 25 cm).	Steinsalzbank (<i>N</i> ₁ , zweiteilig, 20 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (45 cm).	Hartsalz (15 cm).
Steinsalzbank (<i>O</i> , dreiteilig, 45 cm).	Steinsalzbank (<i>O</i> ₁ , dreiteilig, 40 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (170 cm).	Hartsalz (65 cm).
Steinsalzbank (<i>P</i> , 20 cm).	Steinsalzbank (<i>P</i> ₁ , 20 cm).
Carnallit, Kieserit, Steinsalz (170 cm).	Hartsalz (150 cm).
Steinsalzbank (15 cm).	Steinsalzbank (15 cm).
Salzton.	Salzton.

Das kieseritische Halitcarnallitlager (Carnallit ⁰/₀ > Steinsalz ⁰/₀ > Kieserit ⁰/₀) hat sich also in ein kieseritisches Sylvinalitlager (Steinsalz ⁰/₀ > Sylvin ⁰/₀ > Kieserit ⁰/₀) umgewandelt, wobei infolge Auslaugung des Chlormagnesiums das etwa 16 m starke Hauptsalzlager fast auf die Hälfte der Mächtigkeit zusammengeschrumpft ist.

Grauer Salzton.

Das Kalilager wird überall regelmäßig von einer 4—15 m mächtigen Schicht grauen Salztones überlagert. Nach den Untersuchungen von H. Precht unterscheidet man darin drei Abteilungen, eine untere anhydritische, eine mittlere tonig-sandige und eine obere dolomitische. Die Mächtigkeitszahlen schwanken je nach dem Vorkommen.

Die mittlere Partie erlangte dann später besonderes wissenschaftliches Interesse durch die von E. Zimmermann darin an verschiedenen Stellen aufgefundenen marinen Versteinerungen und von H. Lück entdeckten Pollenkörner, worauf offenbar der chemisch nachgewiesene Stickstoffgehalt zurückzuführen ist. Chemisch wurden die Salztonen von E. Marcus 1910 und C. Reidemeister 1911 analysiert.

Der untere anhydritische Salzton enthält neben Ton 50—60⁰/₀, Anhydrit bzw. Polyhalit, 6⁰/₀ salzsäurelösliche Tonerde, 6⁰/₀ Magnesiahydrat und 3 bis 4⁰/₀ Calcit, er ist stellenweise dünnplattig und ähnelt durch seine graue Farbe und Festigkeit mehr dem Hauptanhydrit als einem Ton.

Der mittlere tonigsandige Salzton ist weich und enthält etwa 50⁰/₀ Kaolin, 13—20⁰/₀ Quarz, wenig Anhydrit und Calcit, aber reichlich Magnesiumoxyd (bis 10⁰/₀). Hier findet auch eine auffällige Anreicherung aller selteneren Stoffe statt.

Der obere dolomitische Salzton enthält neben etwa 40% Kaolin und 10—20% Quarz vor allem 10—30% Magnesit.

Die chemische Zusammensetzung im einzelnen nach Proben aus dem Berlepschacht ist gegeben worden.

Die marinen Versteinerungen bestehen in der Hauptsache aus Bivalven (Gervillien, Liebea, Schizodus), Gastropoden und Chondriten.

Das Vorkommen von dunkelbraunen Pollenkörnern von Koniferen (Abietineen) ist von H. Lück (Fig. 173) beschrieben worden:

Die eigentliche Pollenzelle von meist elliptischer Gestalt wird von einer Zellulosehaut, der Intine, umschlossen, welcher eine leicht abhebbare Außenhaut, Exine, aufliegt. Diese ist an beiden Enden zu Luftsäcken blasig aufgetrieben mit netzartiger Oberfläche. Die Gesamtlänge der Pollenkörner betrug 0,05—0,10 mm, im Durchschnitt 0,07—0,08, die Breite 0,04—0,05 mm.

Solche Pollen finden sich nicht nur im grauen Salzton, sondern auch in tonigen und anhydritischen Partien des Carnallit- und Hartsalzlagers von Staßfurt, sowie in vielen anderen Werken außerhalb des Staßfurter Reviers.

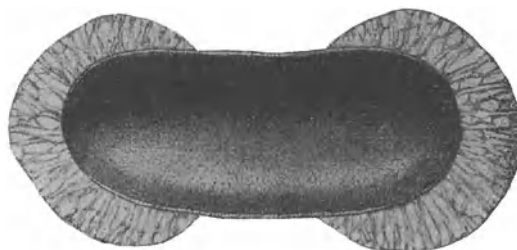


Fig. 173. Pollen 650 × vergrößert.
Nach H. Lück.

Hauptanhydrit.

Gleichmäßig über dem grauen Salzton liegt der 40—80 m mächtige Hauptanhydrit. Es ist ein grauer bis graublauer, feinkörniger bis dichter Anhydrit von im allgemeinen gleichmäßiger Beschaffenheit. Stellenweise wird er durch tonige Beimengungen unregelmäßig fleckig oder enthält fein gekräuselte Tonschmitzen, die sich gegen das Hangende zu einer bis 10 cm starken Lage anhäufen, so daß sein oberster Teil als dünne plattige sogenannte Anhydritschale von der Hauptmasse abgetrennt wird.

Das Auflager auf dem Salzton ist durchweg gleichmäßig, dagegen ist die Oberfläche des Hauptanhydrites sehr unregelmäßig wellig und stellenweise findet hier eine Wechsellagerung mit dem überlagernden Steinsalz oder eine Verzahnung von Anhydrit und Steinsalz statt.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Anhydrite oft als feine Nadelchen, die entweder radialstrahlig oder parallel angeordnet sind.

Bei tektonischer Beanspruchung verhält sich der Hauptanhydrit sehr spröde und zersplittert. Infolgedessen wird er von zahlreichen Spalten und Klüften durchzogen, auf welchen sekundär reine Mineralien, Steinsalz, Sylvin, Carnallit usw. ausgeschieden sind.

Jüngerer Steinsalz.

Über dem Hauptanhydrit liegt ein bis 100 m mächtiges Steinsalz von meist rötlicher Farbe. Die im älteren Steinsalz so stark ausgeprägten breiten Schnüre treten hier mehr zurück, sie werden dünner und folgen in größeren

Abständen, so daß das jüngere Steinsalz eine größere Reinheit besitzt. Im allgemeinen hat es über 96—99% NaCl. Daneben gibt es aber auch durch Anhydriteinlagerungen verunreinigte Partien im jüngeren Steinsalz, welche von dem älteren kaum zu unterscheiden sind. Im allgemeinen ist das jüngere Steinsalz im Staßfurter Bezirk wenig erschlossen und daher nicht näher bekannt. Eine besondere Entwicklung zeigt es bei Schönebeck (vgl. dieses).

Roter Salzton.

Der von E. Zimmermann zuerst erkannte rote Salzton liegt als massiges 7—25 m starkes Auflager über dem jüngeren Steinsalz. Er ist von Anhydritknollen und Steinsalzbänken und Schmitzen durchsetzt. Neben den roten treten auch blaue und grüne Farbtöne auf. Eingehender ist er chemisch von C. Reidemeister und E. Marcus¹⁾ nach Proben von Schönebeck untersucht worden.

Pegmatitanhydrit.

Als Pegmatitanhydrit bezeichnete E. Zimmermann einen 1—2 m mächtigen Anhydrit über dem roten Salzton, dessen dichte oder feinkörnige Grundmasse von zahlreichen meist gestreckten und kegelförmigen Steinsalzkristallen durchwachsen war, was in der Struktur an entsprechende Eruptivgesteine erinnerte. E. Zimmermann deutete die jetzt von Steinsalz erfüllten Hohlräume im Anhydrit als Pseudomorphosen. Außerdem sind Borazit- und Dolomitekristalle als Einsprengungen beobachtet.

Jüngstes Steinsalz.

Als jüngstes Steinsalz tritt im Staßfurter Revier ein bis 50 m mächtiges Steinsalz über dem Pegmatitanhydrit auf, welches von dem unter dem roten Salzton liegenden Steinsalz kaum zu unterscheiden ist.

Das jüngere Salzgebirge bei Schönebeck.

Während im eigentlichen Staßfurter Revier das jüngere Salzgebirge, wie vorher erwähnt wurde, infolge der hauptsächlich im Kalilager umgehenden Abbaue wenig erschlossen und daher auch nur unvollständig bekannt wurde, ist dasselbe im Schachte Schönebeck infolge verwickelter Tektonik in ziemlich vollständiger Folge durchfahren und von E. Seidl allerdings nur makroskopisch beschrieben worden.

Die Entwicklung des älteren Salzgebirges und des unteren Teiles des jüngeren bis einschließlich des Hauptanhydrites bietet gegenüber der Staßfurter Ausbildung wenig Abweichendes. Dagegen setzt über dem Hauptanhydrit eine Folge von Steinsalzen mit anhydritischen und tonigen Begleitschichten auf, die eine eingehendere Gliederung ermöglichen.

Im „älteren Steinsalz“ lassen sich die Anhydrit-, Polyhalit- und Kieseritregion, wenn auch weniger gut, unterscheiden. Das Kalilager, 8 m mächtig, besteht aus Carnallit, Kieserit und Steinsalz in schichtiger Ablagerung mit zwischengelagerten 10—40 cm starken Steinsalzbänken. Nur wo infolge tektonischer Störungen der schützende Hauptanhydrit darüber fehlt, ist es zu einer Breccie zertrümmert.

¹⁾ E. Marcus, Über die chemische Zusammensetzung der Staßfurter Salztone. Z. anorg. Chem. 1910.

Überlagert wird es von einer 1,50 m mächtigen rötlichen Steinsalzbank, welche von fein verteilten Ton- und Anhydritbestandteilen und feinen Kieseritlagen durchsetzt wird.

Der graue mit Steinsalz durchsetzte Salzton besteht aus Anhydrit-, Ton- und Dolomitlagen und gliedert sich in 2 m dolomitischen festen, braunschwarzen Ton mit flach muscheligen Bruch, 3,60 m Tonbänke, mulmig, sandig und dünnblättrig mit 2—20 mm starken bandförmig gewundenen Lagen mit bis 10 cm langen sternförmigen Blättchen und splitterartigen Anhydriten („Pseudomorphosenbank“, E. Zimmermanns), 1,40 m Tonlage, plattig geschichtet, mit muscheligen Bruch, 0,50 m Anhydrit, sehr dicht, bräunlich, nach oben infolge fein verteilter Tonsubstanz schwarz mit schwarzen Quarzkristallen.

Der Hauptanhydrit mit 35 m Mächtigkeit hat eine taubengraue, teils richtungslose, teils durch radialstrahlig angeordnete feine Kristallnadelchen gegliederte anhydritische Grundmasse, welche durch stellenweise eingestaubte dunklere tonige und bituminöse Bestandteile ein flockiges Aussehen gewinnt. In der Regel führt er erbsengroße, mit Steinsalz erfüllte Zellen. Gegen den Salzton ist das Gefüge massiger, die Zellen fehlen und die Anhydritsubstanz ist gleichmäßiger mit Ton und Steinsalz fein durchsetzt. Stellenweise treten auch hell und dunkel geschichtete Partien auf. Auf der Oberfläche des Hauptanhydrites liegt ein dünner Besteg eines schwarzbraunen bitumenhaltigen, feinst geschichteten Letten und darüber ein dichter braungrauer, mit fein verteiltem Steinsalz durchwachsender Anhydrit, der eine buckelartig gekrümmte Schale bildet.

Das jüngere Steinsalz ist durch verschiedene Färbung und unterschiedliche Einlagerung der Jahresringe in besonderer Weise gegliedert. Über dem Hauptanhydrit liegt ein 1,50 m mächtiges, rötliches Steinsalz, durch eingelagerte Anhydritscheibchen in etwa 30 cm starke, durch Tönung unterschiedene Bänke gegliedert. Darüber folgt 15 m farbloses Steinsalz, durch Jahresringe gut gegliedert, die im unteren Teil 20 cm, nach oben nur 5 cm Abstand haben, außerdem enthält es mehrere 70 cm starke, dunkle, anhydritische Lagen. Das Steinsalz selbst besteht aus etwa zentimeterstarken parallel geschichteten Platten von Kristallsteinsalz, welche durch kaum wahrnehmbare Anhydritfolien getrennt werden.

Das darüber liegende Steinsalz ist weniger gut geschichtet, es wird gleichmäßig körnig, hellgrau bis hellbraun mit unscheinbaren Einlagerungen von Anhydrit, die im unteren Teil bis 30 cm, nach oben aber nur wenige Zentimeter Abstand haben.

Darüber folgt etwa 15 m sehr feinkörniges Steinsalz mit reichlichen roten Tonstäubchen und zahlreichen Anhydritlagen, aus locker aneinander gereihten Anhydritflocken bestehend, und eingelagerten 3 etwa 10 cm starken Anhydritbänken von teils zuckerkörnigem oder zellig porösem Gefüge, ähnlich dem höheren Pegmatitanhydrit.

Der rote Salzton, von 4 m Mächtigkeit, ist massig rotbraun, im Hangenden und Liegenden hellgraublau mit zahlreichen rosafarbenen Kügelchen aus konzentrisch strahliger Anhydritsubstanz und Fasersalz auf Spalten und in Hohlräumen. Im Liegenden enthält er eine 3 cm starke, sehr feinkörnige Anhydritschale.

Chemisch unterscheidet sich der rote Salzton weder in der roten noch blauen Ausbildung wesentlich in der Zusammensetzung von den roten Tönen des Buntsandsteins (E. Marcus, l. c.). In den roten Tönen waltet das

Eisenoxyd naturgemäß gegenüber dem Oxydul stark vor, während es in den blauen und blaugrünen zurücktritt.

Der Pegmatitanhydrit, 1,50 m mächtig, besteht aus mehreren durch Steinsalz getrennten Anhydritbänken mit zum Teil typischem, pegmatitischem Gefüge.

Das über dem Pegmatitanhydrit folgende Steinsalz ist sehr rein und besteht aus 1 cm bis 1 m starken, feinkörnigen Steinsalzlagen, welche durch ihre zwischen rosa und hellgelb wechselnde Färbung unterschieden sind. Zwischen je zweien liegen dünne Schichten weißer unzusammenhängender Anhydritflocken.

Hierüber folgen drei Lagen sehr reinen Steinsalzes, welches aus großen semmförmigen, mitunter von feinen Tonhäutchen umgebenen Kristallsalzindividuen besteht, welche in der unteren Lage 5—8 cm, in der mittleren 10 bis 25 cm und in der oberen 40—100 cm Durchmesser haben. Das die Bruchstücke verkittende Steinsalz ist carmoisinrot gefärbt.

Die darüber folgenden, etwa 12 m mächtigen Schichten sind durch Ton- und Anhydritsubstanz teils in feiner Verteilung, teils in Fladen und Brocken stark verunreinigt, teils enthalten sie dickere Anhydritlagen in unregelmäßigen Abständen.

Das Ganze wird von dem hier 3 cm mächtigen, rötlichen Grenz-anhydrit bedeckt, über welchem die oberen Letten in Mächtigkeit von 30 m folgen, die zum Buntsandstein überleiten.

Lagerungsverhältnisse.

Die Lagerungsverhältnisse im Staßfurter Revier sind, wie bereits erwähnt wurde, im allgemeinen einfache. In der näheren Umgebung von Staßfurt werden sie beherrscht von dem SO—NW streichenden Staßfurt-Egelter Rogensteinsattel, einer antiklinalen Aufwölbung von etwa 25 km Länge. Im Kern dieses Sattels liegt das ältere Steinsalz, welches über Tage eine Breite

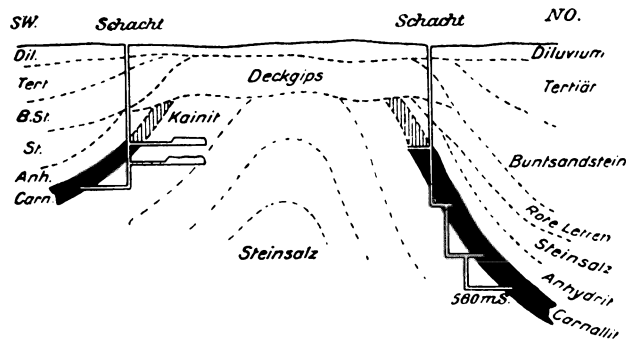


Fig. 174. Querprofil durch den Neu-Staßfurter Salzsattel. Maßstab 1 : 5000
Entworfen von Fr. Schöndorf-Hannover 1921.

von 500—1200 m erreicht, während es in den unterirdischen Bauen im östlichen und westlichen Einfallen noch weiter anhält. Die Salzsichten befinden sich in Sattelstellung (Fig. 174) und fallen mit 65—70° nahe der Sattelachse ein, verflachen sich aber mit der seitlichen Entfernung sehr rasch und nehmen

schließlich fast horizontale Lagerung ein. Störungen, wie Zusammenstauchungen, Faltenverwerfungen, Überschiebungen treten nur in kleinem Ausmaße auf, größere sind bisher im Salzgebirge nicht erschlossen. Nach den Aufschlüssen über Tag sind solche aber wahrscheinlich auch im Salzgebirge vorhanden, denn auf lang aushaltenden Störungslinien treten z. B. die zahlreichen Salzquellen zutage, welche einer unterirdischen Auslaugung des Salzgebirges ihren Ursprung verdanken. Wesentlich komplizierter sind die Lagerungsverhältnisse am Rande des Staßfurter Beckens bei Schönebeck, die bereits an die Tektonik des Hannoverschen Reviers erinnern.

Über dem Sattelkopf sind die Kalisalze und der obere Teil des älteren Steinsalzes durch die das Salzgebirge berührenden Grundwasser abgelaugt. Die leicht löslichen Stein-, Kali- und Magnesiasalze sind fortgeführt und die weniger oder unlöslichen Rückstände, Anhydrit und Ton, sind zurückgeblieben. Ersterer ist dabei durch Wasseraufnahme in Gips umgewandelt, der nun als „Deckgips“ mit seinen Residualbildungen das Salzgebirge hutartig überdeckt. Die Mächtigkeit dieses Hutgipses, der überall im Streichen auftritt, ist verschieden. Sie beträgt 0 bis über 100 m. Wegen seiner Klüftigkeit (Trümmersgips) ist er stark wasserführend und daher im Bergbau gefürchtet. Die Unterflache der Salzablaugung ist abhängig vom Stande des Grundwassers und dem Grade des Aufdringens des Salzgebirges. Sie bildet vielfach auf weite Erstreckung hin eine nahezu horizontale Fläche (Salzspiegel).

Mit den Lagerungsverhältnissen in Zusammenhang steht noch die Umbildung der Kalilager zu Kainit am Ausgehenden. Die Umbildung der Kalilager zu Kainit ist von chemischer Seite mehrfach behandelt worden. Auch er bildet einen Hut über der Lagerstätte, der, gebunden an die oberen Teufen des Kalilagers, im Streichen überall da auftritt, wo Grundwasser an dasselbe herantreten und das Chlormagnesium des Carnallits auslaugen konnte, im Einfallen aber nimmt er sehr rasch ab. Seine Mächtigkeit beträgt in Staßfurt 30—50 m.

2. Südharz-Typus.

Der Südharz-Typus ist gegenüber dem Staßfurt-Typus durch die viel geringere Mächtigkeit des älteren Steinsalzes und durch die abweichende petrographische Ausbildung des dem gleichen Horizont angehörenden Kalilagers ausgezeichnet.

Das Kalilager besteht aus Trümmern carnallit und Hartsalz, welche regellos miteinander abwechseln. Das Hartsalz besitzt im Gegensatz zu Staßfurt einen meist höheren Anhydritgehalt bei starkem Zurücktreten des Kieserits, so daß an Stelle der kieseritischen eine anhydritische Ausbildung tritt. Bezeichnend sind ferner Vertaubungen, die ebenfalls regellos in der Lagerstätte auftreten, sowie weitgehende Auslaugungen.

Als Beispiel dieser Entwicklung mögen die Aufschlüsse des Schachtes Glückauf Sondershausen nach M. Naumann¹⁾ dienen.

Das Liegende bildet meist graues oder rötliches, „älteres Steinsalz“ von 20—60 m Mächtigkeit. In sich ist es durch Einlagerung von bis 10 cm dicken, dunkelgrauen, unreineren Lagen geschichtet. An Beimengungen sind

¹⁾ M. Naumann, Beitrag zur petrographischen Kenntnis der Salzlagerstätte von Glückauf Sondershausen. N. Jb. Min. etc., Beil.-Bd. 32.

bisher nur Anhydrit neben Ton nachgewiesen. Die Grenze gegen über-

lagerndes Hartsalz ist sehr unscharf, das Steinsalz ist vielfach nicht vom Kali-

lager zu unterscheiden und enthält auch bis 7% Kali.

Auf das ältere Steinsalz legt sich gleichmäßig das Kalilager mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 10 m. Stellenweise

kommen auch größere Mächtigkeiten bis 30 und 60 m vor, namentlich dann, wenn das Lager als Carnallit entwickelt ist. In der Regel besteht es aus zwei braunroten Hartsalzbänken, welche im Abstand von 5—10 cm von tonigen Anhydritlagen durchzogen werden. Die beiden Hartsalzbänke werden meist durch zwischenlagerten Carnallit getrennt (Fig. 175).

Mitunter fehlt der Carnallit, so daß die beiden Hartsalzbänke dann als einheitliches Lager erscheinen, oder aber das Hartsalz tritt zurück, so daß das ganze Lager aus Carnallit besteht. In dieser Hinsicht herrscht selbst innerhalb einer Grube größte Mannigfaltigkeit.

Während das Hartsalz sich ganz allmählich aus dem älteren Steinsalz durch Zunahme des Kaligehaltes entwickelt, so daß eine Abgrenzung der beiden oft kaum möglich ist, ist die Grenze des Carnallits überall sehr scharf und häufig in Form einer Erosionsfläche ausgebuchtet.

Das Hartsalz ist ein

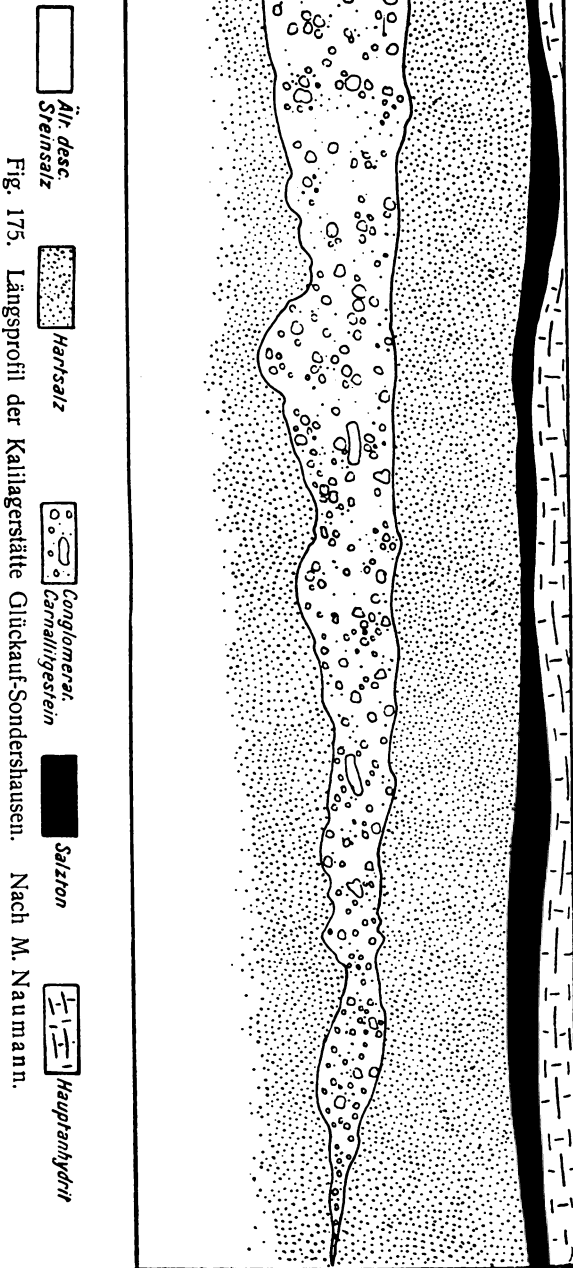


Fig. 175.

Längsprofil der Kalilagerstätte Glückauf-Sondershausen.

Nach M. Naumann.

Sylvinit. An Stelle des in Staßfurt verbreiteten Kieserits tritt hier der Anhydrit.

Die durchschnittliche Zusammensetzung¹⁾ des Hartsalzes ist:

29 % KCl (= 18,3 % K₂O), 58,73 % NaCl, 0,90 % MgCl₂,
4,71 % CaSO₄, 1,25 % H₂O, 5,41 % Unlösliches.

Da in der Regel eine mehr oder weniger mächtige Carnallitbank zwischen-
gelagert ist, kann man eine untere und eine obere Hartsalzbank unterscheiden.
Letztere ist meist die kalireichere mit 20—24 % K₂O, gegenüber 14—18 % K₂O
der unteren. Im allgemeinen ist das Kalilager gut geschichtet durch graue,
gering mächtige Lagen von anhydritischem Steinsalz. Im einzelnen zeigte es
von unten nach oben folgende Gliederung:

0,10 m rosa Steinsalz mit Anhydritlagen, im Dünnschliff durch dünne Anhydrit-
schmitzen geschichtet, aus Steinsalz und Anhydrit bestehend, mit wenig blaßrosa Sylvit-
kristallen und etwas Polyhalit, wohl noch zum älteren Steinsalz gehörig.

0,20 m rosa Steinsalz mit grauroten, sylvinreichen Lagen. Im Dünnschliff ge-
schichtet, typischer Sylvinit mit Flaserstruktur, Anhydrit in dichten Aggregaten, viele
Einschlüsse zweierlei Flüssigkeiten mit Libellen.

0,25 m rosa Steinsalz mit dünnen sylvinreichen Lagen. Im Dünnschliff deutlich
geschichtet, mit undurchsichtigen Schlieren und sylvinreichen anhydrit- und steinsalz-
führenden Lagen. Der Sylvinit enthält viel Eisenglanz.

0,20 m rosa Steinsalz durch sylvinreiche und 1 cm breite, tonig anhydritische
Lagen gebändert.

0,50 m graurosa Steinsalz mit Sylvinit und zahlreichen zonaren Einschlüssen zum
Teil bituminös.

0,20 m gelbrosa spätkörniges Steinsalz mit verschwommenen grauen Lagen.

0,70 m rosa Gemenge von Sylvinit und Steinsalz mit grauen bis 2 cm starken An-
hydritlagen. Im Dünnschliff umschließen die Anhydritanhäufungen die Sylvinitkörner.
Viele Flüssigkeitseinschlüsse.

0,10 m roter Sylvinit mit dichtem Anhydrit.

0,10 m rotes toniges Hartsalz mit scharfen Anhydritschnüren und -schmitzen.

0,40 m feinspätkörniges graurosa Steinsalz mit wenig Sylvinit und Anhydrit mit Resorp-
tionsrändern.

Etwa 1 m fein geschichtetes Hartsalz mit kieseritischen Ausblühungen. Im Dün-
nschliff bei körniger bis flaseriger Struktur unterscheidet man deutlich Lagen von Sylvinit
und Kieserit auch Anhydrit, sowie auch Polyhalit und vereinzelt auch Carnallit. Der
Sylvinit enthält mitunter orientierte Eisenglanzschüppchen.

Die untere Hartsalzbank entwickelt sich also durch Zunahme des An-
hydritgehalts, wobei dünne Bänke von anhydritischem Sylvinit entstehen.
Nach dem Hangenden nehmen die sylvinitischen Lagen zu und Anhydritlagen
werden allmählich durch kieseritische ersetzt. Auch in der oberen Hartsalz-
bank liegen im unteren Teile anhydritische, im oberen kieseritische Lagen, so
daß also Kieserit und Anhydrit sich gegenseitig vertreten, ohne daß aber der
eine oder der andere ganz fehlt. Örtlich tritt in der oberen Bank auch Lang-
beinit neben grobspätkörnigem Sylvinit auf. Im Dünnschliff läßt sich neben dem
Langbeinit und Sylvinit auch Polyhalit und Carnallit erkennen.

Die chemische Untersuchung ergab im einzelnen:

a) Unteres Hartsalz von oben nach unten:

1 m, 78,19 % Steinsalz, 5,12 % Sylvinit, 13,13 % Kieserit, 1,67 % Anhydrit, 1,89 % Carnallit.
Das Gestein ist ein kieseritischer Sylvinit.

1 m, 62,87 % Steinsalz, 19,75 % Sylvinit, 1,77 % Kieserit, 13,48 % Anhydrit, 0,90 % Carnallit.
Das Gestein ist ein anhydritischer Sylvinit.

¹⁾ Baer, Gewerkschaft Glückauf-Sondershausen. Die Entwicklung der Kaliindustrie
im Fürstentum Schwarzburg-Sondershausen 1893—1918. Berlin.

0,50 m, 79,91% Steinsalz, 4,77% Sylvin, 1,28% Kieserit, 14,41% Anhydrit.
Das Gestein ist ein anhydritischer Sylvinhalit.

0,50 m, 71,37% Steinsalz, 12,27% Sylvin, 1,79% Kieserit, 14,08% Anhydrit.
Das Gestein ist ein anhydritischer Sylvinhalit.

Das Hartsalzlager besteht also im unteren Teil aus anhydritischem, im oberen Teil aus kieseritischem Sylvinhalit. Außerdem sind Ton und Quarz und Eisenoxyd und stellenweise Carnallit in geringen Mengen darin vorhanden.

b) Oberes Hartsalz.

1 m, 52,92% Steinsalz, 24,68% Sylvin, 2,79% Kieserit, 14,70% Anhydrit, 3,88% Carnallit.
Das Gestein ist ein anhydritischer Sylvinhalit.

c) Trümmercarnallit 0,60 m.

29,89% Steinsalz, 3,91% Sylvin, 12,88% Kieserit, 2,72% Anhydrit, 49,02% Carnallit.
Das Gestein ist ein kieseritischer Halitcarnallit.

An sekundären Mineralbildungen finden sich Syngenit, Steinsalz, Carnallit und Sylvin in guten Kristallen entlang den Streckenstößen, wo Lauge aussickerte.

Der Carnallit ist als Trümmercarnallit entwickelt. In einer graurötlichen oder intensiv roten Grundmasse von Carnallit liegen Bruchstücke von Stecknadelkopf- bis Kubikmetergröße, in der Regel von Nußgröße. Die Größe der Gerölle ändert sich im Streichen und Fallen, wobei häufig die Größe innerhalb eines bestimmten Gebietes konstant bleibt. Die Bruchstücke bestehen aus grauem Steinsalz, Kieserit und Hartsalz. Das Steinsalz ist vielfach durch dünne Kieseritlagen geschichtet, das Hartsalz ist dasselbe wie im übrigen Lager. Auch grauer Halitcarnallit mit tonig anhydritischen Lagen kommt als Gerölle vor.

Neben dem Trümmercarnallit tritt auch gelegentlich ein bankiger Carnallit auf, der durch kieseritische Lagen geschichtet ist.

Im Salzton kann man, wie anderweitig, drei Abteilungen unterscheiden, eine graue durch anhydritische Lagen gebänderte, eine mittlere tonig sandige und eine obere braune mit sehr wenig Carbonaten.

Der Hauptanhydrit ist grau bis graublau, grob kristallin und besteht im Dünnschliffe aus längsgestreckten leistenförmigen Anhydriten mit oft radialstrahliger oder fächerförmiger Anordnung. Er ist sekundär stark zerklüftet, und auf den Klufflächen sind Carnallit und Steinsalz ausgeschieden.

Das jüngere Steinsalz ist grobspätig, weiß mit verschwommener Schichtung, die durch graue bitumenreiche Streifen und Flecke verursacht wird. Im Dünnschliff erkennt man dünne Anhydritschnüre und Bitumeneinschlüsse im Steinsalz.

Vertaubungszonen. Innerhalb des Hartsalzes vermindert sich der Kaligehalt stellenweise derart, daß das Lager hier vollkommen unbauwürdig wird. So entstehen förmliche Vertaubungszonen. Ihre Grenzen verlaufen dabei ganz unregelmäßig. H. Everding deutete die Vertaubungszonen als Mündungsgebiete großer „deszendenter“ Laugenströme, welche die Verdünnung hervorriefen, während M. Naumann sie auf nachträgliche Auslaugungen zurückführt.

Die Lagerungsverhältnisse sind einfach. Die Schichten streichen im allgemeinen SO—NW= herzynisch und fallen mit 7° nach SW ein (Fig. 176).

Innerhalb der Salzlagerstätte legt sich das Kalilager konkordant auf das ältere Steinsalz auf, so daß die Abgrenzung beider, wenn es sich um Hart-
salz handelt, infolge ihres allmählichen Übergangs mitunter kaum wahrnehmbar ist.

Da, wo aber Carnallit unmittelbar auf dem Steinsalz auf-
liegt, ist die Trennung beider sehr scharf und unregelmäßig.

Im einzelnen treten natürlich wie anderwärts häufig örtliche geringere Störungen wie Spezial-
faltungen, Verwerfungen, Überschiebungen auf, die häufig auch zu linsenförmigen Zusammen-
pressungen oder Einstülpungen der Lager geführt haben.

Da, wo die Zechsteinsalze mit der Tagesoberfläche oder mit größeren Störungen im Deck-
gebirge in Verbindung standen, sind sie weitgehend ausgelaugt. An ihrer Stelle liegt ein von
Schloten und Klüften durchsetztes Trümmergebirge, wie z. B. im Eichsfeld.

3. Werra-Typus.

Der Werra-Typus ist durch Einschaltung zweier Kalilager im „älteren Steinsalz“ und die geringe
Ausbildung des „jüngeren Steinsalzes“ bei sehr flacher Lagerung ausgezeichnet. Die Lagerstätte ist
früher von K. Beck¹⁾ und neuerdings von C. Dietz²⁾ in den Erläuterungen zur geologischen Karte
von Preußen eingehender beschrieben worden.

Das Normalprofil der Kali-
werke Wintershall (Bl. Friede-
wald) ist folgendes:

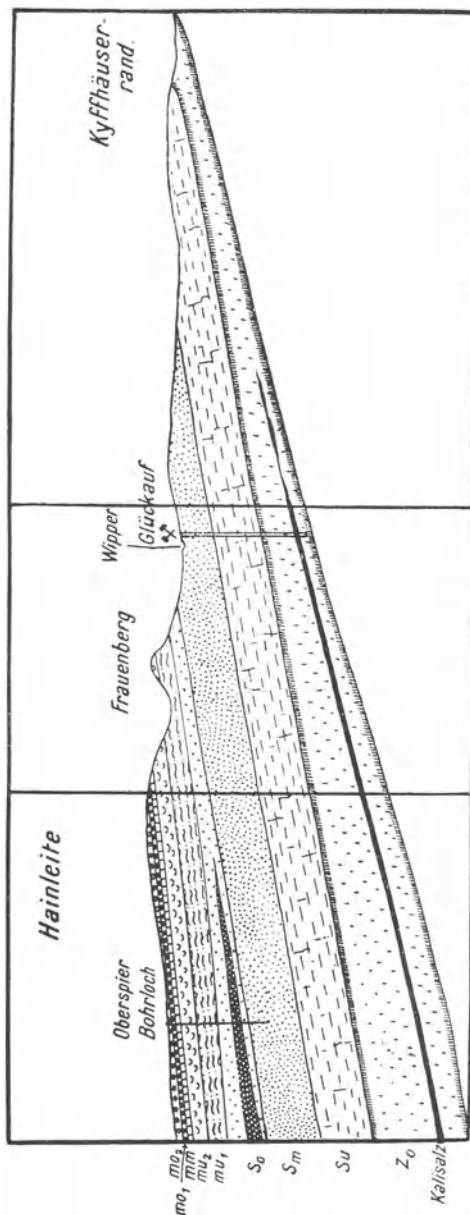


Fig. 176. Querprofil der Kalilagerstätte Glückauf-Sondershausen. Nach M. Naumann.

¹⁾ K. Beck, Petrographisch-geologische Untersuchung des Salzgebirges im Werra-
Fuldagebiete der deutschen Kalisalzlagerstätten. Z. prakt. Geol. 1912. — Derselbe, Über
Kohlensäureausbrüche im Werragebiete der deutschen Kalisalzlagerstätten. Kali 1912.

²⁾ C. Dietz, Erläuterungen zur geologischen Karte von Preußen. Bl. Lengsfeld
1926, Bl. Friedewald 1927.

Obere Zechsteinletten	20	m
Plattendolomit	22	m
Untere Zechsteinletten	35	m
Jüngeres Steinsalz	5	m
Anhydrit	10	m
Braunroter Salzton	10	m
Oberes älteres Steinsalz	100—150	m
Begleitflöz	0,50	m
Steinsalzbank	0,50	m
Oberes Kalilager	2,20	m
Mittleres älteres Steinsalz	60,00	m
Unteres Kalilager	3,00	m
Unteres älteres Steinsalz	100,00	m
Liegendes: Anhydritknotenschiefer	9	m

Von diesem „Normalprofil“ gibt es in den verschiedenen Schachtanlagen natürlich Abweichungen, vor allem in der Mächtigkeit, wobei einzelne Horizonte vollkommen fehlen können.

Das graue „ältere Steinsalz“ ist in seinem unteren Teil durch etwa 10 cm voneinander entfernte dunkle bituminöse Tonlagen gut geschichtet, die sich von dem grauen Steinsalz deutlich abheben, nach oben gegen das Kalilager hin hat das Steinsalz eine gelbrötliche Färbung und feines Korn, wodurch es mehr an das jüngere Steinsalz des Staßfurt-Typus erinnert.

Der mittlere Teil des „älteren Steinsalzes“ über dem unteren Kalilager ist an der Basis rot gefärbt, wird nach dem Hangenden zu farblos.

Der obere Teil des „älteren Steinsalzes“ über dem oberen Kalilager und unter dem Salzton gelegen, ist stellenweise von Anhydritlagen durchsetzt und in seinen oberen 60 cm rot gefärbt. Es wird nach oben von dem 0,20 m starken Deck- oder Grenzanhydrit abgeschlossen.

Das untere Kalilager besteht in seinem Liegenden aus rotem und grauem Hartsalz von etwa 1,50 m Mächtigkeit, darüber legt sich 1,20 m bis 7 m mächtig roter Trümmernallit. Von dieser Normalentwicklung abweichend, verschwindet gelegentlich das Hartsalzlager, so daß das Kalilager von reinem Trümmernallit gebildet wird, oder umgekehrt der Trümmernallit verschwindet und an seine Stelle tritt hochprozentiges Hartsalz, wobei in Verlängerung der Carnallitränder stellenweise blauer Sylvinit erscheint (Fig. 177).

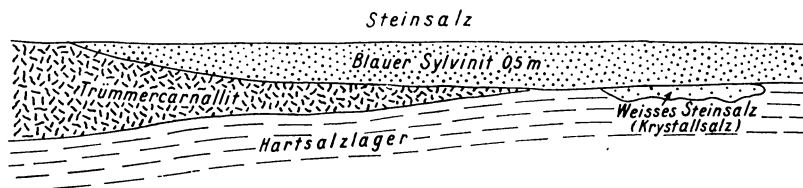


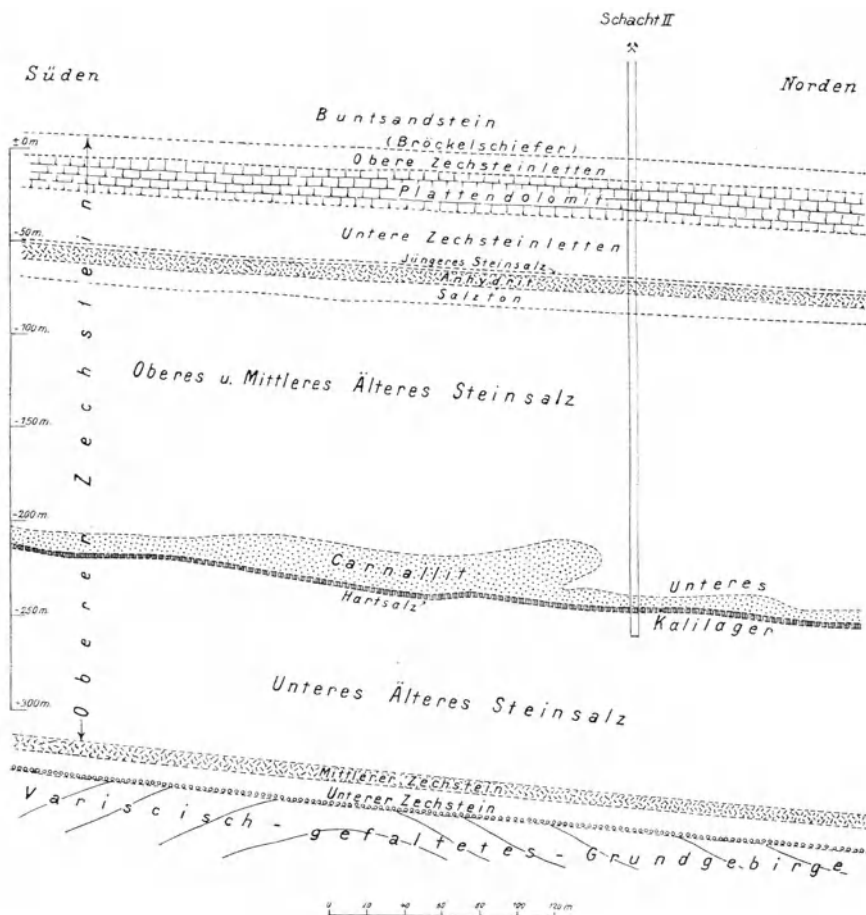
Fig. 177. Trümmernallit, Sylvinit und Hartsalz. Schacht Herfa-Neurode. Nach C. Dietz.

An anderen Stellen besteht das untere Lager aus Hartsalz, das von Carnallit über- und unterlagert wird.

In den Schächten Großherzog von Sachsen II/III besteht das hier allein entwickelte untere Kalilager aus einem liegenden 1—1½ m mächtigen hochprozentigen Hartsalz, das durch eingesprengte Eisenglimmer rot gefärbt ist. Darüber liegt ein durchschnittlich 11 m mächtiger Carnallit, der im unteren Teil als roter Trümmernallit faust- bis kubikmetergroße Schollen von Stein-

salz und Hartsalz enthält. Nach oben geht der Carnallit in hochwertigen, chemisch reinen, weißen, roten und gelben Carnallit über. Über dem Carnallitlager liegt geringprozentiges kieseritisches Hartsalz von 1 m Mächtigkeit.

Das obere Kalilager besteht aus grauem Hartsalz mit durchschnittlich 2,20 m Mächtigkeit. Im unteren Teil des Hartsalzlagers findet sich häufig ein kieseritischer brecciöser Sylvinit, „Flockensalz“ genannt, während im oberen Teil die Sylvinit-, Kieserit- und Steinsalzlagen miteinander wechsellagern. Sein Liegendes bildet eine charakteristische Zone, „der Wurm“ genannt. Unter dem



Hartsalz und 0,15 m tiefer und 0,30 m tiefer liegen drei Tonstreifen, deren unterster in sich stark gekrümmt erscheint, was ihm obigen Namen eingetragen hat.

Das obere Kalilager ist nicht überall entwickelt, nach Süden z. B. keilt es vollkommen aus, so daß hier (Schacht Großherzog von Sachsen) nur das untere auftritt.

Im Hangenden wird das Kalilager begrenzt durch einen „Tonablöser“, der häufig mit Harnischen und Rutschstreifen bedeckt ist.

Das „Begleitflöz“ besteht aus weißem Carnallit oder Sylvinit, ist jedoch nicht überall vorhanden. Nach dem auskeilenden Rande hin liegt der Carnallit, während gegen das Beckeninnere sich allmählich der Sylvinit einstellt, indem er unter dem Carnallit sich auftut, bis bei 0,30 m Mächtigkeit des Sylvinit der darüber liegende Carnallit verschwindet. Der weiße Carnallit schwankt in seiner Mächtigkeit, er wird bis 5 m stark. Er enthält vielfach gut ausgebildete Steinsalzwürfel mit zonaren blauen Streifen parallel zu den Spaltflächen.

Bei selbst nur geringer tektonischer Beanspruchung neigt der Carnallit hier, wie auch im oberen Kalilager zu Einstülpungen. Das Steinsalz-Zwischenmittel wird ausgequetscht, der Carnallit benutzt den Löser im Hangenden als Gleitmittel und liegt dann unmittelbar über Hartsalz, oder aber es bildet sich sekundärer Sylvinit, von blauem Steinsalz durchsetzt.

Das „jüngere Steinsalz“ ist grobkristallin und rot gefärbt, es erreicht bis 5 m Mächtigkeit, nach S aber keilt es ebenfalls aus.

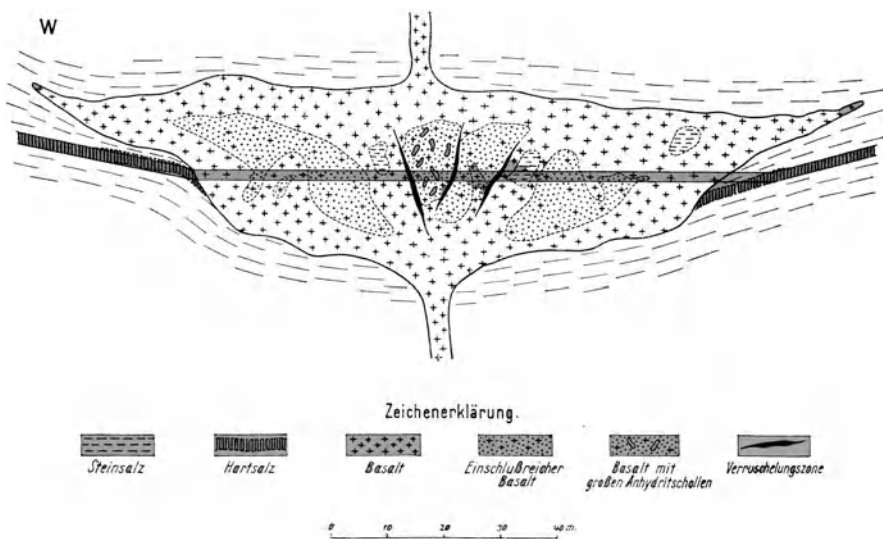


Fig. 179. Lagergangartiger Basaltstock. Schacht Sachsen Weimar. Nach C. Dietz.

Nach oben wird es von den unteren Zechsteinletten begrenzt, welche aus abwechselnden Ton- und Anhydritschichten bestehen. Darüber folgt der stark klüftige und daher stark wasserführende Plattendolomit und die oberen Zechsteinletten, graue und rote Tone mit Dolomitknollen und Sandsteinschiefern.

Der Plattendolomit ist ein dickbankiger, feinkörniger Dolomit, der im unteren Teile stellenweise zahlreiche Anhydritknollen führt. Gegen das Hangende wird er dünnplattig. Er spielt stratigraphisch für den Vergleich des Werra-Typus mit den anderen Kalilagerstätten eine Rolle. E. Zimmermann setzte ihn infolge der nördlich des Thüringer Waldes beobachteten Wechsellagerung mit dem Hauptanhydrit diesem stratigraphisch gleich.

Die Lagerungsverhältnisse sind durchweg einfache, die Lager liegen im allgemeinen bei herzynischem Streichen mit geringer Neigung nach SW ungestört. Infolge abweichender Plastizität der verschiedenen Salzschieben

treten lokale Komplikationen auf, die bereits als Einstülpungen des Carnallits erwähnt wurden.

Die Fig. 178 veranschaulicht diese Lagerungsverhältnisse des Schachts II Großherzog von Sachsen.

Von besonderer Bedeutung im Werragebiet sind aber die vulkanischen Erscheinungen. Die Salzschieben werden unter Tage vielfach von Basalten (Figg. 179 u. 180) durchsetzt. Diese sind gebunden an Klüfte und Spalten,



Fig. 180. Intrusiver Lagergang von Basalt. Schacht Sachsen Weimar. Nach C. Dietz.

welche oft kaum sichtbar als „Schlechten“ die Salze durchsetzen. Hiermit im Zusammenhang stehen die Ansammlungen von Kohlensäure¹⁾, welche beim Anschlagern im Bergbau wiederholt Explosionen verursachten. Welchen Umfang solche Explosionen annehmen können, geht daraus hervor, daß eine solche im Jahre 1908 4000 cbm Kalisalze in wenigen Sekunden auswarf. Diese Schlechten oder Basaltschnitte sind Spalten, welche sich in gerader Richtung auf größere Erstreckung hin verfolgen lassen und größtenteils mit schwarzem Ton oder sekundär ausgeschiedenen Salzen erfüllt sind. An die Nähe dieser Spalten sind Racheln gebunden, welche mit einem eigenartigen „Knistersalz“ erfüllt sind. Dieses Knistersalz ist ein Steinsalz, welches in feinsten Verteilung Kohlensäuregas enthält, das beim Anfahren infolge Druckentlastung seine ganze Umgebung herausreißt. Diese Racheln häufen sich mitunter zu förmlichen Rachelfeldern an.

In diesen Rachelzonen haben auch nachträgliche chemische Umwandlungen der Salze stattgefunden. Durch heiße Lösungen ist aus dem Hartsalz unter Zurücklassung von Steinsalz und Kieserit der Chlorkaliumgehalt herausgelöst, der Carnallit wird durch Auslaugung des Chlormagnesiumgehaltes in Sylvinit umgewandelt. Liegen die Rachelfelder neben dem Hartsalz, so wird durch die Explosionen ein vertaubtes unbrauchbares Hartsalz ausgeworfen, liegen sie dagegen nahe dem carnallitischen Begleitflöz, so wird dieses als

¹⁾ K. Beck, l. c., S. 125.

umgewandelter Sylvinit ausgeworfen. Ebenso wird in dem unteren Lager der Carnallit zu Sylvinit veredelt, so daß auch hier in den Racheln ein förderfähiges Kalisalz ausgeworfen wird. Die Racheln verlaufen mitunter schlauchartig, so daß die allmähliche Umwandlung dieses Lagers sich gut studieren läßt. In anderen Fällen sind die Spalten als Basaltgänge bis 1 m Mächtigkeit ausgebildet, an welche sich Rachelzonen anschließen. Der Basalt ist ein feinkörniger Olivinbasalt.

Auf den Spalten haben auch sulfidische Lösungen nicht nur Schwefelkieskristalle abgesetzt, sondern auch die anstoßenden Steinsalze dunkel gefärbt.

4. Hannover-Typus.

Gegenüber allen anderen Lagerstätten ist der Hannover-Typus durch die mächtige Entwicklung der jüngeren Salzfolge mit ein bis zwei jüngeren Kalilagern und die starke tektonische Beeinflussung des Salzgebirges ausgezeichnet. Letztere macht sich nicht nur in der äußeren Form der Salzstöcke, sondern auch in ihrem inneren Aufbau und in der Struktur der Salzmassen bemerkbar.

Als Beispiel für diese typische Ausbildung mögen die Aufschlüsse der Kaliwerke Ronnenberg und Weser¹⁾, nahe Hannover und Siegfried-Giesen²⁾, nahe Hildesheim dienen.

Älteres Steinsalz.

Das ältere Steinsalz ist ausschließlich grau gefärbt, rote Farbtöne fehlen vollkommen. Die eingelagerten Jahresringe sind in der Regel zerrissen, in dünne, vielfach gekrümmte Platten oder unregelmäßige Flocken aufgelöst, so daß das Salz ein scheckiges Aussehen erhält. Die im Staßfurter Revier ausgeprägte deutliche Schichtung verschwindet mitunter vollkommen, da das ältere Steinsalz in den aufgepreßten Sätteln zu bröckeligem „Stausalz“ zusammengestaucht ist. Vielfach sind aber die der Steinsalzgrundmasse eingelagerten großen Salzkristalle erhalten geblieben. Auf den gezerrten Sattelflügeln („Zerrsalz“) dagegen sind die Jahresringe besser erhalten, das Gefüge ist feinkörniger, fester. Zwischen beiden Ausbildungsformen findet ein allmählicher Übergang statt. Beim Zerschlagen knistert das Steinsalz häufig und entwickelt einen bituminösen Geruch.

Im Gegensatz zu Staßfurt ist äußerlich eine Unterteilung nicht erkennbar, nur im oberen Teil nahe dem Kalilager blühen vielfach Kieseritschnüre aus, was eine „Kieseritregion“ andeutet. Mikroskopisch aber zeigt das ältere Steinsalz durch die ihm beigemengten Leitminerale eine sehr feine Unterteilung in die auch bei Staßfurt nachgewiesenen Zonen. Die Mächtigkeit derselben ist sehr verschieden, häufig hat ein Sattelflügel sämtliche Zonen gut unter-

¹⁾ Fr. Hesemann u. Fr. Schöndorf, Chemisch-geologisches Profil des Kaliwerkes „Weser“ bei Wunstorf. 14. Jber. d. Nieders. geol. Ver. Hannover 1921. — Fr. Schöndorf, Die Gliederung des „jüngeren Steinsalzes“ zwischen Hauptanhydrit und rotem Salzton. Kali 19. Halle 1925. — Fr. Schöndorf u. Fr. Hildebrandt, Die „ältere“ Salzfolge im Kaliwerk Hope, nördlich von Hannover. 19. Jber. d. Niedersächs. geol. Ver. Hannover 1927.

²⁾ G. Hartwig, Stratigraphie und Tektonik des Kaliwerkes „Siegfried-Giesen“ bei Hildesheim. Kalifestschrift zum 70. Geburtstag von Heinr. Precht. Hannover 1922. — Derselbe, Praktisch-geologische Beschreibung des Kalisalzbergwerkes „Rössing-Barnten“ bei Hildesheim. 17. Jber. d. Nieders. geol. Ver. Hannover 1924.

scheidbar entwickelt, während der andere infolge Verquetschungen zahlreiche Lücken aufweist. Die Tabelle zeigt die verschiedene Mächtigkeit der Zonen auf dem Ost- und Westflügel und ihre mineralische Zusammensetzung im einzelnen.

Salzfolge im älteren Steinsalz des Hauptsattels.

Schacht Weser bei Hannover.

Die Kontroll-Cl-Titrationen sind in besonderer Spalte (NaCl) eingefügt.

m	Anh.	Polyh.	Glaub.	Löw.	Vanth.	Langb.	Kies.	NaCl	
0	—	—	—	—	Spur	3,0	9,0	—	} Langb.-Kies.-Zone
3	Spur	—	—	—	1,3	0,5	3,8	94,40	
6	3,2	—	—	1,0	1,3	2,5	—	—	} Langb.-Vanth.-Zone
9	2,0	—	—	Spur	1,0	2,3	—	—	
15	3,0	Spur	—	2,0	1,5	Spur	—	—	
21	2,5	0,4	—	—	1,6	3,5	—	—	
30	3,0	1,4	—	—	0,8	Spur	—	94,79	
39	1,2	3,0	—	—	1,5	6,0	—	88,35	
48	6,0	4,0	—	—	Spur	—	—	—	} Löweit-Polyhalit-Zone
57	4,0	3,0	—	0,5	0,5	—	—	—	
77	2,0	2,5	—	0,8	0,5	—	—	—	
92	3,0	4,2	—	2,5	1,0	—	—	89,31	
107	2,3	5,0	—	0,5	—	—	—	92,16	
127	3,5	5,0	—	—	—	—	—	—	} Polyhalit-Zone
142	3,5	4,0	—	—	—	—	—	92,55	
162	2,5	3,5	0,5	—	—	—	—	—	
177	2,2	3,5	1,0	—	—	—	—	—	
202	4,2	3,5	0,3	—	—	—	—	—	
227	5,0	2,0	—	—	—	—	—	—	} Anhydrit-Glauberit-Zone
252	3,0	3,8	3,0	—	—	—	—	90,21	
268	1,5	2,3	1,5	—	Schacht	—	—	—	
279	1,7	1,0	1,3	—	—	—	—	—	
288	3,5	2,5	Spur	—	—	—	—	—	
297	3,5	3,0	0,4	—	—	—	—	—	
309	1,5	3,8	—	—	—	—	—	—	} Polyhalit-Zone
318	0,8	4,2	—	—	—	—	—	—	
324	2,0	5,0	—	—	—	—	—	—	
330	0,8	5,0	—	—	—	—	—	—	
336	1,5	5,0	—	—	—	—	—	—	
342	1,2	4,2	—	0,8	—	—	—	—	} Löweit-Polyhalit-Zone
351	1,5	3,8	—	0,5	—	—	—	—	
357	1,4	3,0	—	0,8	Spur	—	—	—	
363	2,0	3,5	—	0,5	—	—	—	—	
369	1,5	3,8	—	1,0	0,8	—	—	—	
373	2,4	1,6	—	—	0,5	1,0	Spur	—	
375	0,8	Spur	—	0,8	1,5	0,6	2,5	93,77	

Westen
↑
Sattelaxe
↓
Osten

Hangendes: Hartsalzlager I.

Die Anhydritzone war bisher nicht aufgeschlossen. In der folgenden Anhydrit-Glauberitzone erreicht der Glauberit einen Höchstgehalt von 3%, unter dem Mikroskop zeigt er deutlich seine sekundäre Entstehung aus

Anhydrit, das gleiche gilt von dem ihn begleitenden Polyhalit (Fig. 181). In der nächstfolgenden Polyhalitzone erreicht der Polyhalit mit 5% seinen

Höchstwert, stellenweise wird er anfangs noch von Glauberit begleitet. In der oberen Polyhalitzone nimmt auch der Anhydritgehalt wieder merklich zu.

Die Löweit-Polyhalitzone führt neben Anhydrit und Polyhalit, deren beider Gehalt stark zunahm, als Leitminerale Löweit und Vanthoffit, wenn auch immer nur in geringen Mengen, meist etwa nur 1%. Bezeichnend ist, daß von dieser Zone ab die Anhydrite und Polyhalite in großen gut ausgebildeten Kristallen auftreten.

In der darauffolgenden Langbeinit-Vanthoffitzone nimmt der Vanthoffit merklich zu bis zu 1,5% und gleichzeitig erscheint Langbeinit, während der Polyhalit stark zurückgeht.

Über dieser Zone erscheinen, begleitet von Langbeinit dann plötzlich Kieserit, dessen Gehalt bis 9% ansteigt, und Sylvin, welche beide zu dem Kalilager überleiten.

Das ältere Kalilager.

Das ältere Kalilager des Staßfurter Horizontes ist fast durchweg als Hartsalz entwickelt, nur in einiger Entfernung von Hannover, am Hildesheimer Wald (Salzdetfurth, Hildesia), tritt neben Hartsalz auch Carnallit (Fig. 182) auf.

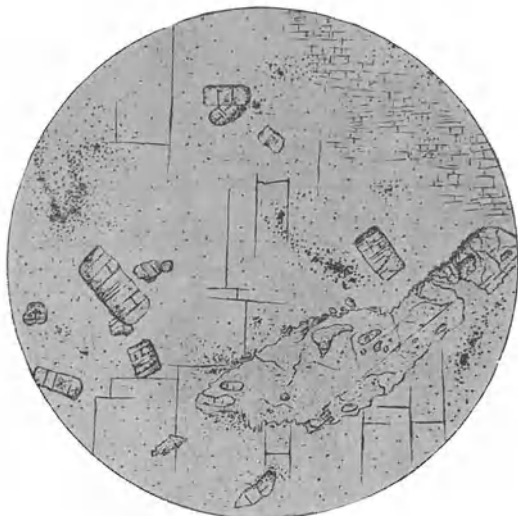


Fig. 181. Anhydrite und korrodierter Polyhalit in Steinsalzgrundmasse. 22 × vergrößert. Älteres Steinsalz. Salzdetfurth bei Hildesheim. Nach F. Engel.



Fig. 182. Carnallit mit wenig Kieserit. 22 × vergrößert. Schacht Salzdetfurth bei Hildesheim. Nach F. Engel.

Das Hannoversche Hartsalz ist meist gut geschichtet durch abwechselnde Lagen von Sylvin, Kieserit und Steinsalz, es ist ein Kieserit-Sylvinhalit. Im unteren Teil führt es vielfach bei geringem Sylvin- und Kieseritgehalt

reichlich Langbeinit, mitunter in mehreren Metern Mächtigkeit, so daß ein förmlicher „Langbeinitfuß“ entsteht. Die chemische und mineralische Beschaffenheit des Lagers ändert sich von Meter zu Meter, in der Regel ist der Sylvingehalt im oberen Teil durch Einlagerung dicker Sylvinlagen größer als im unteren Teil. An Nebenbestandteilen enthält es Löweit und Vanthoffit, während Polyhalit und Anhydrit oft nur in Spuren nachweisbar sind. Gegenüber dem Hangenden nehmen Löweit und Vanthoffit mitunter außerordentlich zu. Gleichzeitig stellen sich rote Steinsalzschnüre und rote Tüpfel ein. Die Zusammensetzung eines solchen 4 m mächtigen Hartsalzes aus dem Schachte Weser zeigt die nachstehende Tabelle.

m	Steinsalz	Sylvin	Kieserit	Löweit	Vanthoffit	Anhydrit	Polyhalit
0	59,6	16,6	21,8	1,4	0,2	—	—
1	58,3	17,8	22,8	0,5	1,0	—	Spur
2	47,5	22,5	15,0	4,0	1,0	—	—
3	19,5	31,4	47,5	1,5	0,8	0,3	—
4	51,0	12,0	18,0	6,0	13,0	—	—

Decksteinsalz.

Überdeckt wird das Hartsalzlager von einer 0,20—0,50 m mächtigen, meist rötlichen oder bunten Steinsalzbank, häufig mit einer dünnen tonigen Kieseritlage im Hangenden. Mitunter ist der Kaligehalt dieser Bank so groß, daß sie noch mit dem Lager hereingewonnen wird, oder sie fehlt ganz.

Grauer Salzton.

Der graue Salzton gliedert sich in die bekannten drei Unterstufen. Die untere anhydritische Stufe von 0,30 m Mächtigkeit ist hart und spröde, in der dichten Grundmasse liegen zahlreiche Anhydritnadeln (Fig. 183). Im unteren Teil ist der Anhydrit rein weiß, feinkristallin, im Hangenden häufig glasklar und grob kristallin, nur untergeordnet liegen zwischen den Anhydritlagen auch feine tonige Bänder. Lagenweise führt er zahlreiche feine Quarze und Schwefelkieskristalle.



Fig. 183. Anhydritkristalle im grauen Salzton. 22 × vergrößert. Salzdetfurth bei Hildesheim. Nach F. Engel.

Chemisch ist die untere Abteilung durch ihren sehr hohen Gehalt an CaSO_4 (78,08%) und MgCO_3 (10,39%) bei geringerem Gehalt an CaCO_3 (3,95%) ausgezeichnet, denen gegenüber die übrigen Bestandteile sehr zurücktreten.

CaSO_4	78,04 %	Al_2O_3	1,48 %
CaCO_3	3,94 %	SiO_2 (löslich)	1,32 %
MgCO_3	10,39 %	Unlöslich	1,24 %
MgO	— %	MgCl_2	0,74 %
FeCO_3	0,40 %	KCl	0,46 %
Fe_2O_3	0,29 %	NaCl	0,21 %
		H_2O	0,92 %

Im oberen Allertal enthielt der untere Teil nach K. Beck¹⁾

CaSO_4	0,5 %	SiO_2	11,5 %
MgCO_3	35,1 %	MgCl_2	1,9 %
Fe_2O_3	2,2 %	NaCl	4,9 %
Al_2O_3	22,4 %	H_2O	21 %

er zeigt also eine Zusammensetzung ähnlich der hangenden Partie bei Staßfurt.

Die mittlere tonig sandige Stufe ist weich und mürbe und quillt durch Wasseraufnahme stark auf. Zahlreiche Spalten durchziehen das Gestein und sind mit reinen Mineralien rotem, gelbem und weißem Carnallit, Steinsalz, weißem Kieserit usw. erfüllt. Auf den Klufflächen ist häufig lagenweise gelber Koenenit ausgeschieden. Der Anhydrit verschwindet fast ganz, dagegen nehmen Tonerde und lösliche Kieselsäure stark zu. Auffallend ist der hohe Gehalt an ungebundener Magnesia (8,48%) und MgCl_2 (4,46%).

CaSO_4	0,56 %	Al_2O_3	4,45 %
CaCO_3	7,03 %	SiO_2 (löslich)	5,11 %
MgCO_3	16,70 %	Unlöslich	45,80 %
MgO	8,48 %	MgCl_2	4,46 %
FeCO_3	0,97 %	KCl	0,62 %
Fe_2O_3	0,70 %	NaCl	0,96 %
		H_2O	3,98 %

Die obere magnesitische Stufe ist wieder hart und spröde, in einer dichten Grundmasse liegen zahlreiche Anhydritnadeln eingesprengt. Bezeichnend ist der hohe Gehalt an MgCO_3 mit 44,05%.

CaSO_4	4 %	Al_2O_3	6,13 %
CaCO_3	13,85 %	SiO_2 (löslich)	5,84 %
MgCO_3	44,05 %	Unlöslich	9,15 %
MgO	— %	MgCl_2	1,57 %
FeCO_3	1,50 %	KCl	0,54 %
Fe_2O_3	— %	NaCl	1,23 %
		H_2O	1,90 %

Im Allertal enthält der fossilführende obere Teil nach K. Beck 84,6% CaSO_4 neben 1,4% Al_2O_3 , 3,2% SiO_2 , während Carbonate vollkommen fehlen, was etwa dem liegenden Salztou bei Staßfurt entspricht. Falls keine tektonischen Verwechslungen vorliegen, würde also hier die chemische Zusammensetzung umgekehrt wie bei Staßfurt und Hannover sein.

¹⁾ K. Beck, Petrographisch-geologische Untersuchung des Salzgebirges an der oberen Aller im Vergleich mit dem Staßfurter und hannoverschen Lagerstättentypus. Z. prakt. Geol. 1911.

Hauptanhydrit.

Der Hauptanhydrit entwickelt sich allmählich aus dem Salzton, so daß die Abgrenzung beider oft willkürlich ist. Den Übergang bilden tonigmagnetische Lagen, welche mit dicken grauen Anhydritlagen wechseln, oder erstere bilden linsenförmige Einlagerungen in den Anhydritlagen. Die chemische Zusammensetzung zeigt nachstehende Tabelle:

CaSO ₄	82,21 %	Al ₂ O ₃	0,40 %
MgCO ₃	9,93 %	SiO ₂ (löslich)	0,38 %
FeCO ₃	0,71 %	Unlöslich	5,42 %
		NaCl	Spur
		H ₂ O	0,84 %

Auch im hangenden Teil des Hauptanhydrits finden sich wieder hellere Lagen mit reichlichem Magnesitgehalt.

Mikroskopisch erscheint der Anhydrit bald vereinzelt, bald radialstrahlig (Fig. 184) angeordnet oder parallel gelagert.

Die Mächtigkeit des Hauptanhydrits schwankt ganz außerordentlich. Die starke Tektonik der hannoverschen Lagerstätten hat ihn an der einen Stelle vollkommen verquetscht, an der anderen dicht dabei liegenden zu größerer Mächtigkeit (bis 120 m) angestaucht, an anderen Stellen wieder in unzusammenhängende Brocken zerrissen. Zahlreiche Beispiele hiervon hat G. Hartwig¹⁾ veröffentlicht. Die normale Mächtigkeit bei ruhiger Lagerung mag 50—60 m betragen.



Fig. 184. Anhydritkristalle des Hauptanhydrits, radialstrahlig. 22 × vergrößert. Salzdettfurth bei Hildesheim. Nach F. Engel.

In mancher Grube erscheint innerhalb des Hauptanhydrits eine mittlere Partie mit höherem MgCl₂-Gehalt, welche sehr bröckelig „sandig“ ist. Andere Lagen fallen durch ihre feine Schichtung infolge Einlagerung dünner Tonhäutchen oder durch ihre dunkle Marmorierung auf. Jedoch hat sich bisher eine Horizontierung selbst innerhalb derselben Grube nicht durchführen lassen. Nur an der oberen Grenze stellt sich häufig eine bis 10 cm schwarze, feinblättrige Tonlage ein, die selbst bei starker Verquetschung erkennbar bleibt und dadurch in den Zusammenfaltungen eine Orientierung ermöglicht. Über ihr liegt ein mitunter blättriger dünner Anhydrit von 0,50—1,50 m Mächtigkeit, die vorher schon erwähnte Anhydritschale.

¹⁾ G. Hartwig, l. c., „Siegfried-Giesen“ und „Rössing-Barnten“.

Während die Unterfläche des Hauptanhydrites gleichmäßig sich dem Salzton auflegt, ist die Oberfläche außerordentlich unregelmäßig. In ruhigen Profilen kann man beobachten, wie der oberste Anhydrit mit dem ihn überlagernden Steinsalz wechsellagert, wie schmale Streifen von der kompakten Masse des Hauptanhydrites in das Steinsalz hineinragen, wo sie sich als Jahresringe fortsetzen, oder in unregelmäßigen Anhydritbrocken und Fetzen mit Steinsalzpartien verzahnt sind, ohne daß hier eine besondere tektonische Beeinflussung vorläge.

Jüngerer Steinsalz.

Das über dem Hauptanhydrit folgende „jüngere Steinsalz“ läßt sich im hannoverschen durch die verschiedene Färbung der Salzsichten, ihre mineralogische Zusammensetzung und die wechselnden Einlagerungen in eingehender Weise gliedern. Die vollständigste und klarste Salzfolge ist aus dem Kaliwerke Ronnenberg bei Hannover durch Fr. Schöndorf¹⁾ bekannt geworden.

Das tiefste Salz, „Basissalz“, am Hauptanhydrit ist ein typisch blaßrötliches bis grauviolettes Steinsalz, seltener ist es tiefrot bis rotviolett. Durch tiefschwarze, ($\frac{1}{2}$ —1 cm) breite Anhydritschnüre ist es gegliedert, wobei zwischen den breiteren in durchfallendem Lichte feinere linienhaft locker gereichte Anhydritflöckchen eine weitere Unterteilung erzeugen. Im unteren Teile liegen unregelmäßige Brocken und Fetzen von Anhydrit, möglicherweise nur tektonisch abgesprengte Stücke des Hauptanhydrites, aber auch konkordant gelagerte Anhydritbänke (10—20 cm).

Darüber folgt, vielfach scharf abgesetzt, ein grauweißes, seltener rötliches Steinsalz, „Linien-salz“, mit zahlreichen, eng aufeinanderfolgenden linealscharf gezogenen schwarzen, dünnen (1—3 mm) Anhydritlinien, in regelmäßigen Abständen (4—6 cm) an Notenlinien erinnernd („Notensalz“). Bei Druck und Zerrung verringert sich ihr Abstand bis auf 1—2 cm, aber im Gegensatz zum älteren Steinsalz, womit dieser Horizont häufig verwechselt wurde, zerreißen die Anhydritlinien nicht, sondern bleiben immer scharf, wenn auch hauchfein.

Der nächste Salzhorizont ist normalerweise durch seine orangegelbe Farbe ausgezeichnet. In gleichmäßig orangegelber oder blaßgetönter Grundmasse liegen zerstreut größere Einsprenglinge („Augen“) von tiefer gefärbten Kristallen, daher „Orangeaugensalz“, und kleine mennigrote Flecke. Graue, nach längerer Zeit kieseritisch ausblühende feine Jahresringe in weitem Abstand (14—24 cm) erzeugen bei ruhiger Lagerung stellenweise eine gute Schichtung.

Gegen das Hangende werden die Kieseritschnüre breiter und rücken enger zusammen, das Steinsalz wird reinweiß, und es entsteht eine besondere „Kieseritzone“, die vom Kalilager makroskopisch oft nicht zu trennen ist.

Unteres jüngeres Kalilager, Sylvinitlager, Ronnenberglager.

Das Sylvinitlager in Ronnenberg ist in der Regel rein weiß, örtlich hellgelb und dann hochprozentig. Mitunter ist es durch dünne dunkle Steinsalzbänke gut geschichtet, oder enthält in weißer Grundmasse blaßrötliche Steinsalzkristalle.

¹⁾ Fr. Schöndorf, Die Gliederung des „Jüngeren Steinsalzes“ zwischen Hauptanhydrit und rotem Salzton. Kali XIX. Jg. Halle 1925.

Im Kaliwerk Siegfried-Giesen¹⁾ ist das Sylvinitlager grau und durch zahlreiche feine Kieseritlagen gut gegliedert. Es enthält hier bis zu 40% [i. d. 5—6%] Kieserit, ist also zum Teil Hartsalz ähnlich. Auf dem markscheidenden Nachbarwerk Rössing-Barnten¹⁾ aber ist das im gleichen Horizonte weiße und fast durchwegs hochedle Sylvinitlager durch das völlige Fehlen von Sulfaten ausgezeichnet.

Steinsalz über dem unteren Sylvinitlager.

Über dem Sylvinitlager folgt ein reines, farbloses bis blaßrötliches Steinsalz in dicken Bänken, die sich jedoch nur durch verschiedene Färbung, nicht durch besondere Einlagerungen abheben, sog. „gebanktes Steinsalz“. Auch hier treten vereinzelt mennigrote Flecken auf.

Die nächste Zone ist nur am verwitterten Stoß leicht zu erkennen. In einem blaßrötlichen bis tiefroten, seltener schmutzig graubräunlichen, an sich reinen Steinsalz liegen bis 5 cm breite dunkle Bänder, aus losen Anhydrit- und Kieseritbröckchen bestehend, „kieseritisches Bändersalz“.

Darüber folgt die mächtige Zone der Anhydritmittel und des Schwadensalzes. Es ist ein durch unregelmäßig eingestreute Anhydrit- und graue Tonflocken stark verunreinigtes Steinsalz, dem in gewissen Abständen dünne (2 bis 10 cm) und dickere Anhydritlagen (bis 4 m) eingeschaltet sind. Diese Anhydritmittel sind entweder konkordant als scharf begrenzte Bänder oder, wie es die Regel ist, als unregelmäßige Knollen eingelagert, zerrissen, mit sekundären Salzmineralien (rotem Carnallit, farblosem Kristallsteinsalz) verheilt oder in dünne, kaum wahrnehmbare Schnüre ausgezogen und oft kieseritisch umgewandelt. Das Steinsalz ist bald tiefrot, bald schmutziggrau mit breiten dunklen Anhydritschnüren, oder in 30—40 cm starke Bänke gegliedert, in welchen die Anhydrit- und Toneinsprengungen zu kurzen, grauen und bräunlichen Strichen und Schmitzen „schwadenartig“ gehäuft sind. Zwischen diesen unreinen Bänken treten mitunter brennendrote Steinsalzlagen mit roten Steinsalzkristallen auf, die entfernt an das Orange-Augensalz erinnern.

Dieser Horizont, an seinen eingelagerten Knollenanhydriten und Schwadensalzen unverkennbar, ist nicht auf Hannover beschränkt, sondern findet sich in ähnlicher Ausbildung im Leinetal²⁾, im norddeutschen Tiefland und auch bei Schönebeck³⁾ im Staßfurter Revier.

Oberes jüngerer Kalilager, Sylvinitlager, Riedellager.

Über der Zone der Anhydritmittel liegt stellenweise ein neues Sylvinitlager, welches in vorzüglicher Ausbildung nördlich von Hannover in den Kaliwerken Riedel und Niedersachsen in der Lüneburger Heide, und östlich von Hannover nahe Lehrte bauwürdig entwickelt ist. Dieses Lager ist entweder rötlich und dann häufig von Ton durchsetzt, oder grau mit Steinsalzlagen durchwachsen. Seine Mächtigkeit beträgt 3—5 m.

¹⁾ G. Hartwig, l. c., S. 48.

²⁾ O. Renner, Salzlager und Gebirgsbau im mittleren Leinetal. Archiv f. Lagerstättenforschung, H. 13 (1914).

³⁾ E. Seidl, l. c., S. 45.

Roter Salzton.

Über dem Riedellager folgt unreines Steinsalz mit zahlreichen Tonbrocken von blaugrauer und roter Farbe, sogenannter „blauer Ton“, durch Zunahme des Tongehaltes dann allmählich in den typischen roten Salzton übergehend. Im unteren Teil wechsellagern Tonbänke mit Steinsalzlagen, und schließlich entsteht ein massiger roter und grüner Ton von ähnlicher Beschaffenheit wie bei Staßfurt. Eine Probe aus dem Kaliwerk Weser ergab

3,21% CaO	9,08% H ₂ O	Wasserlöslicher Teil:
3,76% MgO	4,39% CO ₂	
10,23% SiO ₂ (löslich)	0,34% FeO	0,60% Mg
45,33% Gangart	1,84% Fe ₂ O ₃	0,45% K
2,36% SO ₃	9,49% Al ₂ O ₃	4,78% Cl

Pegmatitanhydrit.

Der Pegmatitanhydrit besteht aus mehreren dünneren Anhydritlagen von weißgrauer oder graublauer Farbe, teilweise mit roten Tonbröckchen. Eingelagert sind die typischen „pegmatitischen“ Anhydritbänke mit Steinsalzpseudomorphosen, stellenweise auch geschlossene Steinsalzbänke den Anhydritlagen zwischengeschaltet.

Allerjüngstes Steinsalz.

Die jüngsten Salzsichten sind in der Regel nur aus Bohrungen bekannt und nur in ganz wenig Werken, welche Speisesalz fördern, bergmännisch erschlossen. Infolgedessen hat sich eine für ein größeres Gebiet gültige Gliederung bisher nicht ausführen lassen. Eine Spezialgliederung ist nach den Aufnahmen von Lücke durch E. Fulda¹⁾ aus einem Kaliwerk der Lüneburger Heide und von J. Stets²⁾ aus einem solchen des Leinetales veröffentlicht worden. Danach bestehen diese allerjüngsten Schichten aus weißen, reinen oder durch Anhydritlagen gebänderten und rötlichen Steinsalzen, welche nach oben durch eine von roten Tonbrocken erfüllte Bank abgeschlossen werden. Eingelagerte Anhydrite sind stellenweise stark mit Kieserit und Carnallit durchsetzt.

Lagerungsverhältnisse.

Der Hannover-Typus besitzt, wie bereits erwähnt wurde, außerordentlich komplizierte Lagerungsverhältnisse. Die Salze sind innerhalb kilometerweit hinziehender, aber nur sehr schmaler „Salzlinien“ zu steilen Sätteln und Mulden aufgepreßt, wobei vielfach eine oder mehrere Schichtglieder zum Ausfall kommen. Diese Salzlinien, auf welche wohl zuerst E. Harbort³⁾ hingewiesen hat, folgen der SO—NW (herzynischen) oder der N-S (rheinischen) Richtung (Fig. 185). Diese Salzlinien erscheinen über Tage, wenn das feste Deckgebirge erhalten ist, vielfach als aufragende Antiklinalen, anderenfalls aber in-

¹⁾ E. Fulda, Zur Stratigraphie des jüngeren Salzgebirges. Kali 1925.

²⁾ J. Stets, Die Entwicklung des Zechsteinsalzgebirges im südlichen Leinetal. 19. Jber. d. Nieders. geol. Ver. Hannover 1926.

³⁾ E. Harbort, Zur Geologie der nordhannoverschen Salzhorste. Z. D. Geol. Ges. 62, S. 326 flg. (1910). — Derselbe, Zur Frage der Aufpressungsvorgänge und des Alters der nordwestdeutschen Salzvorkommen. Kali 1913.

folge weitgehender Ablaugung der Salze als Senken. Außer diesen Salzlinien bilden die Salze namentlich im norddeutschen Flachlande isolierte Salzstöcke von rundlichem oder elliptischem Umriß, welche sich teilweise entlang weit hinziehender Störungszonen anordnen und namentlich gern auf den Kreuzungspunkten zweier Störungszonen liegen.

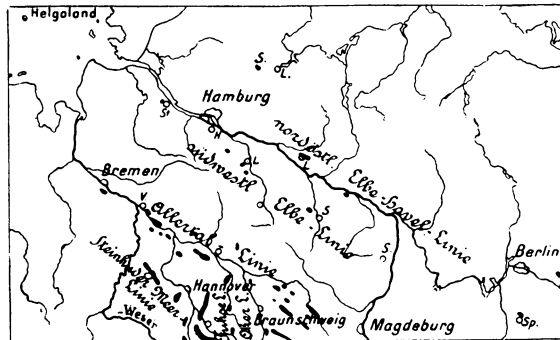


Fig. 185. „Salzlinien“ bei Hannover und im norddeutschen Flachlande.
Nach E. Harbort.

Bei diesen Aufpressungen ist nicht nur die äußere Form, die seitliche Begrenzung usw. der Salzstöcke, sondern auch der innere Bau und die Beschaffenheit der Salze selbst weitgehend umgeformt worden. Eine Vorstellung von den außerordentlich komplizierten Verhältnissen, die sich im einzelnen hier nicht schildern lassen, geben Figg. 186 u. 187. Die verschiedene Plastizität der Salzschieben hat dabei zu weitgehenden Zerstückelungen spröder Gebirgsschichten, wie z. B. der Anhydrite, geführt, die oft nur in winzigen Bruchstücken vorhanden sind oder vollkommen fehlen, oder hat plastische Salze, wie z. B. Sylvinit, zu feinen Schmitzen ausgewalzt oder an anderer Stelle zu Klumpen angestaucht. Bei den Sylviniten macht man dabei häufig die Beobachtung, daß in den tektonischen Mulden, entgegen der früheren Ansicht, keine Anstauung, sondern vielmehr ein Auspressen stattgefunden hat, so daß das Muldentiefste zu einem feinen „Besteg“ ausgezogen ist; dabei können sich mehrere solcher kulissenartig¹⁾ hintereinander schalten, wobei die Mulden-schenkel zusammengepreßt nur ein einziges Lager vortäuschen. Hinsichtlich der Lagerungsverhältnisse hat dabei jede Grube ihre eigene Tektonik; ein für mehrere Gruben oder gar Reviere gültiges Schema, wie man gelegentlich hat glaubhaft machen wollen, gibt es nicht.

Mit der Aufpressung der Salze aus der Tiefe und schon vorher mit ihrer Einlagerung unter mehrere tausend Meter mächtiges Deckgebirge sind, wie von E. Jänecke näher ausgeführt wurde, große chemische und mineralogische Umsetzungen erfolgt, die natürlich auch Änderungen der Struktur der Salze zur Folge hatten, worauf schon vorher mehrfach hingewiesen wurde. Bei diesen chemischen Umsetzungen entstanden auch Schmelzlaugen, die nun in die aufgerissenen Spalten und Klüfte der zersplitterten spröden Gebirgsglieder, insbesondere des Hauptanhydrits eindringen und hier zur Bildung von Mineralspalten und Mineralnestern mit oft schönen Kristallen führten. So

¹⁾ G. Hartwig, l. c., Rössing-Barnten.

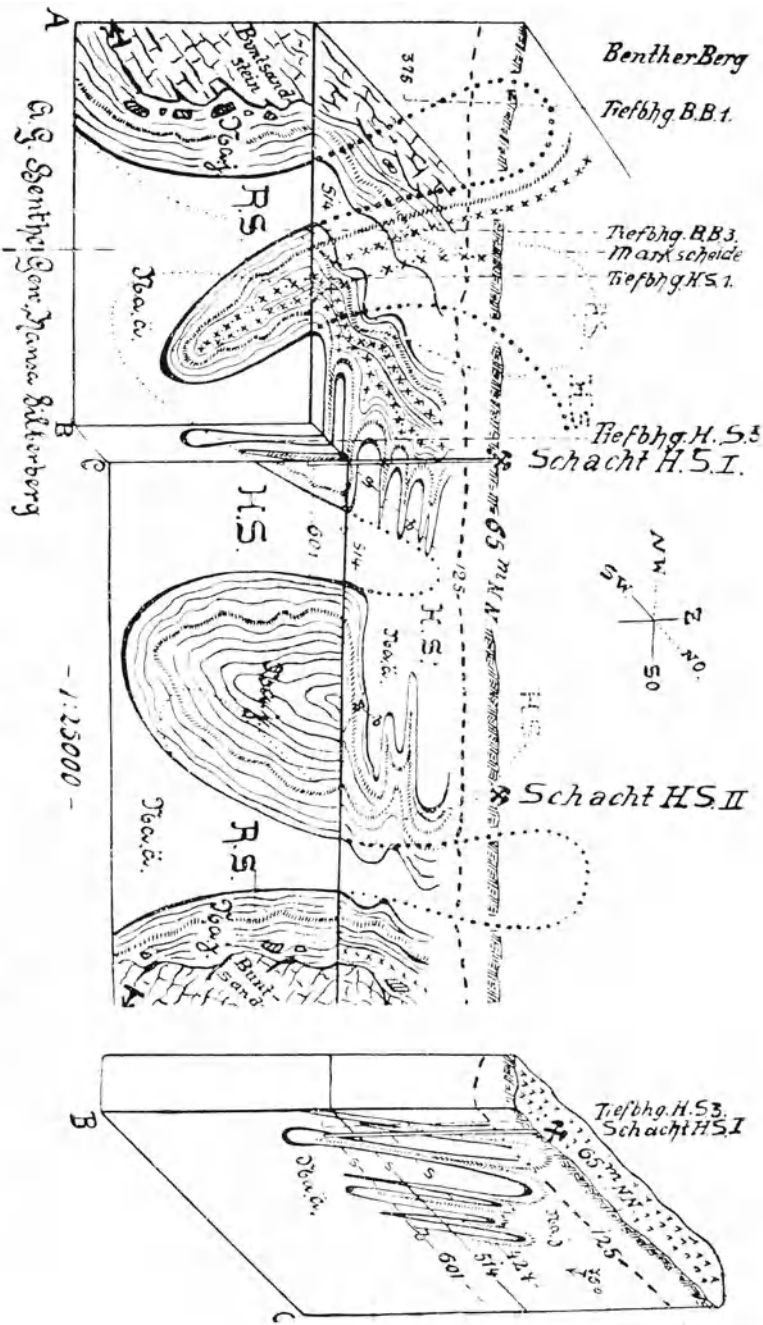


Fig. 186. Lagerungsverhältnisse im Rommenberger Salzstock bei Hannover. Tektonisches Stereogramm des Grubengebiete Hansa Silberberg. Nach K. Stier.

sind Hauptanhydrit und Salzton, da wo sie erhalten sind, meist von Spalten und Klüften durchzogen, welche reinweißen Sylvin, reines Steinsalz oder Carnallit usw. führen und außerdem eine Fülle seltener Salzmineralien enthalten.

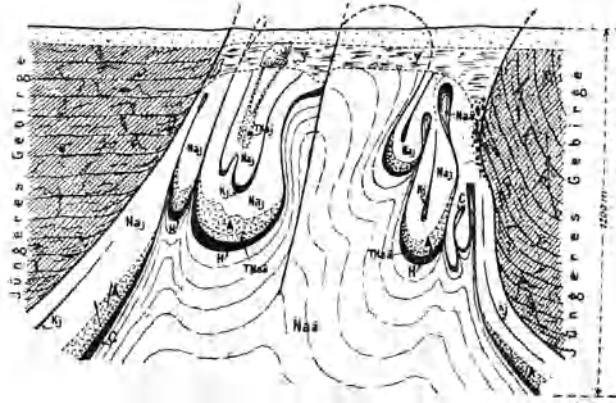


Fig. 187. Idealschnitt durch eine Hannoversche Salzlinie. Nach E. Seidl.

Zeichenerklärung: *H* = Hartsalz, *Kj* = Sylvinitlager, *y* = Hutgips, *Naä* = ält. Steinsalz, *H* = Hauptanhydrit, *TNaä* = grauer Salzton, *Naj* = jüng. Steinsalz, *TNaj* = roter Salzton.

Auch die im jüngeren Steinsalz eingelagerten Anhydritmittel oder Knollenanhydrite sind von solchen Laugen, die auf der Trennungsfläche einsickerten, weitgehend umgewandelt. Der dichte graue Anhydrit ist mehr oder weniger zerstört oder in glasklaren oder durch Bitumen dunkel gefärbten Kristallanhydrit verwandelt, und an seiner Stelle hat sich weißer Kieserit und roter Carnallit gebildet. Chemisch und auch makroskopisch erinnern diese metamorphen Anhydritlagen, die vollkommen gleichmäßig dem Schichtenverbände eingelagert sind, durchaus an Hartsalze oder beim Vorwalten des Carnallits an Carnallitlager und sind infolge Verkennens ihrer Bildung auch als solche beschrieben und stellenweise abgebaut worden.

Gerade in dieser Anhydritmittelzone treten auch hochprozentige Sylvinitite auf, welche, gleichmäßig eingeschaltet, alle Faltungen mitmachen und dadurch besondere Sylvinitlager von oft mehreren Metern Mächtigkeit vortäuschen. In Wirklichkeit sind es weiter nichts als verheilte Spalten nach Art der Lagergänge, die stratigraphisch mit den eigentlichen Lagern nichts zu tun haben.



Fig. 188. Verbreitung der beiden jüngeren Kalilager, Sylvinitlager, in Hannover.

Gerade in dieser Anhydritmittelzone treten auch hochprozentige Sylvinitite auf, welche, gleichmäßig eingeschaltet, alle Faltungen mitmachen und dadurch besondere Sylvinitlager von oft mehreren Metern Mächtigkeit vortäuschen. In Wirklichkeit sind es weiter nichts als verheilte Spalten nach Art der Lagergänge, die stratigraphisch mit den eigentlichen Lagern nichts zu tun haben.

Das Hauptsylvinitlager ist das Ronnenberglager. Dieses tritt nur in einem beschränkten Gebiete in der Umgebung von Hannover auf (Fig. 188), und ist außerhalb dieses Bezirkes bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Kleinere außerhalb gelegene Sylvinitvorkommen haben sich bei genauerer Untersuchung als Nester und sekundäre Bildungen erwiesen. Bezeichnenderweise fehlt mit diesem Sylvinitlager in der Regel auch ein Teil der jüngeren Steinsalze, wobei sich die Anhydritmittelzone übergreifend auf ältere Horizonte auflegt. Das obere Sylvinitlager (Riedellager) ist bisher örtlich sehr beschränkt und bildet einen noch geringeren Ausschnitt obigen Bezirkes. Bei den tektonisch verwickelten Lagerungsverhältnissen ist bisher nicht mit Sicherheit entschieden, ob es sich bei diesen Verschiedenheiten um tektonische Einflüsse, oder was sehr viel wahrscheinlicher ist, um Ablagerungen in getrennten Salzbecken handelt.

Der Mechanismus der Salzaufpressung im Hannoverschen hat große Meinungsverschiedenheit und demzufolge eine ausgedehnte Literatur¹⁾ hervorgerufen. Am wahrscheinlichsten ist, daß die Salze auf tektonisch präformierten Linien, Störungen, unter dem Einfluß des verschiedenen spezifischen Gewichts des überlagernden Deckgebirges und ihrer eigenen verschiedenen Plastizität in solchen Spalten kontinuierlich aufgepreßt wurden, die sie stellenweise durch antiklinale Aufwölbung der äußersten Überlagerungen erweiterten oder in welchen sie sich unter Hin- und Herbiegungen den Unebenheiten der Spalten anschmiegen mußten. Eine nur periodische, mit Gebirgsbildungsphasen in ursächlichem Zusammenhang stehende Aufpressung des Salzgebirges ist bisher vollkommen unerwiesen.

E. Zusammenfassung.

Eingehende petrographisch-chemische und geologische Spezialuntersuchungen in Kalisalzbergwerken des Staßfurter und Hannoverschen Reviers haben ergeben, daß zwischen beiden trotz der äußeren Verschiedenheiten weitgehende Übereinstimmungen herrschen. Stratigraphisch lassen sich in der als ursprünglich angesehenen älteren Salzfolge des Staßfurt-Typus gewisse „Regionen“ (Anhydrit-, Polyhalit-, Kieserit-, Carnallitregion) unterscheiden, welche organisch der primären Ausscheidungsfolge der Meeressalze entsprechen. Bei starker Überlagerung in allmählich absinkender Geosynklinale treten infolge thermodynamischer Einwirkungen Umbildungen chemischer und mineralogischer Art in der Zusammensetzung und Struktur des Salzgebirges ein, welche in Verbindung mit tektonischen Umlagerungen diesen ursprünglichen Typus verwischen. Diese Umbildungen führen zur mehr oder weniger deutlichen Herausbildung gewisser „Zonen“ (Anhydrit-, Anhydrit-Glauberit-, Polyhalit-, Löweit-, Vanthoffit-, Kieserit-, Langbeinit-, Sylvinzonen), welche sich von Staßfurt bis jenseits Hannover mit Sicherheit haben nachweisen lassen und welche die nach Laboratoriumsversuchen theoretisch geforderten Salzausscheidungsfolgen bei erhöhter Temperatur im großen und ganzen bestätigen. So ist für die ältere Salzfolge die unmittelbare Ausscheidung aus Meereswasser für den Staßfurt-, Südharz- und Hannover-Typus und die nachträgliche thermodynamische Metamorphose gewisser Horizonte wissenschaftlich erwiesen. Im Werrarevier

¹⁾ Fr. Schöndorf, Das Aufsteigen des Salzgebirges. Kali 1912. — R. Lachmann, Der Salzauftrieb. Geophysikal. Studien über den Bau der Salzmassen Norddeutschlands. Kali 1910 und 1912. — F. Schuh, Beitrag zur Tektonik unserer Salzstöcke. Kali 1922. — P. Woldstedt, Tangentiale Salzfaltung oder vertikaler Salzauftrieb. N. JB. Min. etc. Beil. Bd. 58, 579 flg. (1927).

sind solche petrographisch-chemische Spezialuntersuchungen noch nicht ausgeführt, und ebenso fehlen sie für die übrigen Reviere.

In der jüngeren Salzfolge hat sich durch Spezialuntersuchungen in der Umgebung von Hannover ebenfalls eine strenge stratigraphische Gliederung im einzelnen durchführen lassen. Diese Horizontierung ist unter Ausfall ihres mittleren gerade die jüngeren Kalilager einschließenden Teiles auch über die Grenzen von Hannover hinaus nach Süden, Norden und Osten weiter verfolgt worden. Die Lückenhaftigkeit mancher Profile ist zwar teilweise sicher tektonischen Ursprungs, aber andererseits macht die Ausbildung der Salze und ihre örtliche verschiedene Entwicklung das Vorhandensein mehrerer Becken während der jüngeren Salzfolge sehr wahrscheinlich, wie auch die mineralogisch-chemische Beschaffenheit der Salze nicht auf unmittelbare Ausscheidung aus einer meerwasserähnlichen Lösung schließen läßt. Die räumliche Abgrenzung dieser Salzbecken bedarf noch weiterer Untersuchung. Die stratigraphische Übereinstimmung zeigt nachstehende Tabelle.

Die „Zonen“ der metamorphosierten älteren Salzfolge.

		Hannover - Typus		Staßfurt - Typus	
		Hope (nach Schöndorf u. Hildebrandt)	Weser (nach Hesemann u. Schöndorf)	Bernburg (nach Rühle)	Staßfurt (nach Riedel)
Kalilager	}	Kieserit-Sylvin-Kieserit	Kieserit-Sylvin (Hartsalz)	Kieseritischer Carnallit	Kieseritischer Carnallit
				Kieserit-Sylvin	Carnallitischer Kieserit
Lager- vorzone	}	Kieserit mit Anhydrit u. Polyhalit	Langbeinit-Kieserit	(Langbeinit-Kieserit)	Anhydritischer Carnallit
Umwand- lungszone		—	Langbeinit-Vanthoffit	Langbeinit (-Vanthoffit)	Sylvinitischer Kieserit-Anhydrit
	}	Löweit-Vanthoffit	Löweit-Polyhalit	Löweit-Vanthoffit	—
Polyhalit		Polyhalit	Polyhalit	Polyhalit	Polyhalit
Glauberit	}	Glauberit	Anhydrit-Glauberit	Anhydrit-Glauberit	Anhydrit-(Glauberit)
Anhydrit		Anhydrit	Nichtaufgeschlossen	Anhydrit	Anhydrit

Tektonisch besteht zwischen dem einfacher gebauten Staßfurt- und Südharztypus und dem sehr verwickelten Hannover-Typus nur ein gradueller Unterschied. Die Salze sind aus der Erdtiefe unter Einwirkung des spezifisch verschieden schweren Deckgebirges und ihrer durch Druck und Temperatur hervorgerufenen Plastizität auf präformierten Störungen kontinuierlich hoch gepreßt, wobei sie teilweise infolge von Wegpressen von Schmelzlaugen, Aus- und Ablaugungen durch Sicker- und Grundwasser usw. wiederum weitgehend metamorphosiert wurden.

Alpine Salzlagerstätten.

Von **A. Himmelbauer** (Wien).

In den nördlichen Kalkalpen kommen in weiterer Verbreitung Salzlager vor, deren Ausnützung an einzelnen Stellen sogar in vorgeschichtliche Zeit zurückreicht; von Westen nach Osten aufgezählt sind die wichtigsten, in denen heute noch Bergbau und Salinenbetrieb vor sich geht, die folgenden:

Schweiz: Bex, Schweizerhall, Kaiseraugst, Whylen, Rheinfelden, Koblenz.

Bayern: Berchtesgaden.

Österreich: Hall (Tirol), Hallein (Salzburg) anschließend an Berchtesgaden, Ischl, Hallstatt (Oberösterreich) und Aussee (Steiermark).

In den südlichen Kalkalpen ist Salz (salzführende Haselgebirge und Gips) nur untergeordnet im Werfner Schiefer beim Bau des Bosrucktunnels bekannt geworden.¹⁾

Die alpinen Salzlagerstätten sind gekennzeichnet durch das mehr oder minder starke Vorherrschen eines eigenartigen Salztongesteins von grauer, roter, seltener grüner Farbe, das allgemein als Haselgebirge bezeichnet wird. Schon A. Aigner²⁾ schildert dieses Gestein als eine chaotische Masse, in welche große Trümmer des Neben- und Hangendgesteins eingedrungen seien. Genaue Beschreibungen geben z. B. R. Görgey³⁾ und F. Beyschlag.⁴⁾ Das Gestein hat den Charakter einer Breccie oder eines Konglomerates: in einer feiner tonigen, seltener gröber sandigen Masse mit wechselndem Salzgehalte liegen gerundete Brocken von dunkelgrauem oder rotem Ton, bzw. Schieferton und Mergel oder von tonigem Sandstein, letzterer vielfach vom Aussehen der alpinen Werfner Schiefer; an anderen Stellen scheinen die Salztone mit ihren Einschlüssen überzugehen in dichte, durch Bitumen tiefschwarz gefärbte Tonschiefer, die namentlich auf Bewegungsflächen stark glänzen (Glanzschiefer). Die eingeschlossenen Brocken (bis zu Kopfgröße) sind deutlich gerundet, mit glänzender Oberfläche; sie zeigen häufig deutliche Schichtung, führen ferner sehr gewöhnlich rötliche bis gelbe „Tonwürfelsalze“⁵⁾ mit dünnen Randzonen von Quarz und Anhydrit; auf sekundären Klüften bildet sich Fasersalz.

Neben den Tonsalzen enthält das Haselgebirge allenthalben große Mengen von Anhydrit (bzw. Gips) und, mit Ausnahme von Hall in Tirol, auch Polyhalit. Anhydrit kommt einerseits als feinkörniges, dunkelgrau bis schwarz gefärbtes Gestein in oft riesigen Bruchstücken vor; daneben findet sich das Mineral in mehr oder minder großen Knollen, meist grobspätig, rot bis violett gefärbt, oft mit seltenen K- und Mg-Salzen zusammen vor. Auch der Polyhalit bildet einerseits große, zerbrochene Gesteinsplatten (Aussee, Hallstatt) und ist dann gewöhnlich feinkörnig und dunkelrot gefärbt (mit Anhydrit zunächst makroskopisch leicht verwechselbar). Andererseits bildet er dünne Platten von stengligen und blättrigstengligen Aggregaten mit der bekannten fleischroten Färbung; schließlich wird er häufig, namentlich im Schlicke, in Form deutlicher Kristallaggregate als randliche Umwandlungsbildung von Anhydritlagen

¹⁾ G. Geyer, Denkschriften d. Akademie d. Wiss. Wien M.-n. Kl. **82**, **34** (1907).

²⁾ A. Aigner, Bg.- u. hütt. Z. **40**, 203 (1892).

³⁾ R. Görgey, Sitzber. Wiener Ak. **122** (1914).

⁴⁾ F. Beyschlag, Z. prakt. Geol. **30**, 1 (1922).

⁵⁾ Vgl. R. Görgey, Tsch. min. Mit. **31**, 376 (1912).

Nord

Süd

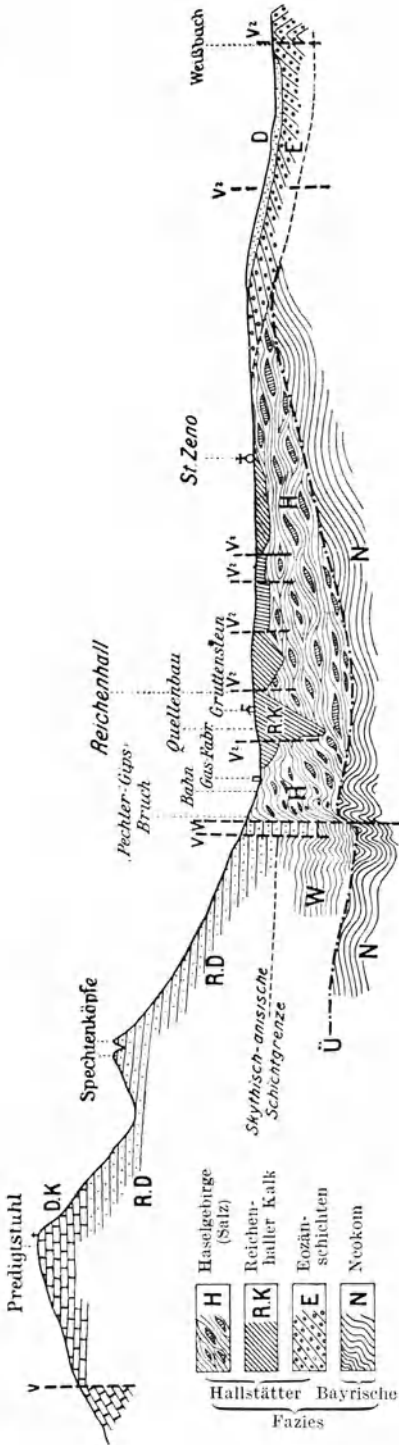


Fig. 189 (Profil 1).

Mutmaßliches Profil durch Reichenhall nach G. Gillitzer.

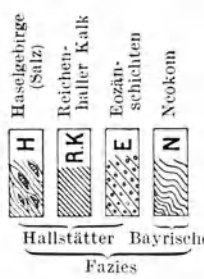
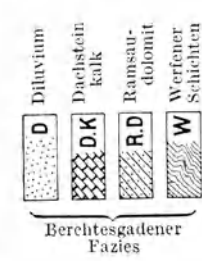
Maßstab 1 : 40000.

beobachtet. Ähnlich wie der plattige faserige Polyhalit tritt weiter noch dunkelroter Glaubertit auf. Eine ganz lokale, eigenartige Bildung ist das Vorkommen eines grobspätigen, durchsichtigen Glaubertits in Gestalt eines mehrere Meter mächtigen Blockes in Hallstatt (Christina-Horizont).

Als Besonderheit möge hier noch das Vorkommen von grobspätigem Breunnerit, ganze Lagen bildend, in schwarzen, dichten Anhydritmassen von Hall erwähnt werden.

Schließlich finden sich im Haselgebirge in mehr oder minder regelmäßiger Verteilung, Knollen oder Linsen bildend, neben gewöhnlich rot gefärbtem Steinsalz und nicht selten begleitet von Anhydrit und Polyhalit, folgende Mineralien: Kieserit, Glaubertit, Blödit (rot, mit Kieserit), seltener Löweit (gelbrot, grün, vielfach mit Anhydrit) Langbeinit — ein besonderes Vorkommen bei kopfgroßen Knollen von farblosem Langbeinit mit dunkelrotem Steinsalz im Utschneiderwerk,

Ü Bereichsgadener Überschiebung
V Verwerfung



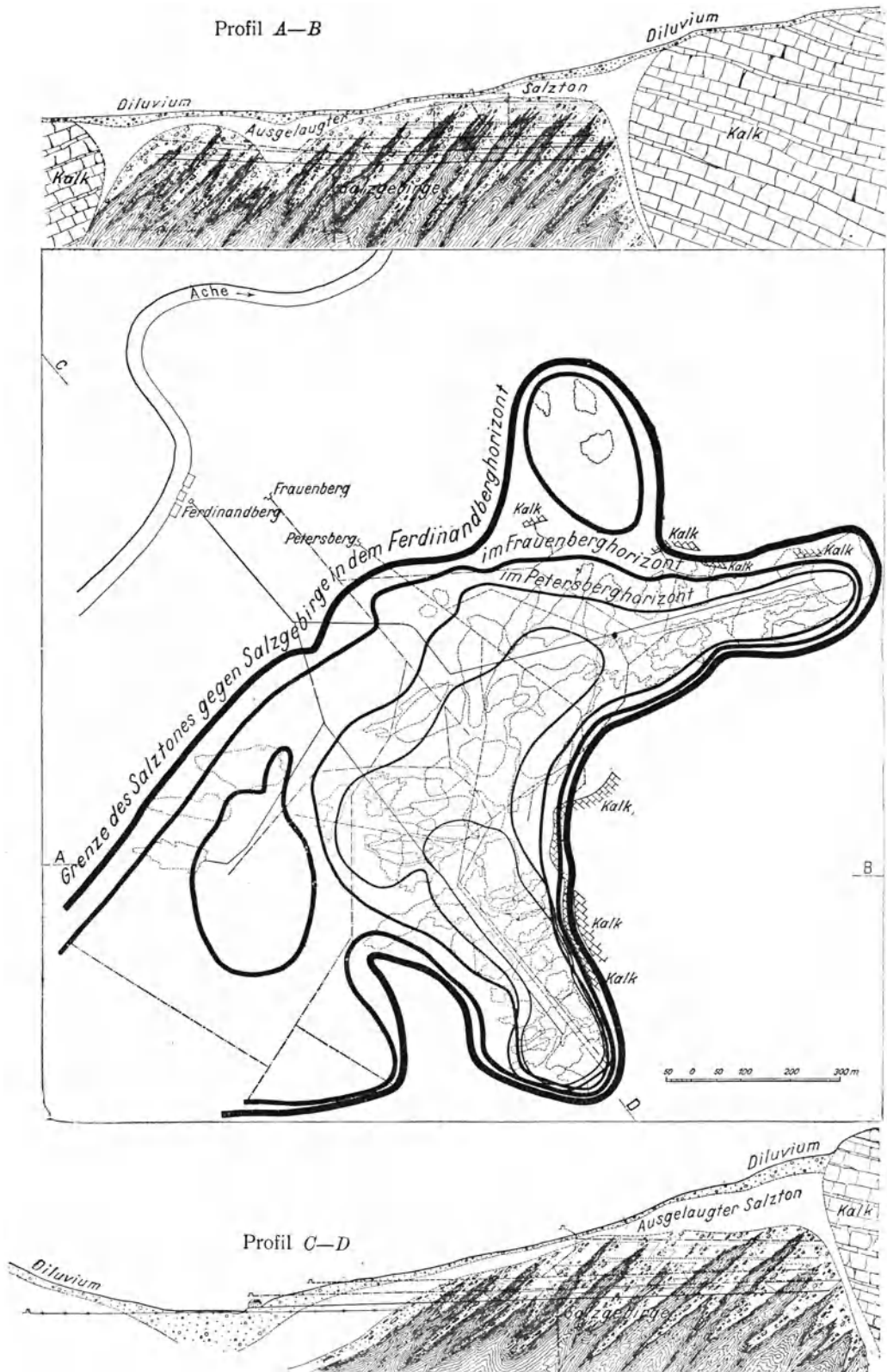


Fig. 190 (Profil 2). Salzbergbau von Berchtesgaden nach F. Beyschlag.

Hall — und als Seltenheit Vanthoffit (farblos, mit Blödit, Hall). Sehr selten ist auch Syngenit, Sylvin und Kainit. Bezeichnend ist das Fehlen von Carnallit.¹⁾

Diese Salze treten nicht nur im Haselgebirge, sondern als Einschlüsse auch in rotem oder gelbem Steinsalz auf, das örtlich in vielfach gewundenen

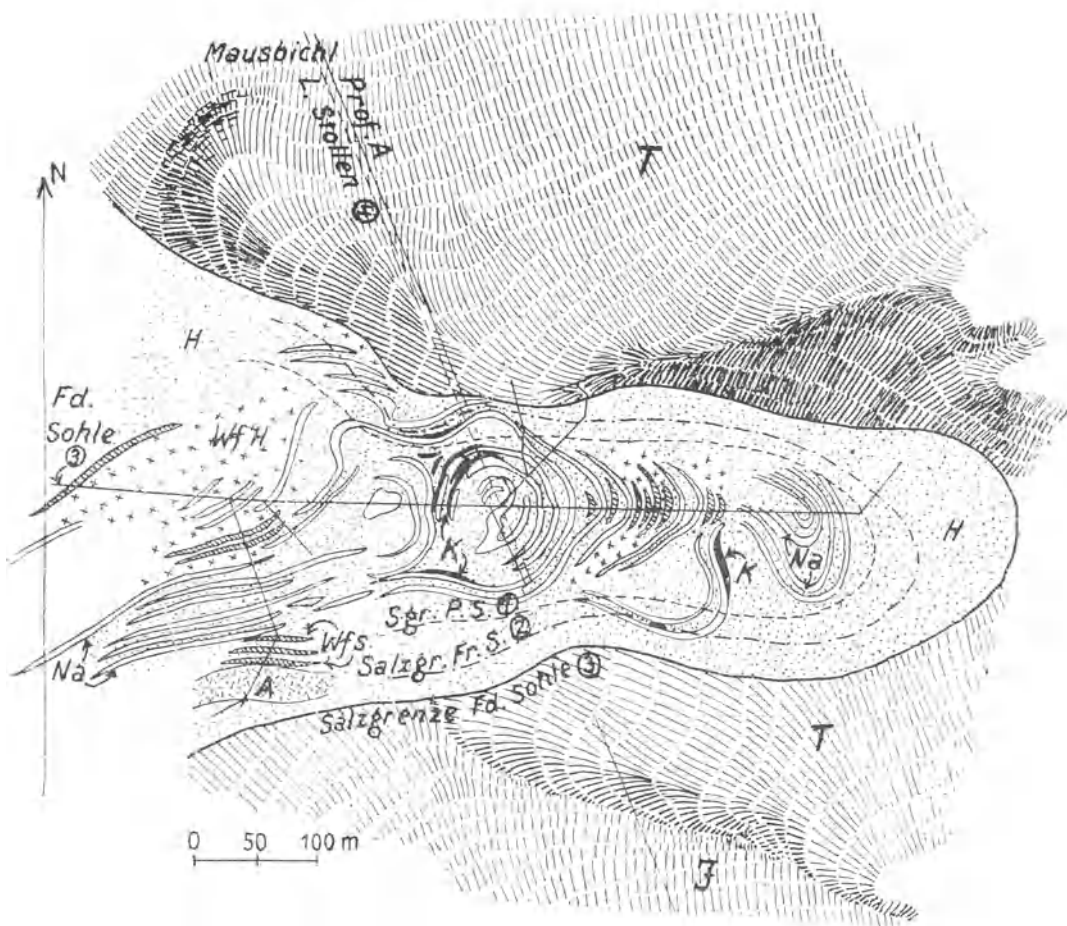


Fig. 191 (Profil 3). Grundriß der Salzlager Berchtesgaden; nördliches Drittel des Bergbaubereiches nach E. Seidl.

Einschaltung der Steinsalz-Strähne (*Na*), der Haselgebirgsmassen und Trümmerstücke von Werfener Sandstein (*Wfs*) parallel zu den die Verwerfungszone begrenzenden Deckgebirgsschichten. (Trias *T*, Jura *J*.)

Zügen und steilen Falten im eigentlichen Haselgebirge eingeschlossen ist. Diese „Kernstriche“ sind meist gegen den Salztouren nur unscharf abgegrenzt und zeigen häufig deutliche Fließstruktur. Eine besondere Entwicklung ist das sogenannte „Augensalz“ (Hallstatt, Berchtesgaden): rundliche Steinsalz-

¹⁾ Unrichtige Angaben bei E. Seidl, *Kali* 21, 34 ff. (1927).

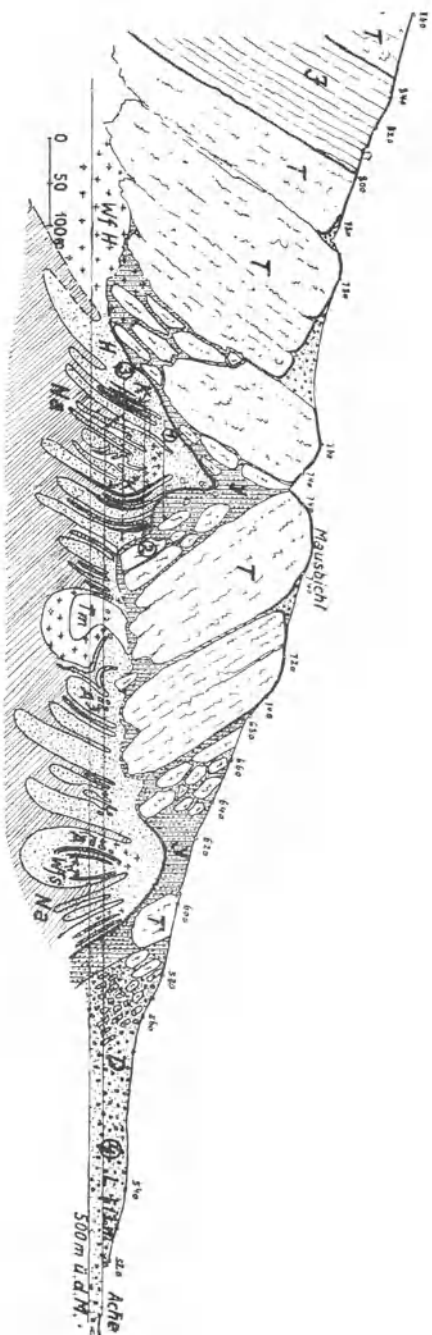


Fig. 192 (Profil 4). Querschnitt durch den Salzbergbau Berchtesgaden nach E. Seidl. Aufgepreßte Stränge von älterem Steinsalz (*Na*), z. T. umgeben von Kalisalz-Schichten (*k*) zwischen Deckgebirgs-trümmern (*T* Trias, *J* Jura), kleinere Deckgebirgsrocken (*Tm*) zu Haselgebirge (*H*) verarbeitet.

knollen bis zu mehreren cm Durchmesser, die jeweils einem Individuum entsprechen und angeätzt erscheinen, liegen in einer mittel- bis feinkörnigen Steinsalzgrundmasse mit etwas Polyhalit und Anhydrit.)

Neben diesem Typus von Salz findet man noch einen anderen, in welchem verhältnismäßig reines Steinsalz (gewöhnlich lichtgrau gefärbt, nicht selten mit feiner Tonbänderung) größere Massen zusammensetzt.

E. Seidl will dieses Salzgestein als älteres von den kalisalzführenden Salzen, die jünger sein sollen, unterscheiden. Salzpetrographische Detailuntersuchungen, die vom Verfasser zunächst an dem Bergbau Hall begonnen wurden, sollen die Möglichkeit einer derartigen Trennung näher prüfen.

Der Salzgehalt des eigentlichen Haselgebirges, wenn wir von den Einlagerungen mehr oder minder reiner Steinsalzen von größerer Mächtigkeit absehen, schwankt innerhalb weiter Grenzen. Ortlich kann er bis 60% im Durch-

1) R. Görgey, Sitzber. Wiener Ak. 122, Abt. I (1914); andere Deutung bei E. Seidl, Kali 21, 79 (1927).

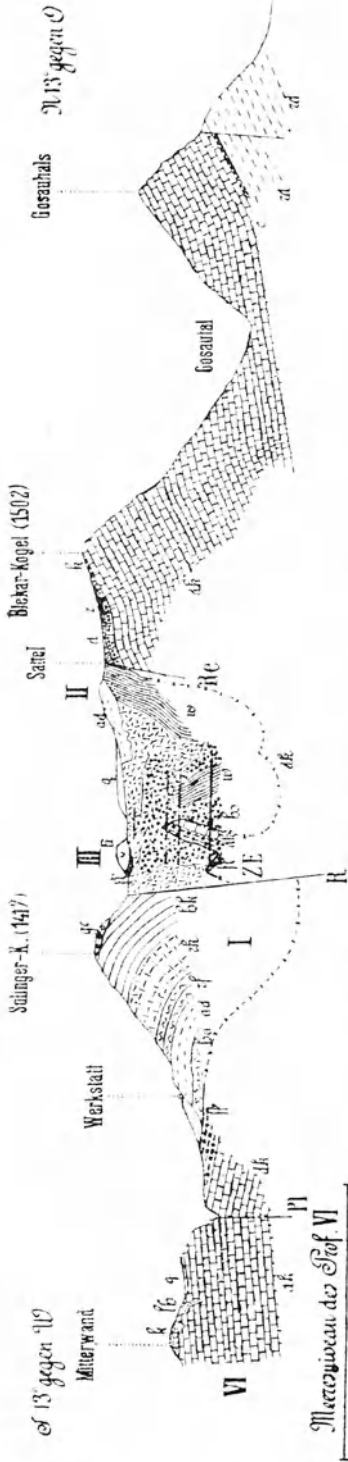


Fig. 193. Profil des Hallstätter Salzlagers nach E. Spengler.

Juvavische Deckscholle:

- ti* Plassenkalk
- fl* Liasfleckenmergel und Mittellias
- z* Zlambachschiefer
- hk* norischer Hallstätter Kalk
- rk* Hallst. Riffkalk
- rf* Reiflinger Kalk
- ad* anisischer Dolomit
- ha* ausgelagtes Haselgebirge
- hs* salzreiches Haselgebirge
- w* Werfner Schiefer

Tirolische Basis:

- r* Radiolarit
- k* Klausschichten
- d* Doggerbreccien und Hornsteine
- fl* Liasfleckenmergel
- lh* Hierlatzkalk
- dk* Dachsteinkalk
- e* Carditaschichten
- rd* Ramsaudolomit

Verwerfungen:

- Pl* Planckensteinbruch
- R* Roßalpenbruch
- Re* Rettengrabenbruch

Korrektur:

In der zentralen Einlagerung (*ZE*) statt Signatur *dk* *hk* (Hallstätter Kalk). Die juvavische Schubfläche verläuft unterhalb der zentralen Einlagerung, die selbst juvavisch ist.

schnitt ansteigen. Die gegen oben zu abschließenden Partien des ausgelaugten („regenerierten“) Haselgebirges haben natürlich ihren Salzgehalt fast vollständig verloren und sind nur noch gipsführend, enthalten auch vielfach

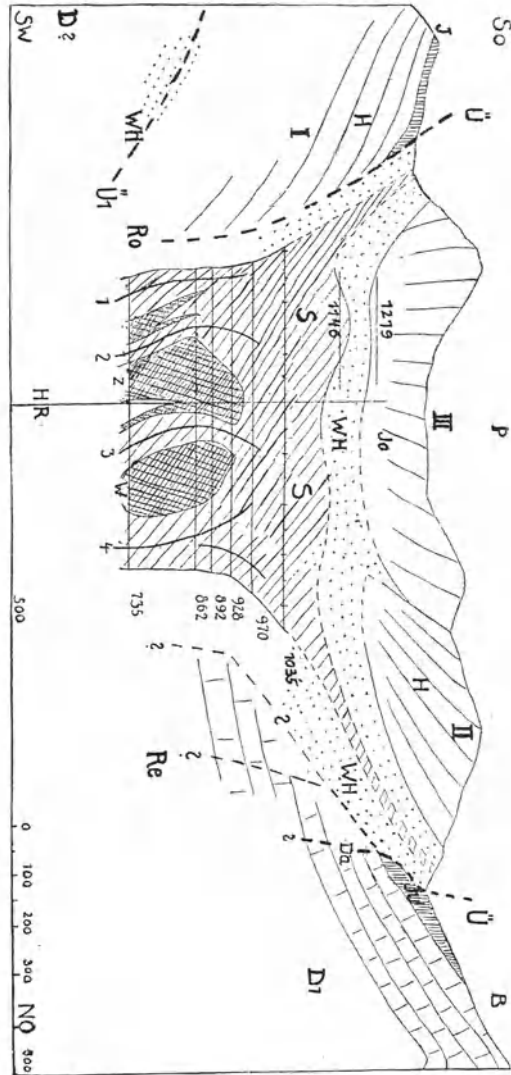


Fig. 194. Sammelprofil des Hallstätter Salzberges nach L. Kober.

SO Solinger Kogel, B Bleikarkogel. Niveau des Hallstätter Sees in 500 m. HR Hauptschacht, senkrecht dazu die einzelnen Stollen des Bergbaues.
 Dachsteindecke: Scholle D² und D₁ (Da Dachsteinkalk, Ju Jura).
 Hallstätter Decke: Scholle I (Werther und Haselgebirge WH, Triaskalk H, Liasfleckenmergel J).
 Scholle II, Scholle III (Plassenkalk des Oberjura Jo),
 S Salzkern, Z zentrale Einlagerung, IV Werther Schieferscholle.
 Robalpenbruch U¹-Ro, Rettingerabenbruch U²-Re, U ungef. Grenze gegen das Dachsteingebirge.

sekundäre Magnesiumsalze (Epsomit).¹⁾ Der größte Teil des Chlornatriums ist im Ton fein verteilt und mit unbewaffnetem Auge kaum wahrnehmbar; ein Gehalt an Magnesiumverbindungen verrät sich bereits durch den scharfen Geschmack.

¹⁾ Als sekundäre Bildungen gibt R. Görgey an: Gips, Epsomit, Glaubersalz und Pikromerit (R. Görgey, Sitzber. Wiener Ak. 123, Abt. I, 931 [1914]).

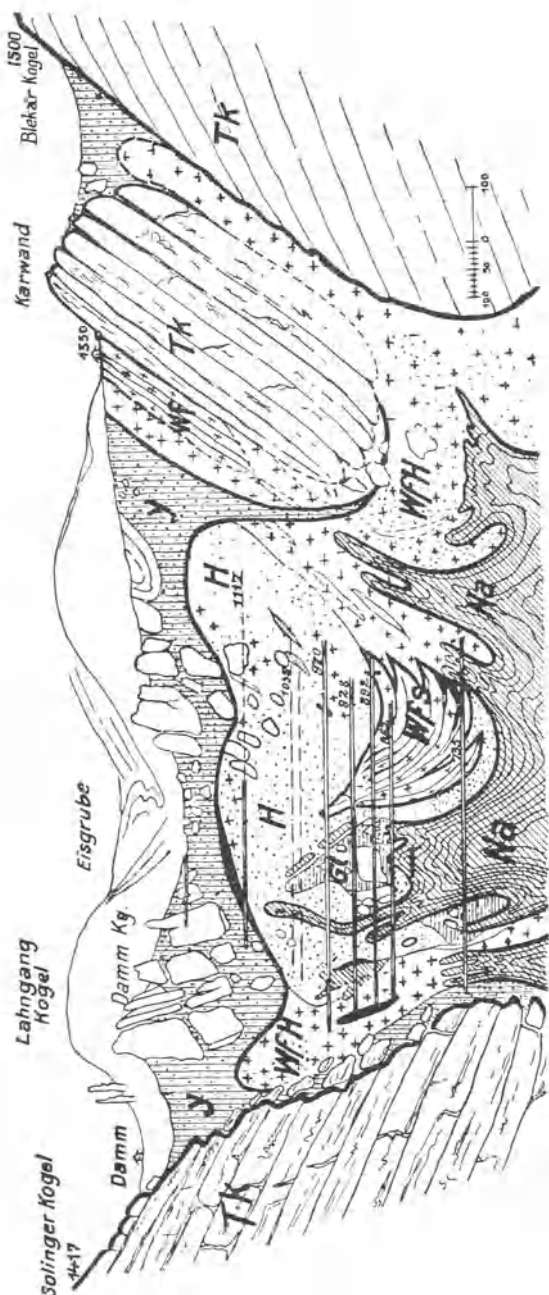


Fig. 195. Querschnitt durch den Salzbergbau Hallstatt nach E. Seidl.

Tk Triaskalk-Deckgebirge. *Na* aufgepresstes Muttersalz. *WfS* geschichtete Werfner Schiefer. *H* und *WfH* Haselgebirge. *y* Rückstandsbildungen.

Von mineralogischen Seltenheiten außerhalb der eigentlichen Salzminerale soll aus dem alpinen Salzlager noch das Vorkommen des Cölestins im Steinsalz von Ischl erwähnt werden. Einige andere Minerale, namentlich Erze, wie Bleiglanz, * ferner dunkelblauer Fluorit (Hall) sind an fremde Einschlüsse von Kalkbruchstückchen geknüpft, gehören also genetisch nicht zu den Salzvorkommen.

Was die Geologie der alpinen Salzlager betrifft — es kann im Rahmen dieses Handbuches nur ganz kurz darauf eingegangen werden —, erschwert einerseits der so überaus gestörte Bau eine Deutung sehr stark, andererseits reichen auch die künstlichen Aufschlüsse in den meisten Bauen nicht sehr tief, im Vergleich zu horizontalen Erstreckung,

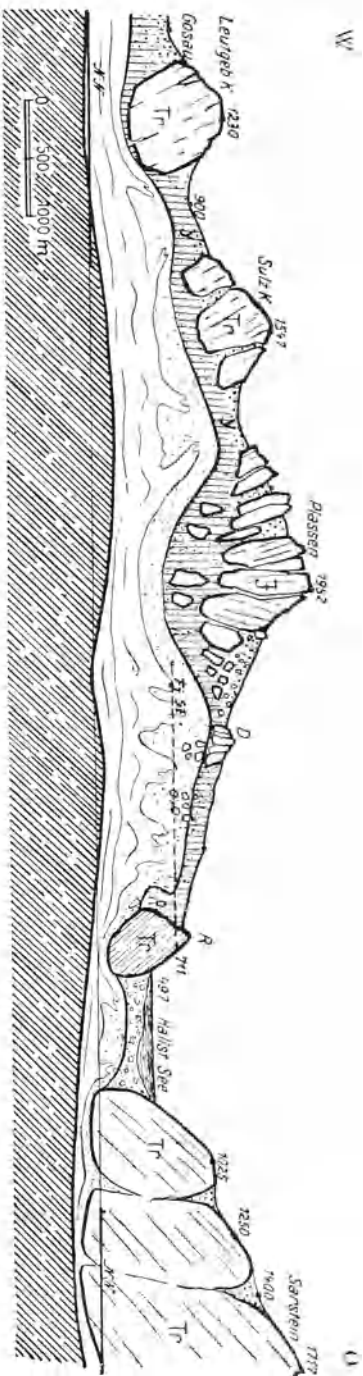


Fig. 196. Übersichtsprüfil der weiteren Umgebung des Hallstätter Salzbergbaues nach E. Seidl.
F/S: Franz-Josef-Stollen, *D* Dammkogel, *R* Kogel Rudolfsturm oberhalb Hallstatt, weiß das (hypothetische) Salzlager auf dem (schrägschraffierten) Untergrunde.

so daß alle Vermutungen über die Gestalt der Salzkörper in größerer Tiefe zunächst rein spekulativ sind. (Zu den Profilen von E. Seidl,¹⁾ siehe O. Ampferer.)²⁾

Schon das Alter der Salzbildung ist unsicher. Von den meisten Autoren werden die Salzlager in die unterste Trias als eine Einlagerung innerhalb der Werfner Schiefer versetzt. Einige ältere Autoren und neuerlich wieder E. Seidl und L. Kober³⁾ stellen sie in das obere Perm in Analogie zu den deutschen Vorkommen. Es können hier nicht im einzelnen die Gründe für und wider untersucht werden; aus dem regionalen Bilde der Werfner Schiefer und ihrer Begleitgesteine nehme ich die Deutung als unterste Trias als die besser begründete an.

Daß die Salzlager in ihrer jetzigen Form ekzemartige Bildungen und das Haselgebirge eine tektonische Bresche darstellt, wird von allen Autoren seit E. v. Mojsisovics⁴⁾ angenommen. Im einzelnen allerdings gehen die Deutungen auch bei den neuesten Arbeiten noch sehr auseinander. Maßgebend erscheint neben, durch Dichtenunterschiede bedingten

1) E. Seidl, Kali 21, Heft 3ff (1927).

2) O. Ampferer, Kali 22, Heft 5, S. 58 (1928).

3) L. Kober, Sitzber. Wiener Ak. Wien M.-n. Kl. 138 Abt. I, 35 (1929).

4) E. v. Mojsisovics, J. k. k. geol. R.A. 1869, 160; Übersicht d. geol. Verhältnisse des Salzkammergutes. Bau und Bild Österreich-Ungarns S. 392.

Aufpressungsvorgängen die Gebirgsbildung, vor allem die Deckenbewegungen der Kalkalpen. Es dürften hier zum Teil ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie später bezüglich der karpathischen Salzlager dargestellt werden.

Als Beispiele der Verschiedenartigkeit in der Auffassung mögen die Vorkommen von Berchtesgaden und Hallstatt dienen, über die mehrere jüngere Veröffentlichungen vorliegen.

G. Gillitzer:¹⁾ Die Salzvorkommen — im besonderen das von Berchtesgaden — gehören der untersten (skythischen) Stufe der Berchtesgadner Schubmasse an, die Salzstöcke sind überschoben, teilweise verschliffen, an anderen Stellen gestaucht. Haselgebirge eine etwas andere Ausbildungsweise der Werfner Schiefer, quillt an Brüchen empor und bildet „Haselgebirgs-Lakkolithe“ (Profil 189).

F. Beyschlag:²⁾ Bild eines Salzkezemes mit im Werfner tief liegendem mächtigen Steinsalz, das in steilen Falten emporsteigt. Das oberflächliche Haselgebirge wird mit dem norddeutschen Gipsstut verglichen und als Residualbildung durch das Grundwasser angesprochen (Profil 190).

E. Seidl: Steinsalz permisch, Haselgebirge tektonisch durch Zerreibung verschiedener jüngerer Gesteine (vom Werfner angefangen) entstanden, nachträglich mit jüngeren Salzen vermischt. Erste Anlage der Bildung der jetzigen Salzlagerstätten durch „kontinental-tektonische“ Vorgänge (Zerrung der Deckgebirge), dann Aufdringen des Salzes an den Schwächestellen und schließlich durch Auslaugung des Salzes randlicher Schollenzerfall der großen schwimmenden³⁾ Kalkgebirgsmassen (Profil 191 und 192).

Bezüglich der drei Profile durch den Hallstätter Salzbergbau sei nur angegeben, daß E. Spengler das triadische Haselgebirge mit seinen Salzen einer den Dachsteinkalken der eigentlichen Dachsteinmasse aufsitzenden Deckscholle zurechnet, während L. Kober das (permische) Salz mit den Haselgebirgsbreccien aus der Tiefe aufsteigen läßt, die erste tektonische Anlage des Salzkörpers mit der Alpenüberschiebung in der Kreidezeit in Zusammenhang bringt, die jetzige Ekzembildung aber als jungtertiär ansieht. E. Seidl will dagegen die tektonische Ausbildung der permischen Salzlagerstätte im wesentlichen bereits in die oberste Trias verlegen.

Die Figuren 193—196 sind Profile annähernd in der Richtung SO—NW durch den Hallstätter Salzbergbau.

Bezüglich der Schweizerischen Salzvorkommen sei auf die Arbeit von J. H. Verloop⁴⁾ verwiesen.

Die karpathischen Salzlagerstätten.

Von A. Himmelbauer (Wien).

Den Außenrand des Karpathenbogens begleiten zum Teil sehr beträchtliche Salzablagerungen, die im Gegensatz zu den alpinen Vorkommen geologisch jungen Alters sind; sie werden von fast allen Autoren in das Tertiär gestellt. Trotzdem einzelne dieser Vorkommen seit Jahrhunderten abgebaut werden, ist die geologische Literatur über diese Salzlager recht spärlich.

¹⁾ G. Gillitzer, Z. prakt. Geol. **22**, 263 (1914).

²⁾ F. Beyschlag, ebenda **30**, 1, (1922).

³⁾ Das Salz unter den großen Kalkmassen rein hypothetisch!

⁴⁾ J. H. Verloop, Die Salzlager der Nordschweiz. Basel 1909.

Wenn wir mit den galizischen Salzlagern beginnen, so finden wir im Westen die Salzvorkommen zwischen den Flüssen Weichsel und San in einer verhältnismäßig schmalen Zone, die sich dann gegen Osten (ehemaliges Ostgalizien und Bukowina) zwischen San und Moldau stark verbreitert. Von West nach Ost aufgezählt, sind es die Salzlager, bzw. Salinen Wieliczka und Bochnia, Łącko, Stebnik, Drohobycs, Bolechów, Dolina, Kałnoz, Delatyn, Łanczyn, Kosov und Kaczyka, in denen Salz teils bergmännisch gewonnen, teils aus künstlicher oder natürlicher Sole versotten wird. F. Piestrak¹⁾ gibt eine Zahl von über 600 für die Solquellen im ehemaligen österreichischen Polen an.

Wieliczka und **Bochnia** (Krakau, SO.). An die Gesteine des nördlichen Karpathenrandes (südfallende Kreidesandsteine) grenzen entlang einer Störungslinie obermiocäne, flachliegende Sedimente (Sande und gipsführende Tone), unter denen das Salz gelagert ist. Nach den Untersuchungen von J. Niedzwiedzki²⁾ läßt sich im Bergbau eine Zweiteilung der Ablagerungen durchführen in eine „ältere“, geschichtete Salzablagerung und in ein „jüngeres“ Salzgebirge.

Das „ältere“ Salzgebirge, in einer Mächtigkeit von 150 m aufgeschlossen, besteht aus mehrfach wechselnden Schichten von Ton, Salzsandstein, Steinsalz und Anhydrit bzw. Gips.

An Masse überwiegt der dunkelgraue, feinsandige Ton mit schwachem Salzgehalt; er bildet entweder größere reine Massen oder Einlagerungen im Steinsalz und Anhydrit.

Der Salzsandstein, etwa bis zu 1 m mächtig, enthält Quarzsand und organischen Detritus, verkittet durch grobkörniges Steinsalz.

Das Steinsalz unterscheiden die Bergleute in: „Szybikersalz“, meist sehr rein weiß, mittel- bis grobkörnig; „Spizasalz“, unrein, mit Quarzsand und -staub, Ton und zoogenen Kalkschälchen, feinkörnig; „Grünsalz“, schmutzig graugrün durch feine Toneinschlüsse gefärbt, grobkörnig. An Masse herrschen die beiden ersteren vor.

Dichter Anhydrit, fast immer in der Ausbildung des Gekrösesteines, bildet Platten oder flache Linsen. In den tiefsten Teilen des Bergbaues wird er teilweise durch Gips ersetzt.

Innerhalb des Salzkörpers ändern die einzelnen Lagen ihren Inhalt, indem namentlich Ton, Salzsandstein und unreines Spizasalz rasch wechseln. Einzelne Salzlagen von Spizasalz erreichen Mächtigkeiten bis zu 20 m, die Szybikersalzlagen sind gewöhnlich bedeutend weniger mächtig.

Interessant ist die Petrefaktenführung. Im Steinsalze selbst finden sich Kelche der Einzelkoralle *Caryophyllia salinaria* Rss. Die Schälchen im Spizasalze bestehen aus Foraminiferen, Bryozoen, Mullusken und einigen Crustaceenarten (meist für Miocän bezeichnend); das Material erscheint durch Transport beschädigt, wohl eingeschlämmt. Im Ton sind kleine Foraminiferen spärlich vorhanden. Gelegentlich wird auch Braunkohle gefunden.

¹⁾ F. Piestrak, Bg.- u. hütt. Z. 60, 85 (1912).

²⁾ J. Niedzwiedzki, Über die Salzformation von Wieliczka und Bochnia. Lemberg 1884. — Derselbe, Zur Geologie von Wieliczka. Lemberg 1892. — Derselbe, Geologische Skizze des Salzgebirges von Wieliczka, Internat. Geologenkongreß Wien 1903, Führer zu den Exkursionen IIIa. — Ferner: E. Tietze, Einiges über die Umgebung von Wieliczka, Verh. k. k. geol. R.A. 1890, 151. — Derselbe, Beiträge zur Geologie von Galizien, J. k. k. geol. R.A. 41, 187 (1891).

Nach L. Hrdina¹⁾ und F. Piestrak²⁾ soll eine dreimalige Wiederholung der Schichtpartie Grünsalz zu oberst, Salztrümmer, Spizasalz als einzelne zerrissene linsenförmige Einschübe zwischen Grün- und Szybikersalz eintreten; doch wird diese Angabe von J. Niedzwiedzki bestritten.

Der untere Salzkörper wird überlagert von einem grauen bis braunen Salzton vom Charakter des Haselgebirges. Auf starke Durchbewegung deuten wieder die glänzenden Flächen der einzelnen Tonbrocken und die abgerundeten Salzkörner. Im Gegensatz zum alpinen Haselgebirge ist aber hier der Salzton, „Zuber“ genannt, viel eintöniger, fremde Salze scheinen zu fehlen. In diesem Salzton stecken nun Bruchstücke von Grünsalz (bis zu Hausgröße), ferner untergeordnet Blöcke von Karpathensandstein, während die Spalten durch Fasersalz erfüllt sind.

Der Salzton führt wieder reichlich Foraminiferen in guter Erhaltung, die auf ein miocänes Alter hinweisen, ferner *Pecten denudatus* Rss., *Nucula nucleus* L. und *Ostrea cochlar* Poli, aus denen speziell auf eine mittelmiocäne Ablagerung geschlossen wird.

Bezüglich des Salzbergbaus Bochnia wäre nur zu erwähnen, daß hier Salzton mit reineren Salz- und Anhydritlagen in ähnlicher Weise wie in Wieliczka auftritt; der ganze Schichtenkomplex weist ost-westliches Streichen und Südfallen mit wechselndem Neigungswinkel (30 bis 90°) auf. Eine Abbildung des Vorkommens gibt J. Drak,³⁾ eine kurze Beschreibung findet sich weiter bei J. Niedzwiedzki⁴⁾ und F. Piestrak.⁵⁾

Die Beschreibungen legen es nahe, für das Vorkommen von Wieliczka und Bochnia ein Emporpressen von Steinsalz in Form einer Antiklinale anzu-



Fig. 197. 1. Obermiocäne Sande. 2. Obermiocäne gipsführende Tone. 3. Salztrümmergebirge. 4. Untermiocänes, geschichtetes Salzgebirge. 5. Karpathische kretazische Schichten.

nehmen, wobei der Salzton als Deckgebirge wieder eine Reibungsbrecie im großen Maße darstellen würde (siehe Fig. 197 aus J. Niedzwiedzki, Führer). Nach allen Angaben scheinen auch die Salzkörper selbst starke Bewegungen (Zerbrechungen und Verquetschungen) mitgemacht zu haben, so daß der Faltenbau möglicherweise noch viel komplizierter ist.

¹⁾ L. Hrdina, Geognostische Beschreibung von Polen. Stuttgart 1836, II, 635.

²⁾ F. Piestrak, l. c.

³⁾ J. Drak, Bg.- u. hütt. Z. 1869.

⁴⁾ J. Niedzwiedzki, Über die Salzformation von Wieliczka und Bochnia. Lemberg 1884.

⁵⁾ F. Piestrak, l. c.

Unter den weiter östlich gelegenen Salzlagern sind diejenigen von **Katusz** und **Stebnik** wegen ihrer Kalisalze bemerkenswert. Die Salzvorkommen bei Stebnik liegen zwischen den Flüssen Dniester und Stryj und sind durch die begleitenden Erdöl und Ozokeritvorkommen gekennzeichnet, die Solquellen und Salinen, zu denen Katusz gehört, liegen zwischen Stryj und Łomnica. Kalireiche Solen werden übrigens auch noch weiter östlich (Rusulna, Morszyn)¹⁾ angegeben.

Die Salzvorkommen von Katusz liegen wieder im Norden des karpathischen Randrückens (oligocäne Menilitschiefer). Zwischen diesem und den horizontal liegenden senonen Mergelkalken nördlich von Katusz schiebt sich eine gestörte Zone gipsführender Tone ein, die zunächst von nichtschieferigen braunen oder grünen Tonen unterlagert werden; sie werden der subkarpathischen Miocänzone zugeteilt; unter diesen tritt das Salzlager auf. Der Salzton besteht aus wechsellagernden Tonschichten (bis 6 cm) und Steinsalzbändern (2—3 cm); im Salzton treten stärkere und schwächere Linsen und Lagen reinen Steinsalzes auf. Salzreichere Tone enthalten bis zu 60% NaCl, daneben durchschnittlich 0,1% KCl. Weiter führt der Ton noch Knollen von Anhydrit. Einschließlich des Hangenden zeigt das ganze System ein Streichen NW-SO und Fallen SW, in den oberen Horizonten bis zu 50°, in den tieferen nur etwa 30°. In größerer Tiefe hat der Bergbau gipsführende Tone mit nur 1% NaCl aufgeschlossen. In den Salztonen wurden nun als konkordante Einlagerungen Lagen von Sylvin und Kainit angetroffen. Zunächst im Hangenden Sylvinit, dessen Auftreten schon Einlagerungen von Sylvin, Kainit und Carnallit im Salzton ankündigen. Der Sylvinit²⁾ bildet entweder dünne, durch Ton und Anhydrit getrennte Schichten oder größere Linsen. Im Liegenden kommt feinkörniger Kainit hinzu. In einer Tiefe von 5—25 m unter dieser Einlagerung folgt ein Hauptkainitlager³⁾ mit stärkeren Beimengungen von Steinsalz, Carnallit, Anhydrit und Ton. Der Kainit ist randlich von 1—3 cm dicken Anhydritplatten abgegrenzt. Die Mächtigkeit dieser Lager wurde mit 4—16 m angegeben. Im Liegenden des Kainitlagers traf man in den obersten Horizonten des Bergbaues ein zweites Sylvinlager, stofflich den ersten ganz ähnlich, schließlich in den tiefsten Horizonten (1912) von 234 m an ein mächtiges, drittes Sylvinitlager. Dessen Zusammensetzung ist nach J. Niedzwiedzki (Analytiker Tołłoczko):

	a) oberer Teil des Lagers	b) unterer Teil
KCl	61,34	40,72
NaCl	22,24	32,25
CaSO ₄	3,58	4,46
H ₂ O ⁴⁾	0,81	0,81
In H ₂ O unlöslich	11,67	21,10
	99,64	99,34

Bereits J. Niedzwiedzki deutet die Möglichkeit einer Verbindung zwischen dem zweiten und dritten Sylvinitlager an. Weiter geht F. Kossmat,⁵⁾ indem er die plausible Vorstellung entwickelt, daß die ganze Salzlagerstätte eine stark

¹⁾ E. Tietze, J. k. k. geol. R.A. **43**, 89 (1893).

²⁾ J. Niedzwiedzki gibt (1912) einen Durchschnittsgehalt von 20% KCl und etwa 30% NaCl an.

³⁾ Durchschnittsgehalt 65% Kainit.

⁴⁾ Nach Trocknung bei 130°.

⁵⁾ F. Kossmat, J. k. k. geol. R.A. **63**, 171 (1913).

geneigte Falte darstelle, das Sylvinitlager 1 als Hangendschenkel mit dem Sylvinit 2 und 3 als Liegendschenkel, ebenso der gipsführende Ton im Hangenden und Liegenden des Salzgebirges zusammengehört (Fig. 198). In den salzleeren Tonen werden in der Tiefe von 500 m im Schachte I der Gesellschaft Kali auch marine Fossilien des Miocäns gefunden (*Ervilia pusilla* Phil., *Tentaculina cf. Haidingeri* d'Orb.).

R. Görgey¹⁾ gibt außer den schon angeführten Hauptsalzen, Steinsalz, Sylvinit, Kainit und Carnallit noch an: Kieserit (zusammen mit Carnallit),

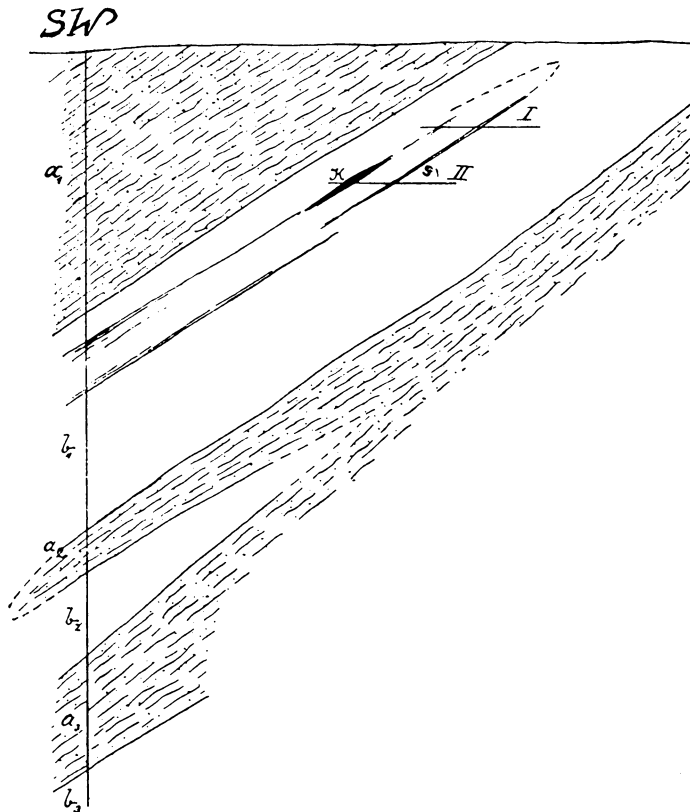


Fig. 198. Theoretisches Profil durch das Bohrloch Nr. 1 (ärarisch) und die nordw. Abteilung der Grube von Kałusz. (Höhe zu Länge etwa 1:4000.)

a₁ graue Letten und Schiefertone (gipsf. Hangendschichten), b₁ Salzton mit 15% NaCl und Einlagerungen von Kalisalzen (Kainit K, Sylvinit S), a₂ grauer Schiefertone mit Gips, a₃ grauer Schiefertone mit Gips, b₂ Salzton mit wenig Salz, b₃ Salzton. I u. II Grubenhorizonte (1913!).

Syngenit, Blödit (Knollen im Salzton), Glaserit, Pikromerit (begleitet den Kainit unter dem Sylvinit 1) und Epsomit.

Über die Salzvorkommen von Stebnik gibt R. Görgey²⁾ an, daß daselbst mächtige Lager von Steinsalz mit den Eigenschaften des Spizasalzes in Wieliczka

¹⁾ R. Görgey, Tsch. min. Mit. 29, 517 (1910).

²⁾ Derselbe, ebenda.

auftreten. An Begleitmineralien werden angeführt: Anhydrit und Gips, Polyhalit, Sylvin, Carnallit, Kainit; als Seltenheiten Pikromerit, Langbeinit, Blödit. Sylvin tritt in größeren und kleineren Knollen, manchmal in Gesellschaft mit Carnallit im Salzton auf. Eigenartig ist das Zusammenvorkommen von Sylvin und kleinen blauen Steinsalzkörnern. Kainit kommt in Knollen oder größeren Lagen vor, es werden Mächtigkeiten bis zu $\frac{1}{2}$ m angegeben. Langbeinit und Blödit bilden mit Steinsalz zusammen Einlagerungen im Ton; randlich tritt Pikromerit als Umwandlungsprodukt auf.

Die Salzvorkommen **am Außenrande des östlichen und südlichen Karpathenbogens** sind von W. Teisseyre und L. Mrazec¹⁾ beschrieben worden. In neuerer Zeit wurde der geologischen Lagerung der steinsalzführenden Schichten in diesem Gebiete, namentlich im Zusammenhange mit dem Auftreten des Petroleum, erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. M. Kraus²⁾ und A. Pustowka³⁾ verdanken wir genaue Untersuchungen der Tektonik, vor allem der südrumänischen Salzlager, die von allgemeiner Bedeutung für die Fragen der Verformung von Salzkörpern unter der Einwirkung von Vertikal- und Horizontal- drucken in einem Gebiete mit Deckenbau sind.

Abgesehen von einzelnen neueren Versuchen, bestimmte Salzvorkommen in Rumänien älter als Tertiär anzunehmen,⁴⁾ Anschauungen, die ziemlich allgemein abgelehnt werden, scheint man heute die Salzlager des Gebietes ziemlich einheitlich in das Miocän einreihen zu wollen, ausgenommen vielleicht einige mäotische und pontische Salzvorkommen sekundärer, bzw. tertiärer Natur (bei Baicoi, Tzintea u. a.)⁵⁾

Das Miocän in Altrumänien wird in drei große Abteilungen: Salifere, Torton und Sarmat gegliedert.⁶⁾ Als Muttergestein der eigentlichen Salzlager wird der tiefste Horizont der Salifere, die Cornusschichten angenommen (ungefähr entsprechend den fossilführenden Salztonen von Wieliczka und Bochnia). In den Buchten von Slanic und Drajna, wo eine genauere Horizontierung noch möglich ist, ergibt sich folgendes Profil: Zu tiefst mächtige, bituminöse Gipse „unterer Gips“; grauschwarze, etwas salzführende Mergel, stark gestört. Beide Ablagerungen zusammen sind die eigentlichen Cornusschichten. Darüber transgrediert ein Konglomerat „rote Fazies der Salifere“, abgeschlossen durch eine Serie von Mergeln, Sanden, Gips und Dacittuff, Horizont des „oberen Gipses“. Geologisch entsprechen die genannten Ablagerungen dem Aquitan, Burdigal, Helvet, vielleicht teilweise auch Torton. Darüber folgt dann Torton, Sarmat (transgredierend) und das Pliocän.

Die Salzvorkommen in **Altrumänien** treten nun innerhalb der Verbreitungsgebiete der Salifereablagerungen in den Flyschkarpathen (beskidische und subbeskidische Decke) und Subkarpathen auf. (Die Vorkommen in den Depressionen der dacischen Ketten liegen außerhalb Altrumäniens.) Je nach der Tektonik des betreffenden Gebietes ist auch die Form der Salzlagerstätten

¹⁾ W. Teisseyre u. L. Mrazec, Bg.- u. hütt. Z. **51**, 197 ff. (1903).

²⁾ M. Kraus, Z. prakt. Geol. **30**, 71 (1922). — Derselbe, Petroleum **19**, 147 (1923).

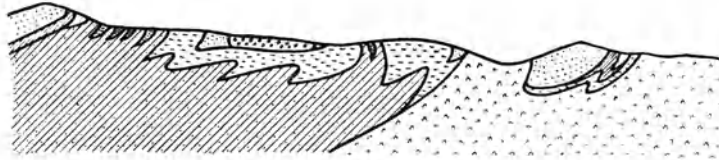
³⁾ A. Pustowka, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **61**, Abt. B, 1926, 317. — Siehe ferner noch K. Krejci, Geol. Rundschau **16**, 1 (1925). — J. Popescu-Voitesti, Bull. Americ. Assoc. Petroleum Geologists. Vol. IX Nr. 8, 1165 (1925).

⁴⁾ D. M. Preda, Ann. Inst. Geol. Roman. **10**, 1 (1925). — J. Popescu-Voitesti, Bull. soc. geol. Fr. (4) **19**, 84 (1919); **21**, 48 (1921).

⁵⁾ Siehe W. Teisseyre u. L. Mrazec, l. c. S. 250.

⁶⁾ Zusammenstellung bei A. Pustowka.

verschieden. Im innersten Teile, dem Überschiebungsgebiete der äußeren Flyschdecken über miocäne Autochthon, kommt das Salifere in Form größer



Profil durch das Salifer-Fenster von Moinesti
Maßstab 1:80.000

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> Moldav Salifer | <ul style="list-style-type: none"> Oligozän. <ul style="list-style-type: none"> Kliva-Sandstein. Hornstein, Fischschiefer u. Kalkschiefer. Eozän. <ul style="list-style-type: none"> Flyschmergel Glimmersandstein |
|---|--|

Fig. 199.

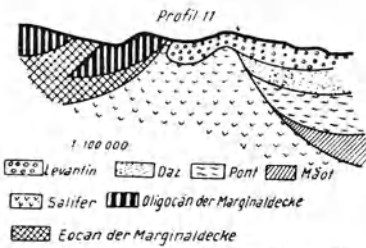


Fig. 200. Salifer-Aufbruch vor dem Rande der Marginaldecke bei Cătina.

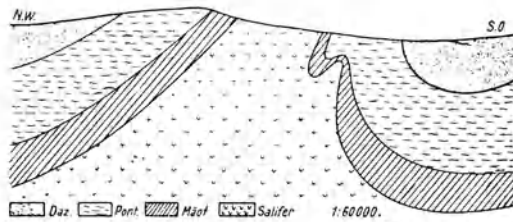


Fig. 201. Querprofil durch den Aufbruch von Ocnita-Colibasi.

geologischer Fenster zutage, überall durch Druck stark deformiert. Hierher gehört z. B. in den östlichen Karpathen das Vorkommen von Tirgu-Ocna, wo ein riesiger Salzstock abgebaut wird.¹⁾ Die Form solcher Fenster möge durch das Profil Moinesti (nördlich von Tirgu-Ocna) wiedergegeben werden (Fig. 199 aus A. Pustowka). Ähnliche geologische Verhältnisse gelten auch für die anschließende Zone zwischen Außenrand der Marginaldecke einerseits, der Außenbegrenzung des subkarpathischen Sarmats und Pliocäns andererseits. Profile, wie das bei A. Pustowka gezeichnete von Cătina (Fig. 200), zeigen schon Formen der Salzlagerstätten, wie sie dann in der subkarpathischen Region im südlichen Teile der rumänischen Karpathen häufig sind. Hier handelt es sich vielfach um echte Ethmolithen, mit Durchspießung der Kerne, Auswalzung der aufgerichteten

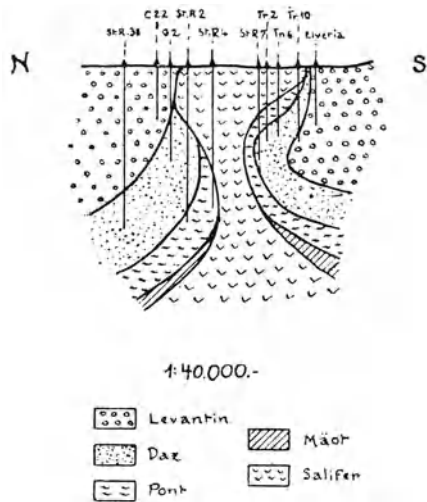


Fig. 202. Querprofil durch den Aufbruch von Baicoi-Titssten.

Salzaufbrüche von der Form eines

¹⁾ Ein älteres Profil bei W. Teisseyre u. L. Mrazec (mit teilweise abweichender geol. Deutung).

Mantelflächen, asymmetrischem Baue insofern, als häufig Überkipfung des Kernes (meist nach Süden) auftritt. Beispiel etwa ein Profil Ocnita-Colibasi,¹⁾ wo in der Mitte der aufbrechenden Mergel, Sande, Sandsteine und Konglomerate Steinsalz zutage tritt (Fig. 201), oder die entfernter vom Karpathenrande liegenden Aufbrüche von Salifere mit Steinsalz und Gips, die durch die Petroleumbohrungen bei Moreni, Floresti, Baicoi (Fig. 202) erschlossen werden. Neben

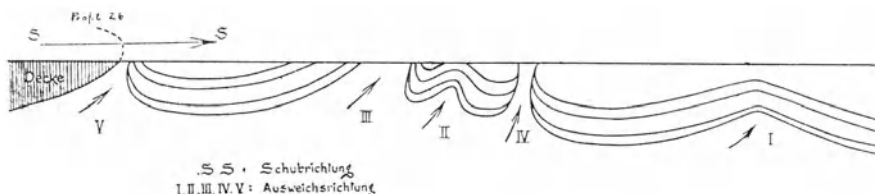


Fig. 203.

typischen Aufbrüchen (charakteristisches Profil, Begrenzungsform, als „logarithmische Spirale“,²⁾ Salzanreicherung im Zentrum und in der geschleppten Randzone, während sonst an Menge der Salzmergel bei weitem überwiegt) kommt es in anderen Fällen nur zur Aufpressung einer Durchspießungsfalte; vgl. das schematische Profil Fig. 203 durch die südkarpathische Salifereregion nach A. Pustowka. In der Nähe des Deckenrandes starke Wirkung tangentialen Druckes (V, III), weiter entfernt reinere Äußerung von Vertikaldruck durch entsprechende Sedimentbedeckung (pfropfenartige Durchspießung bei IV), daneben unfertige Antiklinalen (II, I). In den Ostkarpathen tritt die reihen-

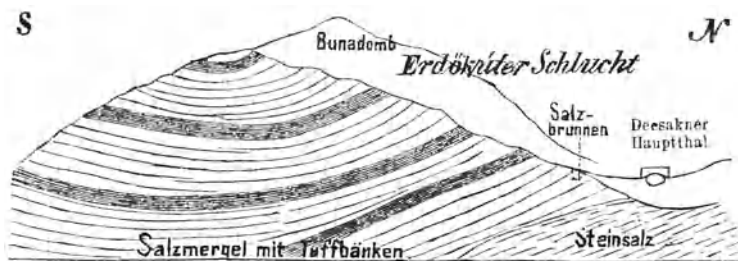


Fig. 204. Salzvorkommen von Déesakna.

förmige Anordnung der Salzaufbrüche besonders deutlich hervor und leitet dann in der Moldau zu einem breiten Salifere-Streifen über. Daneben treten auch hier im Flysch teilweise sehr mächtige Salzaufbrüche auf; die nördlichsten bei Tirgu-Ocna wurden schon erwähnt, eine ganze Reihe weiterer Salzstöcke werden bei W. Teisseyre und L. Mrazec aufgezählt. Typisch ist die Anreicherung an der Umbiegungsstelle der Karpathen.

Das Material der rumänischen Salzstöcke ist Steinsalz, oft von sehr großer Reinheit; Beimengungen sind Ton, vielfach wird ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen, untergeordnet Sauerstoff und Stickstoff angegeben. Von Tirgu-Ocna wird auch Sylvinit erwähnt. Von Ocnele-Mari wird Einlagerung von Anhydrit-

¹⁾ A. Pustowka, s. S. 357.

²⁾ M. Kraus, Z. prakt. Geol. 30, 71 (1922).

schnüren beschrieben. Einzelne Salzstöcke sind durch die Erosion bloßgelegt (Slanic, Bezirk Prahova), andere oberflächlich ausgelaut.

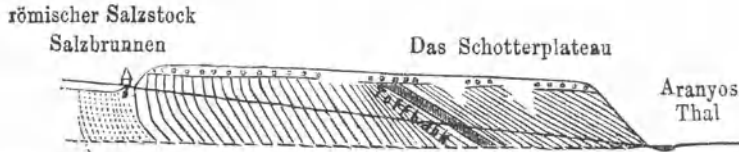


Fig. 205. Umgebung von Thorda: Salzstock (vom Salzstock aus gerechnet) Schiefertön, Sandsteine, Mergel.

In der Literatur wiederholt erörtert ist auch das Auftreten exotischen Materials im Salzton (vergleichbar mit ähnlichen Erscheinungen in den alpinen Salzlagern). Es kommen oft gewaltige Blöcke von Kalk (mesozoisch, eocän und oligocän), Tiefengesteinen und kristallinen Schiefen vor, teils abgerollt, teils von eckiger Gestalt. Teilweise wird dieses Material aus den durchbrochenen Decken stammen; ein anderer Teil wird aus dem Burdigolkonglomerat, das die Basis der Salzformation bildet, ein weiterer Teil (namentlich eckige Bruchstücke) aus aridem Verwitterungsschutt, der die Salzlager bedeckt haben soll, abgeleitet. Über die Entstehung der gekritzten Facettengeschiebe in rumänischen Salzlagern und deren allgemeinere Verbreitung in Salzlagern äußert sich J. Popescu-Voitesti.¹⁾

Die Salzvorkommen **des inneren Karpathenbogens** sind entlang dem ganzen Rande des jungtertiären siebenbürgischen Beckens verteilt. In den „Studien aus dem Salinengebiete Siebenbürgens“ von F. Pošepny²⁾ wurde ihr Bau eingehend beschrieben; die Wichtigkeit dieser Arbeit ist neuerdings von R. Lachmann betont worden.

Allen Vorkommen gemeinsam erscheint, daß sie innerhalb von Tonen, Sandsteinen und Trachytuffen überlagert werden; diese Gesteine werden dem jüngsten Miocän zugezählt.

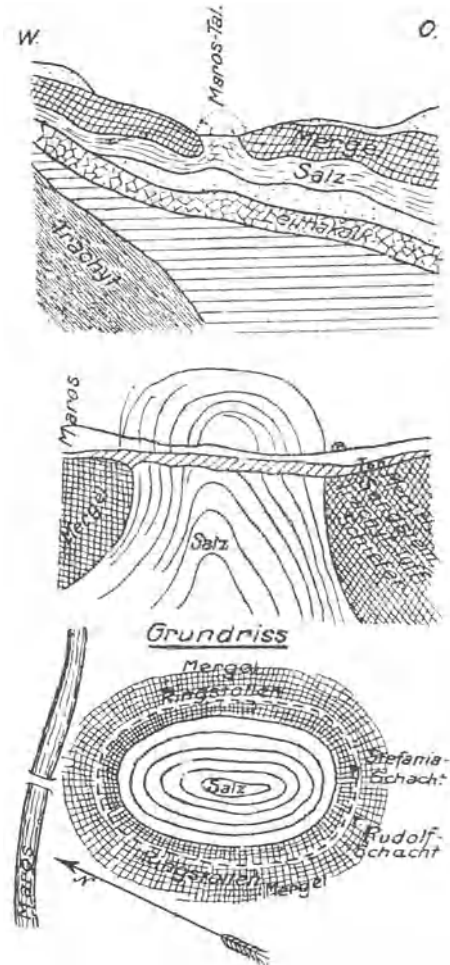


Fig. 206. Profile u. Grundriß d. Ekzems Maros-Ujvár in Siebenbürgen (nach Lamprecht).

¹⁾ J. Popescu-Voitesti, C. R. 180, Nr. 14, 1113 (1925).

²⁾ F. Pošepny, J. k. k. geol. R.A. 17 (1867) Heft 4 und 21 (1871), Heft 1.

Die bedeutendsten Vorkommen sind:

Parajd am Südwestrande des Hargittagebirges. Hier tritt eine Kuppe von Steinsalz auf, von Salzton bedeckt und randlich von einem Bache angeschnitten. Ähnliche salzartige Vorkommen werden von Szóvata und Udvarhely beschrieben, sonst geben Salzquellen das Emporsteigen des Steinsalzes an.

In der Umgebung von Balványo-Varallya ist Steinsalz durch einen Bach abgeschnitten. Bei Déesakna bildet das Salz eine Antiklinale, Fig. 204, die

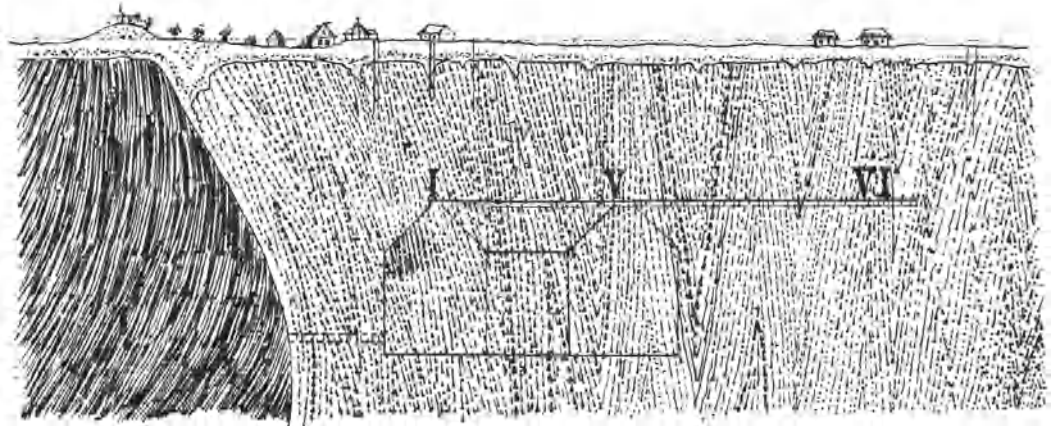


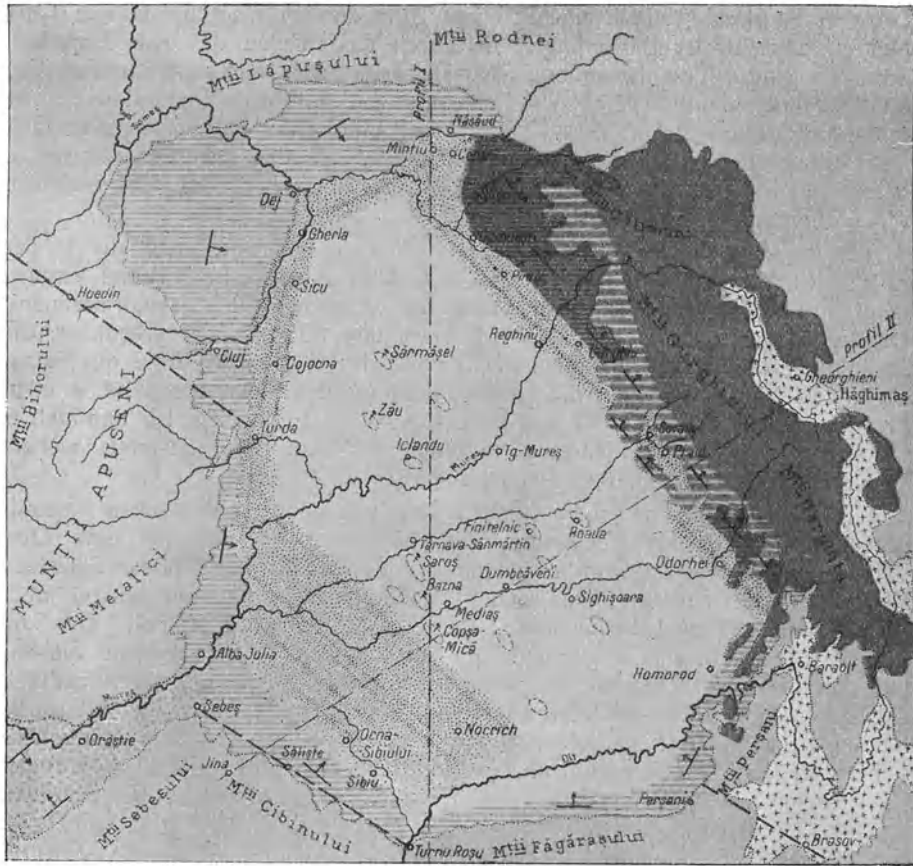
Fig. 207. Profil durch die Grube Maros-Ujvar. /// Mergel ▨ Salz.

umgebenden Tuffe („Deecser Tuff“) mit Sandsteinen, Tonen und Mergeln fallen vom Zentrum aus nach allen Seiten ab. Das Steinsalz selbst wird von Gips begleitet und hat eine verhältnismäßig ruhige, zu den Hangendgesteinen kondordante Lagerung. Der Salzstock von Thorda steht in grauen Tonmergeln,



Fig. 208. Gefaltetes Salz in der Ignatzi-Grube von Vizakna ($\frac{1}{72}$ nat. Gr.).

Schiefertonen mit eingelagerten Tuffbändern, die in der Nähe des Salzes steil aufgerichtet sind und in weiterer Entfernung eine flacher geneigte Lagerung zeigen (siehe Profil Fig. 205). Durch den Bergbau erscheint die Gestalt des Salzstockes klargestellt, die Hangendschichten stoßen teilweise scharf gegen das Salz ab.



- Hauptlinien der Dislocation
- Depression in den Ostkarpathen
Lacustres Pliocän, Lignit
- Bekante Dome T Gas
- Zentrale Mulde
- Stark gefaltetes Neogen (Durchspießungsfalten, Salz)
- Neogen-Golf von Sebes-Orăștie
- Nichtgefaltetes Neogen, bedeckt v. Andesitagglomeraten u. -Tuffen
- Nichtgefaltetes Neogen
- Neogen-Becken
- Andesituffe und -Agglomerate
- Andesite
- Alte Massive, welche das Transsylv. Neogenbecken umrahmen

Fig. 209. Tektonische Skizze des Transsylvanischen Beckens mit den salzföhrenden Schichten nach L. Mrazec und E. Jekelius.
1 : 192000.

(Verkleinerte Wiedergabe aus: Association pour l'avancement de la géologie des Carpathes. Sect. Roum. 2. réunion. 1927.)

Letzteres ist stark gefältelt, eine Schichtung ist durch Einlagerungen von Ton-, Mergel- und Gipslagern bedingt, die durch das Fließen des Salzes vielfach zerrissen sind. Von besonderer Bedeutung ist der Nachweis von Fossilien im Salz und Salzton. Nach den Bestimmungen von A. E. Reuss handelt es sich um Cardiumschalen, Reste von Gastropodengehäusen, Spatangustacheln und Foraminiferen. Die Formen sind zum Teil die gleichen wie sie in Wieliczka gefunden wurden. Bemerkenswert ist weiter noch das Auftreten von Kohlenwasserstoffen im Salz.

Sehr genau wurde der Salzstock von Maros-Ujvar untersucht, der in der Ebene des Marostales unmittelbar bis zur Alluvialdecke des Flusses emporsteigt. Fig. 206 gibt ein Profil durch die Umgebung des Salzvorkommens. Die Form des Salzstockes Fig. 207 ist durch den Bergbau klar erkennbar, die Ausbildung der kennzeichnenden „Schwanenhals“-Begrenzungslinie des Salzes gegen das Nachbargestein, die typische Faltung des Steinsalzes sind in dem Profile, das durch die drei Grubenbaue I, V, VI¹⁾ durchgelegt ist, unmittelbar abzulesen. Auch von hier sind Fossilien aus dem Salze bekannt, weiters kleine Calcitkristalle²⁾ und Gipsnadeln.

Im westlichen und südwestlichen Rande des siebenbürgischen Zentralbeckens sind zunächst stockartige Gipsvorkommen bekannt; bei dem Orte Vizakna,³⁾ (nordwestlich von Hermannstadt) wird wieder ein größerer Salzstock abgebaut. Die Gesteine, aus denen er emporsteigt, gehören wieder dem Sarmatikum an (Tegel, Schiefertone, Mergel, Sandsteine mit Tuffen). Das Salz selbst ist verhältnismäßig unreiner als das aus den übrigen Salinen Siebenbürgens, die Verunreinigung ist durch regelmäßige Toneinlagerungen bedingt, daneben kommen Anhydrit- (und Gips-)Knollen vor. Auch hier ist starke Faltung zu erkennen (Fig. 208). Eine Reihe weiterer Salzvorkommen (Solquellen) stehen im örtlichen Zusammenhange mit den bekannten Gasausströmungen von Kohlenwasserstoffen (Baasen, Kis Saros, Schlammvulkane bei Schotten, Ladamos, Reussen).

Eine geologische Übersichtskarte (Fig. 209), entnommen aus „Association pour l'avancement de la géologie des Carpathes, 2. réunion en Roumanie. Bucarest 1927, Guide des excursions“⁴⁾ läßt die Verteilung der Salzhorizonte ersehen.

Im Anhang an die Besprechung der karpathischen Salzvorkommen soll noch auf ein Salzlager in Bulgarien hingewiesen werden, das in neuester Zeit durch Bohrungen in seiner Lagerung festgestellt und von K. Konstantinoff⁴⁾ beschrieben wurde.

Bei dem Orte Prowadia in der Nähe von Warna am Schwarzen Meere waren Solquellen bekannt, durch Bohrungen wurde dann ein richtiges Salzkezkem aufgeschlossen, das tertiäre Sedimente durchbrach und randlich aufgerichtet hat. Das Salz ist unrein, enthält namentlich mitgeschleppte Mergelschiefer und führt lokal gesättigte Sole.

¹⁾ VI ungefähr die Mitte der Salzstöcke.

²⁾ Vielleicht Dolomit oder Magnesit?

³⁾ Rumänisch Okna, deutsch Salzburg.

⁴⁾ K. Konstantinoff, Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch Leoben **76**, Heft 3 (1928); Kali **23**, 120 (1928).

Zwei Analysen von Bohrkernen ergaben:

	Probe I 290 m	Probe II 307 m
Wasserauszug		
NaCl	55,95	81,15
CaSO ₄ · 2H ₂ O	6,631	7,929
CaCl ₂ · 6H ₂ O	1,323	3,193
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Spuren	Spuren
KCl	Spuren	Spuren
Wasser (300 °)	1,10	0,48
Unlöslich	34,48	7,52
Salzsäureauszug		
SO ₄	16,716	4,72
CaO	4,88	4,22
MgO	1,322	Spuren
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	4,40	1,00
CO ₂	—	1,931

Das Alter der Steinsalzablagerung ist unbekannt.

Kalisalzlager im Elsaß.

Von **A. Himmelbauer** (Wien).

Wesentlich verschieden von den Salzvorkommen in Nordwest- und Norddeutschland sind die Ablagerungen von Steinsalz und Kalisalzen, welche im Jahre 1904 bei Wittelsheim im Elsaß entdeckt und dann in bedeutender Ausdehnung im Rheinalgraben westlich und auch östlich des Rheins festgestellt wurden (Fig. 210). Nach den Angaben von B. Förster¹⁾ u. W. Wagner²⁾ handelt es sich um eine mächtige, flach liegende und wenig gestörte Steinsalzzone von bedeutender Mächtigkeit (bei Wittelsheim 590 m dick), die ein flaches, im Osten durch Verwerfung abgebrochenes Becken mit einem Flächeninhalt von etwa 170 Millionen qm einnimmt. Das Steinsalz mit den begleitenden Kalisalzen bildet dickere und dünnere Bänke, die in einer Schiefer-tonzone mit Anhydrit- und Dolomitlagen ausgeschieden sind; die ganze Ablagerung wird von B. Förster in das Unter- und Mitteloligocän gestellt; im besonderen würden auf eocänen Bohnerzen zunächst „grüne Mergel“ mit Anhydrit (dem Unteroligocän angehörend) liegen, die darüber folgenden „streifigen Mergel“ mit den Hauptsalzablagerungen, die „bunten Mergel“ (ebenfalls salzförend) und die „blauen Mergel“ kämen in das Mittel- bzw. zum Teil (nach W. Wagner) in das Oberoligocän.

Die Hauptsteinsalzzone zerfällt durch ein mächtiges toniges Zwischen-

¹⁾ B. Förster, Mitt. d. geolog. Landesanstalt Elsaß-Lothringen VII, Heft 4, 349 (1911); Jahresber. u. Mitt. d. Oberrhein. geolog. Vereins. Neue Folge II, Heft 3, 21 (1912).

²⁾ W. Wagner, Mitt. d. Philomat. Ges. Elsaß-Lothringen IV, Heft 4, (1912); IV, Heft 5 (1913).

mittel (bei Wittelsheim gegen 100 m starke in zwei Salzlager, von denen das obere und zwar in seinem liegenden Teile Kalisalze führt.

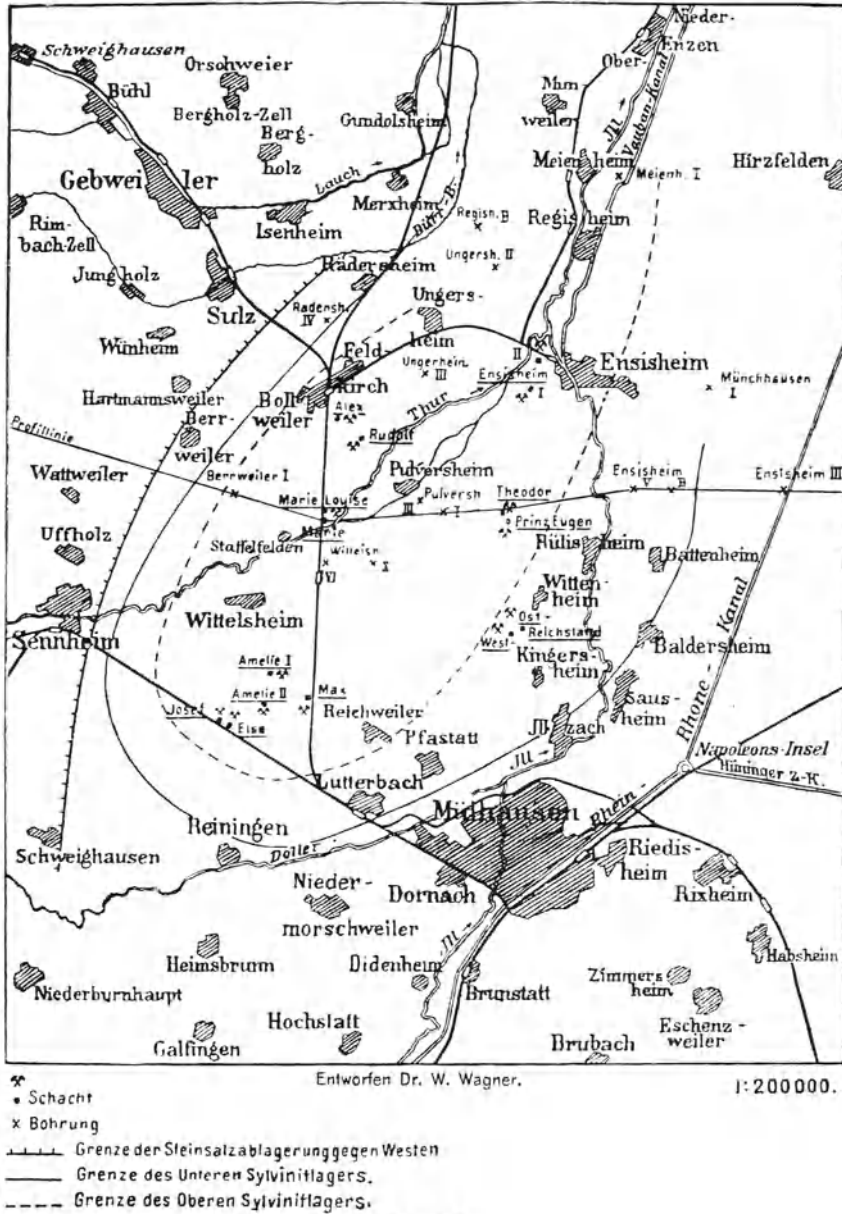


Fig. 210.

Auf Grund der eingehenden petrographischen Untersuchungen von R. G6rgey¹⁾ ergibt sich ein Auftreten von zwei Hauptkalilagern, zwischen

¹⁾ R. G6rgey, Tsch. min. Mit. 31, 339 (1912); Kali 7, Heft 13 (1913).

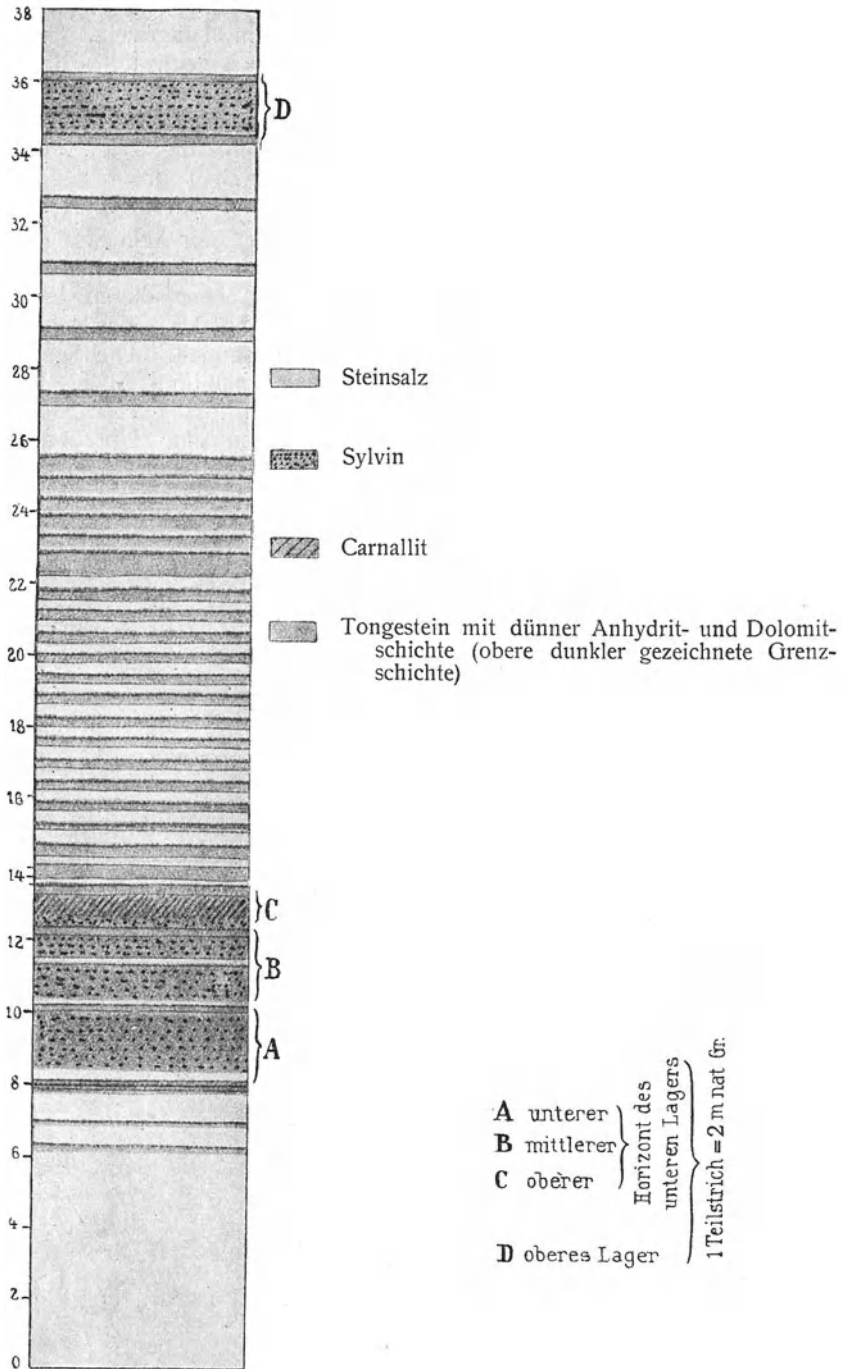


Fig. 211. Übersichtsprofil über die gesamte kaliführende Region von Wittelsheim (Amélie) nach R. Görgey.

denen noch zwei kleine Lager bekannt sind.¹⁾ Das untere Kalilager (Wittelsheim-Amélie 663,7—658,1 m) hat an der Basis etwa $8\frac{1}{2}$ m Halitgestein, dann Salzton mit Anhydrit-Dolomitlagen und darüber ein dreifach gegliedertes Kalisalzlager von grauen bis gelben Halit- und hellroten Sylvingesteinsschichten, im obersten Teile mit einer mächtigen Lage von rotem Carnallit. Das obere Kalilager in Wittelsheim 21,6 m über dem ersteren, 140 m mächtig, zeigt wieder einen Wechsel von Steinsalz- und roten Sylvinitlagen, durch Tonbänder getrennt, in unruhigerer Ausbildung als im unteren Lager (vgl. Profil Fig. 211).

Als gemeinsame Züge in dem ganzen Komplex der Ablagerungen werden hervorgehoben: Basisbank ein Anhydritgestein (mit Dolomit), darüber Halitgesteinsschichten mit unregelmäßiger Oberfläche, über diesen jeweils eine meist rot gefärbte Sylvingesteinsschicht mit horizontaler Oberfläche; je eine Halit- und Sylvinitlage gehören genetisch zusammen. Die Sylvingesteine enthalten lokal stark zerfressen aussehende Carnallitindividuen. Auch die Bänke von Carnallitgestein, welche im Hangenden des oberen Horizonts in dem unteren Kalilager angetroffen werden, zeigen eine Überdeckung von Sylvinit und seitliches Übergehen in ein derartiges Gestein.

Eine Zusammenstellung über Verteilung und Mächtigkeit der Sylvinitgesteine²⁾ in Wittelsheim ergibt:

19 Lagen (92 cm) im unteren Horizont	} Unteres Lager
27 " (78 cm) " mittleren "	
6 " (17 cm) " oberen "	
22 " (87 cm) " oberen Lager	

Die Zusammensetzung typischer Proben von Sylvingesteinen zeigen die folgenden Analysen:³⁾

1. 35⁴⁾ intensivrot, feinkörnig
2. 102 " mittelkörnig, mit Steinsalzwürfeln
3. 200 " fein- bis mittelkörnig
4. 240 " feinkörnig
5. 250 " "
6. 257 " "
7. 267 rot, feinkörnig
8. 273 " "
9. 45 hellrot, mittelgrobkörnig
10. 115 " grobkörnig
11. 165 " "
12. 295 hellrötlich "
13. 310 " "
14. 327 hellrot "

¹⁾ Die Beschreibungen von M. Rózsa, Z. anorg. Chem. **93**, 137 (1915) und Kali **19**, Heft 4 (1920), bringen keine wesentlich neuen Details.

²⁾ R. Görgey, l. c. S. 429.

³⁾ Derselbe, l. c. S. 424.

⁴⁾ Lage im Profil, Zählung von der Basis des unteren Horizonts der Kalilager.

Intensivrote, feinkörnige Sylvingesteine.

	35	102	200	240	250	257	267	273
Rückstand	0,91	11,66	0,18	2,76	1,54	1,09	0,12	0,47
Cl	46,96	45,14	49,29	46,81	47,15	46,60	47,68	48,38
SO ₄	0,26	1,26	0,24	0,73	1,12	0,48	0,16	0,34
Ca	0,13	0,49	0,09	0,39	0,45	0,28	0,05	0,18
Na	1,22	12,13	6,13	4,44	3,75	1,25	1,14	4,60
K	49,94	29,01	43,85	40,02	45,99	49,84	50,79	46,11
H ₂ O	0,13	0,08	0,10	0,08	0,05	0,08	0,09	0,05
Summe	99,55	99,77	99,92 ^{*)}	99,23 ^{*)}	100,05	99,62	100,03	100,13
NaCl	3,11	30,96	15,73	11,36	9,48	3,19	2,99	11,47
KCl	95,46	55,52	83,66	84,55	87,39	95,47	96,69	87,49
CaSO ₄	1,30	13,44	0,51	3,91	3,08	1,26	0,33	0,99
H ₂ O	0,13	0,08	0,10	0,08	0,05	0,08	0,09	0,05
Summe	100,00 ¹⁾	100,00	100,00 ²⁾	100,00	100,00 ³⁾	100,00 ⁴⁾	100,00	100,00 ⁵⁾
sp. Gew.	2,02	2,10	2,01	2,02	2,01			

*) Summe im Original unrichtig.

Hellrote, grobkörnige Sylvingesteine.

	45	115	165	295	310	327
Rückstand	0,19	0,31	0,15	0,13	0,12	0,02
Cl	48,40	48,01	47,66	47,51	47,59	47,62
SO ₄	0,11	0,17	0,10	0,11	0,07	0,00
Ca	0,03	0,07	0,04	0,06	Spur	0,00
Na	3,54	2,71	1,33	0,61	1,03	0,48
K	47,62	48,69	50,62	51,59	51,02	51,79
H ₂ O	0,05	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06
Summe	99,94	99,99	99,93	100,03	99,86	99,97
NaCl	8,94	6,86	3,37	1,54	2,61	1,22
KCl	90,78	92,63	96,31	98,14	97,14	98,70
CaSO ₄	0,23	0,48	0,29	0,30	0,22	0,02
H ₂ O	0,05	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
sp. Gew.		2,01	2,01	1,98	1,99	

Besonders charakteristisch ist das Fehlen von Sulfaten unter den eigentlichen Salzmineralien.

Von den begleitenden Mineralien ist Anhydrit (meist in Form feiner

- 1) 0,04 Fe₂O₃.
- 2) 0,02 "
- 3) 0,02 "
- 4) 0,07 "
- 5) 0,04 "

Nadeln) das einzige Sulfat. Er setzt sich mit Dolomit zu Gesteinslagen zusammen, die sich zwischen die Ton- und Steinsalzsichten einschieben.

Der Dolomit, bzw. richtiger Ankerit, kommt überall sowohl in den erwähnten Randzonen von Ton und Steinsalz als auch an den Rändern der in den Salztönen eingeschlossenen Tonwürfelsalze in kleinen Einzelkristallen oder ganzen Kristallkrusten vor; Träger der Kombination der farblosen oder gelbbraunen Einzelkristalle ist die Form (0221).

Analysen von 1. ausgesuchtes Material aus dem Lösungsrückstande der ersten Steinsalzsicht im Liegenden des oberen Horizonts (450) nach Entfernung der Hauptmenge des innig verwachsenen Anhydrits durch längere Behandlung mit Wasser; 2. harte, zusammenhängende Carbonatrinden der Tonwürfelsalze aus dem oberen der beiden Liegendtöne des unteren Horizonts nach mechanischer Entfernung der fest anhaftenden Tonpartikel und nach längerer Behandlung mit Wasser.

	1.	2.	Molekularquotienten	
			1.	2.
CaO	31,05	29,34	0,5536	0,5231
MgO	16,28	13,53	0,4038	0,3356
FeO	6,26	7,93	0,0871	0,1104
CO ₂	45,63	42,47	1,0370	0,9652
SO ₃	0,46	1,00	0,0057	0,0125
H ₂ O	0,34	0,53		
in unlösl. Rückstand	0,16	4,47		
	100,18	99,27		

Bei Umrechnung auf die entsprechenden Salze und die Summe 100 ergeben sich die Werte 1. und 2., bei Umrechnung auf Carbonate allein 1a. und 2a.

	1	2.	1a.	2a.
CaCO ₃	54,69	51,61	55,41	55,34
MgCO ₃	33,97	28,73	34,41	30,81
CaCO ₄	10,05	12,92	10,18	13,85
CaSO ₄	0,79	1,71	—	—
H ₂ O	0,34	0,53	—	—
Rückstand	0,16	4,50	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Salztöne, einschließlich der Anhydrit-Dolomitgesteine, kommen in dem eigentlichen Kalisalzlager in mehreren mächtigen Lagen, zwei Zwischenlagen im Liegenden des unteren Horizonts, je einer Grenzschicht der Haupthorizonte, ferner dem starken Tonlager über dem unteren Lager, daneben in schmäleren und breiteren Tonbändern innerhalb der Salzgesteine vor. Das Material ist dunkelbraun bis schwarz, meist fein geschichtet.

Typische Analysen wurden von R. Görgey¹⁾ publiziert.

1. Dolomitanhydrit zwischen den beiden Tonlagen im Liegenden des unteren Horizonts,
2. Salzton im Liegenden des unteren Horizonts,
3. Salzton zwischen unterem und mittlerem Horizont,
- 4—8. Salzton und Anhydritdolomit zwischen mittlerem und oberem Horizont,
4. feingeschichteter Liegendton,
5. harter karbonatreicher Salzton,
6. weicher Salzton,
7. feingeschichteter Hangendton,
8. toniger Dolomitanhydrit,
9. Salzton aus dem unmittelbar Hangenden des oberen Horizontes,
10. Hangendton des oberen Lagers.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na	—	0,44	0,43	0,40	0,33	5,37	1,59	0,47	0,67	7,34
K	—	1,22	1,37	0,82	0,44	5,39	1,15	0,16	5,44	0,97
Ca	—	1,12	1,31	1,41	0,60	1,75	2,32	1,12	1,07	0,27
Mg	—	0,28	0,34	0,15	Spur	0,18	0,22	Spur	0,37	0,00
Cl	—	4,18	4,96	3,47	2,16	16,30	7,26	0,77	8,23	12,43
SO ₄	—	0,26	0,07	1,10	0,05	0,60	1,17	2,37	1,04	0,27
CaO	39,59	9,98	9,33	17,70	22,75	6,08	7,87	31,19	8,85	10,51
MgO	1,06	4,08	3,73	8,78	11,76	3,87	4,62	7,08	6,51	3,14
K ₂ O	0,33	5,55	5,99	2,55	1,82	4,13	4,25	0,66	3,94	5,58
Na ₂ O	0,37	0,16	0,02	0,04	0,04	0,00	0,29	0,00	0,02	0,00
Al ₂ O ₃	0,26	13,30	12,40	7,11	4,92	8,30	11,27	2,20	9,55	11,46
Fe ₂ O ₃	0,00	0,55	0,59	0,37	0,22	0,86	1,22	0,00	2,71	0,00
FeO	0,36	2,73	2,31	2,74	3,60	1,73	1,95	2,20	1,97	1,72
SiO ₂	0,65	30,92	31,02	18,82	12,99	24,37	29,08	4,65	27,75	26,43
H ₂ O	1,05	13,03	14,61	8,51	4,87	11,11	13,75	2,31	9,27	5,65
CO ₂	2,47	9,02	8,67	21,03	31,59	7,50	8,91	20,40	11,02	10,13
SO ₃	53,61	1,10	0,85	2,79	0,27	0,36	2,22	21,88	1,45	2,03
org. Substanz	Spur	2,56	2,25	2,79	2,10	1,98	1,13	1,89	0,60	2,63
Summe	99,75	100,48	100,25	100,58	100,51	99,88	100,27	99,60 ²⁾	100,46	100,56

Spezielle Kohlenstoffbestimmungen an vier Gesteinen ergaben:

2. . . . 1,49, 3. . . . 1,55, 9. . . . 0,88, 10. . . . 1,13.

Sehr kennzeichnend ist der hohe Gehalt an wasserlöslichen Chloriden, neben NaCl und KCl besonders an CaCl₂ (und MgCl₂).³⁾

Sowohl das geologische als auch das chemische Bild der Wittelsheimer Salzlager sprechen für eine wiederholt unterbrochene Eindampfung von Meer-

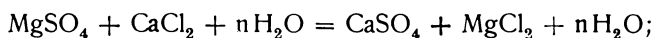
¹⁾ R. Görgey, l. c. S. 443.

²⁾ Summe stimmt im Original nicht.

³⁾ Auch bei M. Rózsa hervorgehoben, Z. anorg. Chem. **93**, 144 (1915).

wasser, wobei die schließlich an $MgCl_2$ reichen Laugen durch zufließende (durch Niederschlagswässer verdünnte) fremde, speziell an Alkalichloriden und Magnesiumsulfat reiche Lösungen in ihrer Zusammensetzung stark verändert wurden. Über die Herkunft dieser Lagen äußert sich L. v. Wervecke.¹⁾

Derlei besondere Bildungsbedingungen würden eine primäre Sylvinitbildung, ferner bei weiterer Anreicherung an $MgCl_2$ auch die Entstehung eines Carnallitgesteins erklären. Das Fehlen von Magnesiumsulfaten und das überreiche Auftreten von Anhydrit erklärt R. Görgey nach der Reaktionsgleichung:



auch der Dolomit würde sich aus solchen Laugen primär ausscheiden können, daneben käme wohl auch sekundäre Bildung durch Umsetzung von Calciumcarbonat mit Magnesiumchlorid in Betracht.

Ob und wie weit in den elsässischen Salzlagern thermometamorphe Umwandlungen in größerem Maße anzunehmen sind, müßte wohl erst näher untersucht werden.

Die Größe des Ablagerungsgebietes, die Mächtigkeit und der hohe Gehalt der kalisalzführenden Zonen haben namentlich seit Beendigung des Weltkrieges zu einem intensiven Abbau namentlich der elsässischen Vorkommen geführt.

Die Kalisalzlagerstätten Rußlands.

Von **Peter Tschirwinsky** (Nowotscherkassk).

1. Lager von Solikamsk-Usolsky am Oberlauf des Flusses Kama im Gouvernement Perm.

Dieses, erst während des Weltkrieges entdeckte Kalivorkommen im Gouvernement Perm, ist heute das praktisch wertvollste von ganz Rußland. Die Namen der beiden Vorkommen weisen schon auf die Salzgewinnung hin, =sol, d. h. Salz. Solikamsk liegt 213 km nördlich der Stadt Perm. Die Salzquellen dieser Gegend wurden seit dem 15. und 16. Jahrhundert zur Salzgewinnung benutzt. In neuerer Zeit sind im ganzen Gebiet von Perm 75 Bohrlöcher mit 85—220 m durchschnittlicher Tiefe angelegt worden. Der Oberlauf des Flusses Kama ist reich an Wäldern und Sümpfen. Solikamsk liegt an einem kleinen Nebenfluß des Kama, Usolka genannt, und ist von Usolje etwa 33 km gegen NNO entfernt. Dieses durch schlechte Aufschlüsse unangenehme Gebiet ist mehrfach von Geologen untersucht worden. Von den neueren Arbeiten seien erwähnt: A. N. Riabinin (1920), P. I. Preobraschewskij und G. Jäger (1927). Aus beigegeführtem, der letztzitierten Arbeit entnommenem Kärtchen (Fig. 212) geht hervor, daß in diesem Gebiete hauptsächlich kupfer-

¹⁾ L. v. Wervecke, Kali 17, Heft 21 (1923); 19, Heft 16 (1923); 21, Heft 23 u. 24 (1927); ferner B. Wilser, Verh. nat. med. Ver. Heidelberg, N.F. 15, Heft 1 (1923); Kali 20, Heft 6 (1927).

führender, brauner Sandstein (P_2^b) und schieferige Tone und Mergel (P_2^a) des Perms entwickelt sind.

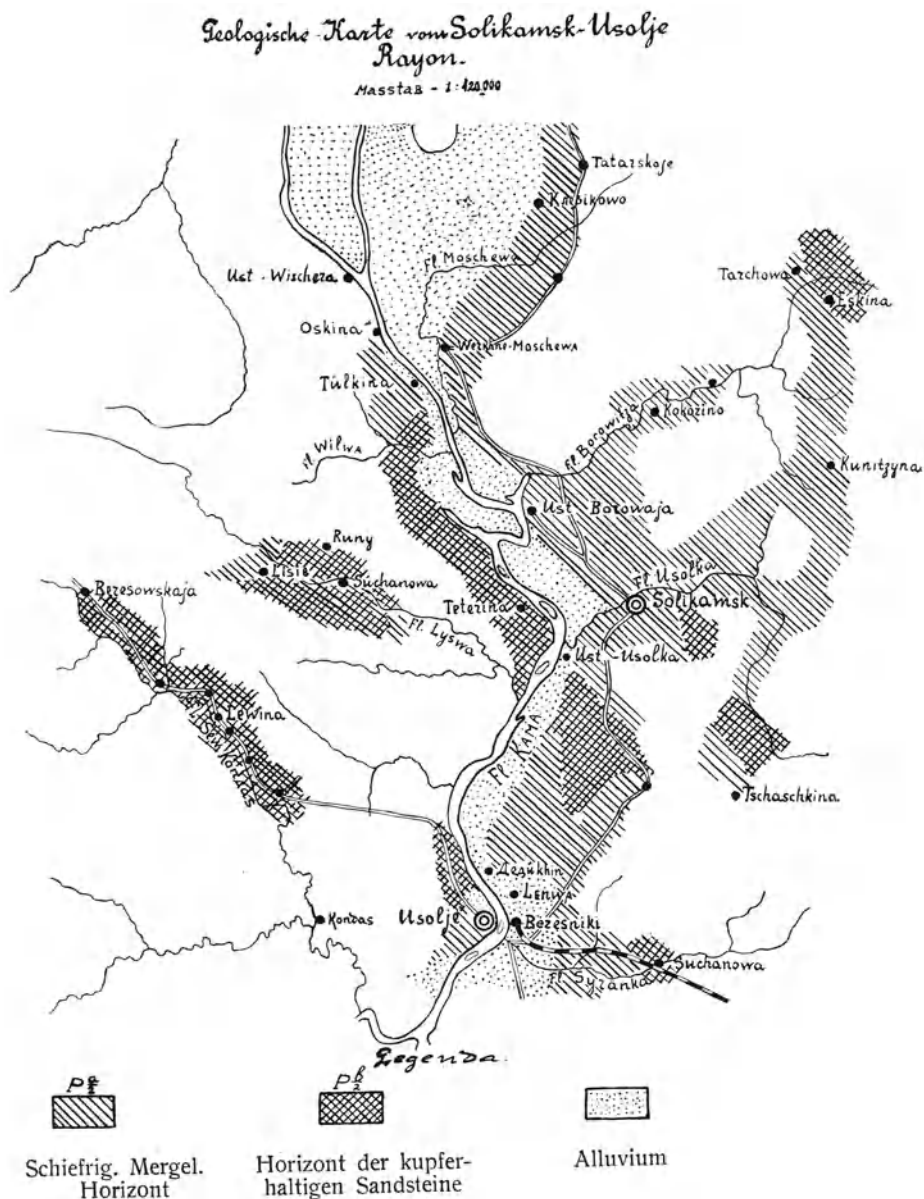


Fig. 212.

Die nur durch Bohrung bekannt gewordene Salzmasse gehört nach G. Jäger der Stufe P_2^a an, doch steht das Alter noch durchaus nicht fest.

A. W. Netschajew und A. N. Riabinin stellen die salzföhrnden Schichten zur Uferstufe des Oberperms, P. Krotow nimmt sie als Permocarbon an,

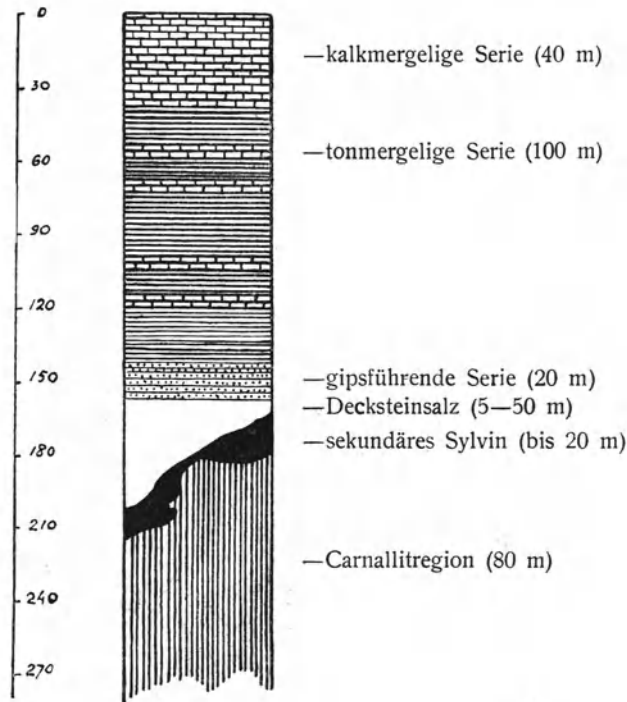


Fig. 213.

A. A. Tschernow stellt sie zur Kungurstufe. Das Profil der Umgebung von Solikamsk kann auf Grund der Bohrergebnisse folgendermaßen angenommen werden:

1. Kalk-Mergel-Serie, 40 m mächtig.
2. Ton-Mergel-Serie, 100 m „
3. Gipsföhrnde Serie, 20 m „
4. Deck-Steinsalz, 3—50 m „
5. Sekundärer Sylvinit nicht immer vorhanden, 0—20 m mächtig.
6. Carnallitregion, 80 m mächtig.
7. Unterer Sylvinitthorizont (Schichten von Sylvin wechseln mit farblosem, grauem und blauem Steinsalz ab) 15—17 m, selten auch 30 m mächtig.
8. Steinsalzlager, das auf mehr als 100 m Mächtigkeit erbohrt worden ist.

Die Entdeckung des Steinsalzes erfolgte im Jahre 1826 durch ein Bohrloch beim Flusse Usolska in einer Tiefe von 79 m. Die erste Sylvinitstufe wurde 1916 durch ein Bohrloch von Ingenieur G. Dering gefunden und von N. S. Kurnakow, K. F. Beloglosow und M. K. Schmatko 1917 beschrieben.

Die Masse der Sylvinitstufe ergab an einer Probe aus 91—92 m Tiefe vom Lüdmilinbohrloch:

KCl	33,96 ‰
NaCl	65,14 „
CaSO ₄	0,27 „
H ₂ O	0,29 „
Unlöslich	0,28 „
	99,94 ‰

Der Sylvin ist meist schellackrot, seltener von orangeroter oder gelber Färbung. Diese Farbe, sowie die des Carnallits rührt von mikroskopisch kleinen Einschlüssen von Eisenglimmer in Form sehr dünner sechseckiger Täfelchen und Nadeln her, wie E. Razumowskaja 1917 gezeigt und auch abgebildet hat. Dadurch lassen sich Carnallit und Sylvin leicht vom Steinsalz unterscheiden. Die Menge dieser Beimischung von Eisenglimmer ist sehr gering; durch Analysen wurde gezeigt, daß sie im Carnallit zwischen 0,07 und 0,33 ‰ schwankt. Auch in deutschen Kalisalzvorkommen hat diese Form des Eisenglanzes die Färbung des Carnallits hervorgerufen (z. B. nach G. Rose, G. Jäger, H. Precht, O. Ruff, A. Johnsen, O. Mügge¹⁾ u. a.). Besonders im oberen Sylvin sind die Eisenglanznadeln reich vorhanden, wo sie sich zwischen Sylvin und Halitkörnern scharen. Im unteren Sylvinithorizont fehlen diese Nadeln vollständig und nur schuppige Bildungen konnten festgestellt werden. E. Razumowskaja hält es nicht für ausgeschlossen, daß diese Nadeln eine andere Zusammensetzung haben und nicht aus Eisenoxyd bestanden, denn im unlöslichen Rückstand konnte sie Fe₂O₃, SiO₂, CaO und MgO bestimmen.

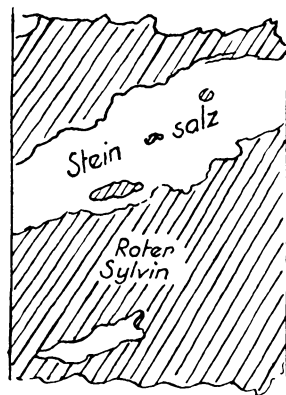


Fig. 214. Ein abgeschnittenes Stück der Kernprobe. Etwas schematisiert. Dunkelroter, körniger Sylvin (schraffiert) und blau- und grauweißes Steinsalz (körniges Gefüge).
Nach P. Tschirwinsky.

In einer Sylvinitstufe (Kernprobe), die mir vom russischen geologischen Komitee überlassen wurde, und die aus der Tiefe von 200 m stammt, fand ich körniges, weißes, graues oder auch stellenweise blaues Steinsalz und scharlachroten Sylvin. In Fig. 212 ist ein schematisches Bild der innersten Masse dieses Aggregates gegeben.

Das erste Bohrloch des russischen geologischen Komitees ist im Jahre 1925 zur Erforschung des Solikamsklagers 260 m vom Lüdmilinsalinenloch angelegt worden. In der Tiefe von 91—92 m traf man auf die obere Sylvinitzone. Dann erfolgte die systematische Anlage weiterer Bohrlöcher. In Tabelle 1 sind Profile aus einem Bohrloche beim Dorfe Ust-Borowskoje (das Profil ist dem von Solikamsk ähnlich) und eines in der Umgebung des Dorfes Beresniki, etwa 32 km südlich von Solikamsk, zusammengefaßt.

¹⁾ Vgl. O. Mügge, Kali 1913 Heft 1. Über die Minerale im Rückstand des roten Carnallits von Staßfurt und des schwarzen Carnallits von der Hildesia.

Tabelle 1.

Salzregionen	Bohrloch in Ust-Borowskoje		Bohrloch in der Salinenfabrik Beresniki	
	Tiefe	Mächtigkeit	Tiefe	Mächtigkeit
	in Metern		in Metern	
Deck-Steinsalz	213—303	50	—	—
Obere Sylvinitregion	303—315	12	230—247	17
Carnallitregion	315—370	55	247—291	44
Untere Sylvinitregion	370—385	15	291—304	13
Unteres Salzlager	von 385 ab	—	von 304 ab	—

Drei Bohrlöcher lassen unsere Kenntnisse über die Verbreitung der Salzflöze in diesem Gebiete wesentlich erweitern. Die Strecke, die als salzföhrnd angenommen werden kann, dürfte sich auf 300—320 qkm errechnen lassen und als mögliche Salzvorräte können im Ober-Kama-Bezirk 3—3,5 Milliarden Tonnen gemutet werden. Das erforschte Areal bei Solikamsk umfaßte 1926 16 qkm. Die Carnallitregion zeigt eine Gesamtmächtigkeit der abbauwürdigen Schichten von nicht weniger als 35 m mit einem durchschnittlichen Gehalt von 20% KCl (d. i. 13% K₂O). Daraus ergibt sich ein Vorrat von 7963000 Tonnen K₂O pro qkm. Die Gesamtmächtigkeit der Sylvinitzone ist gleich 11 m mit 24% KCl (16% K₂O). Dies ergibt 3504270 Tonnen K₂O auf 1 qkm. Der Gesamtvorrat der beiden Zonen ergibt dann 11467270 Tonnen K₂O auf 1 qkm. Hierbei sind nur die Schichten in Betracht gezogen, die nicht dünner sind als 1 m und mit KCl-Gehalten von mehr als 10%. Daraus kann man ersehen, daß die Solikamsklager, bezogen auf eine Gesamteinheit der Fläche etwa als 5 mal reicher geschätzt werden als die Lager im Elsaß, wo noch dazu die Kalisalze viel tiefer liegen (etwa 500 m) als in Solikamsk. Nach den Angaben bis zum 1. Oktober 1927 wurden folgende Areale bei Solikamsk, Ust-Borowskoje (Ust-Borowoje) und Beresniki erschürft.

Solikamskrayon:

Areal A (Bohrlöcher Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, und 11) in der Umgebung von Solikamsk	27,5 km
„ B (Bohrloch Nr. 9) Ust-Borowskoje	1 „
„ C (Bohrlöcher Nr. 1, 2, 3) Umgebung von Beresniki	19,5 „
	Total 48 km

Die Carnallitregion dieser drei Bezirke A, B und C enthält mehr als 300 Millionen Tonnen K₂O und die Sylvinitregion 202 Millionen Tonnen, also beide zusammen etwa 502 Millionen Tonnen K₂O. Die hydrologischen Verhältnisse scheinen recht günstig zu sein und könnten nur durch ein eventuelles Vorhandensein tektonischer Spalten verschlechtert werden. Mit Gips vermengter Ton und reiner, dichter, sehr fester Gips bilden eine günstige Decke für die darunterliegenden Salzflöze.

Für diese Salzlager ist charakteristisch das völlige Fehlen der Sulfate, abgesehen von dünnen Kieseritschnüren im unteren Teile der Carnallitregion.

Außer den erwähnten Bohrproben sind diese Salzlager aber auch noch anderweitig untersucht worden, so wurden gravimetrische Messungen vor-

genommen. Die Salzlösungen aus den Bohrlöchern sind chemisch geprüft worden, so die Gehalte an Brom und Jod in der Carnallitregion, Salzausscheidungsversuche sind angestellt worden usw. Das Salzlager scheint als eine Kuppe zwischen zwei Kalksteinmassiven entwickelt zu sein. Der eine Flügel fällt steil ab, während der andere flach ist; hier ist mit der Anlage des ersten Schachtes begonnen worden, der wohl mehr Einzelheiten über den Bau dieser interessanten Lagerstätte zutage fördern wird.

Aus den Bohrlöchern Nr. 5 und 6 sind 53 Untersuchungen der Carnallitzone auf den Bromgehalt vorgenommen worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, entnommen aus Arbeiten von J. W. Moratschewsky und A. N. Fedorowa (1928), sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2. Bohrloch Nr. 5 von Solikamsk.
Carnallitregion.

Laufende Nummer	Intervalle der Tiefen in Metern	Mächtigkeit	Unlösliches %	%			Br-Gehalt	
				H ₂ O	Mg	Carnallit	total	auf Carnallit bezogen
1	97,41 — 98,50	1,09	0,73	9,29	1,79	20,40	0,060	0,294
2	98,50—100,00	1,50	4,07	21,34	4,61	52,59	0,096	0,182
3	100,00—101,50	1,50	1,22	28,50	6,65	75,84	0,120	0,158
4	101,50—104,50	3,00	0,91	19,68	4,32	49,27	0,084	0,170
5	104,50—107,50	3,00	—	23,57	5,25	59,88	0,100	0,167
6	107,50—108,34	0,84	—	23,42	—	(60,19)	0,096	0,159
7	110,20—113,50	3,30	0,50	25,88	—	(66,71)	0,108	0,162
8	114,00—116,50	2,50	2,84	7,27	—	(18,68)	0,036	0,193
9	123,63—125,50	1,87	2,43	17,82	4,08	46,53	0,080	0,172
10	125,50—128,50	3,00	1,26	3,04	0,64	7,30	0,022	0,301
11	128,50—131,50	3,00	1,93	13,83	3,09	35,24	0,064	0,181
12	131,50—133,00	1,50	0,58	28,78	6,44	73,45	0,120	0,163
13	133,00—134,67	1,67	0,43	18,45	4,17	47,56	0,080	0,168
14	138,25—140,20	1,95	0,79	25,32	5,70	65,01	0,132	0,203
15	140,20—142,00	1,80	0,27	28,87	6,60	75,27	0,128	0,170
16	142,00—145,00	3,00	0,63	20,18	4,57	52,12	0,088	0,169
17	145,00—146,50	1,50	1,13	16,30	3,73	42,54	0,072	0,169
18	146,50—148,00	1,50	1,39	18,64	4,31	49,16	0,080	0,163
19	148,00—151,00	3,00	1,58	17,93	3,98	45,39	0,084	0,185
20	151,00—154,00	3,00	1,42	10,93	—	(28,09)	0,048	0,171
21	160,00—161,87	1,87	3,60	9,49	1,96	22,35	0,048	0,215

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß der Bromgehalt zwischen 0,3 und 0,14% schwankt, meist sich zwischen 0,09 und 0,12% bewegt und daß der Bromgehalt mit dem Carnallitgehalt der Probe wächst. Dieses Vorwalten beweist, daß auch hier, gleichwie in den Kalisalzlagern Deutschlands das Brom isomorph als Bromcarnallit dem Carnallit beigemischt ist. Rechnet man den Bromgehalt auf Carnallit (als 100 angenommen) um, so bekommt man Werte 0,16—0,22%, nur selten 0,145 oder 0,25—0,30% Br im Carnallit. Der Bromgehalt ist von der Tiefe nicht abhängig; dieses Element ist also gleichmäßig verteilt. Vorstehende Tabelle ist aus zwei Tabellen ausgewählt.

Viele Analysen der Salzlösungen aus Bohrlöchern von Solikamsk, Ust-Borowskoje, Lenwa und Beresniki haben gezeigt, daß ihr KCl-Gehalt zwischen

Табелле 3. Chemische Zusammensetzung des Salzwassers aus Solikamsk, Ust-Borowskoje, Lenwa und Beresniki (1916).

	In 100 Gew.-Teilen des Salzwassers sind enthalten							Nach Umrechnung sind in 100 Teilen der Salzlösung enthalten								
	Ca	Mg	Na	K	SO ₄	Cl	Trockener Rückstand	Spez. Gewicht	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	NaCl	KCl	Summe der Salze	$\frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}}$
1. Solikamsk. Lüdmilj-Bohrloch, Salinentabrik Troizky	0,14	0,08	8,55	1,40	0,45	14,44	25,06	1,2048	0,47	—	0,19	0,15	21,73	2,68	25,22	8,1
2. Solikamsk. Troizky-Salinentabrik. Mutterlage nach 5 x Kochen	0,33	0,18	8,67	5,87	0,75	19,08	34,82	1,2146	1,06	—	0,69	0,06	22,03	11,09	34,93	2,0
3. Ust-Borowskoje. Iwanowsky-Bohrloch in der Borowsky-Fabrik	0,20	0,14	8,89	1,36	0,31	15,43	26,33	1,2014	0,52	0,11	0,28	—	22,56	2,58	26,05	8,5
4. Lenwa. Iwanowsky-Bohrloch	0,18	0,10	7,64	2,91	0,40	14,85	26,08	1,1990	0,56	0,04	0,39	—	19,40	5,51	25,90	3,5
5. Lenwa. Alexandrowsky-Bohrloch aus der Tiefe von 168 Meter	0,18	0,12	4,25	2,88	0,38	9,81	17,62	1,1485	0,54	0,08	0,46	—	10,80	5,48	17,36	2,0
6. Lenwa. Mutterlage	0,94	0,36	7,92	2,69	0,53	17,14	29,58	1,2112	0,75	1,99	1,43	—	20,19	5,14	29,50	3,9
7. Beresniki. Wasser aus Bohrloch Nr. 5 der Salinentabrik von Libimow, Solvé und Kee	0,14	0,13	7,91	2,12	0,38	14,34	25,62	1,2032	0,48	—	0,44	0,06	20,10	4,04	25,12	5,0
8. Beresniki. Mutterlage von ebendort	0,18	0,23	8,73	3,39	0,38	17,78	30,69	1,2105	0,52	—	0,32	—	22,17	7,75	31,44	2,7

2,6 und 5,5% schwankt, daß Magnesiumsalze nur schwach vertreten sind ($MgCl_2$ 0,19—0,46 oder in der Mutterlauge nach Absatz von Steinsalz 0,69—1,43%). Die vorstehende Tabelle gibt einen Überblick über diese Untersuchungen.

Andere Salzkomplexe, die aus Salzlösungen aus dem Bohrloch Lüdmlin in Solikamsk gewonnen worden sind, sind unter I—V zusammengestellt und solche aus dem Bohrloche Aphinogenowsky unter VI—VII.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
KCl . . .	34,21	0,84	6,67	11,91	63,23	6,84	13,44
NaCl . . .	65,03	97,49	89,53	85,93	21,74	89,65	83,06
CaSO ₄ . .	0,26	1,12	0,79	0,27	4,40	2,58	1,30

Bei den Bohrungen im Salzgebiet der Kama sind auch vielfach Gasausscheidungen beobachtet worden. Die Analysen ergaben 47—80% Stickstoff (inklusive Edelgase), 1,5—20,5% Sauerstoff (vermutlich aus der Atmosphäre entnommen!) sowie 1,9—17,4 Wasserstoff und 6,7—33,6 Methan. Speziell an Edelgasen wurden gefunden:

Summen der Edelgase . . .	0,899	0,938	0,154
Argon, Krypton, Xenon . . .	0,817	0,936	0,150
Helium und Neon	0,002	0,002	0,004

2. Kalisalzvorkommen an anderen Stellen der Permablagerungen Rußlands.

Die systematischen Untersuchungen der Wässer aus Bohrlöchern, sowie der Salzquellen aus dem nordwestlichen Teil der Ablagerungen des russischen Permmeeeres auf Kalisalze in den Gouvernements Wologda, Jaroslaw, Kostroma, Wladimir und Nischni-Nowgorod haben nur geringfügige Kalimengen ergeben (0,004—0,03% KCl). In Iletschaja Sastschita wurden durch Schürfungen 0,06—0,17% Kalium in Salzquellen festgestellt. Bei Erdölbohrungen bei der Stadt Gurijew am Unterlauf der Flüsse Ural und Emba, im Ural wurde ein Steinsalzlager entdeckt mit einem KCl-Gehalt von 2—4% im Durchschnitt, selten nur mit 5,86% KCl. Im Salzsee Inder hat das Wasser 1,74% KCl; da dieser Salzsee Zuflüsse erhält, die Salzlager auslaugen, so kann man daraus schließen, daß dort in der Tiefe noch Kalisalze vorhanden sein müssen.

In der Bakhmutmulde in der Ukraine, wo reiche Steinsalzlager bekannt sind, ist bis jetzt kein Kalisalz gefunden worden.

3. Die Salzseen der Halbinsel Krim.

Das Büchlein von I. A. und A. S. Kablukow: Die Salzseen der Krim als eine Quelle von Natrium- und Kaliumsalzen (Moskau 1915) ist eine wichtige Arbeit zur Kenntnis und Verbreitung der Kalisalze in den verschiedenen Salzseen des Gebietes. Die beiden folgenden Tabellen sind dieser wertvollen Arbeit entnommen.

Die Werte der letzten Tabelle sind nach der ersten berechnet. In dieser letzten Tabelle sind angegeben:

1. Ort.
2. Spezifisches Gewicht des Wassers.
3. Trockener Rückstand in Gramm in 1 Liter.
4. Natriumchlorid in Gramm.
5. Natriumchlorid in Prozenten im trockenen Rückstand.

Tabelle 4. Die Gewässer der Salzseen der Halbinsel Krim.

Name der Seen	Spez. Gew.	Prozentgehalt auf 100 Salzlösungen bezogen										Trockener Rückstand	Verhältnis NaCl zu KCl
		Br	Cl	SO ₄	Ca	Mg	NaCl	KCl					
Schwarzes Meer	1,015	—	0,929	0,1106	0,026	0,069	1,38	0,037	1,935	37,13			
Saksysee	1,101	0,02	6,85	1,16	0,08	0,88	7,86	0,409	12,43	19,21			
Sassky-Siwasschsee	1,143	0,051	9,92	1,30	0,106	0,329	12,48	0,329	17,71	37,93			
Saksy „Zapas“	1,221	0,065	15,03	1,78	Sp.	1,53	19,88	0,605	27,16	32,86			
Saksaja	1,266	0,44	16,23	2,9	—	4,25	6,81	2,106	29,53	3,23			
Geititschkysee	1,262	0,206	15,67	4,53	0,05	4,69	7,79	0,808	28,98	9,63			
Siwasch bei Geititschsk	1,063	0,017	4,49	0,595	0,086	0,328	5,61	0,156	8,03	35,92			
Salkowo	1,241	0,121	14,87	3,28	—	2,56	15,48	1,05	28,1	14,71			
Salkowo	1,236	0,096	14,95	3,82	Sp.	2,44	15,77	0,962	27,83	16,40			
Tschongarsky	1,237	0,08	14,75	3,09	Sp.	2,44	16,44	1,02	27,67	16,11			
Tschongarsky	1,219	0,063	15,30	3,09	Sp.	1,41	19,98	0,625	26,85	31,96			
Siwasch bei Taganasch	1,224	0,098	14,38	1,88	—	1,96	17,1	0,78	26,54	21,92			

Tabelle 5. Die Salzseen der Halbinsel Krim.

Name der Seen	Spez. Gew.	Trockener Rückstand	MgSO ₄ ·MgCl ₂										KCl: Br
			NaCl	NaCl	KCl	SO ₃	SO ₄	Mg	Ca	Br	Cl		
Schwarzes Meer	1,015	19,64	14,11	71,84	0,38	0,938	1,123	0,70	0,264	—	9,429	0,366	5,4
Saksysee	1,101	136,8	86,56	63,29	4,54	10,64	12,77	9,69	0,880	0,200	75,42	0,440	20,0
Saksy-Sasskysee	1,143	202,4	142,64	70,46	3,76	114,3	14,860	10,11	1,217	0,583	113,40	0,541	0,4
Saksy „Zapas“	1,221	330,6	242,7	73,19	7,4	18,10	21,73	18,68	Sp.	0,794	183,50	0,529	9,35
Saksy	1,266	373,8	361,13	23,04	26,67	30,60	36,72	53,87	—	5,57	205,4	0,264	4,8
Siwasch-Geititschsk	1,063	85,40	59,57	69,75	1,66	5,25	6,32	3,486	0,914	0,18	47,73	0,550	9,2
Geititschkysee	1,262	345,7	98,2	29,44	10,2	47,70	57,23	59,19	etwa 0,6	2,60	197,7	0,410	4,0
Salkowo	1,236	344	194,94	56,65	11,86	29,04	34,95	30,16	Sp.	0,99	184,8	0,543	12,0
Salkowo	1,241	348,6	192,04	55,08	13,06	33,91	40,70	31,77	„	1,50	184,5	0,608	8,7
Tschongarsky	1,219	327,3	243,49	74,36	7,61	14,72	17,67	17,19	„	0,738	180,5	0,448	10,0
Tschongarsky	1,237	342,3	203,32	59,39	12,68	13,85	32,22	30,18	„	0,990	181,5	0,598	12,6
Taganasch	1,224	324,5	209,31	64,44	9,59	13,91	23,00	24,00	„	1,20	176,0	—	8,0

- 6. Die Menge des Kaliumchlorides.
- 7a und 7b. SO_3^- - und SO_4^- -Gehalt.
- 8, 9, 10 und 11. Die Menge von Ca, Mg, Br und Cl.
- 12. Das Verhältnis von MgSO_4 zu MgCl_2 .
- 13. Verhältnis von KCl zu Br.

Bei Kristallisationsversuchen aus Mutterlauge, die schon NaCl abgesetzt haben, scheidet sich Glaubersalz aus und die Lösung reichert sich an Kaliumsalzen an, wie aus Arbeiten von Kablukow hervorgeht, der eine Reihe solcher Versuche ausgeführt hat.

In den Jahren 1918—1923 sind durch den „Krymsalztrest“ (Krymsoltrest) eine Reihe praktischer Versuche zur Gewinnung von Kalisalzen ausgeführt worden, die Erfolg hatten. So wurde beispielsweise im Jahre 1918 durch die Ziablowsaline etwa 20 Tonnen KCl erhalten. Im Jahre 1923 wurde nach einem ungemein trockenen und heißen Sommer — es fielen vom April bis September so gut wie gar keine Niederschläge — aus dem Saksysee 246 Tonnen unreiner Kalisalze gewonnen, die nach erfolgter Umkristallisation und chemischer Reinigung etwa 50—65 Tonnen Kalidüngemittel (mit 30—40% K_2O) gegeben haben.

4. Die Salzseen von Manytsch.

Diese Gruppe von Salzseen liegt zwischen Schwarzem und Kaspischem Meere, gehörte früher zum Dongebiete, wird aber jetzt dem Nordkaukasischen Gebiete zugerechnet. Steinsalz wird dort seit langer Zeit gewonnen, doch ist die Produktion nach wie vor geringfügiger Natur. Der Grusskysee ist der wichtigste der zur Salzgewinnung benutzten. P. Lastschenko und A. Rytshchenkow haben mit dem Wasser dieses Sees eine Reihe von Kristallisationsversuchen gemacht. Die fraktionierte Kristallisation bei der konstanten Temperatur von 25° C ergab Resultate, die in nachstehender Tabelle zusammengefaßt sind.

Tabelle 6. Die Produkte der direkten Einengung der Salzlösung des Grussky-Sees bei 25° C.

Gewichte in Grammen	%	Name und Formel der Salze
3	1,15	Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
86	33,08	Reines Steinsalz (NaCl)
45	17,31	Natriumchlorid (NaCl) mit Beimischung bis 6% Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
32	12,31	Bittersalz mit Beimischung von NaCl ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{aq.} + \text{NaCl}$)
9	3,46	Kainit + Bischofit + Steinsalz ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$)
85	32,69	Carnallit + Kieserit + Bischofit + Steinsalz ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$)
260 g (in 1 Liter)	100,00	

Literaturverzeichnis.

1. A. Krasnopolsky; Allgemeine geolog. Karte von Rußland. Blatt 126. Perm-Solikamsk 1889, 532 S. Mit 1 Karte. Mém. d. Comité géolog. Vol. XI, Nr. 1.
2. A. N. Riabinin; Sur les conditions géolog. d. trouvailles de sels de potassium dans le district Solikamsk, gouvern. Perm. Mit 3 Karten. S. 1—48. Comité géolog. Matériaux pour l. géolog. générale et appliquée. Diese Arbeit enthält die Literatur von 1752—1920.
3. A. Ivanov, G. Jäger et H. Razumowskaja; Matériaux concernant l'étude de la région salifère de la Kama. Livraison II. Mit 3 Karten. Comité géolog. Matériaux pour l. géolog. générale et appliquée. Livraison 105. p. 1—74.
4. P. Preobraschewskij; Vorläufiger Bericht über geologische Forschungen seit 1. Oktober 1925 bis 1. Oktober 1926. Matériaux p. l. géolog. générale et appliquée. Livraison 194. 1927, p. 1—94.
5. Derselbe; Entdeckung der Kalisalze in Solikamsk. Botschafter (Vestnik) d. geolog. Komitees 1925. Nr. 1, S. 9—11.
6. Derselbe; Neue Kalisalzlager im Ural. Z. prakt. Geolog. **35**, 113 (1927).
7. N. Kurnakow; Sur la découverte du minéral de kaliumchlorure de kalium ou sylvine en Russie. Bull. de l'Acad. des sc. Petrograd 1916, p. 1411—1412.
8. Derselbe und K. Beloglasow und M. Schmatko; Les gisements de chlorure de kalium dans la formation salifère de Solikamsk. Bull. de l'Acad. des sc. Petrograd 1917, Nr. 8, p. 467—474.
9. N. Kurnakow; Über Kalisalze in Salzlösungen von Solikamsk. Nachrichten des Institutes für angewandte Chemie 1922, Lieferung 1, S. 40.
10. Derselbe; Le gisement des sels de potassium à Solikamsk; Comptes Rendus de l'Acad. des sc. de l'USSR. 1926, S. 21—23.
11. K. Beloglasow; Kristallisationsversuche mit Salzlösungen aus Ust-Borowkoje und Solikamsk. Nachrichten des Institutes für Physik-chem. Analyse (1922—1924), **2**, Lieferung 2, S. 492.
12. N. Efremow; Die Kalisalze des Uralgebietes und ihre Rolle in der Entwicklung der chemischen Industrie. Verh. d. Ersten staatlichen bergwissenschaftlich-technischen Versammlung 1926, S. 145.
13. D. P. Manoew; Kali; Abhandlung in der Sammlung der Abhandlungen „Nicht-Erze“ **1**, KEPS. Leningrad 1926.
14. N. Schadlun; Die Kalisalzlager von Solikamsk; Mineral. Resources and their Technology, Moskau 1926, Nr. 10—11, S. 774.
15. Derselbe; Materialien zur Ausnützung der Kalisalzlager im Kamagebiet; aus „Oberfläche und Erdgeschoß“. Leningrad 1926, **4**, Nr. 7—9, S. 4.
16. Kalium in den Abhandlungen im Botschafter (Vestnik) des geolog. Komitees. Leningrad 1927, Nr. 1, S. 17; Nr. 6, S. 75 und 1928, Nr. 1, S. 75.
17. Potash salts in Annual Report on the Mineral Resources of USSR. during fiscal year 1925/26 and 1926/27. Leningrad 1927 und 1928.
18. L. von zur Mühlen; Kalilager von Solikamsk im Gouv. Perm. „Kali“ 1927, 1.
19. Iw. Al. Kablukow und Al. S. Kablukow; Die Salzseen der Krim. Moskau 1915. Mit 17 Fig., S. 1—103.
20. B. Panteleimonow; Das Kaliumchlorid und die Möglichkeit seiner Gewinnung aus Salzseen. Bergjournal (Gorny Journal) 1925, Nr. 4, S. 288.
21. P. Lastschenko und A. Rytschenkow; Über Salzseen des Salzgebietes; Nordkaukasisches Meliorationsbulletin; Nowotscherkassk 1917, Nr. 7.
22. P. Tschirwinsky; Zur Frage der Überflutung des Grusskysees; Nordkaukasisches Meliorationsbulletin; Nowotscherkassk 1917, Nr. 12, S. 273.
23. J. O. v. Buschman; Das Salz. Leipzig 1909, Bd. 1, S. 3—55 (Rußland).
24. Steinsalz und die Salzseen. KEPS. Nutzbare Mineralien, **4**, Lieferung Nr. 35. Leningrad 1924. Eine von vielen Autoren verfaßte Abhandlung.

Die spanischen Kalilagerstätten.

Von **Aug. Marin** (Madrid).

Übersetzt von **C. Doelter** (Wien).

Die Kalilagerstätten Spaniens gewinnen immer mehr größere Bedeutung. Die Kaliwerksgesellschaft von Suria, welche von der Solvaygesellschaft in Brüssel geleitet wird, hat bereits Gruben in vollem Betrieb. Täglich werden 700 Tonnen aus der Grube gefördert, aus welchen täglich 120 Tonnen Kaliumchlorid erzeugt werden, welche einen Gehalt von 80—84% an Kaliumchlorid enthalten.

Ferner hat die spanische Gesellschaft „Union general de explosivos“ einen Schacht abgeteuft, welcher seiner Fertigstellung entgegensteht; diese Gesellschaft hat dann noch einen Zwillingschacht abgeteuft, welcher bereits im Fortschreiten ist. Ferner hat diese Gesellschaft bereits die Transportmittel zu bauen angefangen, ebenso die Anlagen zur Verwertung der Salze.

Andererseits betreibt Herr Viveo mit Hilfe einer englischen Gesellschaft Bohrungen auf der Grube „Salinas Victoria“, während dem wartet auch eine andere Bergwerksgesellschaft, welche mit dem deutschen Kalisyndikat in Verbindung ist und groß angelegte Schürfarbeiten ausführt, auf ihre Konzessionen.

Alter der spanischen Kalilagerstätten.

Die kalisalzführenden Schichten Spaniens entsprechen dem Alter nach dem unteren Oligocän (Sarnosienstufe), wobei die Schicht einen dem Pyrenäengebirge parallelen Gürtel bildet. Die Ausdehnung desselben ist sehr groß, da er sich von der Mittelmeerküste fast bis zur cantabrischen Küste hin erstreckt. Auf der alten geologischen Karte Spaniens, welche vor vielen Jahren ausgegeben wurde, erscheint das Oligocän im Miocän enthalten, welches das Ebrotal ausfüllt; dies geschah nach der alten Klassifikation Lyells; die neueren Untersuchungen haben aber gezeigt, daß beide Formationen vorhanden sind. Es ist aber schwierig, die beiden voneinander abzugrenzen, da petrographisch die Schichten sehr ähnlich, und paläontologische Merkmale sehr selten sind.

Arbeiten von Vidal und Deperet haben aber gezeigt, daß fast alles Tertiär der Ebroablagerungen in Catalonien dem Oligocän zuzuschreiben ist, Schreiber dieses hat kürzlich die beiden Stufen im Ebrotal selbst getrennt.¹⁾

Studien, welche in den Provinzen Huesca, Zaragoza und Navarra ausgeführt wurden, gestatten diese beiden Schichtkomplexe voneinander in den genannten Gegenden zu trennen, und wir sind zu dem Schlusse gelangt, daß das Miocän das Zentrum des Tertiärbeckens einnimmt, während das Oligocän einen weiten Gürtel ringsum bildet. Demnach hat sich auf einer oligocänen Ablagerung, welche sehr ausgedehnt ist und welche den ganzen Raum einnimmt, welcher auf der geologischen Karte als Miocän eingetragen ist, dann erst eine viel weniger ausgedehnte Miocänschicht abgelagert hat.

In Catalonien ist der ganze Gürtel, welcher vorhin erwähnt wurde, in seiner ganzen Ausdehnung oligocän und er erstreckt sich durch die Provinzen Huesca und Navarra, wobei er sich auf die sekundären Randfalten der Pyrenäen anlehnt.

¹⁾ A. Marin, Notas estratigraficas acerca de la cuenca terciaria del Ebro, Bol. Inst. geolog. u. min. España 1928.

In den Provinzen Tarragona, Teruel, Zaragoza und Logroño sieht man den Südrand der oligocänen Ablagerung meistens einen Gürtel bilden, welcher enger ist als der des Nordrandes.

Ausdehnung des Kalisalzterrains.

Was die Arbeiten speziell auf Kalimineralien anbelangt, so sind sie gegenwärtig auf die catalonische Region beschränkt. Fast die ganze untersuchte Ablagerung liegt in der vom spanischen Staat reservierten Zone. Nach den offiziellen Äußerungen ist deren Ausdehnung 172000 Hektar. Dabei wurden die früher zuerteilten Gerechtsamen reserviert. Diese privaten Konzessionen sind folgende:

Minas de Potasa de Suria	19650 Hekt.
Unión Esp. de Explosivos	10788 "
Sociedad La Minera	26973 "
Fodina S.A.	31334 "
Juan Vives Gisbert	1914 "
Herederos Enrique Villate	2150 "
Rob. Stow. Bradley	800 "
Varios	66 "

Das vom Staat reservierte Terrain hat eine Ausdehnung von 378000 Hektar.

Innerhalb dieser Zone wurde eine approximative Begrenzung für die Salzzone, welche das Zentrum der Anlagerung einnimmt, durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Versuche bei den Bohrungen kommen wir auf eine Ausdehnung von 172000 Hektar.

Die kaliführende Zone ist aber noch beschränkter, weil an den Rändern der Salzablagerung sich nur das gewöhnliche Steinsalz findet.

Wir haben in der Kalisalzregion eine Schätzung der Lagerstätten in bezug auf die bereits in Betrieb befindlichen und nachgewiesenen Terrains durchgeführt. Wir kamen zu folgenden Daten:

In dem Suriadistrikt ist eine Ausdehnung von 10800 Hektar festgestellt; nehmen wir für diese Lagerstätte eine Mächtigkeit von Kalisalz von 2 m an, und nehmen wir ferner eine Dichte von 2 für diese Schicht, so ergeben sich 432 Millionen t von K_2O , oder mehr als 800 Millionen t Kaliumchlorid mit 80—82% KCl. Von dieser Menge schätzen wir Dreiviertel Carnallit und ein Viertel Sylvinit.

In Cardona kann man als erwiesen 600 Hektar annehmen, das entspricht 24 Millionen t K_2O und ungefähr 50 Millionen t Kaliumchlorid (mit 80—82%). Es ist möglich, daß hier der Sylvinit ein Drittel des Ganzen ausmacht.

An der Grenze der Provinzen Barcelona und Lérida, in Castellfuillit, hat man ebenfalls die Lagerstätte erkannt, aber doch nur sehr ungenau. Wir glauben, daß dort etwa eine Quantität von 2 Millionen t K_2O oder 4 Millionen t Kaliumchlorid (mit Gehalt 80—82%) vorhanden ist.

Wir haben die Berechnung der Mengen unabhängig von Zufällen ausgeführt, wobei wir zu folgenden sichergestellten Resultaten kommen:

Zone von Suria	432 Millionen t
Zone von Cardona	24 " "
Zone von Castellfuillit	2 " "
	<hr/>
	458 Millionen t

Man hat also im ganzen etwa 900 Millionen t Kaliumchlorid (80—82%) anzunehmen. Davon sind etwa 250 Millionen t Sylvinit, der Rest Carnallit.

Übrigens wurde in der Salzregion ein Teil bei der Berechnung ausgeschlossen, da die Ausbeutung infolge zu großer Tiefe des Lagers zu schwierig ist, zum Teil auch weil das Salz dort kaliarm ist.

Dieser nicht einbezogene Teil hat eine Ausdehnung von 13300 Hektar.

Man wird daher annehmen, daß in der Salzzone von 172000 Hektaren ein Teil von der Ausdehnung 11500 Hektar mit Sicherheit das Kalisalzlager enthält, während 13300 Hektar von der Ausbeutung ausgeschlossen sind, da diese zu schwierig wäre, endlich verbleibt demnach der Rest mit 147000 Hektar, welche noch aufzuschließen sind.

Die Lagerstätte ist gefaltet infolge von Verschiebungen, welche zum Schluß der Oligocänperiode und zu Anfang des Miocäns erfolgten. In den Antiklinalen nähert sich das Kalisalz der Erdoberfläche; man hat daher die Aufschlußarbeiten in diese Antiklinalen verlegt.

In der geologischen Karte von Catalonien, welche das geologische Institut verfaßt hat, wurden alle diese Faltungen eingetragen. In den Salzdistrikten von Suria und Cardona wurden die Untersuchungen mit größter Intensität realisiert. Übrigens setzen sich die genannten Falten auch in die Provinzen von Huesca und Navarra fort. In der erstgenannten Provinz beobachtet man die Antiklinale von Nuestra Señora de Puayo und von Tamarit, welche die letzten Ausläufer der Sierra Almenara sind. Beide führen große Mengen von Gips.

In der Provinz Navarra konnten wir ein Profil von Pamplona bis Arnedo machen;¹⁾ wir beobachteten hier das Oligocän mit Einfall nach Süden, welches sich auf miocäne Mergel lagert, ganz so, wie dies in der Provinz Barcelona der Fall ist bezüglich der Lutensischen Stufe bei Vich und Manresa. In Tafalla existiert eine Antiklinalfalte, deren Achse eine Richtung verfolgt ungefähr nach Ostwest, und in dem Scheitel zeigt sie wieder Gips; auch im Süden davon sieht man eine weitere große Falte, wieder mit Gips.

In Calahora zeigt sich das Miocän gemeinsam mit dem im Ebrothal, wo es die oligocänen Schichten bedeckt. Im Norden von Arnedo zeigt sich das Oligocän wieder mit Einsenkung nach Norden und stützt sich hier auf die sekundären Formationsglieder.

Es ist von Interesse, daß am Kontakt des Oligocäns mit dem Eocän, in welchen Schichten Pamplona liegt, eine Anzahl von Salzbrunnen existieren; diese ergeben, wenn das Wasser abgeleitet wird, Kochsalz, welches dort verkauft wird.

Unter diesen Salzbrunnen gibt es drei, welche außer Kochsalz auch Kaliumchlorid enthalten. Die Ingenieure des geologischen Instituts Del Valle, Mendizabal und Cincunegui haben von den betreffenden Lokalitäten Proben eingesammelt, welche im chemischen Laboratorium des geologischen Instituts durch Ingenieur Menéndez untersucht wurden; das Resultat war folgendes:

Gehalt an KCl im Liter.

Saline von Olaz	7475
Saline von Astrain	7893
Saline von Pamplona	14489

¹ A. Marin, La Potasa, Bol. Inst. geol. de Esp. 48.

Dies deutet darauf hin, daß diese Gewässer, ehe sie an die Oberfläche aufstiegen, über den undurchlässigen Schichten des Eocäns zirkulierten und eine kalihaltige Salzlagerstätte berührten. Der spanische Staat hat sich kürzlich diese Region der Provinz Navarra reserviert.

Aus allem diesen geht hervor, daß in Catalonien eine Kalisalzlagerstätte existiert, deren Kalimenge genügen würde, den ganzen Weltmarkt zu speisen und es fehlt nur die Erkennung der ganzen Dimensionen, wobei es wahrscheinlich ist, daß die Kalilagerstätte sich auch auf die Provinzen Navarra und Huesca erstreckt. Allerdings muß betont werden, daß, obgleich die Analyse der Gewässer in diesen Gegenden zwar immer Kali ergeben hat, die Quantität jedoch mit den angegebenen Analysen nicht vergleichbar ist.

Gegenwärtige Produktion an Kalisalz.

Im Jahre 1928 wurde die bisherige Förderung in Gänze von der Kalisalzgesellschaft Suria bestritten.

Sie betrug rund 30000 t Kaliumchlorid mit 80—82% Gehalt. Dagegen war der Konsum an diesem Salz in Spanien 47213 t. Diese verteilten sich wie folgt:

Kaliumchlorid	29673 t
Kaliumsulfat	16033 „
Andere Kalisalze	1506 „
	<hr/>
	47212 t

Dies entspricht ungefähr 23000 t K_2O .

Der größte Teil des Kaliumchlorids wurde in den Gruben der Suria-gesellschaft produziert, der übrige Teil wurde aus dem Auslande eingeführt.

Übrigens haben die Werke von Suria auch nach dem Auslande exportiert, so nach England, Amerika und Japan.

Die übrigen Salzlagerstätten.

Von C. Doelter (Wien).

Wir haben bisher die wichtigsten Lagerstätten von Salzmineralien behandelt, wobei namentlich diejenigen Lagerstätten genauer beschrieben wurden, welche wegen ihres Gehaltes an Kalisalzen eine besondere Wichtigkeit, sowohl in mineralogisch-geologischer Hinsicht, als in volkswirtschaftlicher besitzen. Es ist im Rahmen dieses Werkes jedoch unmöglich, die zahlreichen Salzvorkommen der Erde auch nur annähernd zu behandeln; es sei daher hier nur eine kurze Anführung derselben gestattet. Im übrigen sei auf die Spezialwerke, so z. B. auf das Werk von J. O. v. Buschmann¹⁾ verwiesen.

Von europäischen Ländern sind besonders zu nennen: Frankreich, Spanien, Italien und England.

Balkan.

Namentlich in Bosnien kommt Steinsalz vor; die Lager sind aber in diesem Lande nicht gleichalterig; ein Teil, wie die Salzlagerstätten von Kojnica und Dolnja-Vakuf in der Herzegowina, gehört der Trias an, nämlich den Werfener Schieferen, sie werden geologisch den Steinsalzlagerstätten des östlichen Salzkammerguts verglichen.

¹⁾ J. O. v. Buschmann, Das Salz, II. Bd. Leipzig 1909.

Dagegen gehören die Lager im nördlichen Bosnien, Dolnja-Tuzla, dem Tertiär an; letzteres Lager ist technisch wichtig.

Albanien. In Slansko bei Kruschevo kommt ein Salzlager vor, welches vermutlich tertiär ist. Die an vielen Orten auftretenden Solquellen dürften aus tertiären Steinsalzlagerstätten stammen.

Auch in **Griechenland** kommt Steinsalz vor, so in Makedonien (wahrscheinlich tertiär). Solquellen finden sich auf der Insel Milos, sowie in Thessalien.

Schweiz.

Hier sind zwei Regionen zu unterscheiden, die eine in der Nordschweiz, die andere im Kanton Waadt.

Das erstgenannte Vorkommen hängt wahrscheinlich mit dem im mittleren Muschelkalk Schwabens vorkommenden zusammen, es liegt zwischen Basel und Koblenz (Aargau). Der wichtigste Betrieb ist der von Schweizerhalle (siehe S. 1039, Analysen des dortigen Steinsalzes). Die Lager haben sehr verschiedene Mächtigkeit und sind vielfach gestört; dem Alter nach gehören sie dem mittleren Muschelkalk an.

Besonders wichtig sind die Betriebe von Augst, Rheinfelden, Rhyburg, Rheinfalden und Koblenz. Siehe darüber bei L. Duparc und C. Schmidt,¹⁾ sowie bei W. Hotz.²⁾

Aus dem Kanton Waadt ist das Vorkommen in der Umgebung von Bex sehr bekannt. Das Lager befindet sich auf der Nordseite des Rhônetales. Es gehört der Rauchwackefacies der Triasformation an. Große Dislokationen charakterisieren das dortige Gebirge. So haben große Überschiebungen stattgefunden, wodurch die Trias an manchen Orten auf dem Tertiär liegt. Durch Zertrümmerung der ursprünglichen wechsellagernden Schichten von Kalk, Dolomit, Anhydrit und Steinsalz entstanden mächtige Salzbreczien.

Das Vorkommen ist ein dem Anhydrit eingelagertes, 20—40 m mächtiges, wobei die stockförmige Linse dominiert. Vgl. auch L. Duparc u. C. Schmidt, sowie W. Hotz.

Frankreich.

Außer den elsässischen Kalilagerstätten haben wir noch folgende Salzlagerstätten.

In Frankreich haben wir zwei voneinander getrennte und entfernte Gebiete, das eine davon liegt im Osten des Landes, in den Départements Meurthe et Moselle, Doubs und Jura und Haute-Saône, während das zweite am Nordabhang der Pyrenäen und zwar in den Départements: Aube, Ariège, Haute-Garonne, und Basses-Pyrenées liegt.

Die erstgenannten Salzlagerstätten (Salines de l'Est) sind die bedeutenderen, ihrer Lage nach unterscheidet man zwei Gruppen, nämlich die lothringischen und die der Franche Comté. Das ergiebigste Salzvorkommen Frankreichs ist das des Départements Meurthe et Moselle; es hängt mit dem elsässischen zusammen, welches wie wir sahen, auch kaliführend und von größter Wichtigkeit ist. Es braucht nicht weiter geschildert zu werden und verweise ich auf S. 1361. Das Vorkommen soll dem Gipskeuper angehören.

In der Franche Comté haben wir in den erwähnten Départements ebenfalls wichtige Salzlagerstätten, welche man zum Keuper rechnet.

¹⁾ L. Duparc u. C. Schmidt, Z. prakt. geol. 1899, 294.

²⁾ W. Hotz, ebenda 1909, 39.

Weniger ergiebig sind die Lagerstätten der zweiten Gruppe, obwohl sie ein sehr reines Salz liefern. Zum Teil sind es Salzsolen, zum kleineren Teil Salzgesteine. Im Département Landes erstreckt sich das salzführende Becken von Dax bis Pouillon. Schöne Kristalle finden sich bei St. Pandelon. Das Salz kommt mit Gips und Anhydrit vor; hier kommt auch blaues Salz vor, welches durch die Verteilung des Farbstoffes interessant ist; es kommen tiefblaue Würfel im körnigen weißen Salz vor, auch blaue Würfel in großen farblosen Würfeln,¹⁾ auch tiefrotes Salz findet sich.

Über die elsässischen Kalisalzlager siehe S. 1361.

Ein weiteres Becken ist das von Salies de Béarn in den Basses-Pyrénées, welches viel Solquellen führt. Bei Sauveterre hat das Steinsalz 50 m Mächtigkeit. Weniger wichtig ist das Becken von Bayonne.

Kleinere Vorkommen von Steinsalz sind in dem Département Bouches du Rhône und im Plateau central.²⁾

Spanien.

Spanien ist eines der salzreichsten Länder; wir haben bereits die catalonischen Lagerstätten, welche auch teilweise kalisalzführend sind, betrachtet; es erübrigt sich noch, auf einige wichtige Vorkommen in anderen Provinzen einzugehen.

Die Salzlagerstätten dieses Landes gehören teils dem Tertiär, teils dem Keuper an. Außer dem catalonischen haben wir zu nennen: Andalusien, Aragonien, Castilien. In der Provinz Santander haben wir das mächtige Salzlager von Cabezón, es setzt in der Triasformation auf, ebenso wie das vom Monte corona, auch Gips kommt hier viel vor.

Berühmt ist das Steinsalz von Cardona in Catalonien bei Marena. Wegen des merkwürdigen Aussehens der Steinsalzfelsen ist das Vorkommen oft beschrieben worden, in neuerer Zeit von E. Kaiser; bereits im 18. Jahrhundert hatte es die Aufmerksamkeit der Fachleute erregt. Interessant sind namentlich die Auslaugungserscheinungen, welche den Salzfeldern das Aussehen eines Gletschers geben. In der Nähe wurden jetzt Kalilager vorgefunden (siehe S. 1379).

In den Pyrenäen finden sich mehrere Salzlager der Kreideformation(?), welche merkwürdigerweise stets in der Nähe der Ophite auftreten. Aus Navarra ist die Grube Valtiera durch schönes weißes Salz bekannt.

In der Provinz Huesca sind zahlreiche Schächte aus Steinsalz niedergeschlagen worden, namentlich in der Gegend zwischen Tudela und Zaragoza; das Salz gehört dem Tertiär an.

Das Land Castilien ist reich an Salzvorkommen. In der Provinz Burgos liegen verschiedene Gruben, das Salz soll dort dem Tertiär angehören. In Neucastilien liegen die Gruben von Minglanilla und Belinchon, in der Provinz Cuenca. Namentlich das Salz der erstgenannten Grube ist sehr rein, meist wasserhell, manchmal rot, gelb, schwarz oder blau gefärbt.

Weißes Salz in Stalaktitenform kommt bei Bujalora in der Provinz Guadalajára vor. In der Provinz Madrid haben wir das tertiäre Gebiet von Villa rubia de Santiago und Espertinas bei Aranjuez. Bemerkenswert ist das blaue Steinsalz der Grube Dolores, welches S. Calderon beschrieb, es sind

¹⁾ Dies deutet unzweifelhaft auf ein Pigment des Blausalzes.

²⁾ Siehe A. Lacroix, Mineralog. de France II, 756 (1896).

blaue Kerne in weißen Würfeln, wobei die Grenze zwischen blauem und weißem Salz wellenförmig verläuft.

In Andalusien gibt es zahlreiche Salzdistrikte in den Provinzen Jaén, Córdoba, Sevilla, Cadiz. Auch hier spielen die Ophittdurchbrüche eine Rolle. In der Provinz Granada sind viele Solquellen zu erwähnen; auch die Provinz Almeria weist Solquellen und Steinsalz auf. Auch die Provinz Valencia hat viel Salz zu verzeichnen.

Die bedeutendste Salzproduktion von Spanien hat die Provinz Cadiz und dann Valencia.

Im Jahre 1921 gab es in Spanien 39 Betriebe auf Steinsalz; die Produktion beläuft sich auf etwa eine halbe Million t.

Von besonderer Wichtigkeit sind die spanischen Kalisalzlagerstätten, über welche bereits berichtet wurde; ich erwähne noch folgende Schriften:

Geologischer Kongreß in Madrid 1926: Führer durch die Kalilagerstätten von Catalonien, von H. Faura u. A. Marin; siehe auch eine Mitteilung von A. Born,¹⁾ ferner:

P. Kukuk, Das catalonische Kalisalzvorkommen 1927.

H. Faura y A. Marin, Cuerca potasica de Cataluña y Pireneo central, Madrid 1926.

Italien.

Italien gehört zu den salzärmeren Ländern, wenn man nur das Steinsalz in Betracht zieht, obgleich die Zahl der Salzvorkommen keine geringe ist.

Toscana hat viele Solquellen, namentlich bei Volterra.²⁾ In Calabrien liegt ein Steinsalzlager bei Lungro, dessen Alter ist noch nicht genau festgestellt, denn es wird teils zum Eocän, teils zum Miocän gerechnet; während andere sogar ein triadisches Alter annehmen.

Reich an Steinsalz ist Sizilien. Es gehört der Tertiärformation an, wahrscheinlich zum unteren Miocän. Da aber an der sizilianischen Küste viel Salz aus dem Meere gewonnen wird, haben nur wenige der Steinsalzlager technische Bedeutung; sie liegen zwischen Casteltermini und Camerata an der Eisenbahn. Siehe darüber namentlich Jervis.³⁾

Über die Salzsublimate ist bereits früher berichtet worden.

England.

Salz findet sich in England namentlich in Gloucestershire, in Worcestershire, Devonshire und Staffordshire und besonders in Ceshire.

Namentlich Northwich in Ceshire ist ein bekannter Steinsalzbergbau; weiter finden sich in derselben Grafschaft die Werke von Nentwich, Middlewich und Winsford. Die Salzlager sollen im New red sandstone liegen, es entspricht dies dem Keuper; die Mächtigkeit der salzführenden Formation ist sehr groß. Die Salzförderung Englands ist jedoch bezüglich Steinsalz viel geringer als die Produktion von Siedesalz aus Solen. Die Sole wird aus den Schächten mittels Pumpen in die über dem Niveau des Schachtkranzes liegenden Behälter geleitet, aus denen sie dann der Weiterverarbeitung zugeführt wird.

¹⁾ A. Born, Z. prakt. Geol. 25, 159 (1917).

²⁾ G. vom Rath, N. JB. Min. etc. 1865, 862. — B. Lotti, Z. prakt. Geol. 16, 370 (1908).

³⁾ Jervis, Tesori sotter. d'Italia 3, 234 (1881).

Yorkshire und Durham weisen viel Steinsalz auf, welches aber durch Solen ausgebeutet wird. Ich gebe hier zwei technische Analysen dieses Steinsalzes:

	1.	2.
NaCl . . .	98,42	96,63
MgCl ₂ . . .	0,12	—
Na ₂ SO ₄ . . .	—	0,10
MgSO ₄ . . .	—	0,08
CaSO ₄ . . .	0,21	3,09
SiO ₂ . . .	—	0,06
Ton . . .	1,15	—
H ₂ O . . .	0,10	0,04

Nach Fürer¹⁾ kommt im Steinsalz von Middlesborough Argon in den Gasblasen des Steinsalzes vor; Bedon und T. W. A. Shaw²⁾ fanden in Gasblasen, welche aus der Salzsole stiegen, 1,21 Volumprozent Argon.

Steinsalz kommt auch im Kohlenrevier von Newcastle vor, auch auf der Insel Man.

Bemerkenswert ist, daß aus England viel Salz exportiert wird, namentlich nach Indien und anderen englischen Kolonien.

Irland.

In der Grafschaft Antrim in Ulster kommt Steinsalz vor, namentlich bei Dunerne. Sehr groß ist die Salzproduktion zwar nicht, immerhin produzierte nach J. O. v. Buschmann Irland 39856 Tonnen Steinsalz und etwa 10000 Tonnen Sudsalz.

Rußland.

Siehe die Abhandlung von P. Tschirwinsky, vgl. auch S. 1360.

Außereuropäische Länder.

Salz kommt sowohl in Afrika, als auch in Asien, in Nord- und Südamerika an vielen Orten vor; es kann jedoch hier nur ganz kurz über dasselbe berichtet werden.

Afrika.

Sehr viel Steinsalz ist in diesem Kontinente nicht vorhanden; jedoch wird genügend Salz aus Salzseen und Solen gewonnen.

Die **südafrikanische Union** enthält namentlich viel Salzseen, Salzsümpfe und Solquellen, aber auch echtes Steinsalz. Die salzreiche Wüste Kallahari ist ein Beweis für die Theorie von J. Walther der Salzbildung in der Wüste. Es kommen Salzmergel im Hochland von **Südafrika vor**, deren Bildung wahrscheinlich in der neuesten Zeit erfolgt ist.

Ein bedeutendes Werk ist die „Grootpan“ (große Salzpfanne) welche zur Gründung einer großen Industrie Veranlassung gegeben hat. Dabei ist das Salz der Grootpan von vorzüglicher Qualität, es ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem als vorzüglich bekannten Salze von Worcestershire. Hier

¹⁾ Fürer, siehe bei J. O. v. Buschmann, I. Bd. 410.

²⁾ Bedon u. T. W. A. Shaw, nach Chemiker Ztg. 1906, 822.

zwei Analysen zum Vergleiche, welche ich dem erwähnten Werke von J. O. v. Buschmann entnehme:

NaCl	98,19	97,56
Na ₂ SO ₄	0,23	—
MgSO ₄	0,20	0,18
CaSO ₄	1,38	1,28
Feuchtigkeit	—	0,98
	100,00	100,00

Die erste Analyse bezieht sich auf Salz von Worcestershire, während die zweite an Salz von der Grootpan erzeugt wurde.

Salzseen findet man vielfach in Transvaal und dem Oranjedistrikt, namentlich im nördlichen Transvaal im Distrikt von Zoutpansberg.

E. Cohen¹⁾ berichtete über eine interessante Salzpfanne nördlich von Pretoria. Diese liegt mitten im Granit; in diesem ist ein kreisrunder See, der einen Durchmesser von 400 m besitzt, in welchem eine rotgefärbte Salzsole sich befindet; der Boden des Sees ist mit einer dicken Schicht von rotem und weißem Salz bedeckt; die Salzablagerung besteht größtenteils aus Würfeln; neben Chlornatrium findet sich auch Ton. Über diese trichterförmige Einsenkung im Granit hat E. Cohen verschiedene Hypothesen aufgestellt; er meint daß vielleicht Dämpfe diesen Trichter gebildet hätten.

Echte Steinsalzlager kommen nordwestlich von Port Elizabeth in Uitenhage vor, wo Steinsalz bergmännisch gewonnen wird.

Bei Deleasville in der Oran gekolonie kommen Steinsalzlager vor.

In den nordafrikanischen Kolonien von **Algier** und **Marokko** kommen triadische Salzlager vor.

Bei **Algier** kommt der Salzfels Rang-el-Melah vor, er enthält bläulich-graues Salz mit Gips und Ton gemengt. Ähnlich ist das Vorkommen von Ain Hadjera. In der Provinz Oran kommt Steinsalz mit buntem Mergel vor. Siehe bei A. Lacroix.²⁾ Auch bei El-Outaya (Constantine) kommt Salz vor.

Marokko hat triadische Steinsalzlager, außerdem kommen viel Salzseen und Solquellen vor. Wirkliches Steinsalz kommt insbesondere nördlich und nordwestlich von Fez vor, in der Gegend von Muley-Yakub; das Lager soll der Tertiärformation angehören. Der Limarsee in der Provinz Alunae ist überaus salzreich. Siehe darüber B. Meakin³⁾ und Th. Fischer.⁴⁾

Auch in den Ausläufern des Sur-Sur-Gebirges kommen Steinsalzlager vor, dann bei Demnat, unfern der Stadt Marokko. Salzlager finden sich bei Sidi Meskin und am Djebel Hadifa.

In **Tunesien** haben wir die bekannten Salz-Schotts, zwischen Biskra und Gabes, ferner Steinsalz bei Sidi-Mescine und von Djebel Hadifa, welche bereits A. Karsten beschrieb.

Bei Bengasi in der Cyrenaica wird Steinsalz gewonnen.

¹⁾ E. Cohen, Tsch. min. Mit. **15**, 1 (1896).

²⁾ A. Lacroix, Min. de France II.

³⁾ B. Meakin, Z. prakt. Geol. **7**, 52 (1899).

⁴⁾ Th. Fischer, ebenda **8**, 112 (1900).

In Ägypten wird Steinsalz in der libyschen Wüste, bei Wadi-el-Natroun gewonnen. Siehe J. Couyat.¹⁾

In dem vormaligen Deutsch-Ostafrika kommt in den westlich vom Kilimandjaro gelegenen Steppen Salz vor. Auch das Tsadgebiet enthält Steinsalz bei Toro. Über dieses Lager hat H. Courtet²⁾ berichtet.

Ferner kommt Steinsalz zwischen Massauah und Tigre vor.

In der **Erythrea** kommt bei Dallos Steinsalz und Sylvin vor (siehe Guia.)³⁾

Im Kongostaat soll nicht wenig Steinsalz vorkommen; ferner in der portugiesischen Kolonie von Angola. Nach A. de Launay ist das Alter letzterer Ablagerungen permo-triadisch. Namentlich bei Kuanza kommen große Lager vor.

Das auf den Capverdischen Inseln gewonnene und auch exportierte Salz ist kein Steinsalz, sondern stammt aus Salinen.

Asien.

Türkei. Außer Meersalz, Steppensalz und Wüstensalz kommt auch Steinsalz vor. Eine bedeutende Steinsalzablagerung ist die von Tuzkiöj bei Nevseher; das Lager soll 40 m mächtig sein. Viele Häuser sind dort aus Steinsalzfeldern ausgehauen. Der Name Tuzkiöj bedeutet Salzdorf. Weitere Vorkommen sind die von Hadjiy-Bekdash. Aus dieser Gegend sind auch große Salzseen zu erwähnen.

Östlich der Hauptstadt Angora sind große und ausgedehnte Steinsalzlager, gekennzeichnet durch roten Sandstein und Gips. Die Salzformation dehnt sich vom Vilayet Kastamunni bis Churum und in das Vilayet Angora aus; namentlich bei Tchangri haben wir Steinsalzlager.

Überhaupt dürfte in der asiatischen Türkei viel Steinsalz vorhanden sein, welches noch unverritz ist.

Bekannt ist der große Salzsee Tütz-Scöllü bei Kodi-Hisar, nordöstlich von Konja in Karaman (Lykaonien), der vollständig mit Salz gesättigt ist (siehe bei J. Roth).⁴⁾

Palästina. Südwestlich vom Toten Meer liegt der Salzberg Djebel-Usdum, der 180 m hoch ist. Nach M. Blankenhorn⁵⁾ ist er in der Diluvialzeit gebildet worden; das Steinsalz hat eine bläuliche Farbe; das Hangende besteht aus Gips und kreidigen Mergeln. Es wird vermutet, daß ursprünglich das Salz eine viel größere Ausdehnung hatte, daß aber infolge einer großen Verwerfung ein Teil in die Tiefe sank; dieses Steinsalzflöz soll nach Grunzel eine Länge von 11 km, eine Breite von 1,5 km und eine Mächtigkeit von 200 m haben (siehe auch bei M. Blankenhorn).

Das Wasser des Roten Meeres ist sehr reich an Chlornatrium und Magnesiumchlorid; es enthält verhältnismäßig viel Brom. Wahrscheinlich haben die Quellen, welche den erwähnten Salzlagerstätten entspringen, viel beigetragen zu seinem Salzgehalt.

¹⁾ J. Couyat, Bull. soc. min. 31, 341 (1908).

²⁾ H. Courtet, C. R. 140, 316 (1906).

³⁾ Guia, Gazz. chim. it. 48, II, 1 (1918).

⁴⁾ J. Roth, Chem. Geol. 1879, I, 475.

⁵⁾ M. Blankenhorn, Entstehung u. Gesch. d. Toten Meeres. Leipzig 1896. — Siehe auch dessen naturw. Studien am Toten Meer u. im Jordantale. Ref. N. JB. Min. etc. 1921, II, 225.

Hier einige Analysen:¹⁾

	1.	2.	3.	4.
δ	—	1,1298	1,1555	—
Na ₂	15,75	13,49	13,73	18,11
K	3,24	3,24	2,36	1,14
Mg	10,53	12,02	12,32	4,88
Ca	4,09	5,74	4,19	10,67
Cl	64,49	63,40	65,86	41,47
Br	1,45	1,69	1,13	—
I	—	—	Spur	—
SO ₄	0,45	0,42	0,39	7,22
CO ₂	—	Spur	0,02	13,11
NO ₃	—	—	—	Spur
SiO ₂	—	—	—	1,95
(Al, Fe) ₂ O ₃ . . .	Spur	Spur	Spur	1,45
	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Vom Toten Meer; anal. A. Suttner u. A. Reich, Chem. Ztg. **31**, 845 (1907).
2. Von ebenda; anal. A. Fridmann, Chem. Ztg. **36**, 147 (1912).
3. Von ebenda; anal. H. Fresenius, Z. anorg. Chem. 1912, 1991.
4. Vom Jordanfluß, bei Jericho; anal. R. Sachsee, Inaug.-Diss. Erlangen 1896.

Türkisch-Armenien. In Türkisch-Armenien und Kurdistan sind namentlich viele Solquellen zu verzeichnen; Steinsalz ist an mehreren Punkten vorhanden. Es wird das Salz meistens aus Salzquellen, auch aus dem Wasser des Wansees gewonnen. Der Wansee enthält auch Natriumcarbonat und Na-Sulfat. Er scheidet Trona ab. Bergmännisch wird Steinsalz bei Sagir-Kaya gewonnen.

Persien. Persien besitzt außer Salzseen und Solquellen auch große Steinsalzlager, so zieht sich die salz- und gipsreiche Formation, der ersten Mediterranstufe angehörig, von Armenien über Aserbeidschan in Nord-Medien in südöstlicher Richtung und setzt sich durch das ganze nördliche Persien bis nach Chorassan hindurch.

Berühmt ist namentlich der Kuh-Namak oder Salzberg am Persischen Golf, dessen Reichtum 40—50 Millionen Tonnen betragen soll. Er liegt am linken Ufer des Flusses Rud-i-Mand, von dessen Einmündung in den Persischen Golf 120 m entfernt. H. Winklehner,²⁾ welcher die Vorkommen in Persien beschrieben hat, nennt den eben genannten Berg als eines der größten Steinsalzlager der Erde; er besteht wesentlich aus jungtertiärem Kalk und Kalkmergel mit Gipsschichten und aus einer Salzschicht, deren Mächtigkeit am Fuße des 1609 m hohen Berges zwar nur 3—4 m beträgt, welche aber am Gipfel sich auf 300 m steigert.

Ebenso großartige Salzlager trifft man auf den Inseln des Persischen Golfes an, wo das Salzlager ganz ähnlich aufgebaut ist und dasselbe Alter besitzt. Das größte Salzlager befindet sich auf Kischim bei Namakdan an der Südküste der Insel, wo eine etwa 6 km lange und bis 1500 m breite Hügellkette fast ausschließlich aus reinem Steinsalz, das eine Mächtigkeit von 130 m besitzt, besteht.

¹⁾ Siehe Analysen bei F. W. Clarke, l. c., sowie J. Roth, l. c.

²⁾ H. Winklehner, Öst. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen, Nr. 42, 1892; Ref. N. JB. Min. etc. 1891, I, 92.

Nach R. Helmhacker¹⁾ findet sich ein sehr ausgedehntes Vorkommen der Miocänformation angehörig, bei Scherifabad, am Abhang des Nischapurgebirges.

Erwähnenswert sind auch die vielen Salz- und Bitterseen Persiens, so der Urmiahsee auf der Hochebene von Täbris, welcher bis 18% Natriumchlorid enthalten soll. Der Salzgehalt soll von im Norden und Osten befindlichen tertiären Salzablagerungen in Aserbeidschan herrühren (siehe auch bei J. Roth).²⁾

Ostindien. Dieses Land ist sehr reich an Steinsalz, jedoch sind viele Lagerstätten nicht ausgebeutet, wie die des Karakorum in Kaschmir. Wichtig sind die am westlichen und südlichen Abfall des Himalajas befindlichen Gebirgszüge, welche sich von Afghanistan über das Pendjab und Nepal hinziehen.³⁾

Am Südbhang der Salt Range, welche vom Hydaspes bis Kalkbagh am Indus reicht, kommt Salz mit roten Mergeln, Gips und Dolomit vor; nach Oldham⁴⁾ sollen die Schichten dem Silur angehören.

Am größten ist der Salzreichtum des Bergwerkes Mayo, bei Pind Dadan Khan; es sind dort vier Lager von reinem Steinsalz von 8—30 m Mächtigkeit, getrennt durch ebenso mächtige Lager von unreinem tonigen Steinsalz. Interessant ist aber das Vorkommen von Hartsalz daselbst; es bildet in der tiefsten Schicht des schlechten unreinen Salzes eine 1 m mächtige Einlagerung und besteht aus Sylvin, Kieserit und Steinsalz.

Die Salzkette des Pendjabs erstreckt sich zwischen dem 32. und 33. Breitengrad und auf eine Länge von 250 km, überall finden sich Spuren alter Bergwerke, welche darauf schließen lassen, daß in früheren Zeiten der Salzbergbau intensiver als jetzt betrieben wurde; bei dem großen Salzreichtum Indiens ist es merkwürdig, daß fast ein Drittel des Bedarfs importiert wird.

Aus Ostindien ist noch zu erwähnen das Steinsalzwerk von Mundi; das dort gewonnene Salz enthält aber 25% an Verunreinigungen; dann im Kohatdistrikt, wo die Mächtigkeit des Salzes bis 1000 Fuß betragen soll, dann das Khewrabergerwerk, welches schon Plinius gekannt haben soll (siehe bei B. Quenstedt).⁵⁾

In Indien wird auch Salz aus Salzquellen, Salzseen und Meerwasser gewonnen.

Tibet und China. Tibet weist viele Salzseen auf, so namentlich der Kuku-Nor, welcher neben Natriumchlorid auch Natriumsulfat aufweist.⁶⁾

In China wird Salz aus Salzquellen, Seen und Meerwasser gewonnen; es ist uns zu wenig über steinsalzführende Formationen bekannt, die meisten werden nicht abgebaut.

C. Schmidt beschrieb ein Lager vom Ssajangebirge.⁷⁾

Mongolei. Salzwüsten, Salzseen und Salzbrunnen kommen nach J. v. Buschmann in der Wüste Takla-Makan und in der Wüste Gobi vor.

¹⁾ R. Helmhacker, Z. prakt. Geol. 1898, 432.

²⁾ J. Roth, l. c., I, 482.

³⁾ O. Fraas, Z. Kryst. 1, 70 (1879).

⁴⁾ Oldham, Verh. k. k. geol. R.A. 1873, 168.

⁵⁾ B. Quenstedt, Miner. 1877, 625.

⁶⁾ J. Roth, C. R. I, 483 (1879).

⁷⁾ C. Schmidt, Bull. Ac. St. Petersb. 28, 48 (1883).

Russisch Asien. In verschiedenen Teilen Sibiriens wird Steinsalz gewonnen. In Transkaspien wird Steinsalz, so in den Bezirken Krasnowodsk und Mangishlak, gewonnen; dort gibt es auch viele Salzseen, ebenso in **Transkaukasien** in den Provinzen Kars und Eriwan. Wichtig sind namentlich die mächtigen Lager von Kulna im Kreise Surmatinsk in Neogentonen, die reich an Gips sind.

Ein großes Lager befindet sich an der russisch-afghanischen Grenze; die Ablagerung soll 50 m breit und 10 km lang sein. Sehr groß ist auch der Reichtum Bokharas.

In der Kirgisensteppe findet sich das 130 m mächtige Lager von Iletzkaja-Sastschita (siehe P. Krusch).¹⁾

Salzseen werden in den Gouvernements Omsk und Semipalatinsk ausgebeutet, ebenso im Gouvernement Tomsk. Viele Salzquellen finden sich im Gouvernement Irkutsk.

Steinsalzlager finden sich im nördlichen Teile Sibiriens, im Gouvernement Jakutsk, sie sind mit Gips vergesellschaftet und gehören ihrem Alter nach der Tertiärformation an. Ein sehr reiches Lager findet sich am Ufer des Kempendziaflusses; dieses Lager hat eine Mächtigkeit von 106 m und eine Länge von 319 m, es zeigt die Form einer Linse; in dieser Gegend kommen auch noch weitere Salzlager vor; wegen des eisigen Klimas und der Schwierigkeit des Transportes findet jedoch keine intensive Ausbeutung statt.

In **Russisch Armenien** haben wir ebenfalls Steinsalzlager, welche bereits H. Abich²⁾ beschrieben hat, so in den Gouvernements Kars und Eriwan. Das Lager von Kulpa, Kreis Surmalinsk, hat eine Mächtigkeit von 150 m; es kommt auch viel Gips vor und Pseudomorphosen von Gips nach Steinsalz. Dieses Lager gehört der Neogenformation an.³⁾

Noch im **europäischen Rußland** liegt eine Salzmasse am Berg Tšeptchatchi. (Siehe bei P. Krusch.)¹⁾

Am **Kaspischen Meer** kommt viel Salz vor. (Siehe bei Iwanow.)⁴⁾

Nord-Amerika.

Die Vereinigten Staaten Nord-Amerikas sind reich an Salz; es wird sowohl Steinsalz abgebaut, als auch durch Solenbetrieb, wie auch aus Salzseen Salz gewonnen. Es kann hier nur eine kurze Übersicht gegeben werden.

Utah. In diesem Lande, in den Rocky Mountains liegt der berühmte Great Salt Lake. Es ist der Überrest eines früher sehr ausgedehnten Seebeckens, dessen Uferlinien auf einen frühen mehr als 300 m über dem jetzigen Seespiegel reichenden Wasserspiegel hinweisen (siehe darüber bei C. C. Gilbert).

Bei trockenem Wetter ist der See von einer dicken Salzschiicht bedeckt, welche sogar für Lasttiere tragbar ist.

Der Salzgehalt scheint zu wechseln, da ältere Analytiker 20,196%, andere aber um mehrere Prozente weniger fanden; außer Natriumchlorid fand O. D. Allen⁵⁾ Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Calciumsulfat;

¹⁾ P. Krusch, Z. prakt. Geol. 1897, 281.

²⁾ H. Abich, N. JB. Min. etc. 1857, 500.

³⁾ Barbot de Marny, Z. Kryst. 19, 614 (1891).

⁴⁾ Iwanow, Bull. acad. St. Petersburg 1909, 165

⁵⁾ O. D. Allen, U. S. geol. Surv. geol. explor. 40 parallel 2, 433 (1877).

dieser Analytiker fand auch spektralanalytisch Lithium, Bor und Brom (Analysen siehe bei F. W. Clarke).¹⁾

Einen viel kleineren Salzgehalt hat der Sevier Lake südwestlich vom Great Salt Lake gelegen. Es findet sich übrigens in der Nähe des großen Salzsees, nur 3—4 km entfernt davon, ein Steinsalzlager, welches durch Sole aufgelöst und auf Sudsalz verarbeitet wird.

Kansas. Sehr salzreich ist der Staat Kansas. Es sind hauptsächlich zwei große Lager, welche ausgebeutet werden; das erste soll 180 km Länge besitzen, bei einer Breite von 48 km, von Nord nach Süd und einer Mächtigkeit von 75—90 m; es soll aber nur ein Lager abbauwürdig sein, mit einer Mächtigkeit von $2\frac{1}{2}$ —5 m. An anderen Stellen wird das Salz durch Bohrlöcher als Sole gewonnen. Die wichtigsten Abbaue auf Steinsalz befinden sich bei Lyons in dem Rice Co., dann bei Kanopolis und Kungman; bei Kanopolis ist das Salz faserig und rot gefärbt.

Ein zweites großes Steinsalzlager wurde 1887 in der Nähe der Stadt Hutchinson in einer Tiefe von 120 m erbohrt; es wird dort aber hauptsächlich Sudsalz erzeugt. Die Salzproduktion des Staates Kansas soll nahezu ein Zehntel der Gesamtproduktion der Vereinigten Staaten betragen.

Was das Alter dieser Salzlager anbelangt, so wäre es nach A. F. Rogers²⁾ gleichaltrig mit den deutschen Zechsteinvorkommen; Anhydrit ist hier in nennenswerten Mengen vorhanden.

Californien. In den Arawatz Mountains kommt Steinsalz vor; aber die Hauptmasse des gewonnenen Salzes ist entweder Meersalz oder Wüstensalz. Große Steinsalzlager von noch nicht festgestellter Ausdehnung liegen in Arizona, in Verde Valley; es kommt dort auch viel Thenardit vor, auch Mirabilit und Glauberit (siehe bei C. W. Blake).³⁾

Texas. In Texas liegen mehrere aus der Tiefe aufragende Salzstöcke; B. F. Hill beschrieb einen antiklinalen Dom aus quaternären Sand- und Ton-schieferschichten bestehend; dieses Salzvorkommen liegt in Brazoria Co., an der Mündung des Brazoflusses im Damouns Mond.

Louisiana. In diesem Staate liegen viele Salzstöcke, von denen mehrere mit ihren Gipshüten über die Oberfläche hinausragen und in der Ebene wie Inseln erscheinen.

Nach R. Lucas⁴⁾ liegen am Golf von Mexico, westlich von N.-Orleans in den Counties Ste Mary und Iberia fünf kleine erhöhte Landgebiete, die als Islands bezeichnet werden; sie liegen auf einer von Südosten nach Nordwesten gerichteten Linie. Das Alter dieser Salzlager soll nach Hilgard jungtertiär sein. Nach anderer Ansicht soll es sich aber um Permschichten handeln.

Die Salzlager sind mit Erdöllagerstätten innig verbunden.

North-Carolina. Solquellen kommen vor in triadischen Salzlagerstätten (siehe F. Genth).

In **Kentucky** kennt man Solquellen aus dem Kohlendstein in Webster Co.

Nevada. Es bestehen in diesem Staate zwei größere Steinsalzlager, eins am Rio Virgen, in Lincoln Co und bei Sand Springs in Churchil Co.

¹⁾ F. W. Clarke, Data of Geochem. 1916.

²⁾ A. F. Rogers, Am. Journ. 29, 260 (1910).

³⁾ C. W. Blake, Am. Journ. 34, 44 (1890).

⁴⁾ R. Lucas, Tr. am. inst. min. eng. California meeting, 1899; auch Z. prakt. Geol. 1899, 423.

Wichtig sind die Steinsalzlager im Nordosten¹ der Union. Diese sind in einer Formation, welche sonst nicht als salzreich bekannt ist, nämlich im Obersilur. Die salzreiche Formation erstreckt sich über die Staaten N. York, Pennsylvanien, Virginia, Michigan und Ohio.

N. York. Dieser Staat ist reich an Steinsalz; Solquellen waren schon seit langer Zeit bekannt, dagegen wurde Steinsalz erst im Jahre 1878 erbohrt und es entstand in diesem Staate eine intensive Salzindustrie; namentlich im westlichen und zentralen Teile des Staates liegen Salzbergwerke. Das Salzproduktionsgebiet erstreckt sich von Morrisville im Osten bis Attica (östlich von Buffalo) in einer Ausdehnung von rund 300 km und einer Breite in nord-südlicher Richtung gemessen von 75 km. Die Oberfläche des Gebietes wird auf 20000 qm geschätzt und umfaßt die Countys von Onondaga, Warsaw, Tennessee, sowie von Ithaca. Die Mächtigkeit der Salzschrift beträgt 10—20 m, das Salz ist oft verunreinigt. Das Salz soll dem Obersilur angehören.

Bekannt ist der Distrikt von Syracuse durch seine Solquellen; das Salzlager findet sich hier in einer Tiefe von 400 m und hat dort eine Mächtigkeit von zirka 13 m. In Syracuse wird Sudsalz aus den Solen gewonnen; siehe bei E. S. Dana und F. W. Clarke¹⁾ Analysen der Solen.

Es ist natürlich hier nicht möglich, die einzelnen Produktionsstätten zu nennen.

Michigan. Auch in diesem Staate sind zahlreiche Salzlager zu verzeichnen und es folgt Michigan, was die Salzproduktion anbelangt, gleich nach dem Staate N. York.

Auch hier gehören die Salzlager dem oberen Silur und dem oberen Carbon an (siehe darüber Winchell²⁾ und Hilgard.³⁾

Virginia und West-Virginia. In beiden Staaten haben wir sowohl Solquellen, als auch Steinsalzlager, welche im Betriebe sind. Bei der Stadt Abingdon und auch im weiteren Verlaufe der Alleghany Mountains wurden Steinsalzlager aufgefunden. Wichtig ist Saltville, wo zahlreiche Solquellen erbohrt wurden.

West-Virginia hatte früher eine größere Salzindustrie, welche aber in der Folge stark zurückging.

Canada. Hier ist für Steinsalz nur der Distrikt Ontario von Wichtigkeit, derselbe liegt am westlichen Ufer des Lake Huron. Nach Sterry Hunt gehören die canadischen Steinsalzlager ebenfalls zum oberen Silur. Ich gebe hier ein nach Goderich verfaßtes Profil:

1. Schicht	9,4 m	Mächtigkeit	305,5 m	Teufe
2. "	7,7 m	"	331 m	"
3. "	10,4 m	"	343,7 m	"
4. "	4,7 m	"	373,0 m	"
5. "	3,9 m	"	379,2 m	"
6. "	1,8 m	"	442,4 m	"

Hauptsitz der canadischen Industrie ist die Windsor Salt Cy. in der Grafschaft Essex. Übrigens ist die Salzproduktion in Canada nicht sehr groß, sie beträgt im Durchschnitt etwa 60000 Tonnen.

¹⁾ F. W. Clarke, Data of Geochemistry 1920.

²⁾ Winchel, Am. Journ. 34, 307 (1862).

³⁾ Hilgard, ebenda 47, 71 (1869).

Riesige Salzlager sollen am Athabaskafluß erst neulich erschlossen worden sein.

Süd-Amerika.

In Süd-Amerika wird das Salz meistens aus Meersalinen gewonnen, doch fehlen auch Steinsalzmassen durchaus nicht, und in einigen Staaten sind sogar gewaltige Steinsalzlager vorhanden, von welchen aber nur ein geringer Teil ausgebeutet wird; namentlich sind Peru und Columbien salzreiche Länder.

Westindische Inseln.

Auf der Insel **Haiti** kommt ein bedeutendes Steinsalzlager vor, und zwar in San Domingo; 15 Meilen vom Hafen Bena Hona entfernt, findet sich der Salzsee Enriquilla und zirka 7 Meilen davon entfernt der große Salzberg Cerro de Sal. Der Berg wird auch Neybaberg genannt, nach dem Neybadistrikt, in welchem er liegt. Er ist 500 m hoch; das dort gewonnene Salz, welches in großen Massen auftritt, ist von vorzüglicher Qualität; merkwürdigerweise scheint der Betrieb nicht derart zu sein, daß er den Bedarf des Landes decken würde, denn nach J. O. v. Buschmann wird viel Salz nach Haiti eingeführt.

Eine Analyse dieses Salzes wurde bereits S. 1032 angeführt; eine technische Analyse hat Istrati in der Öst. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 1892, Nr. 45, 551 veröffentlicht:

NaCl	97,862
MgCl ₂	0,110
CaCl ₂	0,072
CaSO ₄	1,033
H ₂ O	0,467
Unlöslich	0,393
Auch Kalium in Spuren.	

Siehe auch darüber G. Hatch.¹⁾

Es existiert auf Haiti noch an der Westküste eine Saline.

Martinique. Salz wird aus Meerwasser gewonnen; ein unbedeutender Salzabsatz bildet sich in einer Höhe von 2 m an der Küste nach dem Ausbruch des Mont Pelé im Jahre 1902 (siehe darüber A. Lacroix).²⁾

Auf der zu den Kleinen Antillen gehörigen Caicosinsel soll nach Dammer-Tietze eine große Steinsalzgewinnung stattfinden.

Mexico. Das Salz wird hauptsächlich aus Seesalinen gewonnen; doch gibt es im Innern des Landes auch Salzseen und im Staate Sonora befinden sich zwei Steinsalzlager; eines davon, welches angeblich von unerschöpflichem Reichtum sein soll, liegt in der nördlichsten Provinz Altar, zwischen dem 30. und 31. Breitengrad, nahe der Küste; ein zweites liegt südlich der Hafenstadt Guaymas, an der Mündung des Flusses Jaqui.

Salzseen befinden sich namentlich an der Nordgrenze, im Bereiche des Rio grande del norte, auch im Staate Durango, dann im Staate Zacatecas, in der Nähe der gleichnamigen Stadt. Bekannt ist auch der Salzsee Tozcuco im mexicanischen Hochland, siehe J. Felix und H. Lenk.³⁾

¹⁾ G. Hatch, Quart. Journ. Geol. Soc. **24**, 335 (1868).

²⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. **28**, 68 (1905).

³⁾ J. Felix u. H. Lenk, Beitr. z. Geol. d. Rep. Mexico 1890, I, 10, II, 23.

Peru. Nach F. Raimondi ist Steinsalz in Peru sehr verbreitet. Großartige Salzlager befinden sich namentlich im Norden von Callao.

Auch im Departement Puno ist viel Salz. Bei Arequipa liegen die Salinen von Chihahuata. Bedeutend sind die Steinsalzlager am Rio Mayo und am Rio Huallaga.

Südlich vom Cerro de Pasco finden sich die Steinsalzlager von San Blas, welche dem Jura oder der Kreideformation angehören. Bei Cuzco liegt die Saline San Sebastian.

Besonders rein ist das sogenannte Herzsatz, Sal de corazón in den Salinen von Huacho in der Provinz Chancay. Dieses Herzsatz, welches auch in der Kirgisensteppes vorkommt, besteht aus ganz durchsichtigen runden Körnern.

Es wäre zu weitläufig, wollte ich alle die Fundorte dieses salzreichen Landes anführen; siehe darüber F. Raimondi,¹⁾ sowie J. O. v. Buschmann.²⁾

Brasilien. Dieses Riesenland fördert meistens Seesatz. Doch existieren Salzseen und Solquellen, welche auf Steinsalzlager schließen lassen; auch sind Nachrichten über solche Lager vorhanden, so sollen solche im Norden des Staates Bahia und einigen anderen Orten vorhanden sein, doch scheint bisher eine größere Gewinnung von Steinsalz durch bergmännischen Betrieb nicht vorzuliegen.

Columbia. Aus diesem Staate sind mehrere Steinsalzlager von großer Bedeutung bekannt; so erwähnt bereits A. v. Humboldt³⁾ die reichen Salzminen von Zipaquire, welche von Salzton und Gipsschichten begleitet sind (vgl. J. Roth).⁴⁾

In Antioquia westlich von Medellin liegt das Salzbergwerk von Cuaca, am Westabhang der Cordillere; das Salz wird durch Brunnen gewonnen und soll von vorzüglicher Qualität sein.

Es gibt auch viele reiche Salzquellen.

Auch **Bolivia** hat Steinsalz auf der Hochebene Puna de Bolivia, ebenso **Guatemala** bei Huehuetenango.

Chile. Steinsalz kommt in diesem Staate in der Provinz Tacua-Arica, welche bis 1883 zu Peru gehörte, vor. Diese Salzwerke, zwischen Arica und Tacua gelegen, versorgen ganz Chile mit Salz. Sie sind nur 1 $\frac{1}{2}$ km von dem nach dem Hafenort Arica laufenden Schienenstrang entfernt. Das Salz wird in großen Blöcken, wie es aus der Grube kommt, nach Arica verfrachtet; der größte Teil der Förderung geht nach Valdivia in die dort befindlichen Gerbereien.

Ein weiterer Salzbergbau findet sich in der Provinz Tarapacá, nämlich Salinas de Punta de Lobos; das dortige Salzlager ist sehr mächtig und über 1200 Quadratmeilen ausgedehnt.

Außerdem wird Natriumchlorid auch in den Salpeterfeldern Chiles, welche in den Provinzen Tarapacá und Antofagasta liegen, gewonnen. Die Zone der Salpeterfelder erstreckt sich in der Richtung Nord—Süd über 800 km. Es wechselt Natriumchlorid mit Salpeterfeldern; übrigens enthält der „Caliche“ selbst oft 30% Natriumchlorid.

¹⁾ F. Raimondi, übers. v. Martinet, Minér. du Pérou, S. 279 (1878).

²⁾ J. O. v. Buschmann, l. c., II, 434.

³⁾ A. v. Humboldt, Kl. Schriften 1853, 131.

⁴⁾ J. Roth, l. c., S. 560 (1880).

In den Anden kommen viele Salzseen und Solquellen vor. Interessant sind die schwarzen Steinsalzwürfel von Chañaral, welche L. Darapsky¹⁾ beschrieb. Eine Analyse dieses Steinsalzes wurde früher gegeben (siehe S. 1032, Analyse Nr. 47). Bei dieser Zusammensetzung ist es merkwürdig, daß die Kristalle über 60% Verunreinigung, namentlich Ton enthalten (es erinnert dieser kristallisierte „Ton“ an den kristallisierten Sandstein).

Argentinien. Auf Seite 1034 wurden eine große Anzahl von Steinsalzanalysen aus Argentinien angeführt, teils an Kristallen, teils an Rohsalzen. Viele dieser Analysen weisen beträchtliche Mengen von Kaliumchlorid auf und sind offenbar an Sylviniten ausgeführt, während wieder andere viel Natriumsulfat enthalten; es sind also viele dieser Analysen an Gemengen mit Steinsalz ausgeführt. Andere Analysen sind jedoch an Kristallen ausgeführt und daher rein.

Die Fundorte dieser Steinsalze liegen in den Provinzen Catamarca, Córdoba, S. Juan, La Rioja, Jujuy, Tucuman, Santiago del éstero.

Besonders erforscht wurden die Salzablagerungen durch A. Sievert,²⁾ L. Brackebusch,³⁾ A. Stelzner.⁴⁾ Besonders L. Brackebusch hat 1893 eine Übersicht über die Salzlagerstätten Argentiniens gegeben. Allerdings ist viel mehr über die zahlreichen Salzseen, Salzquellen und Salzfloreszenzen berichtet worden; die eigentlichen, jedenfalls sehr ausgedehnten Steinsalzlager sind noch wenig untersucht.

In der Puna de Atacama, welche sich von Argentinien nach Bolivia und Chile erstreckt, sind viele Salzseen, Salzsümpfe und Salzsteppen. Nach A. Stelzner gehören letztere der Lößformation an.

200 km von der Stadt Salta entfernt findet sich ein großes Salzlager, dessen Breite und Tiefe noch unbekannt sind.

Die Salinas grandes, in den Provinzen Santiago del éstero, Córdoba und La Rioja gelegen, sollen 300 km lang, 70 km breit sein, und eine Oberfläche von mehr als 8500 qkm bedecken.

Interessant ist der Rio salado, welcher die Provinz Santiago del éstero durchfließt, es ist ein salziger Fluß von so großer Konzentration, daß er durch passende Verdampfungsanlagen den ganzen Salzbedarf des Landes decken könnte; 1000 ccm des Wassers enthalten:

NaCl	100,2260 g
Na ₂ SO ₄	1,2430 g
MgCl ₂	0,7950 g
CaSO ₄	5,9890 g
	108,2530 g

In der Provinz Mendoza liegen im Betrieb befindliche Salinen. Den großen Salzsee bei der Stadt El Carmen in Patagonien hat schon Ch. Darwin beschrieben.

Es würde zu weit führen, alle Vorkommen Argentiniens hier anzuführen.

¹⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, I.

²⁾ A. Sievert, siehe S. 1034.

³⁾ L. Brackebusch, Z. f. Berg-, Hütten- und Salinwesen Preußens 1893.

⁴⁾ A. Stelzner, Beitr. z. Geol. der argent. Republik. Kassel und Berlin 1885.

Australien.

Dieser Kontinent ist nicht gerade reich an Steinsalz; jedoch kommen viele Salzseen und Salzquellen vor; auch bildet das Natriumchlorid dicke Krusten auf den Sümpfen und in der Wüste. So wird aus dem Bundesstaat Victoria berichtet, daß im westlichen Teile desselben 2 Zoll dicke Salzkrusten auf Lagunen sich gebildet haben.

Viele Salzseen hat South Victoria im Hergot und Lake Eyre-Distrikt, darüber berichtet W. B. Brown.¹⁾

W. F. Petterd²⁾ berichtet über eine pulverige Inkrustation im Staate Tasmania.

Im australischen Bundesstaate gibt es Salzseen, Salz Sümpfe sowie Salzausblähungen in Wüsten.

Im Staate N. S.-Wales kommt auch Steinsalz vor, wenn auch nicht in bedeutenden Mengen (siehe bei A. Liversidge).³⁾

Verwendung der Salzmineralien.

Von C. Doelter (Wien).

Außer den eben besprochenen Haloiden kommen noch die Sulfate Glaserit, Langbeinit, Schönit und Kieserit in Betracht; von diesen sind die drei ersten wegen ihres Kaligehaltes besonders wichtig; während das letztgenannte nur Magnesiumsulfat enthält. Die erwähnten Mineralien treten in den nachstehend angeführten Salzgesteinen auf:

Steinsalz.

Sylvinit, ein Gemenge von Steinsalz und Sylvin.

Hartsalz, ein Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit.

Carnallitgestein, Gemenge aus:

Carnallit und Steinsalz, oder

Carnallit, Kieserit und Steinsalz, oder

Carnallit, Steinsalz und Anhydrit.

Kainitgestein, Gemenge aus Kainit und Steinsalz.

Außerdem kommen, jedoch selten, Langbeinitgesteine vor. Am wertvollsten sind die Sylvinitgesteine, welche den höchsten Gehalt an Kali enthalten, am häufigsten sind wohl die Carnallitgesteine. (Carnallitite.)

Steinsalz.

Das kalifreie Steinsalz ist natürlich das verbreitetste dieser Mineralien; über seine Verwendung soll ausführlicher berichtet werden. Über die Reinigung der Salze und Solen siehe die Lehrbücher der technischen Chemie.

Salz wird außer zu Speisesalz, auch zu technischen Zwecken verwendet. Der Verbrauch an Gewerbesalz beträgt das Doppelte des Speisesalzes. Von dem ersteren wird der größte Teil verwendet für die Sodafabrikation, für Herstellung von Glaubersalz, ferner wird ein Großteil verwendet für chemische und Farbenfabriken, dann auch für Viehfütterung und Düngung.

¹⁾ W. B. Brown, Cat. S. Austr. Miner. Adelaide 1893, 21.

²⁾ W. F. Petterd, zit. nach C. Hintze, Min. I, 2219.

³⁾ A. Liversidge, Min. of N. S.-Wales 1882, 107.

Ein Anteil findet Verwendung in der Lederindustrie, in Metallwerken und Hüttenwerken, in Seifen- und Kerzenfabriken, ganz gering ist der Verbrauch in Eisenwerken, ferner in Glashütten und Tonwerken.

In Deutschland verbraucht die Großindustrie weit über ein Drittel der Salzförderung.

1. Verwendung des Steinsalzes.

Eine Hauptverwendung des Steinsalzes ist die als Speisesalz, daher auch die Bezeichnung Kochsalz. In manchen Gegenden wird direkt Steinsalz als Kochsalz gebraucht; aber in den meisten Fällen muß das Steinsalz gereinigt werden. Doch gibt es auch so reine Steinsalzsorfen, daß diese ohne weiteres als Speisesalz verwendet werden. Das Salz darf kein Chlormagnesium enthalten, da dieses hygroskopisch ist.

In manchen Ländern werden dem Natriumchlorid Beimengungen zugesetzt, so in Österreich Natriumjodid oder in England, wo das sogenannte Cerebossalz geringe Mengen von Calciumphosphat und Magnesiumsulfat enthält.

Man unterscheidet je nach der Art der Gewinnung das Steinsalz, das Siedesalz oder Sudsalz, aus Salzlösungen durch Verdampfen oder Verdunsten des Lösungswassers erhalten, und Seesalz aus Meerwasser erhalten.

Die Salzprodukte, welche man daraus erhält, werden je nach der Verwendungsart bezeichnet als Speisesalz, Viehsalz, Fabriksalz.

Man unterscheidet auch Salzsorfen nach der Korngröße. Das deutsche Steinsalzsyndikat unterscheidet 7 verschiedene Körnungen.

Aus Steinsalz wird die Sole gewonnen; diese Lösung ist aber meistens zu wenig salzreich und sie wird in den Gradierwerken veredelt. Die Sole selbst wird durch Auflösen von Steinsalz in hölzernen Lösekästen effektuert.

Die Salzsiederei geschieht in großen offenen rechteckigen flachen Eisenpfannen, welche durch direkte Feuerung beheizt werden. Das Versieden umfaßt zwei Perioden, in der ersten wird die Sole bis zur Sättigung eingedampft, wobei aber immer neue Sole, entsprechend dem verdampften Wasser, nachgefüllt wird. Hierauf folgt das eigentliche Ausscheiden, die Periode in welcher das Salz sich ausscheidet, Soggoperiode genannt. Je nachdem man feiner gekörneltes Salz oder gröberes erhalten will, muß man das Salz durchdrücken oder bei 90° ruhig stehen lassen. Ganz grobes Salz erhält man, wenn man bei 52,5° C langsam durch 8—10 Stunden verdunsten läßt.

Feines Speisesalz soll 98% Natriumchlorid enthalten, manche Siederei-Speisesalze enthalten aber weniger.

Analysen von Speisesalzen.

Bezeichnung	Spanisches Meersalz	Siedesalz von Ludwigshall	Salz von Dürenberg	Salz von Rheinfelden
NaCl . . .	97,61	99,45	98,18	98,64
KCl . . .	0,12	—	—	—
MgCl ₂ . . .	0,08	—	0,22	—
CaSO ₄ . . .	1,39	0,28	1,30	0,32
MgSO ₄ . . .	—	—	0,29	—
Unlöslich . .	0,27	—	—	—
H ₂ O . . .	0,53	0,27	—	1,00

Außer zu Speisesalz wird Steinsalz als Konservierungsmittel verwendet, namentlich zur Konservierung von Fischen und Fleischwaren, auch von Käse und Butter; sogar zur Konservierung von Gemüse wird Kochsalz verwendet; man zieht jedoch dabei Meersalz dem Steinsalz vor, da dieses etwas Magnesiumchlorid enthält.

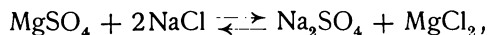
In früheren Jahren hat man Salz auch zu Dünge Zwecken verwendet, was aber heute, da zu diesem Zwecke die Kalisalze verwendet werden, kaum mehr der Fall sein dürfte.

Verwendung in der Industrie. Eine größere Verwendung findet es in der Gerberei, namentlich in der Weißgerberei.

Man legt auch Schiffbauholz und Eisenbahnschwellen in Salzsole, um jene zu konservieren.

Wichtig ist die Verwertung in der chemischen Industrie: Aus Natriumchlorid wird Natriumsulfat, Soda, Ätznatron aber auch Salzsäure erzeugt. Was letzteren Stoff anbelangt, verwendet man jetzt lieber Magnesiumchlorid, welches ja aus den Rückständen der Carnallitfabrikation massenhaft gewonnen wird, man kann auch gesättigte Salzsole benützen.

Wie wir sehen werden, wird auch das Bittersalz, das aus den Rückständen der Kalisalzfabrikation erhalten wird, jetzt vielfach zur Darstellung des Thernardits benützt; man kann dieses Salz aber durch die Reaktion:



darstellen; das Bittersalz wird doch billiger bei der Carnallitverarbeitung gewonnen.

Dagegen spielt das Natriumchlorid bei der Sodafabrikation seit jeher eine große Rolle und sowohl bei dem Leblancverfahren, als bei dem Ammoniak sodaprozeß ist das Natriumchlorid Ausgangsmaterial.

Statt des Steinsalzes wird auch gesättigte Salzsole verwendet.

In der chemischen Industrie haben wir noch eine wichtige Verwendungsart zu verzeichnen, nämlich für die elektrolytische Darstellung von Ätznatron und Chlor; dies wird namentlich dort geübt, wo starke Wasserkraft billigen elektrischen Strom liefert. Auch das Natrium wird aus Natriumchlorid erzeugt.

In Süd-Amerika, so in Chile, Bolivia, auch in Mexico, findet das Salz Anwendung in der Metallurgie, bei der Umwandlung von Kupfer- und Silbererzen in Chloride, wodurch die Reindarstellung der betreffenden Metalle besonders erleichtert wird, dabei kann festes Steinsalz oder Sole verwendet werden.

Weitere Industrien, die Steinsalz verbrauchen, sind: Die Seifenindustrie, teils zum Aussalzen von Kernseifen, teils zur Auflösung des Farbstoffs, oder auch als sogenannten Füllstoff. Auch kann man durch Natriumchlorid Kaliseifen in Natronseifen umwandeln.

Das Salz wird auch verwendet zum Klären von Ölen und Fetten, dann in der Lanolinfabrikation.

Eine weitere Verwendung ist die in der Teerfarbenindustrie, dann in der Wollfärberei, zur Herstellung von Indigoküpen usw.

Steinsalz findet auch Anwendung in der Bleicherei, dann bei der Carbonisierung von Wollstoffen in Tuchfabriken.

Beim Härten von Stahlwaren wird Natriumchlorid benützt, auch in den Feilenfabriken.

Wichtig für die Salzverwendung ist auch die Tonindustrie, hier wird es gebraucht zum Salzen des gewöhnlichen Steinguts; es handelt sich namentlich um Erzeugung einer Glasur, welche durch die Einwirkung des Natriumchlorids auf das Aluminiumsilicat bewirkt wird, wodurch ein Natrium-Aluminiumsilicat entsteht.

Interessant ist die an einigen Orten der afrikanischen Wüste geübte Art, aus Steinsalz Häuser zu bauen; dies ist jedoch natürlich nur in ganz regenfreien Orten möglich, da sonst die Dauer solcher Hütten nur kurz wäre; es ist dies also nur ein Kuriosum, welches aber immhin erwähnenswert ist.

Aus neuester Zeit datiert die Verwendung in der optischen Industrie zur Herstellung von Linsen bei Untersuchung von ultraroten Strahlen, für ultraviolette Strahlen zieht man Flußspat vor.

Salz wird natürlich auch in der Medizin verwendet.

Verarbeitung von Salzsole. Da ein großer Teil des Natriumchlorids durch Solenbetrieb gewonnen wird, so ist es nötig, etwas über die Gewinnung aus solchen zu sagen. Die Sole ist vielfach verdünnt und muß erst angereichert werden, was in den Gradierwerken erzielt wird. Dies geschieht dadurch, daß man die Sole an aufgeschichtetem Reisig langsam heruntertropfen läßt, wodurch infolge von Verdunstung des Wassers sich die Sole anreichert. Als Reißig verwendet man Schwarzdorn. Bei dieser Anreicherung scheidet sich zunächst Gips aus, dann durch Verdunsten der Kohlensäure die Carbonate von Calcium und Magnesium, sowie die geringe Menge Eisen, welches als Eisenhydroxyd ausfällt. Die Sole wird aufgefangen und die Konzentrierung durch Wiederaufschütten drei- bis viermal wiederholt.

Man kann auch, wo Steinsalz gewonnen wird, dieses Salz direkt in hölzernen Lösekästen auflösen. Übrigens werden jetzt die früher so häufigen Gradierwerke meistens aufgelassen.

In heißen Ländern wird die Sole an der Sonne verdunsten gelassen, sonst wird die gesättigte Sole in den Sudhütten in eisernen Sudpfannen eingedampft. Nicht zu unreines Steinsalz kann auch direkt vermahlen und verwendet werden.

Die Gewinnung der Sole aus Steinsalz geschieht durch Auflösen des Steinsalzes in hölzernen Kästen; es sind immer eine große Zahl solcher Kästen hintereinander gestellt.

Das Wasser fließt in den oberen, mit Salz gefüllten Kasten, fließt in den nächsten Kasten usw., bis die Sättigung erreicht ist (bei 18,5° muß der NaCl-Gehalt 26% betragen).

Reinigung des Steinsalzes.

Diese kann durch Schmelzen oder auf nassem Wege erfolgen. Minderwertiges Steinsalz wird durch Schmelzen in Öfen gereinigt, so insbesondere im Salzwerk Heilbronn.

Das dortige Steinsalz enthält Ton, Anhydrit und Calcit, welche entfernt werden müssen. Das Salz wird in Öfen, welche zwei Stockwerke besitzen, auf etwas über 800° erhitzt; der größte Teil der Verunreinigungen bildet eine Schlacke,

welche in diesem oberen Ofenteile zurückbleibt. Um die organische Substanz zu zerstören wird Luft eingeblasen. Im unteren Teil des Ofens sammelt sich das Salz. Man erhält ein feines, körniges Salzpulver; das „Herrensatz“ enthält nach Lehmann¹⁾ 1,6% Anhydrit und 0,043% Na_2CO_3 , auch eine kleine Menge CaO bildet sich.

Auch an anderen Orten wird Steinsalz durch Schmelzen gereinigt. Über die verschiedenen Methoden und Patente siehe Gmelin, Nr. 21 S. 306 (1928).

Um eisenhaltiges Salz zu reinigen, setzt man etwas phosphorsauren Kalk der Schmelze zu.

Auf nassem Wege kann man Salz dadurch reinigen, daß man es zwischen 55 und 80° mit einer Lösung von reinem Natriumchlorid, welches mit etwas Salzsäure angesäuert war, digeriert. Hierauf wird das Salz von der Extraktionsflüssigkeit getrennt. Siehe darüber und auch über die Methoden, nicht oder wenig hygroskopisches Salz zu erhalten, die Handbücher der technischen Chemie.

Reinigung von Solen: Es gibt verschiedene Methoden zu diesem Zwecke, so durch Zusatz von Natriumsulfat und gelöschtem Kalk oder durch Zusatz von Natriumphosphat. Um den vorhandenen Gips zu entfernen, benützt man die verschiedene Löslichkeit. Es existieren darüber viele Patente.

Nur etwa 10% der Produktion wird in der Industrie verbraucht.

2. Verwendung der Kalisalze.

Zu industriellen Zwecken finden die Kalisalze Anwendung hauptsächlich zur Darstellung von Pottasche und Ätzkali, dann von Kalisalpeter, weniger wichtig ist die Erzeugung von chlorsaurem Kali, von Kaliumchromat und Kaliumpermanganat.

Nicht unwichtig ist die Gewinnung von Chlor durch Elektrolyse des Kaliumchlorids. Auch die Herstellung von Kali-laun ist von Bedeutung. Auch das aus den Endlaugen gewonnene Brom ist nicht unwichtig.

Der größte Teil der erwähnten Kalisalze wird zu Düngezwecken verwendet und nimmt der Verbrauch fortwährend zu.

Es werden von den deutschen Kaliwerken etwa neun verschiedene Salzsorten zum Verkauf gebracht (siehe S. 1404).

Die Verarbeitung der Kalisalze.

Die zur Verarbeitung gelangenden Rohsalze sind Carnallit, Sylvinit, Hart-salz. Es sind nicht die reinen Mineralien, welche zur Verarbeitung kommen, sondern Gesteine, in welchen Carnallit, Sylvinit, Kieserit (außer Steinsalz) die wertvollen Bestandteile bilden. Wir haben demnach das Carnallitgestein, das Sylvingestein und das Gemenge von Kieserit und Sylvinit; in allen ist das Steinsalz in größeren Mengen vorhanden.

1. **Carnallitgestein.** Die Carnallitgesteine bestehen aus Carnallit, Steinsalz und Kieserit, welchen Hauptbestandteilen Tachhydrit, Bischofit, Anhydrit und Ton beigemischt sind.

¹⁾ Lehmann, Chemiker-Ztg. 40, 6 u. 28 (1916).

Nach P. Pfeiffer ist die durchschnittliche Zusammensetzung des Carnallitgesteins folgende:

15,7%	KCl
21,5%	NaCl
21,3%	MgCl ₂ (inkl. 0,2% MgBr ₂)
0,3%	CaCl ₂
13,0%	MgSO ₄
2,0%	Unlöslich
26,2%	H ₂ O
100,0%	

Daraus berechnet sich die mineralogische Zusammensetzung desselben folgendermaßen:

58,4%	Carnallit (KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O)
21,5%	Steinsalz (NaCl)
15,0%	Kieserit (MgSO ₄ · H ₂ O)
1,5%	Tachhydrit (CaCl ₂ · 2MgCl ₂ · 12H ₂ O)
1,6%	Bischofit (MgCl ₂ · 6H ₂ O)
2,0%	Ton, Anhydrit, Eisenglimmer usw.
100,0%	

Dies betrifft die Zusammensetzung im Magdeburg-Halberstädter Becken; dagegen ist das im Südharz vorkommende Carnallitgestein, der „Konglomeratcarnallit“ etwas in seiner chemischen und mineralogischen Zusammensetzung verschieden.

Der Konglomeratcarnallit von Bleicherode hat folgende Zusammensetzung:

15,6%	KCl
19,9%	MgCl ₂ (+ MgBr ₂)
22,8%	H ₂ O

oder

58,3%	Carnallit
24,0%	Steinsalz
2,1%	Sylvin
14,0%	Kieserit
1,6%	Unlöslich
100,0%	

Wieder eine andere Zusammensetzung hat der Carnallit aus dem Werra-gebiet.

Verhältnismäßig rein sind manche Carnallite, wie z. B. der von Michels angegebene sogenannte sekundäre Carnallit.

Unter dem Namen „Carnallit“ versteht daher der Bergmann und Kalitechniker etwas anderes als der Mineraloge; bei ersterem handelt es sich um ein carnallithaltiges Gestein; es wäre besser den Namen Carnallit für das reine Mineral anzuführen und in Analogie mit dem Sylvinit für die Carnallitgesteine den Namen:

Carnallitit

anzunehmen.

Ich gebrauche für die Carnallitgesteine den Namen Carnallitit.

Sylvinit. Ein zweites wichtiges kaliführendes Gestein ist der Sylvinit; wie der Name besagt, handelt es sich um ein Gestein, welches als Hauptbestandteil Sylvinit enthält.

Die weiteren Bestandteile sind: Steinsalz und Anhydrit, auch Ton. Der Sylvinit ist bezüglich des Chlorkaliumgehaltes immer wertvoller als der Carnallit, der Gehalt an Chlorkalium ist aber wegen des schwankenden Anhydritgehaltes sehr verschieden, doch sind auch die geringwertigen Sorten höher an Gehalt als Carnallit.

Ich folge hier namentlich der Darstellung von C. Hermann¹⁾ in seinem Werkchen.

Es gibt viele hochhaltige Sylvinite, welche sich dem reinen Sylvinit sehr nähern. So enthalten die Sylvinite aus Salzdetfurt manchmal über 60% Kaliumchlorid. Hier die Durchschnittsberechnung von Proben aus dem Südharz, welcher in dieser Hinsicht besonders bevorzugt ist:

NaCl	53,6
KCl	22,8
CaSO ₄	22,3
MgCl ₂	0,7
H ₂ O	0,6
Unlöslich	0,5

Hartsalz. Die wesentlichen Bestandteile dieses Gesteins sind: Sylvinit, Steinsalz und Kieserit. Akzessorische Bestandteile sind: Anhydrit und Ton. Hauptverbreitungsdistrikte sind besonders Hannover, dann das Werra- und das Fuldagebiet (siehe darüber bei Fr. Schöndorf).

Im Hartsalz dominiert der Kieserit gegenüber dem Carnallit.

Sylvinit und Hartsalz wurden früher direkt ohne Verarbeitung als Rohsalze verwendet, was jetzt wenig mehr der Fall ist, da beide jetzt in der chemischen Industrie verwendet werden (siehe darüber unten).

Hartsalze aus der Provinz Hannover.

<p style="text-align: center;">I.</p> <p>22,6% KCl</p> <p>25,8% MgSO₄</p> <p>44,8% NaCl</p> <p>5,6% H₂O</p> <p>0,3% MgCl₂ mit KCl als Carnallit</p> <p>0,9% Unlöslich</p>	<p style="text-align: center;">II.</p> <p>20,3% KCl</p> <p>17,0% MgSO₄</p> <p>58,9% NaCl</p> <p>0,6% MgCl₂</p> <p>3,2% H₂O</p> <p>0,7% CaSO₄</p>
<p style="text-align: center;">III.</p> <p>22,9% KCl</p> <p>28,9% MgSO₄</p> <p>40,3% NaCl</p> <p>5,9% H₂O</p> <p>0,7% MgCl₂</p> <p>1,4% Unlöslich</p>	<p style="text-align: center;">IV.</p> <p>24,4% KCl</p> <p>10,5% MgSO₄</p> <p>62,5% NaCl</p> <p>0,7% MgCl₂</p> <p>1,6% H₂O</p> <p>0,6% Unlöslich</p>

¹⁾ C. Hermann, Fortschritte der Kaliindustrie. Dresden 1927.

Hartsalze aus dem Werragebiet.

I.	II.	
26,3 ⁰ / ₀ KCl	27,9 ⁰ / ₀ KCl	18,8 ⁰ / ₀ KCl
20,3 ⁰ / ₀ MgSO ₄	27,7 ⁰ / ₀ MgSO ₄	14,3 ⁰ / ₀ MgSO ₄
40,0 ⁰ / ₀ NaCl	38,4 ⁰ / ₀ NaCl	56,8 ⁰ / ₀ NaCl
1,8 ⁰ / ₀ MgCl ₂	5,8 ⁰ / ₀ H ₂ O	6,1 ⁰ / ₀ H ₂ O
5,7 ⁰ / ₀ H ₂ O	0,8 ⁰ / ₀ CaSO ₄	3,2 ⁰ / ₀ MgCl ₂
5,8 ⁰ / ₀ CaSO ₄		0,7 ⁰ / ₀ CaSO ₄
0,2 ⁰ / ₀ Unlöslich; Ton usw.		0,4 ⁰ / ₀ Unlöslich

Die Kalisalzsorten.

Da die Kalisalze hauptsächlich in der Landwirtschaft als Düngesalz verwendet werden und ebenso in der chemischen Industrie zur Gewinnung von reinen Kalisalzen, so seien auch hier die verschiedenen Kalisalzsorten, welche zum Verkauf gelangen, angegeben.

Hierbei wird der Kaliumgehalt auf K₂O berechnet und nach diesem Bestandteil verwertet. Wir haben:

1. Carnallit mit einem Gehalt von . . . 9—12⁰/₀ K₂O
2. Rohsalz (sog. Kainit) 12—15⁰/₀ "
3. Erste Sorte Dungsalz 38—42⁰/₀ "
4. Zweite Sorte „ 28—32⁰/₀ "
5. Dritte Sorte „ 18—22⁰/₀ "
6. Hochwertiges Chlorkalium über 60⁰/₀ "
7. Chlorkalium 50—60⁰/₀ "
8. Kaliumsulfat mehr als 48⁰/₀ "
9. Schwefelsaure Kalimagnesia 26⁰/₀ "

Nur die zwei ersten Sorten sind direkt aus Rohsalzen hergestellt, alle anderen werden erst durch Verarbeitung gewonnen.

Die für die zweite der genannten Rohsorten vielfach gebrauchte Bezeichnung „Kainit“ ist irreführend, da es sich, wie bereits früher erwähnt, nicht um gemahlene Kainit handelt, sondern, wenigstens in den meisten Fällen, um gemahlene Sylvinit oder häufiger noch um Hartsalz.

Diese Bezeichnung rührt aus den ersten Jahren der Kalisalzgewinnung her, da damals viel Kainit gewonnen wurde, was aber heute nicht mehr der Fall ist.

Verarbeitung. Die aus den Bergwerken geförderten Salze werden zuerst in Steinbrechern verkleinert, dann bringt man sie in Desintegratoren und Kugelmühlen, wo sie gemahlen werden; nur einige Sorten, wie die früher erwähnten und die hochprozentigen Hartsalze können unmittelbar versandt und verwertet werden; der Großteil aller Salze muß in Kalifabriken weiter verarbeitet werden.

Der erste Prozeß ist der „Lösungsprozeß“. Eine sehr wichtige Aufgabe ist das

Lösen der Kalisalze.

1. Carnallit.

Die Verarbeitung des Carnallits beruht auf der Tatsache, daß dieses Mineral, ein Doppelsalz, wenn es mit kaltem oder heißem Wasser behandelt wird oder auch mit verdünnten Salzlösungen, zerfällt und zwar in Chlorkalium

und eine Lauge, welche das Magnesium enthält; es ist also ein Zerfallen in die beiden Bestandteile, von welchen aber nur das Magnesiumchlorid in Lösung geht. Aber der Scheidungsprozeß ist nicht vollständig, da etwas Kaliumchlorid auch in Lösung geht. P. Pfeiffer¹⁾ unterscheidet folgende drei Arbeitsmethoden:

1. Behandlung des Carnallits mit heißem Wasser oder Abfallaugen, welche wenig Magnesiumchlorid enthalten. Beim Erkalten kristallisiert der größte Teil des Kaliumchlorids aus, während der Rest nach der Verdampfung gewonnen wird.

2. Behandlung mit heißer, einen Überschuß von Magnesiumchlorid enthaltender Lauge; beim Erkalten scheidet sich kristallisierter Carnallit aus, welcher dann wieder durch Behandeln mit kaltem Wasser in seine Bestandteile zerfällt (eventuell auch durch Behandlung mit heißem Wasser).

3. Behandlung des Rohsalzes mit einer nur für die Zersetzung des Carnallits genügenden Menge kalten Wassers, welche geeignet ist, den Carnallit zu zerlegen.

Das Kaliumchlorid scheidet sich als Schlamm in Form von mikroskopischen Kristallen ab, die mechanisch von der Flüssigkeit und auch von den größeren oder schwereren Teilchen getrennt werden.

Besonders wurde nach der ersten Methode gearbeitet, welche man als vollkommenes Lösen bezeichnet. Heute unterscheidet man fünf verschiedene Methoden:

1. Vollkommenes Lösen.
2. Unvollkommenes Lösen.
3. Lösen mit Endlauge.
4. Lösen auf Endlauge.
5. Kaltes Zersetzen des Rohsalzes.

Durch die Untersuchungen von Küpper wurde festgestellt, daß für den praktischen Lösungsprozeß die spezifische Wärme der magnesiumchloridhaltigen Lösungen, die Lösungswärme des Carnallits von Wichtigkeit ist. Die spezifische Wärme des Carnallits wurde in reinem Zustande mit 0,371 bestimmt; da aber das Carnallitgestein Steinsalz, Sylvin und Kieserit enthält, kann man in der Praxis nur mit einem Gehalt von 60% reinem Carnallit rechnen, daher beträgt die spezifische Wärme des Gemenges rund 0,31. Die Lösungswärme des Carnallits in Löselauge ist geringer als in Wasser, praktisch ist diese Lösungswärme gleich Null.

Küpper hat aus den J. van't Hoff'schen Untersuchungen eine praktische Idealmutterlauge ermittelt, welche enthält:

317 g $MgCl_2$,
24 g $MgSO_4$,
27,5 g KCl,
17,5 g NaCl.

Der hohe Gehalt an Magnesiumchlorid ist für diese Lauge charakteristisch.

Das Bestreben der Betriebe muß dahin gehen, möglichst diesen Gehalt der Lauge zu erreichen. Praktisch hat sich für die Löselauge folgende Zusammensetzung ergeben:

249 g $MgCl_2$,
31 g $MgSO_4$,
31 g KCl,
63 g NaCl.

¹⁾ P. Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie.

Löst man mit einer derartigen „Ideallöselauge“, so muß sich beim Erkalten das Chlorkalium ausscheiden und es verbleibt die Idealmutterlauge.

Bei dem Prozeß bilden sich „Schlämme“, welche störend wirken; es sind diese der Ton, noch mehr aber der Kieserit, am unangenehmsten sind die Langbeinitschlämme, dadurch werden Verluste an Kali verursacht; auch Kochsalzausscheidungen wirken schädlich, am besten wirken diesen Schlämmbildungen der hohe Chlormagnesiumgehalt der Lauge entgegen.

Eine andere gebräuchliche Methode ist die des Lösens auf Endlauge, die besonders bei einigen Rohsalzen günstig ist. Nach Küpper verwendet man eine Löselauge, die in ihrer Zusammensetzung nahe jener des Carnallits liegt; dabei geht aber nur die Hälfte des Chlorkaliums in Lösung, während die andere als Zersetzungschlorkalium abgeschieden wird. Dieses Zersetzungschlorkalium muß aus der Lösung entfernt werden, ehe diese zur Kristallisation gelangt. Dies ist allerdings mit Schwierigkeiten verknüpft.

Küpper empfiehlt dafür ein Schwebeverfahren, wobei die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte benützt wird; bei einer schweren Lösung bleibt das Zersetzungschlorkalium in Schwebelauge.

Weitere Einzelheiten über die Lösemethoden vgl. bei C. Hermann, l. c.

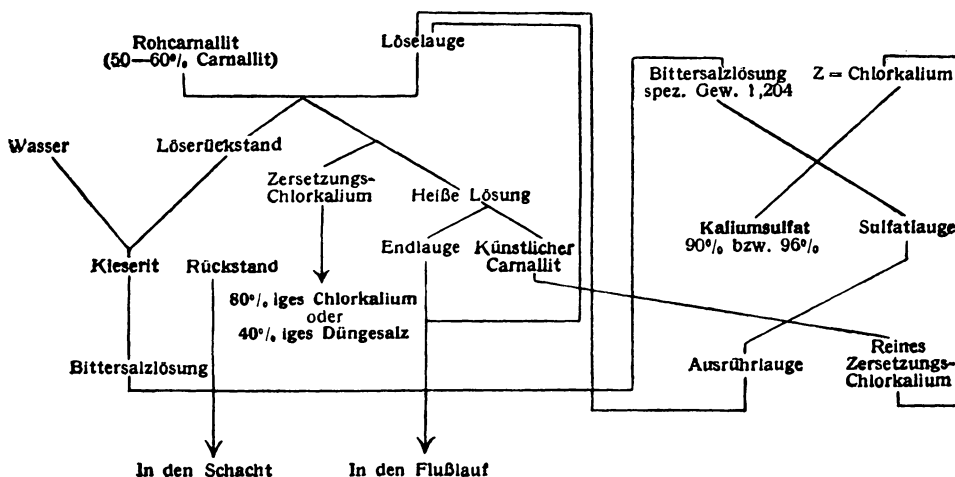


Fig. 215. Verarbeitung von Carnallit.
(Nach C. Hermann).

Lösen des Sylvinit.

Dieses Gestein besteht, wie wir oben sahen, aus den Chloriden des Kaliums und Natriums, dann aus Anhydrit und Ton; die beiden letztgenannten Bestandteile sind in Wasser unlöslich, so daß es sich bei der Verarbeitung nur darum handelt, das Natriumchlorid von dem Kaliumchlorid zu trennen.

Da die Löslichkeit des Kaliumchlorids bei steigender Temperatur von der des Natriumchlorids verschieden ist,¹⁾ beruht die Trennungsmethode im wesentlichen darin, daß man die höhere Löslichkeit des Kaliumchlorids bei erhöhter

¹⁾ Siehe die Daten S. 1179.

Temperatur gegenüber der Löslichkeit des Natriumchlorids benützt, dessen Löslichkeit mit der Temperaturerhöhung nicht zu sehr ansteigt.

Wenn man demnach den Sylvinit mit einer Löselauge löst, welche in der Kälte für die beiden Chloride gesättigt ist, und dann erhitzt, bis der reine Sylvinit gelöst ist, so wird sich beim Erkalten der Sylvinit ausscheiden.

Es ist jedoch dabei eine Schwierigkeit zu berücksichtigen, welche darin besteht, daß der Sylvinit auch geringe Mengen von Magnesiumchlorid enthält, welches die Löslichkeitsverhältnisse von Kaliumchlorid und Natriumchlorid etwas verändert; wenn über 90 g $MgCl_2$ in einem Liter Löselauge vorhanden sind, so enthält der abgeschiedene reine Sylvinit auch Natriumchlorid. Ist jedoch weniger vorhanden, so kann man eine Abscheidung erzielen, welche bis 90% Kaliumchlorid enthält. Beim Abkühlen im Kühlraum erhält man zuerst ein natriumchloridhaltiges Produkt, später, von 50° bis 90° an, reines Kaliumchlorid. Durch fraktionierte Kristallisation kann man ein Produkt erzielen, welches bis 98% KCl enthält.

Sehr wichtig für die Technik sind neue Untersuchungen von Keitel gewesen, welcher die Löslichkeit des Natriumchlorids in Gegenwart des Kaliumchlorids für die Praxis besonders untersucht hat; dabei wurde auch konstatiert, daß in der Apparatur der sogenannte Gleichstrom der geeignetere ist. Auf diesen Gegenstand kann aber hier nicht eingegangen werden und sei auf die technisch-chemischen Werke verwiesen.

Lösen des Hartsalzes.

Das Hartsalz unterscheidet sich von dem Sylvinit wesentlich durch seinen Kieseritgehalt; dieser ist einerseits wertvoll, da dadurch das Hartsalz namentlich für die Bereitung der schwefelsauren Kalimagnesia geeignet ist, andererseits erschwert es die Gewinnung des Kaliumchlorids.

Die Hartsalzsorten verschiedener Provenienz unterscheiden sich durch ihre Korngröße; so ist das Hartsalz in Hannover und im Werragebiet sehr grobkörnig, in anderen Bergwerken ist es feinkörniger; nun ist aber die Löslichkeit des Kieserits von der Korngröße abhängig, so daß also infolgedessen die Lösemethoden verschieden sein müssen.

Im allgemeinen muß, um ein schnelleres Auslösen des Chlorkaliums zu ermöglichen, das Hartsalz feiner gemahlen werden, als andere Kalisalze. Dadurch steigt aber wieder die Löslichkeit des Kieserits. Die Erfahrung hat gelehrt, daß in der Löselauge etwa 50% Magnesiumchlorid anwesend sein müssen, um ein verhältnismäßig reines KCl zu erhalten; bei sehr feinkörnigem Kieserit muß der Gehalt an Magnesiumchlorid gesteigert werden. Es muß mit einem Gehalt von 150 g per Liter gearbeitet werden. Das bei der Kristallisation erhaltene Chlorkalium ist im Kaligehalt wesentlich geringer.

Weitere Verarbeitung der Kalisalze.

Kalisalze werden außer in der Landwirtschaft namentlich zu folgenden Präparaten verarbeitet:

1. Kaliumcarbonat (künstliche Pottasche) und Kaliumhydroxyd. Letzteres wird durch die Elektrolyse des Kaliumchlorids gewonnen, wobei man als wichtiges Nebenprodukt Chlor erhält.
2. Schwefelsaure Kalimagnesia und Kaliumsulfat (siehe unten, S. 1408).
4. Kalisalpeter wird aus Kaliumchlorid gewonnen.
5. Weitere in der Industrie aus den natürlichen Kalisalzen gewonnene

Salze sind: Kaliumchromat, Kaliumpermanganat, dann Bromkalium, Jodkalium und Cyankalium; auch Kalialaun wird aus dem Sulfat erzeugt.

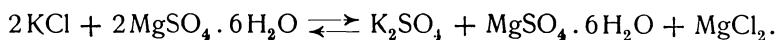
Wichtig sind auch die Nebenprodukte der Kalirohsalzverarbeitung.

Hier ist namentlich der Kieserit wichtig, nachdem der früher vielfach verwendete Kainit jetzt nicht mehr abgebaut wird. Aus Hartsalz wird man aber zwei wichtige Produkte gewinnen, welche noch kurz betrachtet werden sollen.

Gewinnung der schwefelsauren Kalimagnesia.

Dieses Salz hat vielfache Verwendung, daher seine direkte Darstellung aus Hartsalz sehr wichtig ist.

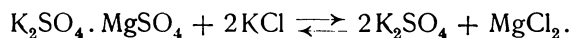
Das Salz, welches die Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ hat, kommt in der Natur als Schönit vor (siehe diesen). Man kann das Salz auf verschiedene Art darstellen, früher diente in der Praxis der Kainit als Rohmaterial, heute verwendet man Bittersalz oder Kieserit, welches in Reaktion mit Kaliumchlorid folgende umkehrbare Reaktion gibt:



Um ein gutes Produkt zu erhalten, muß man eine gut geklärte, hoch konzentrierte Bittersalzlösung verwenden sowie ein feinkörniges Kaliumchlorid. In der Praxis wird für diese Umsetzung die Temperatur von 25° als die günstigste angesehen.

Die verschiedenen Methoden können hier nicht erörtert werden, siehe darüber besonders die Berichte des Kaliforschungsinstituts.

Gewinnung von Kaliumsulfat. Aus der soeben angeführten schwefelsauren Kalimagnesia gewinnt man das reine schwefelsaure Kali. Wir haben hier die Reaktionsgleichung (unter Hinweglassen des Kristallwassers):

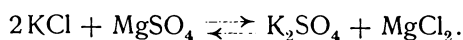


Für die Reaktion kann man entweder festes Kaliumchlorid in eine konzentrierte Lösung des Schönits eintragen, oder umgekehrt, das letztere Salz in eine Lösung von Kaliumchlorid.

C. Hermann gibt an, daß die Berechnung aus einer Reihe von Betriebsversuchen ergibt, daß zur Herstellung von 100 dz Kaliumsulfat etwa 130 dz Kaliumchlorid von 97,5% und etwa 195 Teile Bittersalz notwendig sind, wenn man wasserfreie Salze annimmt, was aber in der Praxis nicht glatt gelingt. Die vorteilhafteste Temperatur ist zwischen 30 und 40° gelegen.

Schon wenige Prozente Natriumchlorid verringern die Ausbeute und bei Gegenwart von merklichen Mengen bildet sich ein Natrium- und Kaliumsulfat, nämlich der Glaserit ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$); diese Bildung tritt bei einer Chlor-natriummenge von 50 bis 60 g NaCl in der Umsatzlauge ein.

Man kann auch direkt das Kaliumsulfat aus Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid darstellen, nach der Formel:



Das Verfahren wird nach Küpper mit jenem früher angegebenen Verfahren der Lösung des Carnallits auf „Endlauge“ kombiniert.

Nach den Vorschlägen von Küpper (welche in den Berichten der Kaliforschungsanstalt nachzusehen sind), ergibt sich folgendes Schema, welches die Verbindung zwischen Carnallitverarbeitung und Darstellung des Kaliumsulfats ergibt:

Die Nebenprodukte der Kaliumsalzverarbeitung.

Die bei der Verarbeitung des Carnallits und Hartsalzes entfallenden Rückstände und Endlaugen enthalten noch wertvolle Stoffe, namentlich betrifft dies die Magnesiumsalze und die Endlauge. So ist der in der Endlauge befindliche Kieserit ein für die Darstellung von Magnesiumsulfaten und anderen Salzen wichtiger Stoff.

Kieserit. Das Magnesiumsulfatmonohydrat, welches als Mineral den Namen Kieserit führt, findet sich in der Endlauge der Carnallit- und Hartsalzbearbeitung; Es ist aber mit Steinsalz, dann mit den unlöslichen Bestandteilen Anhydrit und Ton gemengt. Um das Steinsalz und geringe Reste von anhaftendem Carnallit auszuscheiden, wird man diese Verunreinigungen mit kaltem Wasser entfernen, was dadurch ermöglicht wird, daß Kieserit in kaltem Wasser schwer löslich ist. Der Anhydrit wird durch Absieben entfernt.

Durch eine entsprechende Apparatur erhält man den Blockkieserit, welcher aber nicht mehr der ursprünglichen Zusammensetzung $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, sondern durch Wasseraufnahme drei Moleküle Wasser enthält.

Herstellung von Bittersalz aus Kieserit. Kieserit hat eine ziemlich große Löslichkeit, aber eine geringe Lösungsgeschwindigkeit. Der völligen Lösung gehen nun Hydratisierungsvorgänge voraus. Geht man von der Temperatur von 100° aus, bei welcher eine gesättigte Kieseritlösung 41 Gewichtsprozent wasserfreies Magnesiumsulfat enthält, so scheidet sich bei 68° wieder Kieserit aus; bei weiterer Temperaturerniedrigung kristallisiert das Magnesiumsulfat-hexahydrat aus und bei einer Temperatur von 48° abwärts scheidet sich das Heptahydrat, das Bittersalz, aus. Wenn man derart vorgeht, erhält man ein Gemenge der Magnesiumsulfathydrate. Um dies zu vermeiden, muß man eine bestimmte Lösung abkühlen lassen.

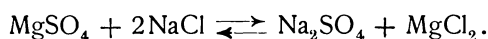
Die Zusammensetzung der günstigsten Lösung ist nach Untersuchungen von Serowy eine solche, welche im Liter 446,3 g MgSO_4 und 905,7 g Wasser enthält. Ihre Dichte ist 1,352.

Um den erwünschten Zweck zu erreichen, muß man die Lösungsgeschwindigkeit des Kieserits erhöhen; was dadurch erreicht wird, daß man einerseits mit einer möglichst hohen Lösungstemperatur arbeitet, andererseits die Korngröße verkleinert.

Hinderlich ist die Anwesenheit von etwas Natriumchlorid, als unerwünschte Beimengung; seine Anwesenheit hat den Effekt, das Magnesiumsulfat zum Teil als Hexahydrat auszuscheiden. Ist viel NaCl vorhanden, etwa bis 120 g im Liter, so tritt Bildung von Schönit ein ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Beim Abkühlen derartiger natriumchloridreicher Lösungen bildet sich ein Gemenge von Bittersalz und Astrakanit: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Man muß daher trachten, den Gehalt an Natriumchlorid auf höchstens 50 g NaCl zu beschränken.

Gewinnung von Glaubersalz. Aus den Löserückständen bei der Carnallit- und Hartsalzverarbeitung kann man auch Glaubersalz gewinnen. Es tritt folgende Reaktion ein:



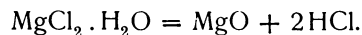
Man kann auch wasserfreies Natriumsulfat, Thenardit aus dem wasserführenden gewinnen.

Magnesiumchlorid. Dieses Salz wird bei der Carnallitfabrikation, wie wir S. 1405 sahen, in großen Mengen erzeugt und muß weggeschafft werden. Die Endlauge enthält im Liter 348 g Magnesiumchlorid, sowie 50 g MgSO_4 , daneben nur 14 g Kaliumchlorid und 12 g Natriumchlorid. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,31 (nach K. Kubierschky).

Da eine Verwendung der großen Mengen dieses Salzes nicht denkbar ist, so geht das Bestreben dahin, dasselbe auf möglichst einfache Art wegzuschaffen, was aber nicht leicht ist. Man versucht, dasselbe in die abgebauten Teile der Grube zu bringen, wo es als Versatz dient. Andere Methoden sind noch nicht ausprobiert.

Ein Teil des Magnesiumchlorids der Endlauge wird zur Darstellung von Magnesia benützt. Man erzeugt zur Verwertung des Chlormagnesiums zuerst das geschmolzene Chlormagnesium; dieses entspricht nicht ganz der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, also dem Bischofit, da es 46% MgCl_2 statt 46,8% enthält.

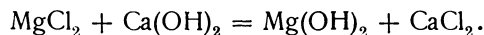
Darstellung von Magnesia und Salzsäure. Wenn man Chlormagnesium bei Luftzutritt erhitzt, zerfällt es in Magnesia und Chlorwasserstoff.



In der Technik verwendet man nicht das oben erwähnte „geschmolzene Chlormagnesium“, sondern man rührt auf die konzentrierte, von den Beimengungen befreite Lauge vom spez. Gew. 1,43 rohe gebrannte Magnesia und läßt die Masse erstarren; es bildet sich das Oxychlorid MgOCl_2 . Die Massen werden im Ofen mit Wasserdampf behandelt, wodurch Salzsäure entsteht.

Es gibt aber auch andere Verfahren, so nimmt man auch statt der kaustischen Magnesia Magnesiumcarbonat.

Fernerhin gibt es ein Verfahren, das Fällungsverfahren, wobei Kalkmilch zugesetzt wird; es tritt die Reaktion ein:



Auf weitere Methoden zur Fällung der Magnesia, z. B. durch Bariumsulfid, kann hier nicht eingegangen werden.

Gewinnung von Brom.

Wie wir gesehen haben, enthält sowohl Sylvin, wie auch Carnallit nicht ganz unbedeutende Mengen von Brom. Das Brom sammelt sich in den Endlagunen.

Die Gewinnung des Broms aus den Laugen beruht darauf, daß man es durch Chlorgas freimacht und dann kondensiert. Man kann sowohl gasförmiges Chlor, als auch verflüssigtes verwenden; zur Erzeugung und Kondensierung dienen besondere Apparate, welche in den Werken der technischen Chemie einzusehen sind (siehe namentlich den Aufsatz von K. Kubierschky in Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem.)¹⁾

Eine zweite Methode der Bromgewinnung ist die elektrolytische, wobei ebenfalls die Endlagunen benützt werden; sie wird gegenwärtig nur wenig gebraucht.

¹⁾ Bd. VI. Berlin 1919.

Bromsalze. Das flüssige Brom ist unbequem zum Arbeiten und man verwendet daher lieber das Bromeisen; es gibt dreierlei Verbindungen von Eisen und Brom, deren Formeln sind:



Dargestellt wird das letzte, das Eisenbromürbromid.

Dieses Salz bildet eine schwarzbraune kristalline Masse, die sehr hygroskopisch ist. Ihre Zusammensetzung ist:

Fe	18,3
Br	69,9
H ₂ O	11,8
	100,0

Seine Formel ist $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Bildung dieses Salzes erfolgt durch die Einwirkung von Brom und Wasserdampf auf Eisenabfälle.

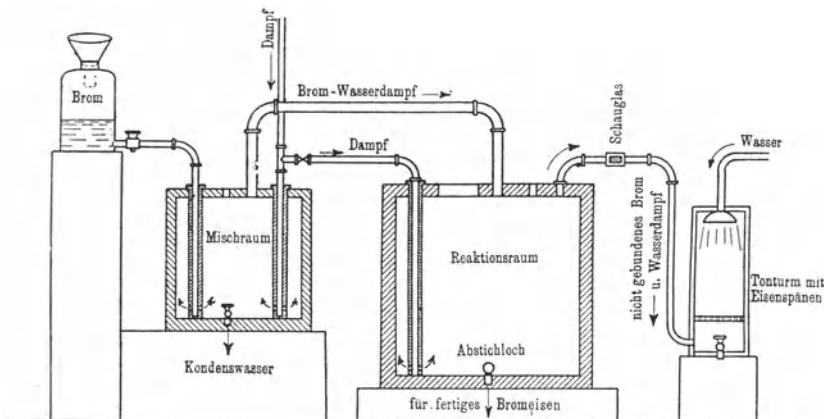
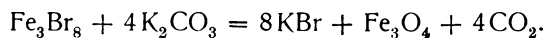


Fig. 216. Apparatur zur Herstellung von Bromeisen nach C. Hermann.

Bromkalium. Dieses Salz wird aus Bromeisen erzeugt, wobei verschiedene Methoden bestehen: Am besten scheint es mit der Einwirkung von Kaliumcarbonat zu gehen, nach der Formel:



Will man Bromnatrium erzielen, so verwendet man statt dem Kaliumcarbonat Natriumcarbonat. In beiden Fällen verwendet man kochende Lösungen.

Rubidium.

Dieses Element ist in kleinen Mengen im Carnallit vorhanden (siehe S. 1188). Seine Extraktion beruht auf der Schwerlöslichkeit des Rubidiumalauns.¹⁾

¹⁾ Siehe G. Jandez u. H. Faber, Z. anorg. Chem. **179**, 32 (1929).

Statistische Daten.**Kalialzstatistik für Deutschland.¹⁾**

(Ab 1919 ohne Elsaß-Lothringen.)

Jahr	Gesamtförderung	Absatz an	Jahr	Gesamtförderung	Absatz an
	an Rohsalzen	Reinkali		an Rohsalzen	Reinkali
	t	t		t	t
1861	2293	—	1919	7 811 714	812 002
1870	288 597	—	1920	11 386 439	923 644
1880	668 596	68 580	1921	9 241 000	921 147
1890	1 279 265	122 302	1922	13 071 183	1 295 544
1900	3 037 036	303 610	1923	11 212 358	885 942
1910	8 160 779	857 883	1924	8 334 111	842 060
1913	11 607 510	1 110 369	1925	12 201 605	1 225 512

Kalialstatistik für Elsaß-Lothringen.

Jahr	Gesamtförderung	Absatz an
	an Rohsalzen	Reinkali
	t	t
1913	355 341	58 000
1919	592 000	98 000
1920	1 221 513	192 480
1921	903 134	146 355
1922	1 326 860	207 123
1923	1 577 733	248 530
1924	1 664 608	269 784
1925	1 925 838	310 300

Kalialstatistik der Vereinigten Staaten von Amerika.

Jahr	Erzeugung	Reinkali	Einfuhr
	Rohsalz		Reinkali
	t	t	t
1913	—	—	245 000
1919	105 000	29 300	35 800
1920	150 000	43 500	202 500
1921	23 000	9 200	71 000
1922	23 900	10 600	182 000
1923	35 300	18 300	189 000
1924	43 719	22 896	227 000
1925	51 544	25 429	232 000

Der Verbrauch an Kali in Deutschland ist seit 1913 sehr stark gestiegen, wenn er auch 1919 wieder gefallen war; im Jahre 1916 waren es nicht viel

¹⁾ Diese Tabellen sind dem Werke von Dammer-Tietze, Stuttgart 1926, entnommen. Weitere Daten siehe in der Zeitschrift Kali.

weniger als 8 500 000 dz; im Jahre 1913 waren es nur 5 300 000 t reines Kali; im Jahre 1919 stieg der Verbrauch auf etwas über 6 000 000 t.

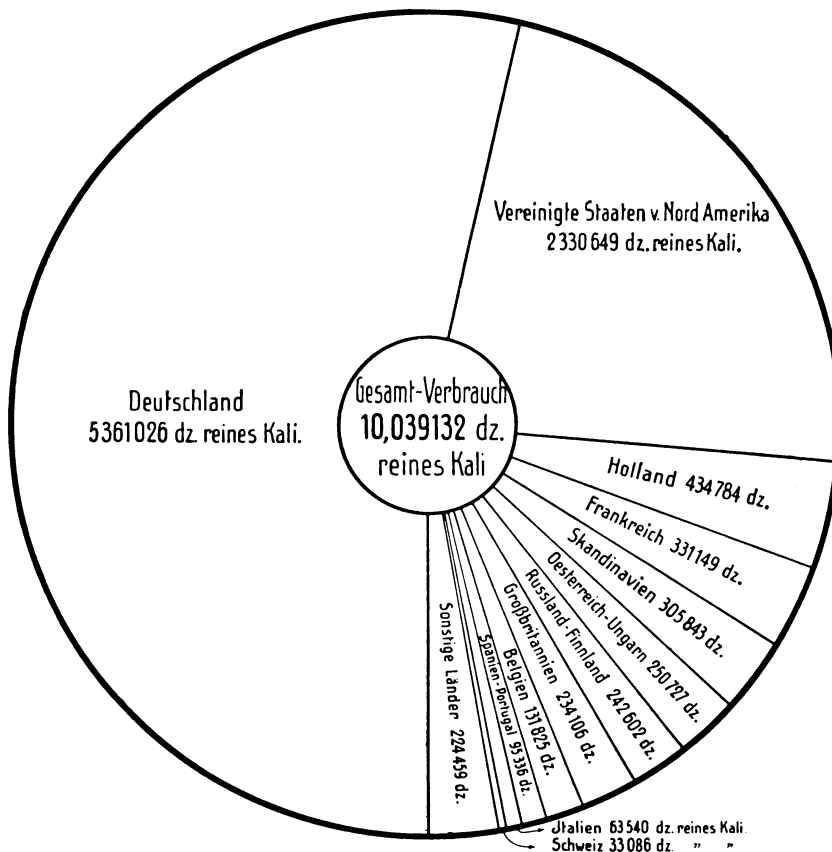


Fig. 217.

Siehe die letzten Daten über Kalistatistik in dem Werke K. Meissner: Weltmontanstatistik Bd. I, Stuttgart 1928.

Literatur.

Bezüglich der Verwendung des Steinsalzes siehe folgende Werke:

- Fürer, Salzbergbau und Salinenkunde, 1920.
- Freiherr J. O. v. Buschmann, Das Salz. Wien 1909.
- Fulda, Salzlagerst. Deutschlands, Kali, 1925.

In dem Werke von J. O. v. Buschmann findet sich die ausführliche Literatur bis 1909.

Von der Literatur über Kalisalze nenne ich folgende:

- Fulda-Krische-Krull, Das Kali, Bd. II, 1927.
- C. Hermann, Einführung in die Kaliindustrie, 1925.
- Michels-Przibylla, Die Kalirohsalze, 1916.
- C. Hermann, Fortschritte in der Kaliindustrie. Dresden 1927.

- P. Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie. Braunschweig 1887.
 H. Precht, Die norddeutsche Kaliindustrie.
 K. Kubierschky, Die deutsche Kaliindustrie. Halle 1907.
 W. Feit, Über die Darstellung des Chlorkaliums aus Hartsalz. Halle 1908.
 Michels-Przibylla, Die Kalisalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig 1916.
 Crotofino, Chemie der Kalisalze. Vacha a. d. Werra 1922.
 Krische, Das Kali, Teil I: Die Geschichte der Kalisalze, Die Entwicklung der deutschen Kaliindustrie. Stuttgart 1923.
 Hermann-Muspratt, Chemie, Ergänzungsband II, Die Kalisalze. Braunschweig 1925.
 Derselbe, Einführung in die Kaliindustrie. Halle 1925.
 K. Friedrich, Chemische Technologie der Neuzeit: Kaliindustrie. Stuttgart 1926.
 Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt.
 Mitreiter, Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie. Halle 1910.
 G. Hüttner, Die Fabrikation der Bromsalze und Brompräparate. Halle 1918.
 Schlösser, Die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Halle 1907.
 Hermann-Muspratt, Chemie, Ergänzungsband II, Brom. Braunschweig 1925.
 K. Kubierschky, Brom und Bromverbindungen.

Weitere Doppelsalze des Kaliumchlorids.

Von C. Doelter (Wien).

Chlorocalcit (Bäumlerit).

Unter dem ersten Namen bezeichnete A. Scacchi ein vom Vesuvkrater stammendes Mineral, von welchem er annahm, daß es wesentlich aus Calciumchlorid, gemengt mit Kalium- und Natriumchlorid sei. Es wurde als regulär angenommen. F. Zambonini hat jedoch im Jahre 1910 das Salz analysiert und es zeigte sich, daß es nicht Chlorcalcium, sondern ein Doppelsalz von Kaliumchlorid und Calciumchlorid sei. Die Analyse ergab:

KCl	40,89%
NaCl	0,42%
CaCl ₂	59,26%
	100,57%

Vom Vesuv; anal. F. Zambonini, Miner. Vesuv. Napoli 1910, 50.

Formel. Diese ist $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2 = \text{KCaCl}_3$.

Später fand O. Renner¹⁾ ein Salz auf dem Kaliwerk „Desdemona“, welches nach der Analyse von Dr. Wache ebenfalls die Formel $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$ hat. O. Renner, welcher offenbar die Arbeit von F. Zambonini²⁾ nicht kannte, und nicht vermutete, daß als Sublimationsprodukt am Vesuv dieselbe Verbindung, wie in dem Kalisalzwerk vorkommt, nannte es Bäumlerit. Da aber offenbar die beiden Substanzen ident sind und der Name Chlorocalcit die Priorität hat, obgleich allerdings darunter das Calciumchlorid verstanden wurde, so scheint es doch richtiger, das Mineral vom Vesuv und das vom Kaliwerk Desdemona als Chlorocalcit zu bezeichnen. Man könnte höchstens die Varietät aus dem Kalisalz, welches sich ja genetisch von dem vesuvianischen unterscheidet, als Bäumlerit bezeichnen.

Nach F. Zambonini zeigen beide Mineralien sowohl dieselbe Kristallform, als auch dieselben physikalischen Eigenschaften, ebenso natürlich auch

¹⁾ O. Renner, ZB. Min. etc. 1912, 106.

²⁾ F. Zambonini, ebenda.

dieselbe Zusammensetzung, wie aus den Analysen hervorgeht. Ein Unterschied scheint vielleicht nur in den optischen Eigenschaften vorhanden.

Eigenschaften des Chlorocalcits. Glanzlos, durchsichtig bis durchscheinend, auch undurchsichtig bei der Verwitterung. Farbe weiß, bisweilen violett gefleckt. Nach F. Zambonini optisch isotrop, jedoch gibt es auch Partien, welche schwache Doppelbrechung zeigen, manchmal sogar solche mit starker Doppelbrechung; die Untersuchung ist sehr schwierig und das Resultat ist nicht eindeutig.

Was die Kristallform anbelangt, so kommt das Mineral in kristallinen bis mehligten Krusten vor; eine sichere Bestimmung der Kristallform ist noch ausständig.

Die Spaltbarkeit ist nach drei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen, welche A. Scacchi als Würfelflächen deutete.

Schmelzpunkt des künstlich dargestellten Salzes nach O. Menge¹⁾ 754°.

Eigenschaften des Bäumerits. Farblos bis durchsichtig, stark zerfließlich, Spaltbarkeit nach drei Richtungen ausgezeichnet vorhanden. Nach O. Renner stehen diese Spaltrichtungen senkrecht oder wenigstens nahezu senkrecht zueinander. Härte 2,5 bis 3.

Beim Zerbrecen und Reiben phosphoreszierend. Optisch zweiachsig und negativ. Die Lichtbrechung beträgt im Mittel etwa 1,52. Geringe Doppelbrechung.

Vergleicht man die Angaben für beide Varietäten, so sind nur die optischen Eigenschaften nicht ganz übereinstimmend, was F. Zambonini von der Schwierigkeit bei der Umtauschung dieser zerfließlichen Kristalle herleitet. Man kann daher wohl annehmen, daß es sich sehr wahrscheinlich um dieselbe Verbindung handelt.

Vorkommen. Der **Chlorocalcit** wurde in der Eruption von 1872 in großer Menge vorgefunden, er fand sich auch in der Eruption 1906.

Der **Bäumerit** kommt im Kaliwerk Desdemona im jüngeren Steinsalz vor, auch mit Tachhydrit verwachsen.

Man sieht an diesem Beispiele wieder, daß manche Chloride sowohl auf dem Wege der Sublimation, wie aus ozeanischen Lagerstätten sich bilden können.

Doppelsalz von Kaliumchlorid und Eisenchlorid.

Erythrosiderit (Kaliumpentaferriat-monohydrat).

Die zwei hierher gehörigen Salze sind wasserhaltige Verbindungen. Das eine enthält als Metalle Ferrieisen und Kalium, das zweite ist ein isomorphes Salz, in welchem ein Teil des Kaliums durch Ammonium ersetzt ist. Die beiden Verbindungen sind der Erythrosiderit und der Kremersit.

Das zweite Mineral, der Kremersit, gehört zum Salmiak, da es ein Eisenchloridsalmiak mit dem Eisenkaliumchloridmonohydrat ist.

Synonym: Kaliumferrichlorid-monohydrat.

Kristallklasse rhombisch. $a:b:c = 0,6911:1:0,7178$, nach A. Scacchi.²⁾

¹⁾ O. Menge, l. c.

²⁾ A. Scacchi, l. c.

Analysen.

K	24,21
Fe	16,81
Cl	53,30
H ₂ O	5,68
	100,00

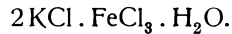
Wasser aus der Differenz bestimmt.

Vom Vesuv, Eruption vom Jahre 1872; anal. A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli 6, 43 (1874).

Formel. C. F. Rammelsberg¹⁾ erwähnt die auf Grund der Analyse von A. Scacchi aufgestellte Formel:



welche aber geschrieben werden kann:



Wie wir sehen werden, führt auch die Analyse der künstlichen Kristalle zu dieser Formel.

Synthese.

Schon vor nahezu 90 Jahren wurde eine Verbindung dieser Zusammensetzung von Fritsche²⁾ dargestellt.

Fritsche stellte eine Lösung von Kaliumchlorid in überschüssigem Eisenchlorid her; die in Wasser gelöste Verbindung wird eingengt, und zwar in einer Glocke neben konz. Schwefelsäure; es bilden sich kleine gelbrote Kristalle, welchen wenig Wasser das überschüssige Eisenchlorid entzieht, während Chlorkaliumkristalle bleiben. Eine Analyse der Kristalle ergab:

K	23,46
Fe	17,17
Cl	52,65
H ₂ O	6,72
	100,00

Das Wasser aus der Differenz bestimmt.

Br. Gossner,³⁾ stellte Kristalle her, indem er aus einer warmen wäßrigen Lösung von Kaliumchlorid und Eisenchlorid durch Erkalten Kristalle anschießen ließ.

Die künstlichen Kristalle sind tiefrot, von oktaedrischer Ausbildung, jedoch rhombisch:

$$a:b:c = 0,6959:1:0,7171.$$

Analysen.

K	24,01	23,84
Fe	17,19	17,16
Cl	53,81	54,05

Eigenschaften des Erythrosiderits. Die künstlichen Kristalle zeigen nach Br. Gossner vollkommene Spaltbarkeit nach zwei Richtungen, von welchen

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem., Erg.-Heft I, 1886, 86.

²⁾ Fritsche, Journ. prakt. Chem. 18, 483 (1839).

³⁾ Br. Gossner, Z. Kryst. 40, 72 (1904).

die eine dem Prisma (110), während die zweite dem Doma (011) entspricht. Dichte der natürlichen Kristalle nach Fr. Slavík 2,320; abweichend davon fand Br. Gossner 2,372.

Habitus der natürlichen Kristalle tafelig, oder auch pseudooktaedrisch. Die Kristalle zerfließen leicht, frisch sind sie glasglänzend, Farbe rot bis braunrot; wenn man die natürlichen Kristalle umkristallisiert, so erhält man sehr schöne rote Kristalle (A. Lacroix).¹⁾ Letzterer hat auch an umkristallisiertem Material optische Untersuchungen vorgenommen, wobei er bezüglich der Farbe dieser noch bemerkt, daß sie an die des Krokoits erinnert.

Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (001). Die spitze Bissektrix ist parallel der Brachydiagonale, negativ. Der Winkel $2E$ ist etwas größer als 130° . Die Doppelbrechung ist stark. Starke Dispersion. Siehe auch Fr. Slavík.

L. Palmieri beobachtete während der Eruption von 1872, in Hohlräumen einer Schlacke eine Flüssigkeit von gelber Farbe, welche bei 120° im Sieden begriffen war, die dann beim Erkalten fest wurde, aber bei Berührung mit Luft zerfloß. Diese Flüssigkeit wurde, nachdem sie erkaltet war, von A. Scacchi chemisch untersucht, er fand darin verschiedene Haloide. Vorherrschend waren die Chloride des Kaliums und des Eisens, aber es waren auch die Chloride des Natriums, Aluminiums und des Calciums; diese waren in verhältnismäßig bedeutender Menge vorhanden; während Magnesiumchlorid nur in geringer Menge vertreten war; die größte Menge, welche für dieses Element gefunden wurde, war $6,5\%$.

Auch F. Zambonini²⁾ fand, wie auch A. Lacroix das Eisenkaliumchloridmonohydrat in den Produkten der Eruption von 1906. F. Zambonini fand in einigen Exemplaren, welche heller gefärbt waren, bis zu 3% Aluminium, welches das Ferrieisen isomorph ersetzte. F. Zambonini fand den Erythrosiderit auch in den Produkten der Eruption von 1895.

Erythrosiderit wird auch vom Ätna erwähnt, siehe Jervis.³⁾

Bildung aus Rinneit auf Steinsalzlagern. F. Slavík⁴⁾ beobachtet in einem Rinneitstück hyazinthfarbene bis braunrote Kristalle, welche er kristallographisch bestimmte; auch hier treten oft Pseudo-Kubooktaeder auf. Da sie sehr zerfließlich sind, kommen auf den Flächen Ätzhügel rhombisch-prismatisch vor.

Hier hätte sich demnach das Mineral durch Umwandlung des Rinneits gebildet; es müßte sich daher, wenn man die Formeln beider Mineralien vergleicht, Natriumchlorid ausgeschieden haben und das Ferrochlorid in Ferri-chlorid umgewandelt haben.

Eine Analyse liegt leider nicht vor.

Vorkommen und Genesis des Erythrosiderits.

Obgleich das Kaliumferri-chloridmonohydrat Wasser führt, so hat er sich doch an Vulkanen bilden können. Es ist dies übrigens ja auch für andere Monohydrate der Fall, wie für Kremersit und Chloromanganocalcit.

Künstlich ist er bisher nur auf dem Wege der wäßrigen Lösung erhalten worden. Man muß annehmen, daß bei der Bildung dieser Doppelchloride

¹⁾ A. Lacroix, Bull. soc. min. 30, 253 (1907).

²⁾ F. Zambonini, Mineral. vesuv. 1910, 61.

³⁾ Jervis, Tesori sotter. Italia III, 301 (1881).

⁴⁾ F. Slavík, Bull. Acad. Bohème 17, 3 (1912); N. JB. Min. etc. 1913, II, 9 und 1913, I, 364.

wahrscheinlich zuerst das wasserfreie Salz entstand, welches aber das Wasser der Fumarolen im statu nascendi aufnahm; der Fall ist ähnlich wie bei Kremersit. Die Bildungstemperatur kann aber keine hohe gewesen sein, da sonst sich ein wasserfreies Salz gebildet hätte; meist werden Temperaturen von 100 bis 400° für die betreffenden Fumarolen angegeben; wobei aber die Bildungstemperatur vielleicht eher bei der unteren Temperaturgrenze gelegen sein mag. Immerhin scheinen die Wasserdämpfe der Fumarolen einen Einfluß gehabt zu haben, wohl auch die darin enthaltene Salzsäure, da A. Lacroix¹⁾ die Beobachtung machte, daß zur Kristallisation des Erythrosiderits etwas Salzsäure notwendig ist. Übrigens möchte ich noch die Möglichkeit nicht ganz außer acht lassen, daß es sich um adsorbiertes Wasser handelt. Ob ein wasserfreies Salz $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3$ existenzfähig ist, wissen wir nicht; es wäre von Interesse, ein solches darzustellen und mit dem Monohydrat zu vergleichen.

Ist aber das Wasser Kristallwasser, so wird man wohl annehmen können, daß ein gewisser Druck vorhanden war, welcher das Wasser am Entweichen hinderte. Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß die Anwesenheit von derartigen Hydraten am Vesuv nicht gerade für die Theorie von A. Brun spricht, welcher das Magma als wasserfrei ansieht.

Im übrigen ist es nicht wahrscheinlich, daß die hier genannten Monohydrate sich durch Sublimation bildeten, sondern, wie ich vermute, doch aus Lösung. Ich knüpfe hier an eine Beobachtung des berühmten Vesuvforschers an, welche auch von A. Lacroix hervorgehoben wird.

Der Erythrosiderit, das nach seiner Farbe und seinem Eisengehalt benannte Mineral, wurde zuerst von A. Scacchi nach der Eruption des Jahres 1872 vorgefunden und zwar in einem Konglomerat aus der Flanke des eingestürzten Kegels und auch als Inkrustation.

Chloromanganokalit.

Synonym: Kaliummanganchlorid.

Kristallklasse trigonal.

$a:c = 1:0,5801$ (nach L. J. Spencer).²⁾

Analyse.

Es scheint bislang nur eine einzige Analyse eines natürlichen Manganokalits zu existieren, was im Hinblick auf das sehr seltene Vorkommen dieser Verbindung, welche in der Natur bisher nur am Vesuv gefunden wurde, erklärlich ist.

Na	0,38
K	36,43
Mg	0,04
Mn	11,52
Cl	48,13
SO ₃	0,81
H ₂ O	1,52
Unlösl.	0,71
	99,54

Vom Vesuv, Eruption 1906, in Schlacken gefunden, zusammen mit Würfeln von Steinsalz und dem Chloronatrokalit (siehe S. 1173); anal. H. J. Johnston-Lavis, Min. Mag. 15, 54 (1908).

¹⁾ Lacroix, l. c.

²⁾ L. J. Spencer, Min. Mag. 15, 58 (1907).

Formel. Rechnet man die Analyse um, so kann man zu folgender Zusammensetzung kommen:

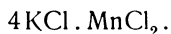
KCl . . .	69,42	70,33	
MnCl ₂ . . .	26,45	29,67	
MgCl ₂ . . .	0,16	—	
Na ₂ SO ₄ . . .	1,19	—	
H ₂ O . . .	1,52	—	
Unlös. . .	0,74	—	
	99,48	100,00	

Neben den Analysenzahlen stehen die für die Theorie verlangten Zahlen für das Doppelsalz (nach C. Hintze).

Auffallend ist immerhin der nicht zu vernachlässigende Wassergehalt. In einer ersten Analyse hatte H. J. Johnston-Lavis¹⁾ gefunden:

$$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 38,97; \quad \text{KCl} = 57,71; \quad \text{NaCl} = 0,32\%.$$

Die zweite Analyse enthält weniger Wasser; nun hat aber A. Lacroix²⁾ dieselben Kristalle untersucht und fand die Verbindung wasserfrei. Wahrscheinlich ist der kleine Wassergehalt dadurch entstanden, daß die Kristalle aus Luft Wasser anzogen. Die Verbindung ist ja zerfließlich. Man kann daher annehmen, daß das Wasser ursprünglich nicht vorhanden war; daher ist die Verbindung:



Eigenschaften.

Keine deutlich wahrnehmbare Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch, spröde. In frischem Zustande glasartig, glänzend und durchsichtig; das Mineral zerfließt jedoch rasch an der Luft und wird matt.

Härte zwischen 2 und 3. Dichte 2,31.

Farbe weingelb, kanariengelb und orange gelb. Die künstlichen Kristalle zeigen ähnliche Farbe.

Brechungsquotient für weißes Licht = 1,59. Schwache Doppelbrechung, optisch positiv.

Erhitzt man die Verbindung bis auf 195° in einem Ofen, so bleibt die Verbindung durchsichtig und auch die Doppelbrechung verbleibt. Im Kölbchen gibt er etwas Wasser (wohl hygroskopisches) und schmilzt zu einer klaren gelben Flüssigkeit.

Die zuerst weiße Schmelze wird kalt rötlich, nach einiger Zeit wieder weiß.

Vorkommen. Kommt in Hohlräumen von Lavablöcken vor, namentlich die bei Ottojano 1906 niedergefallenen Blöcke lieferten H. J. Johnston-Lavis die guten Kristalle, welche dann L. J. Spencer messen konnte.

Synthese.

J. Süß³⁾ hat chemisch-physikalische Untersuchungen über das Doppelsalz ausgeführt. Er hat die untere Existenzgrenze des Doppelsalzes: Kaliumchlorid-

¹⁾ H. J. Johnston-Lavis, Nature, Nr. vom 31. Mai 1906.

²⁾ A. Lacroix, C. R. **142**, 1249 (1906).

³⁾ J. Süß, Z. Kryst. **51**, 252 (1913).

Manganochlorür im Dilatometer festgestellt. Bei $62,6^{\circ}$ zeigte sich die Volumenausdehnung. Dann wurden Kristallisationsversuche bei 75° ausgeführt, welche tatsächlich zu der Bildung des Doppelsalzes führten.

Die Kristallform der erhaltenen Kristalle zeigt vollkommene Übereinstimmung mit den natürlichen Kristallen des Chloromanganokalits. Es bildeten sich flache Rhomboeder, manchmal sind sie durch das Prisma zweiter Ordnung abgestumpft. Das Achsenverhältnis der künstlichen Kristalle ist:

$$a:c = 1:0,591.$$

Der Winkel der Rhomboeder ist an der Spitze 110° , während L. J. Spencer bei den natürlichen vom Vesuv $110^{\circ} 24'$ fand. Die Kristalle sind dem Rhombendodekaeder des kubischen Systems ähnlich. Kristallographisch ist das Doppelsalz dem Rinneit (siehe S. 1225) ähnlich, was aber nach J. Süss nicht durch Isomorphismus zu erklären ist. Bei Rinneit ist $a:c = 1:0,5766$. Es liegt ein Fall pseudoregulärer Isotypie vor. Ähnlich ist die Kristallform bei $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$.

Das spezifische Gewicht des künstlichen Manganokalits bestimmte J. Süss mit 2,310, also übereinstimmend mit der Bestimmung L. J. Spencers am natürlichen Vorkommen.

Die Kristalle sind optisch einachsig, positiv, schwache Doppelbrechung. Die Analysen des künstlichen Doppelsalzes ergeben:

	1.	2.	3.
K	34,76	34,87	36,91
Mn	13,59	13,80	12,96
Cl	48,99	49,36	50,13
H ₂ O	2,60	2,04	—
	99,94	100,07	100,00

Die Werte in 1 und 2 sind die gefundenen, die von 3 dagegen die von J. Süss nach der Formel:



berechneten.

Das Wasser ist als hygroskopisches zu betrachten.

Wasserhaltige Doppelsalze.

Die Chloride KCl und MnCl_2 bilden auch wasserhaltige Doppelsalze. C. E. Saunders¹⁾ hat zu einer heiß gesättigten wäßrigen Lösung von Manganochlorür Chlorkalium hinzugefügt und daraus rosagefärbte Kristalle von der Zusammensetzung:



erhalten.

O. Mügge hat die Kristalle gemessen und triklin befunden (vgl. N. JB. Min. etc. 1892, II, 91).

J. Süss hat die Bildungstemperatur dieses Salzes eruiert und die untere Existenzgrenze mit 6° gefunden, unterhalb dieser Temperatur ist das Doppelsalz neben keiner wäßrigen Lösung der Komponenten existenzfähig; es kristallisiert Chlorkalium neben $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus.

¹⁾ C. E. Saunders, Amer. chem. Journ. **14**, 1129 (1892).

Ferner wurde die untere Bildungstemperatur von $2\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt, sie wurde bei $28,4^{\circ}$ gefunden. Das Doppelsalz ist trigonal.

$$a:c = 1:0,815.$$

Starke Doppelbrechung, negativ.

Dichte 2,221.

J. Süss hat auch das Temperatur-Konzentrations-Diagramm für das System $\text{KCl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ bestimmt.

Weitere Einzelheiten siehe in der Originalarbeit. Bisher wurde in der Natur ein wasserhaltiges Mangankaliumdoppelsalz nicht gefunden.

Fluoride der Alkalien.

Die Fluoride der Alkalien sind in der Natur sehr selten. Nur das Natriumfluorid, das Villiaumit benannte Mineral, ist als selbständige Verbindung zu nennen. Die übrigen Alkalifluoride kommen nicht vor, oder höchstens in Spuren.

Als selbständige Verbindung haben wir aber hier die Verbindung von Fluor und Wasserstoff zu behandeln.

Fluorwasserstoff.

Synonyma: Fluorwasserstoffsäure, Hydrofluorite, Idrofluore, acido idrofluorico, Flußsäure.

Kommt nur gasförmig vor. Das Fluorwasserstoffgas wurde von A. Scacchi¹⁾ bei der Vesuveruption im Jahre 1855 beobachtet.

Auch bei späteren Vesuveruptionen wurde das Vorkommen dieses Gases beobachtet, so im Jahre 1870, dann 1872.²⁾ Siehe darüber auch G. vom Rath³⁾ und Jervis.

Villiaumit (Natriumfluorid).

So nannte A. Lacroix⁴⁾ ein tetragonal kristallisierendes Mineral, dessen Analyse 53,4% Na, 44,2% F, 1,2% Ca und 1,5% ZrO_2 ergab.

Neue Untersuchungen wurden von Th. Barth und G. Lunde⁵⁾ ausgeführt, welche es wahrscheinlich machen, daß hier reguläres Fluornatrium vorliegt, doch bringen sie keine Analyse.

Den Beweis der Identität mit dem kubischen Fluornatrium bringen sie auf indirektem Wege zustande, indem sie die Kristallstruktur untersuchten. Die Struktur des reinen Fluornatriums wurde früher von W. P. Davey,⁶⁾ dann von E. W. Posnjak und R. W. G. Wyckoff⁷⁾ festgestellt, wobei sich ergab, daß Fluornatrium dieselbe Struktur besitzt wie Steinsalz. Th. Barth

¹⁾ A. Scacchi, Mem. incend. vesuviano, maggio 1855, 1850; Napoli 1855, 47.

²⁾ Derselbe, Atti Accad. Napoli 1875, September-Bd. 6, 65. Siehe auch N. JB. Min. etc. 1888, II, 132.

³⁾ G. vom Rath, Verh. naturh. Ver. Rheinland 34, 157 (1877).

⁴⁾ A. Lacroix, C. R. 146, 213 (1908).

⁵⁾ Th. Barth u. G. Lunde, ZB. Min. etc. 1927, 61.

⁶⁾ W. P. Davey, Phys. Rev. 18, 102 (1921).

⁷⁾ E. W. Posnjak u. R. W. G. Wyckoff, Journ. Wash. Ac. 12, 248 (1922).

und G. Lunde fanden für den Villiaumit im Vergleich mit reinem Natriumfluorid folgende Werte der Gitterkonstante:

$$\begin{array}{ll} \text{Villiaumit} & . . \ a_0 = 4,614 \text{ \AA} \\ \text{Reines NaF} & . \ a_0 = 4,619 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Dichten der beiden Stoffe sind 2,79 bei dem Mineral nach A. Lacroix¹⁾, 2,76 für geschmolzenes Natriumfluorid (nach demselben). Dies sind allerdings solche Unterschiede, daß die Identität beider von A. Lacroix bezweifelt wurde. Th. Barth und G. Lunde²⁾ erklären dies durch Verunreinigung des Minerals. Leider wurden chemische Untersuchungen zur Erläuterung dieser Hypothese nicht vorgenommen.

Weitere Unterschiede zwischen künstlichem Fluorid und Villiaumit liegen in der Doppelbrechung des letzteren. Diese kann aber wohl durch optische Anomalie erklärt werden. Erhitzt man das Mineral auf 300°, so verliert es seine Doppelbrechung. Demnach ist es wahrscheinlich, daß auch der Villiaumit optisch isotrop ist. Die Verfasser vermuten, daß die Doppelbrechung durch radioaktive Stoffe herbeigeführt wurde, kombiniert mit mechanischer Beanspruchung. Durch Bestrahlung lassen sich auch die Farbunterschiede beider erklären; das chemische Präparat ist farblos, während das natürliche Mineral rosa gefärbt ist.

P. L. Bayley³⁾ hatte Fluornatrium mit Röntgenstrahlen ohne Erfolg zu färben versucht; den genannten Verfassern gelang dies jedoch bei einer Bestrahlung mit einer Hadding-Siegbahn-Röntgenröhre durch 40 Stunden. Die so gefärbten Fluornatriumkristalle waren wie das natürliche Vorkommen rosa gefärbt und zeigten Doppelbrechung, wie auch übereinstimmenden Pleochroismus. Th. Barth und G. Lunde fanden überdies, daß der Villiaumit durch mechanische Beanspruchung in seinem optischen Verhalten stark beeinflußt wird. So kann durch Druck mit einer Pinzette der Pleochroismus sehr stark vergrößert werden bzw. durch Kompensation gegenüber dem natürlichen Pleochroismus vermindert werden. Sie denken, daß der Pleochroismus des Villiaumits durch kombinierte Wirkung von Bestrahlung und Spannung verursacht ist.

Es gelang jedoch nicht, die Natriumfluoridkristalle auf ähnliche Weise durch Druck in ihrem pleochroitischen Verhalten zu beeinflussen; dies dürfte den Genannten zufolge durch vorhandene Beimengung zu erklären sein. Es ist bedauerlich, daß die Verfasser nicht durch chemische Untersuchung die Natur dieser Beimengung festzustellen versucht haben.

Immerhin ist die Identität des Villiaumits mit Natriumfluorid sehr wahrscheinlich.

Vorkommen. Das Mineral wurde als Bestandteil der körnigen Nephelinsyenite von den Los-Inseln (Guineaküste) gegenüber Conakry beobachtet. Es ist sehr merkwürdig, daß eine in Wasser lösliche Verbindung als Bestandteil eines Eruptivgesteins vorkommt.

Der Brechungsquotient des Minerals ist 1,328 (für Na-Licht).

Das künstliche Fluornatrium kann sowohl aus Lösung, wie auch aus Schmelzfluß dargestellt werden. Siehe bei System NaCl—NaF.

¹⁾ A. Lacroix, l. c.

²⁾ Th. Barth u. G. Lunde, l. c.

³⁾ P. L. Bayley, Phys. Rev. **24**, 495 (1924).

Physikalische und chemische Eigenschaften des Natriumfluorids.

Kristallstruktur. Außer den bereits S. 1422 angeführten Untersuchungen von T. Barth und Gulbrand Lunde haben die folgenden Forscher Untersuchungen angeführt:

E. Posnjak¹⁾ und R. W. G. Wykoff fanden für die Gitterkonstante: $4,615 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Wh. P. Davey²⁾ fand für denselben Wert: $4,620 \pm 0,004$. Letzterer Wert stimmt mit dem von T. Barth und Gl. Lunde gefundenen gut überein. Der Kristalltypus ist der des Steinsalzes.

Dichte. Wir haben folgende Bestimmungen:

Dichte	Temp.	Beobachter
2,786	—	H. Schroeder ³⁾
2,558	14,5 ^o	F. W. Clarke ⁴⁾
2,712	18,5 ^o	F. A. Henglein ⁵⁾
2,738	21 ^o	Derselbe (mit Benzol)
2,728	21 ^o	Derselbe (mit Xylol)
2,809	20 ^o	K. Spangenberg ⁶⁾
2,78	—	E. Posnjak u. R. W. G. Wykoff (röntgenographisch ermittelt)
2,809	—	Wh. P. Davey (röntgenographisch ermittelt)

Dichten bei tieferen Temperaturen (nach F. A. Henglein):

Dichte	Temperatur
2,804	0 ^o
2,826	— 79 ^o
2,846	— 184 ^o

Brechungsquotient $N = 1,3256$ (für Na-Licht).

Aus anderen Bestimmungen erhielt A. Wolters⁷⁾ 1,3255 ebenfalls für Na-Licht, dieser Wert ist nach ihm der genauere. Nach A. Lacroix⁸⁾ $N = 1,3270$.

Später hat K. Spangenberg⁹⁾ noch weitere Bestimmungen vorgenommen:

Wellenlänge	Brechungsquotient
668	1,32447
587	1,32580
504	1,32801
447	1,33006
436	1,33059

Vgl. auch daselbst die Molekularrefraktion.

Spaltbarkeit. Gut spaltbar nach (100), (nach A. Johnsen).¹⁰⁾

¹⁾ E. Posnjak u. R. W. G. Wykoff, Wash. Ac. **11**, 248 (1922).

²⁾ Wh. P. Davey, Phys. Rev. **21**, 187 (1923).

³⁾ H. Schroeder, Dichtigkeitsbestimmungen. Heidelberg.

⁴⁾ F. W. Clarke, Am. Journ. **13**, 292 (1877).

⁵⁾ F. A. Henglein, Z. f. phys. Chem. **117**, 285 (1925).

⁶⁾ K. Spangenberg, Z. Kryst. **57**, 501 (1922).

⁷⁾ A. Wolters, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **30**, 56 (1910).

⁸⁾ A. Lacroix, l. c.

⁹⁾ K. Spangenberg, l. c. S. 513.

¹⁰⁾ A. Johnsen, N. JB. Min. etc. 1902, II, 148.

Weitere Eigenschaften siehe bei R. Abegg und bei Gmelin, 8. Aufl. N. 21. Das System NaCl—NaF wurde zuerst von W. Plato¹⁾, später von A. Wolters²⁾ untersucht (siehe darüber bei Sulfohalit).

Spezifische Wärme und Molekularwärme.³⁾

Temp.-Intervall	c	C	Beobachter
15—53°	0,2675	11,235	Baud, ⁴⁾
0—20°	0,2610	10,96	J. N. Brönsted, ⁵⁾
0—75,2°	0,2483	10,43	F. Koreff. ⁶⁾

c bedeutet die spezifische Wärme.
 C „ „ Molekularwärme.

Dielektrizitätskonstante. Nach A. Heydweiller für pulverförmiges Salz = 2,09; für kompaktes berechnet sich 3,94.

Elektrische Leitfähigkeit. Es ist wahrscheinlich, daß unterhalb 800° nur das Natriumion an der Leitfähigkeit beteiligt ist. Tabelle nach E. T. Phipps, Lansing und J. P. Cooke:⁷⁾

$1/T \times 10^5$	$\log \kappa$	$1/T \times 10^5$	$\log \kappa$
89,4	0,09—1	114,3	0,63—5
91,5	0,05—1	120,9	0,06—5
98,1	0,94—2	128,2	0,57—6
103,0	0,86—2	135,5	0,10—6
108,5	0,13—4	143,7	0,60—7
111,0	0,84—5	155,0	0,73—8
		175,7	0,26—9

Löslichkeit.

Fluornatrium ist in kaltem Wasser bereits löslich. In Alkohol fast unlöslich. 100 g Wasser lösen bei der Temperatur t g Natriumfluorid.

t	g NaF	Beobachter
15°	4	E. Frémy, ⁸⁾
18	4,4	F. Mylius u. Funk, ⁹⁾
20	3,96	Jehu u. Huddleston,
21	4,17	A. Ditte,
25	4,63	D. Clark.

Bei Temperaturerhöhung nimmt wie bei Natriumchlorid die Löslichkeit nur wenig zu.

Siedepunkt. Nach O. Ruff, G. Schmidt und S. Mugdan¹⁰⁾ ist dieser 1750°.

¹⁾ W. Plato, Z. f. phys. Chem. **58**, 350 (1907).

²⁾ A. Wolters, l. c.

³⁾ Nach Gmelin, 8. Aufl., **21**, 300 (1928).

⁴⁾ Baud, Journ. phys. théor. **2**, 573 (1903).

⁵⁾ J. N. Brönsted, Z. Elektrochem. **20**, 555 (1914).

⁶⁾ F. Koreff, Ann. d. Phys. **36**, 65 (1911).

⁷⁾ E. T. Phipps, Lansing u. J. P. Cooke, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 119 (1926).

⁸⁾ E. Frémy, Ann. chim. phys. **47**, 32 (1856).

⁹⁾ F. Mylius u. Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1718** (1897).

¹⁰⁾ O. Ruff, G. Schmidt u. S. Mugdan, Z. anorg. Chem. **123**, 86 (1922).

Ausdehnungskoeffizient. F. A. Henglein¹⁾ berechnet aus der Dichte:

$$\begin{aligned} &\text{zwischen } 0 \text{ und } -79^{\circ} = 98 \times 10^{-6} \\ &\text{„ } 79 \text{ „ } -184^{\circ} = 68 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Nach R. Lorenz und W. Herz²⁾ ist dieser in der Nähe des Schmelzpunktes bei $988^{\circ} = 290 \times 10^{-6}$.

Schmelzwärme. Nach W. Plato.³⁾ beträgt diese 186,1 cal/g.

Bezüglich der Farbe und ihrer Veränderung durch Röntgenstrahlen, wäre in Erwägung zu ziehen, ob das von P. L. Bayley einerseits und das von Th. Barth und G. Lunde andererseits untersuchte Natriumfluorid sich vielleicht dadurch unterscheidet, daß das eine durch Schmelzung, das andere bei niederen Temperaturen gebildet wurde; möglicherweise sind es Beimengungen, welche den Unterschied verursachen. A. Goldstein⁴⁾ hatte übrigens mit Kathodenstrahlen schwache rosa Farbe erzielt.

Im übrigen ist es nicht richtig, wenn Th. Barth und G. Lunde behaupten, daß durch Radiumstrahlen und darauffolgende Erhitzung verfärbtes Natriumchlorid sich genau wie das natürliche verhält. Sie unterscheiden sich in der Farbe und Verfärbungstemperatur, in der Stabilität gegenüber dem Licht, alkalischen Reaktion; siehe auch S. 1127 die Unterschiede des bestrahlten Steinsalzes und des Blausalzes.

Die Färbung des Natriumfluorids dürfte, wie auch die des Steinsalzes, durch Beimengungen verursacht sein, wobei auch Strahlungen mitgewirkt haben können; vielleicht würde uns eine mikrochemische Untersuchung des Villiamits auf die Spur bringen.

Es wäre auch von Wichtigkeit gewesen, die Dichte des Minerals neu zu bestimmen, da auch bei künstlichem Natriumfluorid verschiedene Beobachter verschiedene Werte fanden; die Unterschiede sind sehr groß und nicht recht verständlich, da H. Schröder 7,66, F. W. Clarke nur 2,588 und K. Spangenberg sogar 2,809 fand; letztere Bestimmung ist nicht genau. Auch F. A. Henglein fand große Unterschiede bei seinen Bestimmungen, die nicht restlos aufgeklärt sind.

Schmelzpunkt des Natriumfluorids.

Temp.	Beobachter
980° . . .	O. Ruff u. W. Plato, ⁵⁾
992° . . .	W. Plato, ⁶⁾
997° . . .	N. Kurnakow u. S. Žemczužny, ⁷⁾
986° . . .	A. Wolters, ⁸⁾
990° . . .	P. Fedotjew u. Wl. Iljinski, ⁹⁾
1040° . . .	N. Puschin u. A. Baikow, ¹⁰⁾

¹⁾ F. A. Henglein, Z. f. phys. Chem. **117**, 285 (1925).

²⁾ R. Lorenz u. W. Herz, ebenda **147**, 137 (1925).

³⁾ W. Plato, Z. f. phys. Chem. **58**, 364 (1907).

⁴⁾ A. Goldstein nach Gmelin, 8. Aufl., **21**, 302 (1928).

⁵⁾ O. Ruff u. W. Plato, Z. f. phys. Chem. **58**, 364 (1907).

⁶⁾ W. Plato, Z. f. phys. Chem. **58**, 364 (1907).

⁷⁾ N. Kurnakow u. Žemczužny, Z. anorg. Chem. **52**, 199 (1907).

⁸⁾ A. Wolters, l. c.

⁹⁾ P. Fedotjew u. Wl. Iljinski, Z. anorg. Chem. **80**, 122 (1913).

¹⁰⁾ N. Puschin u. A. Baikow, ebenda **81**, 349 (1913).

Temp.	Beobachter
1005° . . .	A. Scarpa, ¹⁾
980° . . .	F. M. Jaeger, ²⁾
988° . . .	H. v. Wartenberg und Schulz, ³⁾
993° . . .	C. Arndt u. Kalasz. ⁴⁾

F. Kreutz fand, daß Natriumfluorid unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen trüb und grau wird, ebenso durch künstliche Färbung mit Natriumdämpfen.

D. Gernez⁵⁾ beobachtete Tribolumineszenz bei der Kristallisation des Natriumfluorids. Jedoch wurde das Aufleuchten nur dann beobachtet, wenn größere Kristalle sich bildeten, wenn aber, wie bei rascher Kristallisation dies nicht zutrifft, wird auch kein Aufleuchten beobachtet; dies ist der Grund, warum J. Berzelius bei seinen Kristallisationsversuchen nur einmal ein Aufleuchten beobachtet hatte.

Synthese des Natriumfluorids.

Durch Einwirkung von Flußsäure auf Natronlauge oder Natriumcarbonat entsteht Fluornatrium, man verwendet auch Fluorwasserstoffgas.

Wenn man Kryolith mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge behandelt, bildet sich das schwer lösliche Natriumfluorid, während das Aluminiumfluorid in Lösung geht.

Nach J. Berzelius kristallisiert Natriumfluorid aus wäßriger Lösung in Würfeln, bei Zusatz von Natriumcarbonat in Oktaedern.

Nach A. Johnsen⁶⁾ kristallisiert es schwierig aus wäßrigen Lösungen in sehr kleinen Oktaedern, oder auch in Kobuoktaedern.

H. Moissan konnte durch direkte Einwirkung von Natrium auf gasförmiges Fluor das Natriumfluorid erhalten.

Bei der technischen Darstellung wandelt man Kryolith, Fluorit oder das Silicofluorid um. Bei der Darstellung aus Kryolith wird dieser durch kochende Natronlauge zersetzt; die abgesetzten Kristalle werden von der Lauge durch Dekantieren getrennt. Siehe darüber Schuch.⁷⁾

Mehr verbreitet ist die Behandlung von Fluorit mit Calciumcarbonat, Natriumsulfat und elektrisch leitender Kohle im Schmelzfluß; das Verhältnis soll sein: $\text{CaCO}_3 : \text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 140 : 100 : 200$.

Will man aus Natriumsiliciumfluorid das Natriumfluorid erhalten, kocht man es mit Natriumcarbonat und Wasser. Man kann auch von Kieselflußsäure ausgehen. (Siehe darüber die Lehrbücher der anorg. u. technischen Chemie.)

Das System NaCl—NaF.

Dieses System wurde von A. Wolters⁸⁾ untersucht. Als Schmelztemperaturen nahm er an:

Für NaCl . . .	797°
„ NaF . . .	986°

¹⁾ A. Scarpa, *Atti R. Acc. Lincei* **24**, 935 (1915).

²⁾ F. M. Jaeger, *Z. anorg. Chem.* **101**, 180 (1917).

³⁾ H. v. Wartenberg, *Z. f. Elektroch.* **27**, 569 (1921).

⁴⁾ C. Arndt u. Kalasz, *ebenda* **30**, 16 (1924).

⁵⁾ D. Gernez, *Ann. chim. phys.* **15**, 516 (1908); *Z. Kryst.* **48**, 690 (1911).

⁶⁾ A. Johnsen, *N. JB. Min. etc.* 1902, II, 146.

⁷⁾ Schuch, *Ann. d. Chem.* **126**, 108 (1863).

⁸⁾ A. Wolters, *N. JB. Min. etc. Beil.-Bd.* **30**, 56 (1910).

Wie wir gesehen haben, ist die Schmelztemperatur von Natriumchlorid später mit 800° bestimmt worden (siehe S. 1068).

Eine ältere Untersuchung dieses Systems rührt von W. Plato her. Ich bringe hier die Resultate der Untersuchung von A. Wolters.

Tabelle.

Molekül-% NaF	Beginn der Erstarrung	Eutektische Kristallisation
0	797°	—
10	760	671°
20	724	675
30	689	675
40	706	675
50	766	675
60	821	674
70	867	674
80	906	673
90	947	672
100	986	—

Nach A. Wolters sind die beiden Komponenten im flüssigen Zustande vollkommen mischbar, im kristallisierten Zustande jedoch nicht. Sie bilden auch keine chemische Verbindung.

System NaF—NaCl.

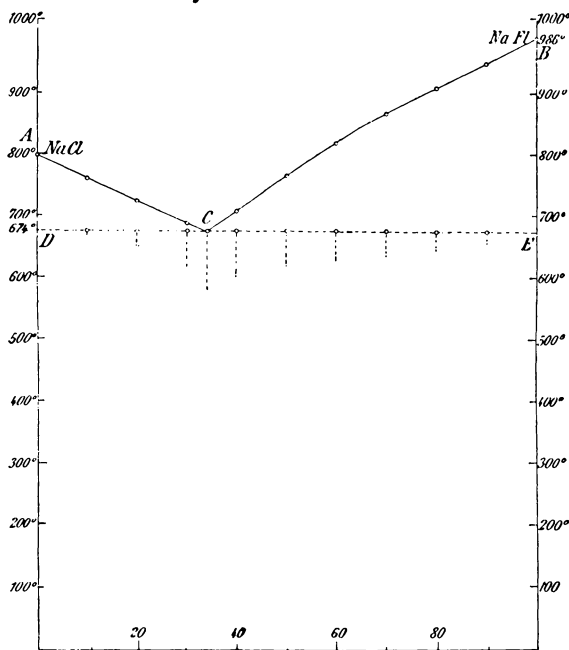


Fig. 218. Molekülprocente NaCl.

Bei der thermischen Analyse wurde das Eutektikum bei einer Konzentration von 34,5 Mol.-Proz. NaF und 65,5 Mol.-Proz. NaCl gefunden, entsprechend einer Temperatur von 674° (siehe Fig. 218).

Ein Schliff dieser Schmelze zeigt unter dem Mikroskop ein feines, dichtes Aggregat äußerst kleiner Fäserchen. An manchen Stellen bemerkt man Sphärolithe.

Merkwürdigerweise ist an manchen Stellen Doppelbrechung zu beobachten, was A. Wolters durch Spannung erklärt.

A. Wolters hat auch das ternäre System $\text{NaCl—NaF—Na}_2\text{SO}_4$ untersucht, welches wir schon früher bei Sulfohalit betrachtet haben.

Kaliumfluorid.

Im Gegensatz zu Natriumfluorid ist Kaliumfluorid bisher nicht als selbständiges Mineral aufgefunden worden.

Das künstliche Kaliumfluorid bildet sich beim Neutralisieren von Flußsäure mit Kaliumhydroxyd oder -carbonat, ferner auch, wenn Kaliumsilicatlfluorid oder Kaliumborofluorid geglüht werden.

Kaliumfluorid kristallisiert regulär in Hexaedern, deutliche Würfel bilden sich aus Schmelzen, während aus kalten Lösungen sich rhombische Kristalle bilden, welche aber nicht dem wasserfreien Salz, sondern einem Dihydrat entsprechen; schmilzt man dieses Hydrat, so erhält man Würfel. (Siehe darüber P. Groth.)¹⁾

Eigenschaften. Dichte nach H. Schröder²⁾ 2,481 bei Zimmertemperatur.

Schmelzpunkt nach Th. Carnelley³⁾ 789°, nach O. Ruff und W. Plato⁴⁾ 859,9°.

Das Dihydrat, welches bei niedriger Temperatur stabil ist, schmilzt bei 46° im Kristallwasser.

Lithiumfluorid und **Cäsiumfluorid** kommen in der Natur nicht vor, sie kristallisieren beide in Würfeln; H. Behrens⁵⁾ erhielt das erstere in mikroskopischen Würfeln aus wäßrigen Lösungen; die Dichte ist 2,285 nach F. W. Clarke.⁶⁾

C. Chabrié⁷⁾ erhielt durch Einwirkung von wäßriger Flußsäure auf Cäsiumcarbonat ein saures Fluorid, CsF.HF , das sich bei langsamem Erhitzen aus der konzentrierten Lösung abscheidet. Beim Erhitzen des trockenen Salzes erhielt er das wasserfreie Fluorid CsF , welches in Würfeln kristallisiert.

Auf ähnliche Weise wird Rubidiumfluorid erhalten, es ist in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 753°.

Natriumhydrofluorid.

Da diese Verbindung bisher in der Natur nicht aufgefunden wurde, so seien hier nur einige Bemerkungen über dieselbe gebracht.

¹⁾ P. Groth, Chem. Kristall. 1, 164 (1906).

²⁾ H. Schröder, Dichtemessungen. Heidelberg 1873.

³⁾ Th. Carnelley, Journ. chem. Soc. 33, 273 (1878).

⁴⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 2357 (1903).

⁵⁾ H. Behrens, Mikrochemie, Analyse 1895, 35.

⁶⁾ F. W. Clarke, l. c.

⁷⁾ C. Chabrié, Ann. chim. phys. 26, 223 (1902).

Wenn man das Natriumfluorid in überschüssiger Flußsäure verdunsten läßt, erhält man Kristalle des Hydrofluorids.

F. Rinne, H. Hentschel und J. Leonhardt¹⁾ haben die Kristalle röntgenographisch untersucht. Die Verbindung ist trigonal, $a:c = 1:2,0125$. Sie geben folgende Daten (in 10^{-8} cm-Maß ausgedrückt):

Rhomboederkante	5,17
<i>c</i> -Achse	14,27
<i>a</i> -Achse	3,51
Volumen des Elementarkörpers in 10^{-24} ccm .	50,85
$a:c = 1:4,064$.	

Die Ionen von HF.NaF haben in dem Elementarrhomboeder folgende Koordinaten:

$$\begin{aligned} \text{Na} &: [[0 \ 0 \ 0]], \\ \text{H} &: [[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]], \\ \text{F} &: [[\frac{5}{12} \ \frac{5}{12} \ \frac{5}{12}]] \text{ und } [[\frac{7}{12} \ \frac{7}{12} \ \frac{7}{12}]]. \end{aligned}$$

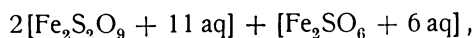
Die Verbindung ist in heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem.

Berichtigungen und Druckfehler.

Zu **Fibroferrit**, S. 563.

R. Scharizer bespricht in seiner letzten Arbeit²⁾ die Ursachen des wechselnden Wassergehaltes des Fibroferrits und diskutiert auch die abweichenden Fibroferrit- bzw. Stypticitanalysen J. Prideaux³⁾ und F. Pisanis⁴⁾. Nach ihm wurden beide Analysen nicht mit frischem, sondern schon mit teilweise zersetztem Material ausgeführt. Beide Analysen lassen sich nämlich berechnen als Gemenge von Fibroferrit $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 + 11 \text{ aq}]$ und einem Utahit-hydrat $[\text{Fe}_2\text{SO}_6 + 6 \text{ aq}]$.

Die Fibroferritformel $\text{Fe}_9\text{S}_5\text{O}_{24} + 27 \text{ aq}$, die J. F. L. Hausmann⁵⁾ aus den Analyseergebnissen J. Prideaux's ableitet, läßt sich nämlich zerlegen in:



¹⁾ F. Rinne, H. Hentschel u. J. Leonhardt, Z. Kryst. **58**, 632 (1923). Siehe auch die Untersuchung von Andersen u. O. Hassel, Z. f. phys. Chem. **129**, 151 (1926).

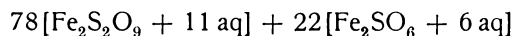
²⁾ R. Scharizer, Z. Kryst. **65**, 341 u. ff. (1927).

³⁾ J. Prideaux, Phil. Mag. and Journ. of science **18** (1841).

⁴⁾ F. Pisanis, C. R. **59**, 911 (1859).

⁵⁾ J. F. L. Hausmann, Handb. d. Min. **2**, 1203 (1847).

was allerdings einen geringen Abgang an H_2O ergeben würde, und die untenstehende Analyse F. Pisani's des Stypticits von Pallieres im Departement du Gard mit 33,40% Fe_2O_3 , 29,72% SO_3 und 36,88% H_2O [Summe 100] führt zu einem Molekularverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 100 : 178 : 981$, das der Formel:



entsprechen würde.

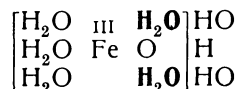
Auch der **Hohmannit**, der einen zersetzten Amaranth darstellt, läßt sich auf Grund der Formel $Fe_4S_3O_{15} + 13 aq$, die für ihn von A. Frenzel aufgestellt wurde,¹⁾ als ein Gemenge von Amaranth und Utahithydrat deuten, da $Fe_4S_3O_{15} + 13 aq = [Fe_2S_2O_9 + 7 aq] + [Fe_2SO_6 + 6 aq]$.

Es gewinnt also den Anschein, daß die Verbindung $[Fe_2SO_6 + 6 aq]$ oder $\{[(HO)_4Fe_2(SO_4)] + 4 aq\}$ die erste Stufe der Umbildung der Ferrisulfate vom Typus $[Fe_2S_2O_9 + x aq]$ ist, die dann später durch Wasserabgabe zum Utahit $[(HO)_4Fe_2(SO_4)]$ wird.

Der **Paposit**, dessen Formel L. Darapsky²⁾ $Fe_6S_5O_{24} + 15\frac{1}{2} aq$ schreibt, kann als ein Gemenge von 2 Amaranth und 1 Utahit aufgefaßt werden, wobei allerdings sich ein geringer Abgang von H_2O ergeben würde.

In derselben Arbeit versucht R. Scharizer die Entwässerungskurven der Ferrisulfate mit ihren bezeichnenden Knickpunkten zur Ermittlung der Werner'schen Koordinationsformeln dieser Verbindungen auszunützen, ausgehend von dem Gedanken, daß auch die durch die Knickpunkte in der Entwässerungskurve geschiedenen Wassermengen auch in der Verbindung verschiedene Rollen spielen müssen.

Nachdem er es wahrscheinlich gemacht, daß die Koordinationsformel der koordinativ gesättigten Ferribase

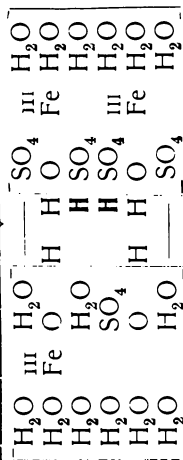
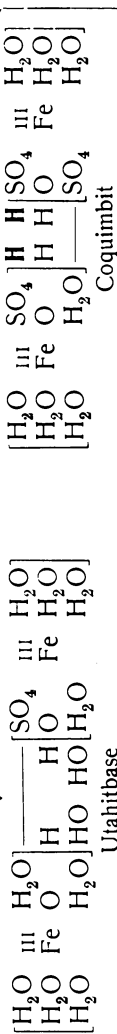
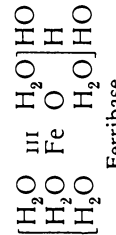
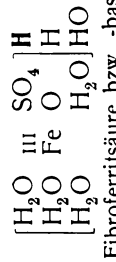
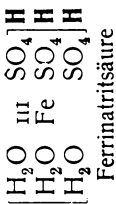


ist, leitet er durch allmähliche Einlagerung von SO_4 an Stelle der zwei fettgedruckten H_2O -Moleküle in die erste Sphäre, die Formel des Fibroferrits $[Fe_2S_2O_9 + 11 aq]$, dann der Rhomboklassäure und endlich durch Ersatz von O durch SO_4 die Ferrinatritsäure ab. Da in der Koordinationsformel des Fibroferrits sowohl an SO_4 gebundenes H, als auch an Fe gebundenes HO vorhanden ist, kann diese Verbindung je nach dem Charakter der andern mit ihr zusammentretenden Verbindung entweder als Säure oder als Base fungieren. Ein Salz der „Fibroferritsäure“ wäre die von R. Scharizer „Utahitbase“ genannte Verbindung, ein Salz der Fibroferritbase mit der Rhomboklassäure der Coquimbit. Der Copiapit wäre dann ein Salz der Utahitbase mit 2 Molekülen Rhomboklassäure.

Dies soll nachstehende Tabelle veranschaulichen. In diesen Formeln sind die an SO_4 gebundenen H-Atome immer durch fette Lettern hervorgehoben.

¹⁾ A. Frenzel, Tsch. min. Mitt. **9**, 397 (1888).

²⁾ L. Darapsky, N. JB. Min. etc. **1**, 53 (1890).

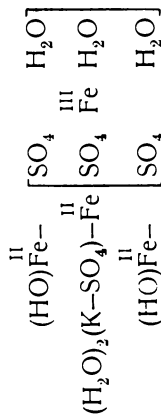


Dem natürlichen Amarantit schreibt R. Scharizer die Formel



zu. Hier ist die Ferribase koordinativ ungesättigt.

Salze der Ferrinatritsäure sind der Ferrinatrit und der Voltait. Die Koordinationsformel des letzteren schreibt R. Scharizer



- S. 114 Z. 3 von oben soll es heißen: durch Eindampfen einer Lösung äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Bittersalz mit einem großen Überschuß von Magnesiumchlorid.
- S. 610 Z. 3 von unten soll es heißen: Magnochromit statt Makrochromit.
- S. 717 Z. 8 von unten soll es heißen: . . . werden X und $-X$ auf den Horizontal-
linien, Y und $-Y$ auf den Vertikallinien . . . statt werden X und
 $-Y$ auf den Horizontallinien X und $-X$ auf den vertikeln . . .
- S. 902 Z. 5 von oben statt Thorit richtig Thorit.
- S. 921 seien zwei Analysen als Nr. 54 α und β nachgetragen 1. $\delta = 9,787$; 52,47 UO_2 ,
37,12 UO_3 , 6,91 PbO , 0,48 Fe_2O_3 , 1,20 SiO_2 , 0,72 Ge , Su: 98,90. δ nach
Extraktion mit HCl ; ursprünglich 7,128; anal. A. Schoep, Bull. soc. chim.
Belg. **32**, 274; Chem. ZB. 1923 III, 1446. Fundort Katanga. 2. 30,60 UO_2 ,
57,00 UO_3 , 6,39 PbO , 0,67 $Co_3O_4 + NiO + Fe_2O_3$, 0,32 MoO_3 , 0,40 Se ,
4,10 Erdalk. + Alk. + H_2O , 0,17 Unlös., Su. 99,65; anal. W. Steinkuhler,
Bull. soc. min. Belg. **32**, 233; Chem. ZB. 1923 III, 995. Fundort Katanga.
- S. 926 Z. 10 von oben ergänze . . . aus M. Kraus.
- S. 1135 Z. 16 von oben soll es heißen: eines statt seines.
- S. 1389 Unterschrift zur Analyse 3 lies richtig: H. Fresenius, Z. f. angew. Chem.
1912, 1991.

Autorenregister.

In diesem Register sind Druck und Schreibfehler
bei den Autorennamen verbessert worden.

Abegg, C.	595, 597	d'Ans, J. 34, 41, 49, 54, 59, 64, 67, 68,	
— R. 627, 699, 726, 733, 734, 737, 752,		70, 72, 91, 105, 106, 107, 108, 110,	
763, 773, 805, 811, 822, 862, 876, 999,		112, 113, 200, 1252, 1253, 1257, 1292,	
1000, 1051, 1107, 1125, 1126, 1149, 1424			1294
Abich, H.	586, 587, 681, 698, 1391	d'Anselme	133
Abramczyk, M.	1095, 1096	Anthon.	459, 583
D'Achiardi, G.	524, 530	d'Aoust-Virlet	511
Ackroyd, W.	997, 1000, 1001	Apjohn, J.	534
Adams, E. D.	1074	Applebey, S. H.	547, 551
— E.	512	Archibald, E. H.	49, 50, 51, 53, 443
— F. D.	364	Areito	165
— K.	1079	Arfvedson	392
— L. H.	1072	Armstrong, E. F. 115, 116, 118, 119,	
Adie, R. H.	462, 478, 489		1293
Mac Adie.	355	Arndt, K. 1068, 1069, 1147, 1154, 1426	
Aedonitzky, W.	342	Arnim	388
Agricola	538, 539	Arrhenius, Sv.	1271, 1292
Ahrend	558	Arsандаux, H.	290, 688
Aignez, A.	1340	Arschinow, W. W.	518, 519
Albers, A.	619	Artemjew, D. K.	441, 442
Alcibar	613	Arzruni, A. 206, 212, 213, 214, 216, 217,	
Alexejew, W. F.	527	235, 236, 245, 262, 269, 317, 367, 392,	
Allen, C. L.	786	523, 533, 539, 545, 548, 551, 552, 565,	
— E. T.	1032, 1074	581, 626, 707, 710, 741, 742, 847	
— O. D.	1391	Aschkinass, E.	128, 1088
Allison, S.	227	Askenasy, P.	370
Alluard.	12, 724	Assarson, G.	839
Aloy, J.	903, 941	Aston, F. W.	909
Alth, T. V.	403	Athanasesco.	336, 382, 497, 508, 567
Alterthum, H.	858, 862	Athanesco	276, 296, 610, 647
Alvisi	469	Atkin, W. R.	491
Alzugaray, Baxeres, des	132	Atkinson, E. A.	846
Amadori	724, 727	Aubel, R. v.	974
— M.	1147, 1181	Aubert	285
Amiot	499	Auerbach, F. 122, 726, 733, 735, 737,	
Ampferer, O.	1348	752, 763, 805, 811, 862, 999	
Amsler	1191	— A.	208, 212
Anderlini, F.	990, 1007	Audrieth, L. F.	269
Andersen	1429	Augé, T. E.	370, 396
Andreae	170, 1052, 1053, 1149	Auzen, T. E.	359
— J. L.	281, 449	Azema	570, 589
— K. J.	509		
Andrée, K.	994, 1106, 1292	B aat, W. C. de	36, 37, 39
Andreis, Biagio, de	497	Babcock, S. M.	207, 213
Andrews	220	Bachmetjeff	281, 282
Ångström, A. J.	122, 124, 128	Backs	384
— K.	1092	Baden-Powell	1085

- Badger, W. L. 359
 Baer 1319
 Bärwald, C. 157, 159, 206, 214, 215, 732,
 734, 735
 1425
 Baikow, A. 1425
 Bailey, E. H. S. 545, 1033
 — G. E. 469
 — R. K. 496, 511
 Baker, B. A. 226
 Bakhuis-Roozeboom, H. W. 49, 1175
 1181
 Bakke, B. 350, 546, 547, 549, 550, 551,
 560, 571, 572
 Balard, A. 1001, 1144
 Balarew, D. 240
 Balló, R. 600
 Bamberger, E. 549
 Bantisch 220
 Barbot de Marny 1391
 Bardet, G. 648
 Baret, Ch. 148, 150
 Barinetti, C. 398, 470
 Barker, Th. V. 179, 280, 1011, 1012, 1067
 Barnert, E. 379
 Barnes, H. T. 261, 1148, 1053
 Barschall, H. 113
 — M. 40, 1294
 Bartalini 411, 412
 Barth, L. 363, 366
 — Th. 1421, 1422, 1423, 1425
 Bartling, R. 226, 232, 249
 Basch, E. E. 105, 106, 107
 Baskerville, Ch. 326, 404, 692
 Baubigny, J. 282, 605, 615
 Baud, E. 350, 391, 452, 1424
 Bauer, M. 804, 1161
 Bauhans, K. 405, 406, 407, 429, 438, 442,
 448, 483
 Baumgärtel, Br. 709, 1121
 Baumhauer, H. 429, 447, 788
 — J. 129
 Baur, C. 1094, 1095
 Bavnik, B. 493
 Bayer, K. J. 333, 343, 371, 390
 Bayley, P. L. 1422, 1425
 Baxter, G. P. 901, 906, 1012, 1017, 1137,
 1138, 1176, 1178
 Bearden, J. A. 1028
 Beats, H. N. 1082
 Beatson, W. 398
 Bechi, E. 14, 682
 Bechhold, F. H. 776
 Beck, K. 1321, 1325, 1330
 — N. 979
 — W. 827, 828, 835, 838
 Becke, F. 10, 246, 362, 364, 366, 962,
 970, 971, 1132, 1145
 Beckenkamp, J. 127, 237, 238, 408, 415,
 451, 483, 492, 1068
 Becker, A. 920
 — G. F. 445, 989
 — G. T. 614
 Becquerel, A.C. 140, 141, 142, 204, 627, 629
 Becquerel, E. 276, 1112
 — H. 993
 — L. 243
 Beder, C. 858
 — R. 832
 Bedon 1386
 Bedson, P. P. 1033
 Beets, H. N. 1028
 Behrens, H. 146, 221, 243, 746, 1428
 Beijerinck, F. 238, 1097, 1160, 1193
 Beilstein, F. K. 344
 Beketow, N. 1168
 Bel, Le 403, 404
 Belar, Marie 1110, 1125
 Bell, J. M. 281
 Bellucci, L. 345
 Beloglosow, K. 1370, 1378
 Belohoubek, A. 892
 Bemmelen, J. M. van 812, 1195
 Benecke, E. W. 203
 Benrath, F. 1078, 1098, 1101, 1102,
 1103, 1160, 1272
 — H. E. 724, 811
 Ben-Saude, A. 415, 1068
 Benson, W. N. 1005
 Berek, M. 125
 Berent, St. 1059, 1145
 Berg, G. 194, 640, 641
 — O. W. 909
 Berge, A. 273
 Bergeat, A. 801, 1000
 Bergemann, L. 569, 785
 Bergeson 398
 Berglund, E. 997
 Bergmann, A. 539
 — E. 120
 — F. 434
 Berkeley, Earl of 233, 1179, 1180
 — V. N. 455
 Berl, E. 757, 769
 Berman, H. 649, 650
 Bernardino, S. 168
 Bernoulli, F. A. 23, 828, 836, 838
 Berthelot, M. 348, 352, 1067, 1177
 Berthels, G. A. 553
 Berthier, F. 681, 1031
 — P. 301, 384, 385, 418, 502, 504, 524
 Bertrand, E. 197, 262, 275, 299, 310, 318,
 556, 643, 1061
 Bertsch, A. 1292
 Berwerth, Fr. 307, 713, 996
 Berysse, G. 274
 Berzelius, J. J. 332, 363, 389, 539, 569,
 574, 642, 733, 741, 815, 1232, 1426
 Beudant, F. 143, 156, 254, 362, 387, 439,
 497, 504, 509, 607, 1058
 Beutel, E. 485
 Bevan 345
 Beyer, 133
 — O. 435
 Beyschlag, F. 708, 852, 1340, 1342, 1349
 Bhatnagar, S. S. 330

Biach, O. 294
 Bichl, K. 2741
 Bickell 373
 Biltz, W. 136, 1012, 1025, 1026, 1188,
 1191, 1206, 1207, 1240, 1241, 1244,
 1245, 1246, 1247, 1249
 Bindel, K. 459, 464, 476, 477
 Biot, Ch. 1086, 1092, 1118
 — J. B. 413, 415, 440
 Birkenbach, L. 909, 925, 940, 943
 Birse 282
 Bischof, C. 458
 — F. 1213, 1215, 1301, 1303
 — G. 142, 247, 360, 1029, 1030, 1031,
 1050, 1163, 1198, 1213, 1219
 Bishop, H. B. 373
 Blaas, J. 339, 527, 575, 577, 582, 583,
 585, 586, 587
 Blackmore, H. S. 340
 Blake, C. W. 1392
 — W. P. 711, 722, 800
 Le Blanc, M. 1054
 Blankenhorn, M. 1388
 Blasdale, W. C. 49, 663, 1294
 Blasius, E. 21, 129, 145, 282, 283, 448,
 482, 541, 611, 145
 Bleeck, A. W. G. 833
 Bleeker, J. B. 455
 Blümmer, H. 537
 Blum, R. 140, 142, 143, 144, 150, 203,
 225, 341
 Bock, G. M. 693
 — J. 373, 397
 Bodenbender, W. 786
 — G. 830, 831, 832, 833
 Bodenstein, C. 621
 Böckh, H. 539, 553
 Boeke, H. E., 785, 978, 979, 997, 998,
 999, 1002, 1239, 1140, 1179, 1180, 1181,
 1182, 1183, 1186, 1187, 1189, 1190,
 1191, 1195, 1196, 1197, 1200, 1201,
 1202, 1203, 1204, 1214, 1216, 1218,
 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226,
 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232,
 1233, 1237, 1239, 1242, 1243, 1246,
 1248, 1258, 1259, 1292, 1293, 1310
 Böttger 195
 — O. 490
 Boettinger, C. 337, 390
 Bogue, R. H. 470
 Boissieu, P. de 436, 453
 Bolas 544
 Bolley, A. P. 1040
 Bolte, H. 597
 Bonsdorff, P. A. v. 1145
 Booth, J. C. 682
 Borchardt 1213
 Borel, A. 21
 — Ch. 169
 — G. A. 449, 450, 473, 474, 1086
 Borghesio, G. 471
 Borgström, L. H. 684, 1138, 1139, 1177,
 1179

Bořický, E. 948
 Borkenstein, W. 619
 Born, A. 1186, 1385
 Bornhardt, W. 20
 Bosanquet, C. R. 1028
 Bosc, du 467
 Bosscha, J. 441
 Bourgeois, L. 222, 242, 274, 508, 628,
 736, 737, 1056
 Bourion, F. 833
 Boussingault, J. B. 363, 376, 621, 786,
 1039
 Boutwell, J. M. 291
 Bowen, N. L. 961, 962
 Bowley, H. 496, 501, 502, 503, 504, 505,
 506, 517
 Boyer-Guillon 194
 Brabdes 206
 Brackebusch, L. 385, 525, 1396
 Bradley, W. M. 308, 309, 310
 Bragg, G. 1013, 1014, 1015, 1016, 1017
 — W. H. 1028, 1084
 — W. L. 1027, 1028, 1084
 Brand, H. 1068, 1069, 1137, 1147, 1168,
 1169, 1171, 1175, 1176, 1178
 — G. 1138
 — R. 1011
 Brandão, Souza, V. 845
 Brandes 220, 285
 — R. 593, 594
 Braun, A. 359
 — F. 1054, 1068, 1069, 1097, 1104, 1147,
 1160, 1177
 — J. 27
 — M. 643
 Brauns, R. 124, 198, 200, 415, 416, 474,
 535, 536, 701, 784, 1058, 1061, 1067,
 1092, 1147, 1150, 1177
 Brazeale, I. F. 105
 Brearley, H. 875, 876
 Brehm, H. 858
 Breislack 587
 Breislak, S. 152, 433, 509
 Breithaupt, A. 143, 203, 253, 381, 386,
 472, 494, 504, 539, 548, 555, 566, 599,
 618, 693, 738, 770, 820, 846, 847
 Brendler, W. 726
 Bretnütz, A. 1046, 1055, 1056
 Brewster, D. 413, 415, 446, 447, 448,
 1092, 1118
 — J. 1070
 Brezale 133
 Brežina, A. 278, 307, 405, 482, 528
 Bridgeman 404
 Bridgman, P. W. 734
 Brieger, K. 395, 417
 Brink 1178
 Britton, H. Th., Stanley 457
 Brode, R. 1120
 Brodkorb 1142
 Brögger, W. C. 931, 958
 Brönstedt, J. N. 1424
 Brongniart, A. 163

- Brom, J. 372, 373, 375
 Brooke, H. J. 20, 254
 — J. 614, 630, 632, 639, 642, 726
 Broom, R. 464
 Bross 149
 Brown 785
 — G. V. 649, 650
 — M. A. 590
 — W. B. 537, 858, 1397
 — W. G. 36, 534
 Bruckmoser, J. 1050, 1105, 1106, 1107
 Brügelmann C. 314
 Bruhns, W. 429, 445, 722
 Brun, A. 139, 703, 990, 991, 992, 1163,
 1167, 1418
 Bruner, L. 328, 329
 Bruni, G. 433, 1294
 Brunlechner, A. 529, 530
 Brunner, A. 545
 — C. 465, 1018, 1082
 — G. 1154
 Bruttini, A. 892
 Bruyn, Lobry de 611
 Bryce, O. 372
 Bucci 647
 Buch, Leop. v. 1251
 Buchanan 1153, 1176, 1178
 Buchholz 387
 Buchner 988
 Buchrucker, L. 148
 Budnikoff, P. P. 136
 Bücking, H. 22, 28, 165, 168, 174, 415,
 1185, 1198
 Buff, H. 774
 Buignet, H. 395, 449, 1153
 Buisine, A. 373, 375
 — P. 373, 375
 Bullenheimer, W. 767
 Bunsen, R. 148, 899, 988, 1050, 1104,
 1113, 1126, 1146
 Burdigallewis, Marcellus 538
 Burger, H. C. 811
 Burkey, W. H. 374
 Burkhardt 195
 Burton, Donald 491
 — E. F. 355
 Busch, B. 1097
 Buschmann, J. O. v. 1039, 1040, 1387,
 1382, 1386, 1387, 1390, 1394, 1395, 1413
 Bussati, L. 228, 1051
 Bussy 1001
 Busz, K. 29, 304, 639, 1183, 1197
 Buttgenbach, H., 937, 938, 944, 945,
 949, 950, 952, 953
 Buttler, B. S. 501, 510, 511

 Cairns, F. J. 208
 Cajigal, Gebrüder 1031
 Calderon, D. 513
 — S. 145, 159, 232, 251, 361, 435, 496,
 520, 838, 1031, 1384
 Calleb, J. F. Mac 132
 Callendar, H. L. 261
 Calvert 214
 Cameron, F. K. 133
 — J. 130
 — M. 105
 Campbell, E. D. 341
 — J. M. 857
 — N. P. 438
 Campton, A. M. 1082
 Camzell, Ch. 707
 Card, G. W. 525, 533
 Carey Lea, M. 489, 492
 Carles 241
 — P. 994
 Carius, L. 225
 Carnal v. 1184
 Carnelley, Th. 774, 1068, 1069, 1138,
 1147, 1425, 1428
 — Th. 1068, 1069, 1138, 1147
 Carnot, Ad. 540, 812, 835
 Carobbi, G. 818
 Carrara 330
 Carré 1144
 Carvallo, E. 1086
 Casares 613, 994
 Casaseca J. L. 159
 Case, E. C. 1033
 Casoria, E. 1163
 Cassandra, R. 1040
 Cassini, P. A. 405
 Castrel 514
 Castro, J. de 492, 514
 Cathrein, A. 228
 Cavazzi 137
 Caven, R. M. 534
 Cazenoe 680
 Cesaris, P. de 1068, 1069, 1147
 Cesàro, G. 123, 143, 451, 545, 588, 737,
 797, 802, 1071, 1152
 Chabrié, C. 1428
 Chadwick 370
 Chalker, F. J. P. 225
 Chambard, P. 491
 Chamberlin, R. T. 990
 Chamie, C. 942, 943
 Chandler, C. F. 999
 Chapmann, R. M. 526
 Chappel 517
 Chaptal, J. A. 435
 Charpentier 151
 Charpy 609
 Charter, C. L. 1005
 Chassevent, L. 132, 138, 144
 Chatard, Th. M. 364, 684
 Chatelier, H. Le . 119, 169, 170, 171,
 175, 176, 370, 371, 724, 727, 1068,
 1069, 1147, 1170
 Chatin, A. 1002
 Chaves 225, 232
 Chelpin 1293
 Chenevix, R. 388
 Chester, A. H. 208, 214, 273

Chevalier, J. 402, 445
 Chiaraviglio 1293
 Chicandard 338
 Chorlton, J. D. 1093
 Christensen, A. 338, 417, 492
 — Ch. 404, 839
 Christiansen 612, 613
 — C. . 27, 256, 405, 407, 413, 491,
 1176
 Christomanos, A. . 688, 692, 694, 697,
 698, 709, 710
 Church, A H . 132, 278, 301, 302, 319,
 404, 569
 Churchill 726
 Chustie, Mr. 346
 Chissarz, A. 853, 856
 Clark, D. 477, 712, 1424
 Clarke, F. W. . 121, 247, 273, 364, 367,
 670, 684, 734, 778, 902, 987, 989,
 990, 997, 999, 1001, 1033, 1038, 1153,
 1186, 1389, 1392, 1393, 1423, 1425, 1428,
 285, 713, 1054, 1387
 Classen, A. 976
 Clayton Wallace, G. . 1012, 1017, 1082,
 1137, 1138, 1176
 Cloizeaux, A. des . 12, 120, 124, 149,
 224, 225, 256, 275, 290, 299, 556,
 568, 612, 641, 644, 724, 725, 735, 740,
 741, 774' 788, 824, 959, 1197, 1198
 1217
 Cleve, P. T. 393, 575, 581
 Clout, M. 705
 Clowes, F. 246, 248
 Coblentz 418
 Coblenz, W. C. 128
 Codina-Laenglin, R. 1040
 Cohen, E. . 118, 119, 201, 203, 261,
 285, 713, 1054, 1387
 Collie, J. N. . 207, 209, 214, 231, 630,
 631, 632, 639, 640, 642
 Collier 682, 683
 Collins, J. H. 320
 Colomba, L. 228, 711, 814, 818
 Compton, A. H. 1028
 Comstock, W. J. 911
 Comucci, P. 786
 Conte, Le 15
 Cook, A N 470
 — C. W. 778
 Cooke, H. L. 261
 — J. P. 1424
 Coolidge 1053, 1054, 1149
 Copeland, W. R. 379
 Coppet, A. de 49, 1137, 1139, 1148, 1177
 Coquand, H. . 480, 509, 510, 512, 513
 Cordier, L. . 497, 502, 506, 509, 510,
 898
 Corio, F. 724, 725, 726, 727
 Cornu, F. . 473, 474, 475, 776, 1050,
 1051, 1106, 1109, 1110, 1114, 1115,
 1116, 1117, 1122, 1123, 1133, 1157,
 1158
 Coromilas, L. A. . . . 122, 123, 1070

Cossa, A. . 347, 368, 467, 494, 707, 721
 — D. 132
 Cotterell, F. G. . 49, 596, 597, 599,
 1294
 Cotton, L. A. 786, 804
 Courtet, J. 1388
 Couyat, J. 158, 1388
 Craig, J. J. 344
 Credner, H. . 499, 504, 513, 520, 825
 Creighton, H. J. M. 342
 Criper, W. R. 918
 Croft 1175
 Cross 345
 Crotogino 1414
 Crum, W. . 337, 379, 380, 383, 529
 Cumenge, F. 891
 Cumming, A. 835
 Cundall 135, 145
 Curie, J. 128, 1097, 1103
 — M. 906
 — P. 450, 1051
Dalence, J. M. 531
 Daly, R. 987
 Dammer, B. 121, 154, 210, 211, 232,
 803, 823
 — J. 455
 — O. 373, 542
 Damour, A. . 140, 141, 142, 262, 565,
 682, 831
 Dana, E. S. . 13, 22, 231, 269, 276,
 278, 302, 315, 318, 394, 630, 639, 656,
 663, 664, 717, 781, 818, 822, 862,
 — J. D. . 13, 120, 121, 203, 232, 276,
 433, 468, 542, 548, 555, 570, 607,
 625, 630, 633, 652, 1032, 1393
 Daniel, F. 446
 Danker, J. 123, 124, 228
 Darapsky, L. . 158, 164, 273, 311, 312,
 398, 399, 522, 530, 531, 532, 533, 539,
 549, 556, 557, 561, 562, 563, 566, 570,
 575, 576, 577, 579, 580, 1032, 1396
 Darwin, C. G. 1028
 — Ch. 1396
 Dauber, A. 733
 — H. 652
 Daubrée G. A. 629, 630, 990
 Davey, W. P. 1421, 1423
 Davidson 391
 Davis 135, 145
 — C. W. 880, 888, 926, 944
 — D. J. 328, 465
 — R. S. 760
 Davison, E. H. 857
 Davy, H. 1126
 — Wh. P. 721
 Dawson 734
 Dawson, H. M. . . . 16, 48, 1214, 1293
 Day, A. H. 1074
 — A. L. 445
 Debler, A. (C). 48, 59
 Debray, H. . 333, 335, 389, 518, 519,
 520, 811, 821, 851

- Deby, J. 568
 Debye, P. 1013, 1016, 1017
 Dechen, J. 536
 Defacqz, F. 763
 Defoye, O. K. 1028, 1082
 Deichmüller, J. V. 472
 Delacharlonny, Marguerite. 348, 364,
 366, 367, 481, 527
 Delafosse, A. 276
 Delametherie, J. C. 387
 Delammine 370
 Delaunay, L. 510, 515, 707, 1388
 Delépine, H. 811
 Delesse, A. 499, 814, 1030, 1033
 Delkeskamp, R. 144, 247
 Denham, H. G. 329, 332, 355, 609
 Denion 1294
 Deperet 1379
 Denk 377
 Dercsényi. 509
 Dering, G. 1370
 Descostils, Collet 369, 498, 502, 510,
 514, 515
 Deums 404
 Deventer, C. 53
 Deville, St. Claire, Ch. 391, 1031, 1081
 Dewar, J. 367, 449, 452, 473, 475, 483
 Diacon, M. E. 49
 Dichl 1190
 Dickinson, J. 49
 — S. 784
 Dietrich 263, 345, 595
 Dietz, C. 1321, 1322, 1323, 1324,
 1325
 Dietze, A. 668, 669, 742, 743
 Dieulafait, L. 222, 247
 Diller, S. G. 713
 Dinwiddie, J. G. 826, 835
 Dioskorides 433, 537, 538
 Ditte, A. 1424
 Dittler, E. 671, 675, 677, 743, 762,
 769, 775, 776, 777, 787, 790, 791, 796,
 798, 801, 974
 Dittmar, W. 1000
 Dittrich, M. 1, 526
 Divers, E. 394, 683
 Doelter, C. 1, 9, 11, 113, 115, 120,
 123, 156, 165, 168, 179, 187, 192, 205,
 215, 227, 234, 235, 237, 239, 253, 265,
 321, 531, 532, 592, 618, 647, 680, 702,
 710, 722, 777, 790, 791, 796, 838, 849,
 867, 987, 1007, 1074, 1110, 1113, 1114,
 1119, 1120, 1127, 1129, 1132, 1158,
 1252, 1292, 1379, 1382, 1397, 1414
 Doeltz, F. O. 240, 254
 Doelz 132
 Döring, Th. 672, 747
 Doht, R. 348, 365
 Domeyko, J. (I.) 301, 311, 313, 323,
 391, 393, 531, 532, 669, 726, 786, 823
 Donan 1293
 Donati, E. 152
 Donau, J. 543
 Doss, Br. 197
 Drawert, P. 1136
 Drevermann, H. 628, 736, 737
 Dreyer, C. 354
 Dreyfus, M. 370
 Droop-Richmond, H. 534, 1052
 Drude, P. 234, 797
 Duane, W. 1013
 Dubrisay, R. 396, 437
 Ducla 370
 Dudenhausen H. 1089, 1131
 Dürrfeld, V. 33, 163
 Dufet, E. 125, 126
 — H. 21, 256, 258, 290, 431, 449,
 450, 612, 616, 1154
 — P. 123
 Duffour, A. 337
 Duflos, A. 999
 Dufrénoy, P. A. 230, 387, 449, 1032
 Dumas, E. 388
 — J. B. 1050
 Dumont, G. 397
 Dumreicher, Al. Frhr. v. 532
 Duncan 435
 Dunham 157
 Dunin-Borkowski, Grf. 511, 517
 Dunlop, Th. 458
 Dunn, W. H. 1033
 Dunnington, F. P. 360
 Duparc, L. 407, 674, 686, 697, 698,
 857, 958, 1383
 Dupont 722
 Durocher, F. 243
 Duschkow-Kessiakoff, Ch. 470
 Dusser 262
 Duvernoy, G. 452
 Dworzak, R. 675
 Eakins, L. G. 496, 512
 Eakle, A. S. 14, 574, 575
 Ebelmen, J. J. 434, 467, 648, 704,
 705, 706, 707, 721, 828, 836, 903, 911
 Eberhard, G. 846
 Edgren, J. Edw. 540
 Efremow, N. 1378
 Ehrhardt, R. 1302
 Eichleitner, C. F. 229, 233, 683
 Eissner 17
 Eitel, W. 132, 166, 323, 1126, 1173,
 1174
 Ekeley, J. B. 826, 840, 841
 Ekman, T. L. 1052
 Elisafoff (Elisafow) G. v. 358, 1054
 Elliott, S. 470
 Ellsworth, H. V. 925, 933, 954, 955, 956
 Elöd, E. 376
 Elsholtz, W. 895, 896, 897, 919, 913,
 932
 Elster, J. 1112, 1117, 1127, 1128
 Elwert 1029
 Emich, F. 672, 673
 Emmons, W. H., 778, 783, 801

Emszt, K. v. 472, 473, 553
 Endell, K. 512, 722
 Enequist, J. 370
 Engel, F. 1328, 1329, 1331
 Engelhardt, A. K. 211, 248
 Ensgraber, F. 547, 582
 Ephraim, F. 396, 404, 405, 408, 418,
 453, 475, 484, 493
 Erdmann, E. 1002, 1188, 1191, 1195,
 1214, 1215, 1282, 1293
 — H. 1000
 — O. L. 376, 452
 Erickson, E. T. 472, 473
 Erlenmeyer, E. 343, 344, 436, 1177
 Erofejeff (Erofejew), M. 10, 541
 Eschenlohr 686
 Eselmann. 344
 Estreicher-Rozbierski 1293
 Étard, A. L. 222, 223, 243, 261, 266,
 285, 351, 544, 597, 605, 610, 611, 1052,
 1139, 1178, 1227
 Ettmüller. 372
 — M. 435
 Eucken, A. 1093, 1159
 Euler-Chelpin 1293
 Eumorphopoulos, N. (Eumorfopoulos)
 621, 1068, 1069, 1137, 1138, 1147, 1176
 Euwen, L. 1054
 Evans, W. W. 428, 462
 Everding, H. 1282, 1299, 1302, 1309,
 1311
 Ewald, P. P. 1014, 1027, 1028
 — W. R. 282
 Exner, F. 122, 234, 447, 448, 451,
 810, 1067, 1071, 1072, 1152
 Eyerman, J. 365, 569, 818
 Eyme 525, 529
 Ezquerria del Bayo 512

F
 Fabre, Ch. 399
 Fajans, K. 902, 909, 1022
 Falcida, P. 469
 Faraday, M. 1104
 d'Fareilly, A. 1294
 Farup 1294
 — F. 200
 Fastert, C. 1063, 1064, 1065
 Faura, H. 1385
 Favre, Ch. 404, 405
 — P. A. 347, 349, 351, 353, 367, 408,
 425, 436, 458, 459, 463, 464, 476, 477,
 478, 483, 487, 488, 491, 492, 493, 494,
 615, 1137, 1138
 Fawcitt, C. S. 833
 Fedorow, E. v. 13, 441, 442, 613, 710
 Fedorowa, A. N. 1373
 Fedorowsky, N. 699
 Fedotjew, P. 1425
 Fehling, C. 1029
 Feigensohn, M. 370, 373
 Feit, W. 1200, 1413
 Felix, J. 1394

Fellenberg, Th. v. 1001, 1003, 1004,
 1005, 1007
 Fellingner, R. 238
 Fennel, A. 989, 999, 1007
 Ferber 589
 Ferguson, W. C. 375
 Fermor, T. L. 148
 Ferrel, J. L. 376
 Ferrières 721
 Fersmann, A. 10
 Feussner, K. 236
 Ficinus, D. 471, 472, 473, 529
 Field 363
 — F. 301, 303
 Filhol, E. 367, 1153, 1178, 1211
 Filipenko, P. P. 782, 816, 830, 832
 Finck, G. 342
 Finke, W. 607, 613
 Finkener, A. 119
 Finlayson, A. M. 816, 834
 Firnhaber 285
 Fischer 374
 — F. 382
 — H. 388
 — N. W. 490
 Fischl, S. 344
 Fizeau, H. 127, 1092, 1159, 1177
 Flach, E. 158, 724, 725, 729
 Fleischer, E. 369
 Fleissner 372
 Fletcher, L. 128
 — M. 149, 150
 Flight, W. 320, 630, 639, 640
 Florence, W. 815, 863
 Flug, K. K. 520
 Flusin 373
 Fock, A. 13, 21, 200, 296, 430, 431,
 432, 449, 616, 617, 618, 727, 729, 1012,
 1013, 1181, 1183
 Focke, F. 1105, 1106, 1107, 1109,
 1112, 1122, 1130, 1133
 Förster, B. 1361
 — E. 400
 Foote, H. W. 260, 666, 667, 668, 669,
 692
 — M. W. 645
 Forch, C. 282
 Forchhammer, P. W. 272, 523, 545
 Forcrand, de 115, 139
 Ford, W. E. 273, 308, 309, 310, 557
 Forge, La 642
 Forsberg, E. 847, 848, 851, 862
 Forster, E. 459
 Fortini 481
 Fortino, V. 401
 Foshag, W. 166, 168, 661, 662
 Foster, Le Neve. 320
 Foullon, H. B. v. 20, 24, 25, 140, 301,
 303, 482, 722, 951, 952, 953
 Fouqué, F. 221, 242, 276, 352, 459,
 499, 509, 629, 705, 721, 722, 1162

- Fourcroy, A. N. 388, 1205
 Fournet 1310
 Foussereau, G. 1177
 Fowler, R. E. 328, 465
 Fraas 1390
 Fraenckel, F. 541, 542, 544
 France, J. S. 359
 Franco, P. 228, 231, 1167
 Frank, B. 28
 — J. 1190
 Franke 681, 996
 — A. 675, 677
 — O. B. 592, 609, 615
 Frankenheim, L. . . 415, 428, 441, 1058,
 1061, 1136
 Frankland, E. 371, 481
 Frantzen, W. 200
 Fraps 241
 Frech, F. 710
 Freda, G. 1031, 1162, 1163
 Frémy, E. 221, 242, 243, 626, 1424
 Frenzel, A. 21, 255, 299, 363, 499,
 520, 539, 541 556, 561, 562, 570, 578,
 580, 581, 582, 632, 817, 834
 Fresenius, H. 1389
 — R. . 194, 220, 221, 227, 231, 240, 342,
 627, 891, 990
 Freudenberg 375
 Freundlich, H. 358
 Freyberg, B. von 389
 Fridau, F. 498
 Fridman, A. 1389
 Friedel, C. 339, 891
 — G. 122, 276, 1066
 Friedewald, Bl. 1321
 Friedheim, C. 977
 Friedrich, K. 340, 1414
 Frisch, K. 1115
 — R. 1124
 Frischmann 388
 Fritchle, O. P. 891
 Fritsche 1416
 Frohde 605
 Fuchs, J. N. 397, 1136
 — W. C. 851
 Fürer 1039, 1386, 1413
 Fulda, E. 1282, 1334, 1413
 — R. 612
 — W. 369, 481
 Fulton, H. 569
 Funk 726, 1424
G
 Gabriel 1057
 Gadamar 337
 Gagarin, G. 771
 Gagel, C. 859
 Gale, H. S. 510, 511
 — W. H. 49, 50, 51, 53
 Galen, Cl 538
 Gansett, R. W. 851
 Gans, R. 481
 Gardner, R. F. 1039
 Garre, R. 624
 Garret, H. 681
 Gascuel 711
 Gaubert, P. 30, 130, 145, 222, 223,
 243, 245, 266, 282, 441, 483, 628, 629,
 789, 1146
 Gaudefroy, Ch. . . 130, 483, 484, 485, 598
 Gautier, A. 898, 991, 994, 996, 1001,
 1002, 1252
 Gautier-Lacroze, J. 499
 Gawalowski, A. 369, 448
 Gay-Lussac 170, 336, 369, 504, 1148
 Geber 435
 Geiger, A. 34, 59
 Geijer, P. 839
 Geinitz, F. E. 140
 Geißler, H. 472
 Geist 384
 Geitel, H. 1112, 1117, 1127, 1128
 Geitner, H. 198
 Geller, A. 1075, 1076, 1077, 1078,
 1079, 1080, 1133, 1152, 1191, 1192,
 1193, 1211, 1212, 1213
 Gellius 376
 Gelmo, P. 376
 Gemsky, H. 1068, 1147, 1169, 1170,
 1171
 Génot, Cl. 470
 Gentele, J. G. 398
 Genteles 1001
 Genth, F. A. 301, 317, 361, 561, 562,
 580, 582, 588, 625, 815, 826, 827, 834,
 838, 951, 952, 953, 1392
 Geofroy 539
 George, R. D. 839, 840, 841
 Gerardin 1148
 Gerber 705
 Gergens 211
 Gerhardt, Ch. 453
 Gerhart, H. 26, 243
 Gerlach 1053, 1148
 — G. Th. 352, 353, 423, 459, 463,
 476, 485, 488, 492, 1149
 Germs, H. C. 619, 620, 621, 622, 623,
 730, 731, 732, 733, 774, 791, 792, 793,
 794
 Gernez, D. 170, 282, 1426
 Gessler, A. 1154
 Gessner, A. 1292
 Getman 285, 359
 Geuther 721
 — A. 847, 848, 851, 862
 Geyer, G. 1340
 Giacomini, P. 1159
 Gibson, R. E. 658
 Giesel, F. 1109, 1110, 1111, 1112,
 1113, 1114, 1123, 1158
 Gilbert, A. 757
 — C. C. 1391
 Gill, A. C. 713
 — F. 1064, 1065, 1066
 Gillet, C. 952
 Gillitzer, G. 1341, 1349
 Giseke, C. 343

Ginsberg, A. L. 163
 Giolitti 647
 Gladstone-Dale 1021, 1022
 Glaeser, M. 990, 999, 1007
 Glasenapp, R. v. 136
 Glaser, E. 701
 Glauber 286
 Gleditsch, E. 873, 876, 909, 921
 Glenn, M. L. 296, 297, 298, 606
 Glocker, E. F. 361, 362, 390, 433,
 435, 523, 545, 555, 569
 Gmelin 453
 Gmelin-Friedheim 333, 341
 Gmelin-Kraut 115, 170, 254, 260, 264,
 266, 267, 270, 274, 277, 283, 285, 286,
 303, 308, 314, 339, 373, 395, 435, 485,
 490, 605, 610, 611, 615, 632, 776, 777,
 1052, 1053, 1067, 1081, 1082, 1144, 1148,
 1149, 1424, 1425
 Godeffroy, Cl. J. 435
 Goderich 1393
 Goebel 785, 1185
 Göbel, A. 113
 — F. 382
 Görgey, R. v. 19, 23, 24, 25, 26, 28,
 29, 30, 32, 33, 158, 160, 161, 162, 164,
 167, 168, 553, 554, 1079, 1211, 1217,
 1271, 1272, 1340, 1344, 1346, 1355,
 1362, 1363, 1364, 1367, 1368
 Gaessmann, A. C. 1032, 1039
 Goethe, J. W. 142
 Goldberg, A. 149
 — M. 233
 Goldschmidt, H. 862
 — V. 448, 465, 642
 — V. M. 671, 743, 744, 824, 830, 831,
 833, 835, 969, 990, 993, 997
 Goldsmith, E. 14, 15, 520, 524, 528, 531
 Goldstein, A. 1425
 — E. 1112, 1115, 1122, 1123, 1125,
 1131, 1158
 Gooch, E. A. 976
 — F. A. 338
 Goodehill, J. G. 613
 Goppelsröder, F. 339
 Gordon, S. G. 318, 662, 713, 937, 939,
 941
 Gorgeu, A. 146, 196, 222, 245, 246
 Gossner, B. 17, 165, 167, 168, 169,
 174, 175, 176, 262, 282, 300, 302, 607,
 612, 723, 725, 729, 864, 865, 1012, 1013,
 1082, 1136, 1145, 1153, 1176, 1177,
 1182, 1183, 1416, 1417
 Gottwald, W. 360
 Gould 1033
 Grabau, H. 374
 Gräbner 562
 Gräff, L. 255
 Graetz, L. 1160
 Graffenried, A. v. 769
 Graham, P. D.-Otto 566
 — Th. 312, 314, 358, 395, 401, 436,
 453, 462, 593, 598, 611, 614, 615

Grahmann, W. 180, 184, 185, 186,
 189, 205, 213, 214, 220, 231, 621, 624,
 732
 Grailich, J. 257, 339, 449, 450, 459,
 473, 474, 485, 575, 576, 578, 613, 1085
 Gramont, A. de 21, 219, 701, 789
 Granell, C. 816, 823, 830, 831, 841 845
 Granigg, B. 800, 802, 803
 Grasser, G. 375
 Grassi 1294
 Graumann, C. A. 254
 Gray 282
 Griesebach 842
 Greenwald, W. E. 835, 839
 Gregor 354
 Grengg, R. 129, 137
 Griffith 463
 Grimm, H. 1021, 1022
 — J. 509, 510, 511
 Grimakowski, K. 482
 Grobet, E. 334
 Groddeck, v. A. 707
 Gröger, M. 678
 Grönberg, J. 470
 Groschuff, E. 723, 724, 727
 Gross 282
 — C. 36, 42, 48
 — N. 134
 — R. 1017, 1077, 1081
 Grosset 344
 Grossmann, H. 400
 Groth, P. 9, 15, 17, 21, 24, 28, 143,
 165, 203, 213, 236, 253, 274, 280, 282,
 307, 313, 322, 348, 398, 403, 407, 452,
 497, 502, 536, 558, 598, 635, 640, 644,
 670, 723, 727, 732, 741, 779, 780, 789,
 790, 847, 1008, 1010, 1060, 1082, 1145,
 1177, 1185, 1215, 1428
 Grüneberg, H. 468
 Grüner 206, 210, 214
 Grünling, F. 438, 539, 566
 Gruhn, An. 1079
 Gruner, G. S. 472
 Grunzel 1388
 Gudden, B. 1123
 Günther, E. 596, 567, 612
 Guia 1388
 Guild, F. N. 771, 800, 828
 Guiterman 364
 Guntz, A. 1147
 Gutbier, A. 375, 470
 Guthe, H. 128
 Guthrie F. 476 542, 1136
 Guyot, P. 500, 505, 515
 Gyzander 344

Haas, A. 207
 — B. 489
 Haberle, K. 387, 504
 Habermann, J. 610
 Hadon, E. H. 471
 Haenke, Th. 531

- Hänsch. 680
Häuselmann, L. 344
Haga, H. 120, 189, 254, 785, 814
Haidinger, W. 25, 139, 144, 361, 383,
428, 441, 539, 555, 558, 574, 583, 645,
648, 1135, 1175
Hale, F. E. 377, 378
Hall, A. L. 712
— L. P. 909
Hallimond, A. F. 959, 961, 962
Hallopeard, N. 811
Halske, H. 286
Hammerbacher 1188, 1215, 1216
Hammerschmidt, F. 129
Hammond, P. T. 625
Hampe 121
Hankel, W. G. 169, 219, 237, 1136
Hantzsch, A. 171
Harbort, E. 266, 1271, 1283, 1293, 1334,
1335
Harger, H. S. 711
Harperath, L. 1034, 1035
Hartwig, G. 1326, 1331, 1333, 1337
Hassel, O. 1429
Hassenratz, J. H. 438
Hatch, G. 1394
Hatchett 785
Hatle, E. 231
Hauer, K. v. 20, 25, 163, 174, 206,
294, 347, 383, 428, 438, 440, 442, 482,
483, 492, 615, 1040, 1175, 1205
Hauser, O. 764, 876
Haushofer, K. 198, 446, 763
Hausmann, J. F. L. 139, 149, 362,
555, 563, 587
— K. F. 225, 238, 254, 713, 1105,
1135, 1143
Hautz 1205
Hauy, R. J. 387, 1057
Havhinghurst, R. J. 1016, 1028
Hayakawa, M. 252
Hayden, E. 1032
— F. V. 531
Hayes, A. A. 523, 524, 526
— C. W. 163, 364
Headden, W. P. 361, 365, 385, 386,
589, 826
Hecht, Fr. 900, 923, 924, 926, 935,
937, 953
— H. 127, 128
Heibling, O. 371, 481
Heide, J. K. van der 59
Heidenhain 199
Heidepriem, W. 918
Heidingsfeld 228, 231
Heintz 1028, 1029
Heisig, H. M. 379
Heldt, W. 360
Helland, A. 707
Helmhacker, R. 369, 711, 828, 1390
Helmholtz 1086
Helms, H. 815
Henglein, C. 1423, 1425
Henkel, J. Fr. 538, 539
Henri, W. 389
Henrici 238
Henriot, E. 170, 1115, 1130
Henry 1002, 1032
Hentschel, H. 180, 1429
Hentze, C. 1152
— E. 1074, 1079
Herapath 363, 367
— Th. 224
— W. 224
Hermann, C. 1014, 1027, 1028, 1403,
1406, 1408, 1411, 1413, 1414
— R. 738, 741, 742, 911
— W. 1110
Herold, K. 796
Herschel, A. S. 1093
Hertwig, C. 392, 400, 401, 436, 452
Herwig, W. 677
Herz, W. 136, 291, 292, 295, 727,
1018, 1425
Hesemann, Fr. 1326
Hess, Fr. L. 650, 655, 824, 826, 833,
835, 837, 839, 841, 842, 843, 846, 847,
848, 852, 859, 960, 961, 967, 968
— W. 341
— v. Wichdorf, H. 361, 386, 525, 529
Hessenberg, F. 187
Hett, P. 535
Heureuse, A. 347, 368
Hevesy, G. v. 734, 1102, 1103
Heydweiller, A. 1424
Heyne, G. 1188
Hicks, W. B. 660
Hidden, W. E. 660, 661, 918, 953
Hilber, V. 710
Hildebrandt, Fr. 1326
— J. H. 49
Hildegard, W. 583
Hilgard 1392, 1393
Hilger, A. 480, 524, 682, 696
Hill, B. F. 1392
Hillebrand, W. F. 121, 255, 268, 273,
291, 322, 496, 502, 588, 589, 590, 678,
680, 761, 825, 871, 874, 881, 883, 894,
896, 898, 909, 912, 914, 918, 930, 931,
933, 934, 994
Himmel, H. 445
Himmelbach, A. 814
Himmelbauer, A. 707, 790, 802, 1200,
1292, 1340, 1349, 1361
Hinden, D. 818
Hinrichsen 1293
— W. 116, 118, 119
Hintz, E. 890
Hintze, C. 17, 282, 291, 295, 302,
643, 644, 682, 716, 773, 1008, 1084,
1092, 1142, 1205, 1397, 1419
Hiortdahl, Th. 783
Hirschi, H. 821, 970, 973
Hise, Chr. R. van 139
Hittreich, A. 1150

Hlawatsch, C. 319, 326, 362, 365,
367, 485, 863
Hobbs, W. H. 20, 526
Hochstetter, Fr. 569, 711
Hockauf, J. 575
Höfer, H. 776, 799
Höljte, R. 1080
Hönigschmid, O. 901, 902, 904, 905,
906, 907, 908, 909, 925, 940, 943
Hof, J. 364
van't Hoff, J. H. 34, 36, 40, 42, 48,
49, 53, 59, 67, 70, 77, 82, 86, 87, 91,
105, 106, 107, 109, 110, 112, 113, 115,
116, 118, 119, 131, 132, 138, 155, 168,
174, 175, 176, 198, 200, 201, 357, 661,
1063, 1193, 1198, 1199, 1212, 1214, 1215,
1218, 1219, 1220, 1223, 1254, 1257,
1258, 1269, 1272, 1275, 1276, 1282,
1283, 1292, 1293, 1294, 1295, 1298,
1302, 1405
Hoffmann, A. 347, 391
— F. B. 539
— G. C. 209, 684, 813, 816, 953
— K. B. 537, 538
Hofmann, A. 507, 687, 709
— H. C. 621
— K. A. 918
— O. 340
Holborn, L. 460
Holden, E. F. 323
Holland, H. 404
— T. H. 918
Hollmann, R. 258, 260, 299, 431, 604
Holmes, J. 354
Holmquist, P. J. 702
Hollunder, L. 999
Holtau, D. 909
Holverscheidt, N. 753
Holz 1029
Holzknecht, G. 1112
Homberg 465
Hommel, W. 755
Hoppe-Seyler, F. 190, 198, 199, 200
Horn 680
— F. R. von 291, 295
— D. W. 266
Hornemann 435
Hornig 1221, 1232
Horovirz St. 901, 902, 904, 905, 906,
907, 908
Horst, H. 811
Hosford, H. H. 461, 476, 486
Hotschkiss, W. O. 526
Hotz, W. 1383
How, H. 524, 527
Howe, J. L. 404, 417, 490, 492, 494
Huddleston 1424
Hueber, H. 1106, 1127, 1129, 1130,
1133
Hütter, C. 713
Hüttinger, K. 330, 335, 336, 347,
349, 366, 367, 382, 390

Hüttner, 1137, 1138, 1178
— G. K. 169, 170, 171, 177, 1068,
1069, 1147, 1414
Hughes 339
Hugi, E. 813
Hullet, G. A. 130, 131, 132, 133, 195,
240
Humboldt, Alex. von 1251, 1395
Hunt, T. Sterry 145, 681, 696, 828,
987, 988, 1033, 1081, 1393
— W. F. 208, 214
Hurier 371
Hurlburt, E. B. 496, 502, 504, 505, 514
Hutchinson, A. 125, 127
Huysen, V. 1142
Hymakowski, K. 445

Ichon 374
Igelström, L. J. 639, 819
Ignatiew, N. P. Graf. 521
Iljirski, W. I. 1425
Ilosavy 1177
Imhof, A. 451, 474, 493
Inouye, Katsuye 1054
Ippen, J. 710
Irving, J. D. 642, 832
Isaac, F. 444, 445
Istrati 1394
Ites, P. 788, 789
Ivanov (Iwanow), A. 491, 1378, 1391
— W. 344
Iwanowa, E. N. 452

Jablczynski 735
Jackson 517
Jacobsohn, R. 374
Jacobson, C. A. 610
Jaeger, F. M. 120, 169, 189, 254, 619,
620, 621, 730, 731, 732, 733, 774, 785,
791, 792, 793, 794, 814, 864, 865,
1025, 1154, 1426
— G. 1368, 1369, 1371, 1378
Jänecke, E. 17, 35, 49, 59, 70, 71,
79, 80, 84, 86, 91, 104, 106, 107, 112,
157, 163, 168, 172, 173, 197, 198, 200,
1135, 1168, 1170, 1171, 1199, 1219,
1224, 1250, 1251, 1252, 1254, 1271,
1278, 1292, 1294, 1295, 1337
Jaggar, E. T. 123
Jahoda, E. 1124, 1125, 1135, 1159
Jahrsdorfer, M. 360
Jakob, W. 679
James, M. 229
— R. W. 181, 1028
Jameson, G. S. 665
Jannasch, P. 2, 4, 758, 878, 881, 920,
976, 977, 983
Janowsky, J. 540
Jannettaz, E. 128, 233, 416, 438,
439, 796, 820
— P. 850

- Jatschewsky, L. A.** 364
Jean, F. 481, 489
Jeannel, J. 466
Jehu 1424
Jekelius, E. 1359
Jentzsch, G. 33
Jeremejew, P. v. 165, 225, 503, 504
Jeremin, F. A. 391, 544
Jervis, G. 1385, 1417, 1421
Jettnow, N. 810
Jewell 377
Ježek, B. 229, 231, 648, 649
Jimbo, K. 251, 826, 841
Jirowski, R. N. C. R. 591, 592
Joachim, H. 450
Joffé, A. 474, 1076, 1077, 1078, 1079,
 1080, 1102, 1103, 1104, 1079
 — **H.** 450
John 232, 740
John, C. v. (K. v.) 33, 228, 233, 388,
 683, 1187
 — **J. F.** 648
Johnsen, A. 20, 122, 188, 234, 322,
 725, 1062, 1071, 1072, 1073, 1079,
 1150, 1191, 1192, 1194, 1195, 1196,
 1197, 1203, 1371, 1423, 1426
Johnson, J. 611, 613, 615
Johnston, J. W. 199
 — **R. A. A.** 22, 209, 214, 564, 684,
 815, 826
Johnston-Lavis, H. J. 1173, 1418, 1419
Johnstone, A. 818
Jolibois, P. 132, 137, 138
Joly, Al. 127, 238, 987
Jones, H. C. 285, 354, 356, 357, 358,
 359, 397, 426, 437, 461, 463, 476, 478,
 486, 494
 — **N.** 120
Jordan, L. A. 227, 231, 569, 625
Jost, F. 732, 786
Joubin 1086
Joule, J. P. 178, 314, 407, 452, 473,
 483, 1153, 1211.
Jovičić, M. Z. 712, 715
Judge, J. E. 989, 999, 1007
Jüngst 120
Jünemann 373
Jung, H. 135, 138, 1186, 1209,
 1210, 1215, 1217, 1225
Jurasky, J. 362, 363
Jurisch, C. (K.) 332, 344, 347, 349,
 352, 359, 365, 370, 372, 373, 378, 380
Just 1294
 — **G.** 116, 118, 119
Juttke, J. 453, 493

Kablukow, A. S. 1375, 1377, 1378
 — **Iw. Al.** 1375, 1377, 1378
Kämter, M. 221
Kahlbaum, F. 495
 — **G. W. A.** 751

Kahlenberg, L. 328, 465
Kaiser, A. 489
 — **E.** 685, 712, 1384
Kalasz 1426
Kalman, W. 990, 999, 1007
Kamenski 157
Kane 169
 — **R.** 527, 528, 534
Karafiat 25
Kara-Michalowa, E. 129
Karl, K. 811
Karsten, A. 1153, 1387
 — **C.** 169, 339, 1082
 — **D. L. G.** 346, 387
 — **E.** 810
 — **G.** 347, 360, 770, 1161
Kasarnowski, H. 1050, 1051, 1109,
 1113, 1158
Kaschinsky, A. 229, 231
Kassatkin 1293
Kato, Paker 713
Katsuno, S. 831
Kayser, L. 327, 332, 345, 480
Keightley 42
Keilhack, K. 164, 192, 631, 791, 821,
 1123, 1158
Keilhau, B. M. 372
Keitel 1407
Kéler, H. v. 341, 342, 366, 373, 376
Keller, A. 827
 — **H. F.** 280, 296
Kellner, G. 1140
Kendall, J. 391
Kenngott, G. A. 149, 383, 384, 385,
 388, 403, 468, 538, 627, 1050, 1056,
 1105
Kenrick 1293
 — **F. B.** 544
Kern, E. F. 893
Kerndt, T. 829, 834, 836, 837, 863
Kersten, C. M. 951, 952
Kertscher, F. 531
Kessler, J. L. 370
Ketteler, E. 1086, 1088
Kick, F. 1073, 1079
Kielmayer 1029
Killing, F. 228
Kindt, H. 1077, 1081
Kinoshita, K. 188, 193, 235, 1122
Kinoshuto, S. 219, 450, 1097
Kinzelbach 1029
Kinzelberger 490
Kipper 226
Kirchhoff, G. 988
Kirsch, G. 870, 902, 909, 910, 919,
 921, 923, 932, 933, 969
Kirwan 1153
Kistiakowsky, W. 461
Klaproth, M. H. 187, 227, 232, 254,
 433, 434, 498, 502, 545, 625, 681, 785,
 814, 911
Klauer, C. 527, 529, 530, 534, 545
Kleinhans, K. 1074, 1075

Kleinfeldt, E. 1197
 Klemm, W. 1012, 1018, 1019, 1025, 1026
 Klien, P. 129
 Kling, P. 1215, 1216, 1217, 1220, 1238
 Klingemann 304
 Klobb 267
 Klobbie, E. A. 1195
 Klocke, F. . . 415, 425, 441, 443, 444,
 446, 447, 474, 493, 1042, 1118, 1157
 Klockmann, C. 1161
 Klüb 919
 Kluss 1057
 Knapp, F. 337, 360
 — W. 1252
 Knapp-Percy 286
 Knett, J. 239
 Knoblauch 1094, 1095, 1160
 Knop, A. . . 492, 682, 686, 701, 702,
 1059, 1145
 — W. 444
 Knopf, A. 539, 646
 — E. B. 713
 Kobayashi 501
 Kobell, F. v. . . 163, 277, 471, 612, 632
 Kober, L. 1346, 1348, 1349
 Koch, A. 206
 — F. 206, 207, 214
 — N. R. 1082, 1152
 — S. 784, 789
 Kodera, F. 841, 862
 Köcher 435
 Koechlin, D. 337
 — R. 113, 968
 König 377
 — G. A. 187, 310, 311, 588, 589, 1209
 Königsberger, J. 128, 215, 701, 1132
 Köhnke 225
 Koelichen, K. 1002
 Körbs, A. . . 134, 1051, 1058, 1061,
 1146, 1150
 Körner 612
 — Ed. 871, 923
 Köttersdorfer, J. 1002
 Kohlrausch, F. . . 21, 123, 124, 130,
 195, 220, 240, 281, 431, 449, 459, 460,
 461, 483, 734, 1053, 1149
 Kohlschütter, V. 368, 478
 Kohn, P. 342
 Kokscharow, N. v. . . 272, 624, 639,
 642, 733, 740, 741
 Kolb, B. 181, 182, 190, 191, 192, 216,
 217, 218, 235, 236, 239, 625, 626, 627.
 — R. 1225, 1226, 1228
 Kolotoff, S. 1000
 Kolthoff, J. M. 344, 437, 466
 Konstantinoff, K. 1360
 Kopp, H. . . . 16, 169, 257, 282, 433,
 438, 449, 452, 465, 514, 542, 606, 607,
 723, 734, 774, 796, 810, 820, 850, 988,
 1153, 1160
 Koppel, J. . . 312, 313, 607, 608, 609,
 613, 614, 615, 756
 Konowaloff, D. 286

Koreff, F. 1424
 Korreng, E. 1068, 1147
 Kossmat, F. 1352
 Kotschubey, F. 642
 Kovář, Fr. 589
 Kôzu, Shukusuké 135
 Kraatz, E. v. 129
 —Koschlau, K. von 192, 215, 234, 235,
 1050, 1051, 1109, 1114, 1123
 Krafft, F. 453, 455, 459
 Kralowansky, L. 392
 Kramm, H. E. 687
 Krasnopolsky, A. 1378
 Kraus, E. H. 124, 125, 126, 127, 164,
 208, 214
 — M. 970, 1354, 1356
 Krause, G. 20
 Kraut, K. 401, 453
 Kraut-Gmelin . . 115, 170, 254, 260, 264,
 266, 267, 270, 274, 277, 283, 285, 286,
 303, 308, 314, 339, 373, 395, 435, 485,
 490, 605, 610, 611, 615, 432, 776, 777,
 1052, 1053, 1067, 1081, 1082, 1144,
 1148, 1149, 1424, 1425
 Kraze, K. 1001, 1002
 Krejci, K. 1354
 Kremann, R. . . 330, 334, 336, 347, 349,
 366, 367, 382, 399, 996
 Kremers 1148
 Krenner, J. . . 539, 540, 543, 544, 546,
 548, 552, 555
 Kreutz, F. 169, 1105, 1108, 1109, 1113,
 1122, 1123, 1124, 1133, 1158, 1426
 Krickmeyer, R. . 395, 398, 407, 429, 449,
 473, 1011, 1082, 1112, 1153, 1168, 1176
 Krings, W. 1180, 1181, 1182
 Kripp, A. v. 1030, 1040
 Krische 1413, 1414
 Kröhnke, B. 311
 Krotow, P. 1370
 Krüger, F. 488
 Krüll, O. 1295
 Krull 1251, 1413
 Krusch, P. . . . 708, 802, 852, 919, 1391
 Kubierschky, K. . 25, 160, 1189, 1410,
 1414
 Kudielka, K. 859
 Kühn 632
 — B. 20
 — H. 303
 Küpper 1405, 1406, 1408
 Küster 526
 — F. W. 2, 3, 240
 Kuhlmann, F. 1001
 Kukuk, P. 1385
 Kulibin, K. 827
 Kullgren, C. 328, 329
 Kuntz, J. 277, 278
 Kuntze, O. 552
 Kurnakow (Kurnakoff), N. S. . . 36, 48,
 53, 54, 55, 170, 171, 175, 443, 1011,
 1068, 1069, 1079, 1138, 1141, 1147,
 1168, 1169, 1295, 1370, 1378, 1425

Kurr	224	Lavoisier, A.	435
Kusnezow, S. D.	782	Lawrence-Smith, J.	534
Kuss	20	Lawson, C. C.	526, 528, 558, 559, 560
Kuzina	228	— R. W.	908
Kuzirian, S. B.	342	Lea, C.	682
Kynaston, J. W.	370	Lebeau	992
		— P.	904
Laby, T. H.	918	Leblanc, M.	407, 413
Lachaud	610	Lebour, G. A.	1093
— M.	739	Lecocq de Boisbaudran	289, 405, 429, 438, 443, 444, 447, 448, 466, 467, 473, 482, 611
Lachmann, R.	1079, 1271, 1292, 1295, 1338, 1357	Lees, Ch. H.	1093, 1096, 1159
Lacroix, A.	140, 143, 146, 148, 152, 168, 189, 190, 200, 201, 230, 231, 262, 310, 315, 318, 388, 508, 512, 566, 583, 634, 635, 694, 700, 772, 790, 841, 957, 958, 959, 1030, 1162, 1167, 1173, 1384, 1387, 1394, 1417, 1418, 1419, 1421, 1422, 1423	Legrand	1148
Laenglin (Codina), R.	1040	Lefèbvre, P.	137, 138
Lagerborg, Nanny	1085, 1090, 1091, 1092	Leford	294
Lamb	1068, 1069, 1137, 1138, 1147	Lehmann, J.	535, 536
Lampadius, W. A.	361, 472, 863	— O.	1058, 1070, 1073
Lamprecht	1357	Leimbach, G.	1257, 1258
Lane, A. C.	991, 992	Leiningen-Westerburg, W. Graf zu	987
Laney, W. K.	1040	Leitmeier, H.	142, 204, 291, 292, 293, 294, 295, 1132
Lang, V. v.	14, 16, 124, 125, 126, 257, 550, 612, 613	Lemberg, J.	194, 275, 389, 467
Lange	403, 1030	Lembert, M. E.	906, 908, 909
Langley, S. P.	1085, 1086, 1087	Lenk, H.	1394
Langmuir, J.	891	Lenssen, E.	366, 380
Lansing	1424	Leonhard, K. C. von	149, 150, 205, 1056
Lapparent, J. de	1030	— J.	1429
Larsen, A.	190	Leopold, B.	23
Larsen, E. S.	115, 156, 159, 178, 262, 264, 269, 275, 281, 294, 295, 296, 297, 298, 300, 304, 312, 317, 318, 320, 367, 381, 383, 385, 388, 392, 393, 394, 402, 403, 433, 449, 473, 475, 496, 497, 504, 523, 528, 534, 557, 563, 565, 567, 568, 569, 576, 579, 580, 586, 593, 594, 595, 596, 602, 605, 606, 607, 631, 637, 641, 644, 648, 649, 650, 652, 655, 657, 743, 813, 847, 849, 867	Lepierre	610
Lasaulx, A. v.	499	— C.	739
Lasczynski, v.	684	— G.	994
Laspeyres, H.	123, 163, 164, 613, 614, 642, 643, 645	Lescoeur	119, 282, 284
Lassaigne, J. H.	379, 384, 385	— A.	598
Lastschenko, P.	1377, 1378	— H.	401, 454, 475, 484
Latschenko	239	— R.	435
Latschinoff	283	Leuba, N.	674
Lattermann, G.	146	Leuze	140
Laube, G.	246, 805	Levy, S. M.	59
Laue, M. v.	1028	— A.	387
Lauer, E.	375	Lewinstein, G.	343, 344
Laugier, A.	681, 1031	Lewis, J. V.	711
Laur, J. F.	369, 370	Ley, H.	328
Laurent, A.	392	Leydolt, J.	1067
Lauterborn	374	Libbey, W.	521
Lavenir, A.	281	Lichtenberger, G. E.	1251
		Lichtenstein	1294
		Liebe, K. L. Th.	838
		Liebener, L.	24
		Liebert	640
		Liebig, J.	541, 988, 1196, 1197, 1198
		Liebisch, Th.	418, 1025, 1097
		Liebknecht, O.	487, 609
		Liebreich, E.	1091
		Liechti	489
		Liesegang, R. E.	137
		Liffa, A.	472, 473
		Lightfoot, B.	713
		Lill, M. v.	33
		Linck, G.	135, 142, 539, 545, 548, 549, 551, 552, 556, 557, 558, 563, 564, 575, 576, 577, 578, 1150
		Lind, J. G.	826

- Lindacker, A. . . 647, 648, 651, 653, 654, 655
 Lindemann, C. L. 1093
 Lindgren, W. . . 246, 322, 512, 556, 557, 558, 770
 Lindner, G. 193, 850
 Lindroth, G. F. 820
 Lindsay 435
 Lindström, G. 911
 Linebarger, C. E. 596, 597
 Lingen, Stan. von der 1028
 Link 14
 — D. 544
 Linken 538
 Linkmeyer, R. 398
 Lipp, A. 990, 999, 1007
 Liversidge, A. . . 683, 698, 711, 734, 834, 837, 1397
 Lobry de Bruyn 1055, 1137, 1149, 1178
 Locke, J. . . 401, 418, 421, 422, 452, 455, 475, 476, 492, 493
 Loczka, J. 555, 600, 1030
 Loebisch, W. 1000
 Löbl 647
 Löwe, J. 332
 — L. 1233, 1295
 Loewel, H. . . 400, 402, 403, 435, 438, 458, 467, 473
 — J. 341, 452
 Löwenherz, R. 48
 Löwig 518, 1201
 Löwinson-Lessing, L. 1073, 1079
 Loir, A. 442
 Longchambon, H. 1125
 Lorenz-Lorentz 1021
 Lorenz, R. . . 376, 1018, 1098, 1103, 1104, 1126, 1147, 1160, 1173, 1177, 1425
 Lorenzen, J. 911, 915
 Loretz, H. 468
 Lottermoser, A. 812
 Lotti, B. 1385
 Loughlin, G. F. 501, 509, 510, 511, 517
 Lotz, H. 509
 Lubogetzky, L. F. 713
 Luca, S. de 472, 480
 Lucas, R. 1392
 Ludwig, E. . . 160, 161, 234, 273, 274, 275, 1007
 Lück, H. . . 22, 23, 34, 47, 107, 1234, 1302, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1312, 1313
 Lücke 1334
 Lüdecke, O. 24, 26
 Lüdeking, Ch. 229, 231, 737, 738, 739
 Lumière, A. 334, 375, 470, 489, 491, 492
 — L. 334, 375, 470, 489, 491, 492
 Lunde, Gulbrand . . 1001, 1004, 1421, 1422, 1423, 1425
 Lunge, G. . . 341, 342, 345, 366, 373, 376, 758, 769
 Luochesi, F. 345
 Lupton, S. 453, 475
 Lutheroth, A. A. 257, 607, 613
 Lyell 1379
Maberly, C. F. 999
 Mac Caughey 557
 — W. J. 558
 Mac Crae, J. . . 1068, 1069, 1137, 1138, 1147, 1176, 1178
 Mac Gregor 285
 Mac Gregory 220, 459
 Mac Intosh, D. 918
 Mac Ivor, R. W. E. 711
 Mac Mahon, C. A. 362
 Macé, R. 221, 242, 243, 628, 630
 Mackay, E. . . 356, 358, 397, 425, 461, 463, 476, 478, 486, 494
 — H. C. 437
 Mackie, W. 248
 Macquart 285
 Maderell 205, 214
 Märtens 384
 Magnus, Albertus 339
 — C. 272, 1094, 1095, 1096, 1160
 Mahony 174
 Makin, C. J. S. 1000
 Makintosh, J. B. . . 539, 543, 549, 557, 561, 582, 660, 661, 663, 664, 953
 Mallard, E. . . 170, 415, 625, 724, 729
 Mallet, F. R. 24, 162
 — J. W. 475, 806
 Maltby 1149
 Manasse, E. . . 364, 367, 500, 513, 540, 542, 555, 556, 557, 558, 559, 563, 564, 589, 709
 Manchot, W. 360
 Manington, H. T. 274
 Manoew, D. P. 1378
 Mannelli, C. 469
 Manross, A. . . 196, 197, 221, 245, 246
 — N. S. 734, 736, 797, 821, 864
 Marangoni, C. 123
 Marbach, E. 1086
 — H. 415, 440
 Marc, R. . . 435, 443, 455, 461, 494, 1078
 Marcet 1197, 1198
 Marchand, R. F. . . 225, 384, 385, 386, 387, 389, 999
 Marcus, E. 1312, 1314, 1315
 — R. 1188, 1191, 1206, 1207, 1240, 1244, 1245, 1246, 1247, 1249
 Marggraf 435
 Marguerite, J. 1056, 1067
 — P. 336, 346, 382, 390, 478, 497
 Marignac, Ch. de 109, 121, 130, 132, 144, 178, 220, 223, 355, 437, 462, 463, 593, 605, 606, 608, 609, 611, 659, 666, 764, 1185, 1198, 1205, 1209, 1213
 — Ch. G. 583
 Marin, A. 1379, 1385
 Marino, L. . . 344, 401, 402, 404, 412, 456, 457

- Mark, von der 988
 Markownikow, J. 156, 158, 159
 Martens 451
 — F. F. 1085, 1086, 1091, 1155
 — J. H. C. 269
 Maschke, O. 144
 Maskelyne, N. St. 278, 300, 301, 303,
 304, 308, 320, 639, 640
 Masoni, G. 379
 Massaciu, C. 673
 Massink, A. 666, 667, 668, 669
 Masuda, Minéichi 135
 Matheson, A. 207, 518
 Mathiesen 1104
 Mathurin, D. 435, 454, 475, 484
 Mathy 1053
 Matignon, C. 16
 Matteucci, R. V. 993, 997, 1000
 Maufe, H. B. 713
 Maumené, E. J. 436, 453
 Maureau, A. 469
 Maurin Ch. 441
 Maus, A. 332, 520, 583
 Mauzelius, R. 558, 575, 820
 Mayer, P. 470
 Maynard, W. G. 684
 Mazischewski, S. 454, 476
 Mazotto, L. 42
 Mazza, F. A. 816, 832
 Meakin 1387
 Mecklenburg, W. 429, 445
 Meigen, R. 142
 Meillet 570
 Meissner, K. 1413
 Melling 785
 Mellville, W. H. 670
 Melloni 1094, 1095
 Mélon, J. 944
 Melnikoff, M. P. 684, 710
 Melville, W. H. 556, 557, 558, 781, 783
 Mène, Ch. 999
 Menendez 1381
 Menge, O. 1068, 1069, 1147, 1187, 1415
 Mennicke, H. 749, 755, 763, 764, 766,
 858, 862
 Mentschutkin, B. 1201
 Merigold, B. S. 902, 903
 Merrill, G. P. 684, 996
 Merwin, H. E. 166, 168, 181, 308,
 310, 312, 313, 314, 546, 548, 549, 550,
 551, 556, 557, 558, 559, 560, 564, 567,
 996
 Merz, A. R. 1039
 — G. 343
 Meslin, G. 607
 Metzger, E. 348, 435
 Meunier, L. 491
 — St. 144, 276, 277, 633, 705, 708,
 738
 Meyer, F. 16
 — G. 239
 — J. 369
 — R. J. 830, 919, 977
 Meyer, R. T. 764, 830, 846
 — St. 123, 193, 239, 821, 870, 901,
 929
 — V. 1068, 1069, 1137, 1138, 1147
 Meyerhoffer, W. 36, 40, 42, 245, 285,
 797, 1136, 1137, 1139, 1192, 1198,
 1214, 1217, 1271, 1293, 1294
 Meyeringh, W. 403, 481, 489
 Michael, J. 399, 490
 Michel, A. 455, 459
 — H. 783, 821
 — L. 629, 848, 864
 Michel-Lévy, A. 221, 242, 276, 629,
 705, 711, 721, 722
 Micheli, F. J. 1091
 Mitchell, T. C. 534
 Michels 668, 1402, 1413, 1414
 Mieleitner, K. 9, 15, 16, 253, 497,
 635, 640, 741, 779, 1215
 Miers, H. A. 225, 322, 444, 445, 448,
 449, 459, 632
 Milch, L. 20, 540, 1074, 1075, 1079, 1151
 Mill, H. 362, 391
 Miller, 326
 — O. 344
 Millosewich, F. 24, 365, 634
 Mingaye, J. C. 525
 Minssen, H. 372
 Mitreiter 1414
 Mitscherlich, E. 11, 15, 124, 125,
 127, 157, 196, 197, 611, 723, 726, 1136
 — A. 464, 496, 497, 499, 502, 505,
 506, 508, 510, 513, 518, 520, 590
 Mittegger 530
 Moberg, J. Ch. 682, 696, 698
 Möller, C. 170, 1052
 Mohr, R. 366
 Mohs, F. 30, 449, 1067
 Moissan, H. 993, 1068, 1069, 1147, 1426
 Mojsisovics, J. 1348
 Molnar 599
 Monti, V. 486
 Moody, S. E. 341, 345, 473
 Moore 231
 — R. B. 846
 Moratschewsky, J. W. 1373
 Morozewicz, J. 700
 Morton, E. H. 1000
 Moseley, H. G. L. 1028, 1082
 Moses, A. J. 535, 536
 — L. 342
 Moss, E. G. 404
 Mostowitsch, W. 240, 254, 260
 Motylewsky, S. 1018
 Moulin 680
 Mrazec, L. 1354, 1355, 1356, 1359
 Mrazek, B. 1003
 Mügge, O. 122, 123, 140, 171, 234,
 440, 644, 645, 831, 1070, 1071, 1076,
 1077, 1079, 1092, 1150, 1151, 1209,
 1211, 1371, 1420
 Mühlen, L. von zur 822, 857, 1378
 Mühlheims, A. 235, 236, 449, 450, 1085

Mueller 1176
 — H. 49, 608, 609
 Müller, A. 493
 — E. 1071, 1072
 — F. 393, 398, 401, 417, 420, 431,
 436, 448, 455, 475, 483, 489, 491, 492
 — H. 165, 171, 177
 — M. 373
 — R. 798
 Müller-Erzbach, W. 283, 285, 396,
 400, 454, 475, 484, 541, 598, 608, 614
 Mugdan, S. 1025, 1424
 Mulder, G. J. 49, 170, 396, 452, 453,
 455, 462, 476, 1148, 1178
 Munier-Chalmas, E. P. 140, 143
 Murmann 315, 316
 Muschketoff, J. W. 504
 Muspratt 366, 1414
 Muth, G. 372
 Muthmann, K. 777
 Mylius, F. 726, 1424

Nacken, R. 40, 163, 168, 170, 171,
 172, 173, 174, 175, 176, 177, 725,
 1079, 1171, 1172, 1173, 1174
 Nakano, T. 252
 Nardanjang, L. D. 816
 Nasini, R. 990, 1007
 Natho, E. 370
 Natterer 1000
 Naumann, A. 331, 400, 452
 — C. F. R. 569
 — M. 1048, 1186, 1220, 1317, 1318, 1321
 Navarro, L. Fernandez 251
 Naville 1030
 O'Neal, E. A. 404, 417, 490, 492, 494
 Neimke 1190
 Neminar, E. 228
 Nenadkewitsch, K. 782
 Nernst, T 828
 — W. 133, 257, 452, 1057
 Netschajew, A. W. 1370
 Neugebauer, H. 137
 Neumann, F. E. 124, 127, 145, 219,
 283, 451, 723
 — E. 1283
 Newland, D. 373
 Nibelius 370
 Nichols, E. F. 1087, 1155
 — E. L. 774, 1097
 Nicholson, H. 1074
 Nicholz, A. E. 1160
 Nicol, W. 187
 Nicolardot, N. 841
 Niedmann, H. 234
 Niedzwiedzki, J. 26, 207, 1350, 1351,
 1352
 Niggli, P. 124, 234, 239, 263, 405,
 699, 700, 702, 716, 719, 780, 785, 807,
 857, 1017, 1027, 1028, 1064
 Nikitin, W. 710
 Nikolajeff, P. D. 740, 741

Nilson, L. F. 347, 367
 Noack 1103
 Nöggerath, A. 149
 Norawski 1031
 Norden, K. 382
 Nordenskjöld, A. E. 170, 740, 741,
 773, 1052
 — E. 810, 811, 1148
 Nordmeyer, P. 282
 Northcote 404
 Norton 1146
 Noyes, A. J. 1149
 — W. A. 1053, 1054
 Nyredi, E. 207

Ochsenius, C. 468, 519, 529, 790, 1133,
 1161, 1209, 1213, 1232, 1292, 1295
 Oebbecke, K. 1218
 Oechsner, W. de Coninck 904
 Ōhashi, R. 252
 Oehmichen, H. 287
 Oesten 1185
 Off, Hussein 534
 Offret, A. 235, 236
 Okamoto, Y. 251, 501, 514
 Oldham, R. de 388, 1390
 Onorato, E. 209
 Orloff, P. 1060, 1137
 Osann, A. 742, 743
 Osborne, R. W. 338
 Ostwald, W. 179, 220, 357, 395, 446,
 849, 942, 948
 — Wo. 4923
 Ott, H. 1017

Paddon, V. W. 376
 Padee, J. T. 713
 Page, C. C. 42
 Pakew Kato 713
 Palache, Ch. 269, 308, 309, 310, 311,
 313, 642
 Palmer, H. 858
 Palmieri, L. 262, 1417
 Pampanini, G. 1181
 Panebianco, R. 403
 Paneth, F. 974
 Panichi, U. 126, 135, 236, 500, 513,
 537, 644, 645, 709
 Pansner 1056
 — L. 377
 Panteleimonow, B. 1378
 Panzer 1007
 Pape, A. 448
 — C. 129, 135, 145, 257, 282, 482,
 484, 615
 Paracelsus, Theophrastus 435
 Parchow, G. 1191, 1195, 1236, 1244
 Parmentier, F. 994
 Parody 1032
 Pareño 435
 Parry 785

- Parsons, A. L. 955, 956
 — Ch. L. 428, 436, 462
 Paschen, F. 1085, 1087, 1171
 Patrik 285
 Paul, F. P. 858
 Paulle, M. de la 396, 437, 457
 Pavlow 482
 — P. 1057
 Peale, A. C. 1007
 Pearce, F. 273
 — R. 255, 357
 Pease, E. L. 481
 Pechard 202, 605
 — N. 755
 Pecile 347, 368
 Peck, A. B. 164
 — J. 18
 Peckham 342
 Pedemonte, A. 370, 481
 Péligot, E. 903
 Pelikan, A. 143, 157
 Pellouse, A. 310, 322, 323
 Pemberton 371
 — H. 683
 Penfield, S. L. 308, 309, 310, 321,
 322, 502, 561, 565, 580, 588, 590, 660,
 661, 663, 664, 665, 967, 982
 Peniakoff, D. A. 368, 370, 371
 Penny 174
 Peppel, S. V. 826
 Percy 286
 — J. 317
 Pereira, G. 520
 Perret, F. A. 991
 Perrier, C. 149
 Persoz 270, 391, 458
 — H. 438
 Perty 1105
 Petersen, Th. 633, 682, 692, 696
 Petit-Devancelle, L. 518
 Petraschek, W. 972, 973
 Petterd, W. F. 739, 1397
 Petterson, H. 373, 469
 — O. 367, 395, 399, 400, 405, 406,
 407, 408, 430, 473, 483, 491, 493, 592,
 593, 607, 612
 Pfaff, F. 122, 128, 190, 214, 451, 471,
 475, 733, 911
 Pfeiffer, E. 33, 1233
 — P. 404, 1402, 1405, 1413
 Pflüger, A. 1086
 Pfluecker y Rico, H. 827
 Pfordten, v. d. 758
 Phalen, W. C. 381, 469
 Philipenko, P. 590
 Philipp 28
 — C. 827
 Phillips, A. H. 614
 — R. 333
 Phipps, T. E. 1120, 1425
 Piccini, A. 401, 404, 407, 412, 421,
 484, 490
 Pick, G. 733, 753
 Pickering, J. 523
 — S. U. 270, 303, 327, 335, 336, 390,
 478
 Piestrak, F. 1350, 1351
 Pieszczyk, E. 1107, 1126, 1130, 1131
 Pilz, R. 398
 Piña de Rubies, S. 686, 697
 Pinstone, G. A. 712
 Piolti, G. 628, 629, 630, 632, 703
 Pirssow, L. V. 642, 644, 645
 Pisani, F. 163, 270, 290, 293, 301,
 302, 304, 317, 318, 319, 320, 362, 500,
 566, 567, 612, 630, 631, 634, 741, 742,
 750, 957
 — M. v. 1097, 1160
 Pittmann, E. F. 500
 Plato, W. 1068, 1069, 1137, 1138, 1140,
 1146, 1160, 1168, 1170, 1176, 1178,
 1180, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428
 Plattner, C. F. 738, 747, 763, 850
 Pleyfair 178, 314, 407, 452, 473, 483,
 592, 593, 1153, 1211
 Plinius 433, 537, 538, 1390
 Plüddemann, N. 267, 340, 347, 367
 Plympton 366
 Pochettino, A. 821
 Pöschl, V. 1072
 Pockels, A. 1059, 1092, 1157
 — F. 416, 443, 474
 Poggiale, A. 132, 260, 285, 349, 422,
 455, 476
 Pogue, J. E. 248
 Pohl 621
 — J. J. 476
 — R. 1123
 Poincaré, L. 1097, 1098, 1138, 1139,
 1160, 1177
 Pokorny, E. 803, 804
 Polis, A. 438, 482
 Poljenow, B. 1136
 Pollitzer, F. 257
 Poma, G. 1147
 Pomet 539
 Poni, P. 18
 Ponte, G. 166, 188
 Poole, H. Sl. 226, 232, 250
 Popescu-Voitesti 1354, 1357
 Popoff, S. 526
 Popp, O. 14, 15
 Poppe, W. 1064
 Porter, Mary 722, 729
 Pošepny, F. 151, 198, 1357
 Posnjak, E. 546, 548, 549, 550, 551,
 556, 557, 558, 559, 560, 564, 567, 1013,
 1014, 1421, 1423
 Powarnin, G. 330, 374
 Poulenc, C. 266
 Pratt, J. H. 661, 663, 664, 692, 697,
 708, 711
 Precht, A. 401
 — H. 23, 34, 42, 59, 118, 119, 200,
 201, 1106, 1108, 1128, 1134, 1179,

1187, 1188, 1194, 1195, 1219, 1221,
1228, 1233, 1292, 1302, 1312, 1371,
1413
— J. 453, 1306, 1307
Preda, D. M. 1354
Prendel, P. 684
— R. 208
Preobraschewsky, P. . . . 1368, 1378
Prescott 368
— A. B. 341
Preus, N. 497, 520
Pribram, K. 123, 821, 1110, 1118,
1119, 1121, 1123, 1124, 1125, 1128,
1129, 1130, 1134
— H. 429, 441, 458
Prideaux, J. 539, 563
Prietze 1142
Prinz, W. 1050, 1133
Prior, G. T. 504, 514, 684
Proctor, B. S. 327
Proprie, F. R. 596
Proust, J. L. 266
Przybilla, K. 30, 1079, 1153, 1193,
1199, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214,
1413, 1414
Puschkin, N. 1425
Pustowka, A. 1354, 1355, 1356
Putzeys, P. 908, 925, 943

Quenstedt, B. A. 1105, 1135, 1390
Quensel, P. D. 1167
Quincke, G. 124, 213, 1018, 1081, 1153

Radcliff 828
Rae, W. W. 493, 494
Raffelt, R. 388
Ragsky 951
Raimondi, A. 18, 363, 386, 531, 580,
614, 726, 1395
Ramann, E. 501, 504, 513, 520, 539
Rambach, F. 1068, 1069, 1147, 1173, 1183
Rammelsberg, C. F. 14, 15, 19, 20,
24, 32, 33, 120, 157, 163, 174, 187,
205, 206, 210, 227, 228, 233, 254, 257,
270, 271, 272, 275, 301, 304, 306, 309,
315, 317, 333, 336, 362, 363, 429, 472,
485, 534, 587, 591, 606, 607, 611, 625,
631, 632, 633, 636, 637, 640, 642, 654,
655, 656, 660, 670, 681, 682, 683, 688,
692, 695, 696, 697, 696, 719, 727, 738,
740, 741, 776, 785, 786, 807, 814, 815,
823, 825, 827, 834, 837, 838, 845, 863,
911, 990, 1028, 1031, 1145, 1161, 1185,
1198, 1215, 1416
Ramsay, W. 621, 898, 1068, 1069,
1137, 1138, 1147, 1176
Ransome, F. L. 389, 513, 773
Raoult, A. 1067
— F. 694
Raußbach, W. 618, 619, 621

Rasser, E. O. 471
Rath, G. v. 144, 152, 166, 174, 535, 1420
Rauber, A. 429, 441
Raupenstrauch, G. A. 130, 1052
Rautenfeld, von 1098, 1101
Razumowskaja, E. 1371, 1378
Recoura, A. 368, 392, 484, 485, 488,
489, 546, 547, 549, 550, 575
Reckenschuss, M. 403
Redtenbacher, J. 437, 456
Regnault, V. 169, 723, 810, 850,
1160, 1176, 1178
Reich, A. 1056, 1389
Reichardt, C. 1142, 1198
— E. 1039, 1185, 1301
Reichel, F. G. 368
Reichert, F. 528
Reidemeister, C. 1312, 1314
Reilly, O' 159
Reinders, W. 618
Reinhold 1104
Reinitzer, R. 786
Reinsch, P. F. 539, 568
Reis, A. 451, 475, 483, 1072
— M. A. von 343
Reischek, A. 468
Renner, O. 1333, 1414, 1415
Repetzki, H. 1282
Retgers, J. W. 20, 157, 158, 169,
174, 257, 258, 259, 264, 281, 290, 293,
294, 295, 298, 430, 543, 600, 602, 604,
616, 722, 723, 1057, 1058, 1061, 1082,
1145, 1146, 1153, 1177
Reuning, E. 822
Reusch, E. v. 122, 123 415
— H. 1070, 1092, 1118
Reuss, A. 953
— K. 352, 366
Reuter, M. 829
Reynoso, A. 330
Riabinin, A. N. 1368, 1370, 1378
Riban, J. 941
Richards 2
— J. W. 366, 367, 370, 373, 399, 597
— Th. W. 49, 443, 902, 903, 904,
906, 907, 908, 909, 925, 943
Richardson 373
— A. 829
— T. 828
— W. A. 153
Richter, L. 337
— R. 583
— Th. 589
— W. 583
Richthofen, F. v. 509, 510
Rickaby, H. C. 1033
Riddle 1068, 1069
— W. 1137, 1138, 1147
Ridgway, R. 297
Riecke, R. 722
Riedel, J. D. 469
— O. 160, 1233, 1234, 1298, 1307,
1308

- Riffault, H. 518, 519
 Righi, A. 128
 Rimatori, C. 812, 816
 Rimbach, E. 1175
 Rinman, E. 481
 Rinne, F. 132, 134, 180, 181, 188,
 190, 284, 285, 417, 509, 559, 963, 1014,
 1015, 1016, 1027, 1028, 1068, 1073,
 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080,
 1081, 1082, 1151, 1161, 1191, 1213,
 1225, 1226, 1228, 1229, 1233, 1240,
 1249, 1271, 1202, 1296, 1429
 Rioult 596
 Riß, W. 922, 923
 Risse. 272
 Ritzel, A. 1051, 1054, 1075,
 1078, 1150, 1157
 Rivot 272
 — L. E. 681, 682
 Roard 435
 Roberts, H. S. 196
 Robertson, A. J. 496
 — R. 506
 Robinson, A. E. 999
 — C. C. 483, 492
 — Cameron, Bell 36
 Roccati, A. 711
 Rodell 1032
 Roebing 402
 Römer, F. 518, 519
 Röntgen, W. C. 128, 1084, 1123, 1153
 Rössler, C. 401, 404, 418, 495, 508, 520
 — J. 489
 Rogers, A. F. 225, 318, 663, 1392
 Rohden, Ch. de 819
 Rohland, P. 241, 312, 331, 407, 413,
 466
 Romé de l'Isle 1057
 Roncagliolo, L. 405, 407, 413
 Roscoe, H. 404
 Rose, G. 139, 140, 142, 198, 199, 200,
 204, 233, 555, 558, 710, 743, 1371
 — H. 174, 241, 245, 280, 340, 363,
 365, 465, 492, 539, 548, 549, 755, 1050,
 1079, 1113, 1185, 1189, 1198
 Rosenheim, C. 647
 Rosenstiehl, A. 453
 Rosenthal 379
 Rosetti 1067
 Rosický, V. 18, 19, 228
 Roster, G. 524, 528, 529, 530, 531, 532
 Róza, M. 1002, 1214, 1220, 1292,
 1296, 1302, 1307, 1308, 1310, 1311,
 1364, 1367
 Rota, A. 1067
 Roth, J. 139, 144, 150, 198, 224, 247,
 990, 1030, 1146, 1388, 1389, 1390, 1395
 — W. A. 463
 Rothaug, G. 673
 Rotter 315, 316
 Rowe, J. P. 229
 Roy, Le 485
 Rube 568
 Rubens, H. 418, 1025, 1086, 1087,
 1088, 1096, 1097, 1155, 1156, 1160
 Ruckstuhl, W. 1147
 Rüdorff, J. 281
 — F. 464, 1067, 1082, 1149, 1179
 — H. 476, 597
 — R. 42
 Rüdüsüle, A. 672, 746, 747, 753, 757,
 762, 769
 Ruegenberg, M. 755
 Rühle, C. 1302, 1304, 1308
 Ruff, O. 1025, 1068, 1069, 1137, 1138,
 1140, 1146, 1170, 1176, 1178, 1180,
 1188, 1194, 1371, 1424, 1428
 Ruiz, Carm. 229
 Rumpf, J. 29, 30, 31
 Ruppig, E. 987
 Russ, J. 373
 Russel, A. S. 810
 Rutherford, E. 901
 Ruthrauff, J. W. 828
 Ryba, F. 683, 708
 Rytschenkow, A. 1377
 Sabatier, B. T. 277, 303
 Sabot, R. Ch. 958, 959
 Sacher, A. 380
 Sachs, A. 472, 473
 — H. 1294
 Sachsee, R. 1389
 Sackur, O. 1068, 1147
 Sagemann, Ph. O. 354
 Sagul, C. L. 150
 Sähmen, E. 259, 604
 Salm-Horstmar, Fürst von 400, 495
 Samojloff, J. 179, 226, 237, 247, 248,
 739
 Sandberger, Fr. 228, 231, 272, 399,
 522, 536, 537, 607, 633, 637, 638, 1101
 Sandonnini, C. 1068, 1069, 1147
 Saslawsky, J. J. 774, 788
 Saude, H. Ben 415, 1068
 Sauer, E. 471
 Saunders, C. E. 1420
 — A. P. 36, 40, 42, 661, 1136, 1139,
 1221, 1293
 Saussure, H. B. de 388
 Sauvage, F. 499, 509
 Savart, F. 122
 Saxen, M. 539, 567
 Scacchi, A. 152, 165, 167, 168, 174,
 177, 178, 224, 265, 266, 270, 271, 272,
 279, 290, 315, 444, 587, 597, 781, 994,
 1031, 1162, 1163, 1174, 1414, 1415,
 1416, 1417, 1421
 — E. 781
 Scarpa, A. 1426
 Schabus, C. 1221, 1222, 1232
 — J. 403
 Schadler, E. 278
 Schadlun, N. 1378

Schaefer, Cl. 406, 417
 — C. 1011, 1024
 Schaffgotsch, F. 829, 837
 Schaller, W. T. 24, 187, 268, 269, 280,
 288, 289, 290, 291, 292, 293, 298, 318,
 496, 500, 503, 517, 520, 521, 539, 540,
 541, 549, 557, 559, 570, 589, 591, 646,
 656, 770, 771, 772, 773, 775, 776, 777,
 782, 783, 804, 813, 824, 826, 833, 835,
 837, 839, 841, 842, 843, 846, 848, 852,
 859, 960, 968
 Schairer, J. F. 526, 528, 558, 559, 560
 Scharizer, R. 260, 275, 491, 495, 533,
 537, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 546,
 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554,
 555, 556, 557, 558, 559, 560, 562, 564,
 565, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577,
 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585,
 586, 587, 591, 646
 Scheele, W. K. 814
 Scheerer, J. 569
 — H. 583
 — Th. 591, 911
 Schelling, J. 375, 470
 Schempp, C. A. 324, 591
 Schenk R. 618, 619, 621
 Scherer, F. 388
 Scherrer, P. 1013, 1016, 1084
 Schiebold, E. 180
 Schickendantz, A. 365, 525, 532
 Schiff, H. 15, 16, 281, 395, 449, 473,
 1082, 1153
 Schincaglia, J. 234
 Schindling 151
 Schinnerer 1031
 Schirm, E. 673
 Schjelderup, H. 405, 406
 Schlapp 364
 Schloesing, T. 1000
 Schloesser 1414
 Schlumberger, E. 336
 Schmatko, K. M. 1370
 Schmatolla, O. 334, 341, 344, 347,
 379, 389
 Schmid. 206
 Schmidt, C. 14, 207, 214, 801, 802,
 814, 822, 1000, 1032, 1382, 1390
 — E. 841, 862
 — G. 1025, 1107, 1424
 — G. C. 1050, 1112, 1125
 — W. 128, 193, 219, 450, 797, 1097,
 1160
 Schnabel, C. 607
 Schneider, A. 829
 — H. 1021
 — O. 1225, 1226
 — R. 835, 836, 837, 839
 Schneiderhöhn, H. 702
 Schnorr, W. 1064
 Schober, L. 33
 Schönaich, J. 1179
 Schöndorf, F. 1200, 1234, 1292, 1297,
 1309, 1316, 1327, 1332, 1338, 1403

Schöne 1028
 Schönflies, A. 405
 Schoep, A. 891, 937, 938, 939, 940,
 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948,
 949, 950, 953, 963, 964, 965, 966, 967
 Scholz 1028
 — R. 286
 Schoorl, N. 672, 673
 Schorf, A. 274
 Schottky, H. 257
 — W. 282
 Schrauf, A. 539, 553, 554, 555, 579,
 630, 784, 789, 806, 1175
 Schreber, J. C. D. 388
 Schreiber 595
 — H. 29, 30, 31
 Schreinemakers, F. A. H. 36, 37, 39,
 392, 726, 1175, 1216
 Schroecker, G. 268, 1198
 Schroeckinger, J. v. 264, 595
 Schroeder, G. 1074, 1075, 1078, 1079,
 1138
 — H. 158, 281, 314, 592, 723, 1081,
 1153, 1176, 1178, 1423, 1425, 1428
 — J. 1084
 Schroeder van der Kolk 546
 Schroetter, H. 483, 491
 Schubert, M. 406, 417
 Schubnikow, A. 429, 440
 Schuch, L. 550, 1426
 Schück, B. 400
 Schuh, F. 1338
 Schulten, A. de 113, 114, 214, 222,
 223, 233, 242, 243, 254, 264, 628, 631,
 661, 664, 665, 666, 822, 1200, 1201,
 1204, 1205, 1209, 1211, 1215, 1219
 Schultz, H. 695, 696, 1093
 Schultz-Sellak 777
 Schultze, H. 682, 781, 789, 797, 824,
 864
 Schulz 1426
 Schulz, K. 257, 1159
 Schulze, E. 552
 — H. 24, 393, 394, 524, 529, 530,
 732, 794
 — N. 652
 Schumann 1089
 — O. 339, 368, 488
 Schwahn, H. 371
 Schwantke, A. 968
 Schwarz, A. 499
 — C. 506
 — H. 369
 Schweidler, R. 239, 821
 Schweigger, E. 386
 Schweissing, O. 339
 Schweitzer 220
 Schweizer, C. 534
 — P. 999
 Schwers, F. 452
 Schwind, R. v. 1042
 Schwitzer. 489
 Scofield, C. S. 379, 470, 481

- Scott, A. J. 344, 1053, 1148
 Scrivenor, T. B. 868
 Šebor, J. 539, 578
 Sedgwick, A. E. 469
 Seidell A. 36, 38, 39, 49
 Seidl, E. . 1314, 1331, 1336, 1343, 1344,
 1348, 1349
 Sella, A. 1069
 — Qu. 405
 Semmons, W. 274
 Semper, E. 668
 Sénarmont, H. de . 128, 149, 222, 240,
 242, 256, 282, 628, 723
 Senderens, J. B. 331
 Senfter 692
 Sentès, D. 354
 Serpeth 371
 Serowy 1409
 Serra, A. 305
 Serrano, R. 549
 Serres, M. de 1105
 Settenberg 1126
 Seyberth, A. 681
 Seyewetz, A. . 334, 338, 375, 470, 489,
 491, 492
 Seyfriedsberger, G. . . . 324, 325, 326
 Shand, J. 346, 382, 480
 Shannon, E. V. 156, 687, 688, 713
 Sharp, Benj. 521
 — R. C. 857
 Sharwood, W. J. 858
 Shaw, T. W. A. 1386
 Shenstone, W. A. . . . 135, 145, 194, 270
 Shenton, J. C. 868, 869
 Shepard, S. U. 362, 363, 395, 587
 Sheperd, E. S. 996
 Siedentopf, H. . . 1116, 1117, 1120, 1129
 Sieffert 438
 Siegle 241
 Siemens, W. 286
 Sieverts, A. 1396
 Siewert. 1185
 — H. 23
 — M. 1034
 Sigmund, A. 554
 Sigward 1001
 Silber 220
 Silberberger, H. 342, 391
 Silberminz, W. 526
 Silliman, B. 790
 Silsbee, J. L. 517
 Silvestri, A. 1038
 Simmersbach, Br. 710
 Simmler 197
 Simon 387, 388
 Simpson, Edw. S. . . 114, 393, 496, 502,
 503, 513, 527, 590, 694, 698, 699, 716,
 717, 718, 719
 Singer, S. . . 114, 115, 398, 399, 522,
 529, 536, 537, 545
 Sinnige, L. R. 261
 Sipöcz, L. 829, 833, 1000
 Sirk, H. 239
 Sjögren, Hj. 372, 467, 556, 575
 Skarnitzl, E. 229
 Skey, W. 989, 1007
 Skinner 517
 Skrabal 580, 581, 582
 Slavik, F. . . 372, 467, 468, 514, 553,
 554, 588, 1417
 Smekal, A. 1132
 Smetana, V. 233
 Smith, A. 785
 — C. D. 786, 804
 — E. 810
 — E. F. 755, 851, 893
 — E. R. 49
 — J. L. . . . 563, 627, 650, 785, 786
 — P. 789
 Smith-Deham 277
 Smith-Lawrenc 684
 Smith-Norman 1294
 Smits, A. 36
 Smoot, L. E. 360
 Snow, B. W. 1086, 1087, 1155
 — F. 774
 Sodoffsky 154
 Söchting, C. . . 1029, 1031, 1040, 1196
 Sohncke, L. 145, 1067, 1069
 Sommer, F. 403
 Sommerfeldt, E. 179, 189, 237
 Sonnenschein 246
 Sons 369, 373, 389, 390, 391
 Sorel, E. 505
 Sorby, Ch. 133, 141
 Soret, Ch. 394, 395, 402, 403, 404, 407,
 410, 413, 417, 430, 431, 473, 483, 491
 Souberain 566
 Souza Brandão, V. 845
 Spangenberg, K. . . 373, 403, 407, 441,
 442, 1011, 1014, 1017, 1020, 1021,
 1022, 1023, 1064, 1065, 1066, 1082,
 1089, 1137, 1138, 1423, 1425
 Spence, P. 369, 373, 389, 390, 391
 Spencer, A. C. 496, 500, 512, 514
 — L. J. . . . 188, 591, 645, 648, 1082,
 1173, 1215, 1418, 1419, 1420
 Spengel, A. 501, 504, 513, 520
 Spengler, E. 1345, 1349
 Spezia, G. 199, 504, 702, 1050, 1107,
 1108, 1120, 1121, 1122, 1134
 Spica, E. 807
 Spring, W. . . 169, 408, 410, 449, 451,
 475, 483, 484, 723
 Sprockhoff M. . . . 1145, 1153, 1154,
 1176, 1178, 1179
 Stackelberg, E. v. 458
 Stahl, G. E. 435
 Stark N. G. 982
 Starke, H. 450, 1097, 1160
 Starr. 681
 Stas, J. 1082
 Steel, A. 250
 Steele, H. W. 611, 613, 615
 Stefan, J. . . 449, 450, 1085, 1090, 1091,
 1154, 1156

Steiger, G. 121, 496, 500, 1000
 Stein, W. 140, 337, 343
 Steinberg, C. 384, 385
 Steinhart, O. J. 833
 Steinkuhler, W. 891, 944, 960, 961,
 962, 965
 Steinmann, G. 552
 Stella, A. 709
 Stelzner, A. W. 801, 1396
 Stép, J. 970, 971
 Štěrba, J. 239
 Štěrba-Böhm 747, 748, 754, 756
 Sterry Hunt, T. 145, 681, 696, 987,
 988, 1081, 1393
 Stets, J. 1334
 Stevenson, J. 365
 Stiasny, A. 438
 Stibing, L. 727, 728, 729
 Stier, K. 1535
 Stieren, E. 938
 Stock, A. 338, 341, 344, 345, 673
 Stockem, L. 1126
 Stockes, H. N. 684
 Stoddart, W. W. 208, 209, 224
 Stolba, F. 340, 388, 389, 437, 449,
 459, 1082
 — J. 1030, 1153
 Stolle 1190
 Stortenbecker, W. 178, 257, 259, 260, 264,
 285, 293, 294, 296, 298, 601, 602, 603
 Strachan, J. 339
 Strandmark. 630
 — J. E. 27, 266, 267
 Strebinger, B. 750
 Stremme, H. 360
 Streng, A. 157, 1145
 Strömholm, D. 610
 Stromeyer, F. 20, 114, 187, 205, 206,
 227, 387, 389, 534, 642
 Strüver, G. 721
 Strutt, R. J. 1050, 1143
 Struve, H. 197
 Stutzer, O. 713
 Sudhaus, Käthe 1052, 1148
 Süß, J. 1419, 1420, 1421
 Sugimoto, G. 252
 Suida, W. 376
 Sullivan, E. C. 159, 303
 — L. N. 517
 Surgunow, A. 394
 Sustschinsky, P. v. 208, 214, 816,
 830, 831, 857, 861
 Suttner, A. 1389
 Svanberg, A. N. 721
 Svedberg, T. 1120
 Svenson, F. S. 355, 397, 461, 476, 485, 494
 Swanson, W. L. 842
 Syrkin, J. K. 136
 Szabó, J. 307
 Taar, W. A. 250
 Taber 281
 — St. 445

Talmadge, J. E. 826
 Tammann, G. 169, 170, 171, 177, 283,
 358, 417, 455, 476, 478, 484, 609, 615,
 624, 1068, 1069, 1074, 1098, 1101,
 1102, 1103, 1104, 1137, 1138, 1147,
 1150, 1160, 1176, 1177, 1178, 1180,
 1181, 1182, 1192
 Tassin, Wirt 685
 Tatumhong, E. 445
 Tauss, H. 231
 Taylor, F. W. 1033
 — W. J. 13, 15
 Teeple 663
 Teich, N. 827, 828, 835, 838
 Teisseyre, W. 1354, 1355, 1356
 Tenne, C. A. 27, 159, 232, 838, 1031
 Terada 437
 Termier, P. 500
 Terreil, A. 1032
 Tesche 1160
 Tetyaev, (Tetiaeff), M. M. 830, 835,
 857, 861
 Thadéeff, K. 212, 213, 214, 215, 268,
 273, 275, 316, 317, 565, 592
 Thenard 435
 — J. B. 733
 — L. 159
 Thomas, H. 211
 — L. 497
 Thomassen, L. 930, 931, 933, 935
 Thiel, J. 2, 3, 256, 526, 540, 569
 Thompson, C. F. 491
 Thomsen, E. 1177, 1210
 — J. 334, 348, 435, 464, 465, 542,
 544, 1067
 — J. St. 116
 Thomson, A. M. 631
 — J. M. 429
 — Th. 349, 399, 463
 Thorpe, A. 22
 — T. E. 592, 593, 990, 1000
 Thoulet, J. 701
 Tichborne, C. R. C. 466
 Tietze, E. 372, 467, 529
 — O. 121, 154, 210, 211, 232, 802,
 823
 Tilden, G. C. 898
 — W. A. 194, 396, 418, 452, 475, 484
 Tingle, A. 344, 376
 Tobler 288, 608, 609
 Toborffy, Z. 553, 556
 Todd, W. E. 558, 560, 564, 925, 955
 Tolloczko, St. 1352
 Topsøe, H. 27, 256, 405, 407, 413,
 491, 605, 612, 613, 1176
 Tornquist, A. 800
 Traube, H. 353, 403, 684, 722, 788,
 796, 814, 817, 1059
 — J. 137
 — M. 490
 Trautz, M. 170
 — G. B. 824

- Treadwell, F. P. D. 437, 473, 673, 674,
 675, 676, 754, 755, 766, 863, 867
 — P. E. 627
 — W. D. 752, 976, 980, 982
 Trechmann, Ch. O. 18
 Treis, K. 1169, 1170
 Trener, G. B. 228, 247
 Trobe, De la 120
 Trögler, E. 515, 516
 Tronquoy, R. 847
 Trowbridge, A. 1087, 1155, 1156
 Truchot, T. 499, 837
 Tschermak, G. v. 22, 23, 24, 28, 144,
 273, 301, 302, 576, 577, 586, 600, 717,
 720, 1070, 1142
 Tschernik, G. 687, 839, 957
 Tschernow, A. A. 1370
 Tschirwinsky, P. 211, 222, 248,
 828, 829, 830, 831, 832, 837, 839,
 1368, 1371, 1378, 1386
 Tschugaeff 169
 Tubandt, C. 1103
 Tučan, F. 194
 Tuchs Schmidt, A. 1093, 1096
 Tüttschew 303
 Tupper, F. P. 393
 Turner, E. 206, 210, 214, 512
 — H. W. 500
 Tutton, A. E. H. 11, 12, 14, 15, 26,
 27, 123, 124, 125, 126, 127, 169, 314,
 315, 316, 722, 729
 Twing 282, 1097
- Ü**hlig, J. 348, 362, 365, 366, 367, 372,
 527, 528, 545
 Ullik, F. 29, 210
 Ullmann, F. 370, 373, 380, 862
 — A. T. 804
 Ulrich, C. 918, 921
 — F. 552, 558, 587
 — Fr. 591, 592
 Ungemach, M. 269, 575, 578, 639, 958,
 1143
 Urbach, M. 1158
 Ure, A. 395, 396, 397, 398
 Utendörffer 381
 Uzielli, G. 482, 485, 488
- V**acca 404
 Vaillant, P. 1102
 Valentin, G. 237
 Valentiner, S. 1050
 Valetton, J. P. 442, 482
 Valson, C. A. 347, 349, 351, 353, 367,
 408, 425, 436, 458, 459, 463, 464, 476,
 477, 478, 483, 487, 488, 491, 492, 493,
 494, 615, 1137, 1138
 Vamberra, A. 683, 708
 Varrentrap, F. 340
- Vassar, H. E. 320, 321
 Vater, H. 140, 141, 142, 144, 146,
 147, 190, 194, 198, 199, 200, 203
 Vauquelin, L. N. 435, 438, 498 733
 Vavon, G. 170, 1115, 1130
 Veazey, W. A. 291
 Vegard, L. 405, 406, 417
 Venable, F. P. 398
 — G. 457
 Verloop, J. H. 1349
 Vernadsky, W. 791, 942, 943, 944,
 953, 954, 1068, 1071, 1092
 Vespignani 330
 Veszi, G. 1068, 1098, 1101, 1102,
 1103, 1104, 1147, 1160, 1176, 1177,
 1178
 Vicentini 355
 Vidal 1379
 Vierrodt, K. 485
 Vinck 515
 Viola, C. 129
 Virck 220
 Vivario 763
 Viveo 1379
 Völker, O. 29
 Voerman 1294
 Voermann, G. L. 113
 Vogl, J. F. 647, 648, 651, 652, 653,
 654, 655, 951, 953
 Vogt, J. H. L. 706, 707, 852, 997
 — H. V. v. 502
 — Th. 280
 Voigt, W. 128, 219, 234, 239, 450,
 1069, 1070, 1082, 1083, 1084, 1092,
 1152, 1159
 Voit, F. W. 687
 Volger, G. H. 539, 543
 Volhard 976
 Volney, C. W. 210, 214
 Vorhauser, J. 24
 Vortisch, E. 1170, 1171
 Vostřebal, J. 747, 748, 754, 756
 Vrba, K. 30
- W**aal, A. I. C. 392
 Wache 1414
 Wackernagel, R. 441
 Wada, T. 683
 Wadmore, J. 395, 396
 Wagenaar 763
 Waggaman 505, 517
 Wagner, A. 161
 — E. P. 989
 — J. 353, 354
 — P. 396, 404, 405, 408, 418, 453,
 475, 484, 493
 — P. A. 708, 712
 — W. 1361
 Wainoff 724
 — W. 1098, 1101, 1102, 1103, 1160
 Walcott, R. H. 834
 Walden, P. 355

Walker, J. L. 939, 940
 — P. H. 858
 — T. L. 20, 230, 282, 557, 563, 809,
 810, 812, 834, 839, 925, 953, 955, 956
 Wall, N. v. d. 428, 436, 462
 Wallace 712
 Wallace-Clayton, G. 1012, 1017, 1082,
 1137, 1138, 1176
 Waller, E. 684
 Wallerius, J. G. 433, 539, 555
 Walther, Joh. 149, 1190, 1292, 1295,
 1296, 1386
 Waltershausen, W. Sartorius von 227, 231
 Wanjukow (Wanjukoff), W. 340, 607, 621
 Wardaulenz, L. A. 816, 842
 Warren, C. H. 24, 311, 312, 313, 314,
 645
 Warrington, R. 301, 319
 Wartenberg, H. v. 1426
 Washington, H. S. 166, 167, 168
 Wasowicz, G. 758
 Watson, Th. L. 250
 Watts 592, 593
 — J. J. 22
 — W. W. 248
 Wayne, E. S. 1006, 1007
 Weber 128
 — R. 405, 407, 438, 1093
 Websky, M. 208, 636, 638, 682, 693,
 719, 800
 Webster, J. 371
 Wedekind, W. 811
 Weichinger, G. 828
 Weigert 1293, 1294
 — F. 115, 116, 118, 119
 Weimarn, P. v. 241, 243
 Weinland, R. F. 280, 289, 547, 582, 614
 Weinschenk, E. 235, 306, 468, 553,
 556, 615, 713
 Weisbach, A. 305, 307, 364, 651, 652
 Weiss, E. 129, 145, 811, 1135
 — O. 710
 Weisse, K. 403
 Weissenberger, G. 137
 Wellcome, H. S. 1033
 Wellner, F. 395, 397, 473
 Wells, H. L. 49, 642, 644, 645, 646, 811
 — R. C. 160, 589, 662, 778, 831, 835,
 836
 Wendehorst, E. 761
 Wenzel 169
 Werner, A. 275, 302, 436, 614
 — G. H. 388
 Wertheim 416
 — G. 1092
 — J. 903, 1118
 Wervecke, L. v. 1386
 West, A. P. 356
 Westgate, L. G. 713
 Wetzel, H. 613, 614
 — W. 140, 142, 143
 Weyberg, Z. 439, 442, 443, 444, 448,
 492, 706

Weyland, F. 366
 Wheeler, H. A. 229, 231, 255
 Wherry, C. T. 496, 501, 504, 514,
 515, 828, 839, 845, 946
 Whipple, G. C. 379
 White, H. P. 837
 — W. P. 1068
 Whitfield, J. 501
 Whitman-Cross, Ch. 496, 500, 511, 512
 Whitney, M. R. 953
 Wibel F. 16, 17, 281
 Wicke 207, 214
 Widmer E. 411, 413, 483
 Wiedemann, E. 410, 451, 452, 475,
 493, 613, 615, 1050, 1107, 1112,
 1125
 — G. 820, 850
 Wieggers, F. 129
 Wiener, O. 413
 Wieser, Fr. 543
 — H. 23
 Wilke-Dörfurt, E. 1005, 1188, 1250
 Wilkes, M. P. 547, 551
 Will, W. 403
 Williams, D. R. 341, 344
 — H. E. 713
 — P. 1293
 Williamson, E. D. 1072
 — F. S. 334
 Wills, A. P. 487, 609
 Willstätter, R. 348
 Wilson, E. 483
 — H. A. 105, 1293
 — J. A. 379
 — J. H. 901, 906
 Winchel 1393
 Winchell, A. N. 823
 Winkelblech 607
 Winklehner, H. 1389
 Winkler, Cl. 149, 305, 306, 307
 Winston, L. G. 356
 Winteler 373
 Winter, H. 830, 833
 Wirth, F. 350, 369, 370, 372, 527,
 544, 546, 547, 549, 550, 560, 571, 572
 Wise 169
 Withney, J. D. 824
 Wittjen, B. 23, 42, 59, 1106, 1108,
 1134, 1179
 Wittich, E. 566, 567
 Wladawitz, N. 10
 Wöhler, F. 339, 341, 713, 721
 — L. 192, 215, 234, 267, 340, 347,
 367, 1050, 1051, 1109, 1114, 1123, 1158
 — P. 267, 340, 367
 Wöllner, Chr. 491
 Woldstedt, P. 1338
 Wohlwill, E. 399, 405, 481
 Wojtaszewski, A. 462
 Wolff, E. 384
 Wolff-Joachimowitz, A. 380
 Wolfmann 220

- Wolters, A. 658, 659, 660, 661, 1068,
 1069, 1423, 1424, 1425, 1426, 1477,
 1428, 1429
 Wood, W. A. 181
 Woodward, C. J. 149, 150
 Woulf, E. 605
 Wright, F. E. 509
 — Th. B. 468
 Wülfing, E. 556, 561, 562
 Wünsch, A. F. 598
 Wuite, J. P. 36
 Wulfen 784
 Wulff, G. 13, 282, 444
 — L. 441, 443, 447 448, 1058, 1146
 Wunder, M. 958
 Wurtz 941
 Wyckoff, R. W. G. 181, 405, 406,
 471, 1013, 1014, 1027, 1137, 1176,
 1421, 1423
 Wyruboff, G. 170, 174, 176, 177,
 178, 259, 403, 404, 593, 605, 609, 611,
 616, 648, 723, 727, 729

Y
 Yamano, Y. 481
 Yancey, H. F. 776
 Young, A. V. E. 464
 Youngs, L. J. 125, 126, 127, 229, 231

Z
 Záhalka, B. 388
 Zalinski, E. 703

 Zambonini, F. 134, 152, 163, 166,
 167, 168, 177, 178, 190, 205, 287, 305,
 315, 362, 364, 393, 449, 467, 509, 581,
 582, 583, 584, 604, 630, 634, 635, 703,
 780, 783, 796 805, 807, 808, 822, 865,
 867, 868, 869, 1162, 1163, 1173, 1414,
 1415, 1417
 Zeally, A. E. V. 685, 713
 Zeckert, B. 1121
 Zehnder, L. 1082
 Zellner 395, 396
 Żemczużny, S. F. 48, 53, 54, 55, 170,
 171, 723, 724, 1011, 1068, 1069, 1079,
 1138, 1141, 1147, 1168, 1169, 1173,
 1183, 1295, 1425
 Zemjatschensky, P. 403, 439, 440, 466
 Zepharovich, V. v. 29, 30, 31, 144,
 202, 540, 784, 789, 799
 Zepfer, H. 360
 Zimmermann 1050, 1244
 — Cl. 895, 903, 913
 — E. 1056, 1302, 1312, 1314, 1315,
 1324
 — L. 24, 31, 451, 475, 483, 1072
 Zirkel, F. 711, 717, 1161
 Zsivny, V. 526, 527
 Zschokke, H. 344
 Zsigmondy 1120
 Zuckschwerdt, S. 161
 Zunino, V. 195, 196
 Zwicky 1079

Sachregister.

Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

<p>Alaun (siehe Kaliumalaun) . . . 433</p> <p>Alaune 403</p> <p>— Allgemeines 403</p> <p>— chemische Konstanten der . . . 407</p> <p>— Doppelbrechung der 413</p> <p>— Farbe der 417</p> <p>— isomorphe Mischbarkeit der . . 428</p> <p>— Kalialaun 433</p> <p>— Löslichkeit der 420</p> <p>— Molekularvolumina der 408</p> <p>— optische Eigenschaften der . . . 410</p> <p>— physikalische Konstanten der . 407</p> <p>— Reflexionsmaxima von Reststrahlen 417</p> <p>— Reflexionsvermögen der 418</p> <p>— Schmelzpunkte der 418</p> <p>— spezifische Gewichte der 407</p> <p>Alaunspat (siehe Alunit) 497</p> <p>Alaunstein (siehe Alunit) 497</p> <p>Achrematit 806</p> <p>Alabaster (siehe Gips) 120</p> <p>Alkalihalogenide 1010</p> <p>— Bildungswärme der Mischkristalle der 1024</p> <p>— Brechungsquotienten der 1021</p> <p>— Dampfdruck der 1025</p> <p>— Dichte der 1017, 1019</p> <p>— Gitterkonstanten der 1016</p> <p>— Ionenabstände der 1020</p> <p>— Kanten der Elementarwürfel der 1020</p> <p>— kubischer Ausdehnungsquotient der 1024</p> <p>— Kristallstruktur der 1013</p> <p>— Molekularrefraktion der 1022</p> <p>— Molekularvolumina der 1018, 1019</p> <p>— parallele Verwachsungen der . . 1012</p> <p>— Schmelzpunkts-Äquivalentleitvermögen der 1026</p> <p>Alkalisulfate (siehe Baryt) 227</p> <p>Allomorphit (siehe Baryt) 227</p> <p>Almagrerit (siehe Zinkosit) 253</p> <p>Alpine Salzlagerstätten 1340</p> <p>Alumen kalinum (siehe Kalialaun) 433</p> <p>Alumen nativum (siehe Kalialaun) 433</p> <p>Alumian 381</p>	<p>Aluminisches Eisenerz (siehe Chromit) 693</p> <p>Aluminit 387</p> <p>— ähnliche Verbindungen 390</p> <p>— Analysenmethode des 339</p> <p>— Analysenzusammenstellung des 387</p> <p>— Eigenschaften des 388</p> <p>— Formel des 388</p> <p>— Genesis des 389</p> <p>— saure Salze 391</p> <p>— Synthese des 389</p> <p>— Vorkommen des 389</p> <p>— (siehe auch Alunit) 497</p> <p>Aluminiumcuprisulfat 317</p> <p>Aluminiumsulfate 326</p> <p>— Alaun 432</p> <p>— Alaune 403</p> <p>— Allgemeines der 327</p> <p>— Alumian 381</p> <p>— Alunit 491</p> <p>— Alunogen 361</p> <p>— Ammonalaun 471</p> <p>— Ammonchromalaun 482</p> <p>— Analysenmethoden der 338</p> <p>— Apjohnit 533</p> <p>— Aromit 530</p> <p>— basische Salze 381, 399</p> <p>— Bosjemannit 533</p> <p>— Calafatit 520</p> <p>— Doppelsalze 392</p> <p>— Doppelsulfate mit zweiwertigen Metallen 522</p> <p>— Dumreicherit 530</p> <p>— Eisenalaune 491</p> <p>— Eisenammonalaun 492</p> <p>— Ettringit 535</p> <p>— Hydrolyse der 327</p> <p>— Ignatiewit 521</p> <p>— Kalialaun 432</p> <p>— Kaliumchromalaun 482</p> <p>— Kaliumeisenalaun 491</p> <p>— Klinocrodit 537</p> <p>— Loewigit 518</p> <p>— Magnesiazinkalaun 533</p> <p>— Mendozit 314</p> <p>— Millosevichit 537</p> <p>— Natronalaun 395</p>
--	---

- Aluminiumsulfate, Natronalunit 399, 495
 — Pickeringit 523
 — Pikroalunogen 530
 — Plagiocitrit 522
 — Seelandit 529
 — Sesquimagnesiumalaun 530
 — Sonomait 530
 — Spezieller Teil 346
 — Stüvenit 532
 — Tamarugit 392
 — Tschermigit 471
 — wasserhaltige basische Salze 383
 — wasserhaltige Salze 300
 Aluminolith (siehe Alunit) 397
 Alunit 497
 — Analysenmethode des 339
 — Analysenzusammenstellung des 498
 — Analyse des — von Akroitiri auf Thera 499
 — — — von Alunit Gulli (Nullaghie-Serie) 501
 — — — von Bennewitz im Muldental 499
 — — — von Béreghszász 498
 — — — von Breuil bei Issoire 499
 — — — von Bullah-Delah, N.S.-Wales 500
 — — — vom Calico Peak, Rico Mts., Colorado 500
 — — — von der Chojin Mine, Formosa 501
 — — — von Couster Group in Utah 500
 — — — vom Edjudina District, Westaustralien 501
 — — — von der Hochebene Er, Colon. Eritrea, Debaroa am Mareb 500
 — — — von Formosa 501
 — — — von Gleichenberg in Steiermark 498
 — — — von Gonzales Co., Texas 501
 — — — von Issoire 499
 — — — von Kanowna, Westaustralien 501
 — — — von Kinkwaseki, Taiwan, Formosa 501
 — — — von La Brugère 499
 — — — von Madriat 499
 — — — von Mareb, Colon. Eritrea 500
 — — — von Mariposa Co., Californien 500
 — — — von Marysvale, Piute Co., Couster Group, Utah 500
 — — — von Milos in Griechenland 499
 — — — von Montione 498
 — — — von Mt. Dôre, Vallée de Craie 498, 499
 — — — von Muzsay 489, 499
 Alunit, Analyse des — von Neapel 501
 — — — von der Nullaghie-Serie 501
 — — — von Realmont 500
 — — — von den Rico Mts., Colorado 500
 — — — von der Solfatara bei Neapel 501
 — — — von San Antonio, Centr. Texas 502
 — — — von Taiwan, Formosa 501
 — — — von Thera 499
 — — — der Tolfa 498, 499, 500
 — — — von Torriella, Prov. Grosseto 500
 — — — von Tres Cerritos, Mariposa Co., Californien 500
 — — — von Wurzen 499
 — Aufschließbarkeit des 505
 — chemische Eigenschaften des 504
 — Formel des 502
 — Genesis des 508
 — Konstitution des 502
 — Löslichkeit des 505
 — physikalische Eigenschaften des 502
 — Synthese des 508
 — Verwendung des 514
 — Vorkommen des 508
 — Wassergehalt des 502
 — zersetzte Gesteine 511
 Alunitgruppe 495
 Alunogen 301
 — Analysenmethode des 338
 — Analysenzusammenstellung des 362
 — Analyse des — von Adelaide in N.S.-Wales 363
 — — — von den Anden 365
 — — — von Alum Gulch, Doughty springs, Colorado 365
 — — — von Atajo 365
 — — — vom Bathumer Gebirge 364
 — — — von Bolivia 364
 — — — von Campsie 365
 — — — vom Cap Misenum 364
 — — — von Celebes 363
 — — — von Cerros Pintados in Peru 363
 — — — von der Chivachy-Quelle bei Bogotá in Chile 362
 — — — von Copiapó in Chile 363
 — — — von Famatina 365
 — — — von Friedsdorf bei Bonn 363
 — — — von Freienwalde 363
 — — — von Germantown 365
 — — — vom Gila River, Neu-Mexico 364
 — — — von Graul im sächsischen Erzgebirge 364
 — — — von Grotta del Zolfo 364

Alunogen, Analyse des — von Kolosuruk bei Bilin	363	Ammonchromalaun, Eigenschaften des	483
— — — — von Latera bei Viterbo	365	— Verwendung des	490
— — — — von Magugnano, Solfat. di Latera bei Viterbo	365	Ammoniumcarnallit	1205
— — — — von Milos	363	Ammoniumgehalt der Kalilagerstätten	1244
— — — — von Minahassa auf Celebes	363	Ammoniumkainit	113
— — — — von Nepaul	365	Ammoniumsulfat (siehe Mascagnin)	11
— — — — von Nikolsdorf bei Lienz im Pustertal (Tirol)	363	Ammoniumsungenit	113
— — — — von Opálbánya, Ungarn	365	Ammoniumtribromomagnesiathexahydrat (siehe Bromammoniumcarnallit)	1209
— — — — vom Pico de Teyde auf Tenerifa	364	Ammoniumtrichloromagnesiathexahydrat (siehe Ammoniumcarnallit)	1205
— — — — vom Pasto-Vulkan	363	Ampangabeit	957
— — — — von Potschappel bei Dresden	363	— Ähnlichkeit mit anderen Mineralien	958
— — — — von Pyromeni auf Milos	363	— Analysenzusammenstellung des	957
— — — — von Rio Saldanha in Chile	363	— Eigenschaften des	958
— — — — von Rudain in Ungarn	363	— Formel des	958
— — — — von School Lane Germantown	365	— Genesis des	959
— — — — von der Scotia Coal Mine (Neu-Scotia)	364	— Radioaktivität des	959
— — — — von Silver City, Neu-Mexico	364	— Vorkommen des	958
— — — — vom Stamm Asser bei Graul (sächsisches Erzgebirge)	364	Analysenmethode des Broms	974
— — — — von Tirshoot	365	— der Aluminiumsulfate	338
— — — — von Vigneria auf Elba	364	— des Alunits	339
— — — — von Viterbo	365	— der Calciumsulfate	6
— — — — von Weitopu in Neuseeland	365	— des Chlors	974
— — — — von Wallerawang in N.S.-Wales	364	— des Chroms	673
— — — — von Wbrschan in Böhmen	364	— der Eisensulfate	8
— Brechungsquotienten des	367	— des Fluors	974
— chemische Eigenschaften des	367	— des Fauserites	7
— Formel des	366	— des Glauberites	7
— Genesis des	369	— der Halogenide	974
— Laboratoriumsanalysen, technische	365	— des Jarosites	8
— Laboratoriumsprodukte	365	— des Jods	974
— Löslichkeit des	368	— der Kaliumsulfate	8
— physikalische Eigenschaften des	367	— der Kupfersulfate	9
— Synthese des	369	— der Magnesiumsulfate	5
— technische Analysen des	365	— des Molybdäns	745
— technische Darstellung des	369	— der Mangansulfate	7
— Verwendung des	373	— der Natriumsulfate	4
Amarantit	561	— der Nickelsulfate	8
— Analysenzusammenstellung des	561	— des Polyhalites	7
— Formel des	562	— der Sulfate	1
— optisches Verhalten des	561	— des Syngenites	6
— Paragenesis des	570	— des Tschernigites	339, 473
— physikalische Eigenschaften des	561	— der Uranmineralien	871
— Vorkommen des	562	— des Wolframs	62
Ammonalaun (siehe Tschernigit)	471	— der Zinksulfate	8
Ammoniakgehalt der Salzlager	1246	Anhydrit	187
Ammonchromalaun	482	— Achsenwinkel, optischer des	183
— Darstellung des	490	— Ätzfiguren des	195
		— Analysenzusammenstellung des	187
		— Bildung des — aus Schmelzfluß	196
		— — auf nassem Wege	197
		— — durch Sublimation	197
		— Brechungsquotienten des	183, 190
		— chemische Eigenschaften des	193
		— Dimorphie des	189
		— Dispersion des	183

- Anhydrit, Farbe des 192
 — Feinbau des 180, 188
 — Genesis des 198
 — kristallographische Konstanten
 des 182, 183
 — Kristallstruktur des 188
 — Löslichkeit des 194
 — Mischkristalle des 184
 — optische Konstanten des . . . 181, 190
 — physikalische Eigenschaften des . . 190
 — Pseudomorphosen des 202
 — spezifische Wärme des 193
 — Synthesen des 196
 — Umwandlung des 202, 1291
 — Verfärbung des 192
 — Vorkommen des 204
 — Wasseraufnahme des 195
 Anhydritregion des Staßfurter
 Salzlagers 1304
 Anglesit 624
 — Achsenwinkel, optischer, des . . . 627
 — Analysenzusammenstellung des . . 625
 — Brechungsquotienten des 626
 — chemische Eigenschaften des . . . 627
 — Dimorphie des 624
 — Genesis des 629
 — physikalische Eigenschaften des . . 625
 — Schmelzpunkt des 621
 — Synthese des 627
 — Vorkommen des 630
 — Zersetzung des 621
 — zufällige Bildung des 629
 Antlerit 267, 268
 — Analysenzusammenstellung des . . 267
 — Eigenschaften des 269
 — Formel des 268
 — Synthese des 269
 — Vorkommen des 269
 Apatelit (siehe Pastreit) 569, 570
 Aphthaloze (siehe Glaserit) 165
 Aphthitalit (siehe Glaserit) 165
 Apjohnit 533
 — Analysenzusammenstellung des . . 533
 — Eigenschaften des 534
 Argentojarosit 324
 Arkanit (siehe Glaserit) 165
 Arnimit 305
 — Analyse des 305
 — Eigenschaften des 306
 — Formel des 306
 — Synthese des 306
 Aromit 530
 — Analyse des 531
 — Eigenschaften des 532
 Arzrunit 316
 Astrakanit 24
 — Analysen des 24
 — Eigenschaften des 24
 — Löslichkeit des 49
 — Schmelzen von 1267
 — Vorkommen des 25
 — Zusammensetzung des 24
 Atomgewichtsbestimmung des
 Bleis 906
 — des Urans 902
 Ausscheidungsfolge der Salze
 in den Salzlagerstätten 1271
 Ausseer-Salzlagerstätte 1340
B
 Bäumlertit (siehe Chlorocalcit) . . . 1414
 — Eigenschaften des 1415
 — Vorkommen des 1415
 Barite (siehe Baryt) 227
 Bartholomit 581
 Baryt 227
 — Achsenwinkel, optischer 182, 183, 236
 — — Änderung mit der Temperatur . . 236
 — — Analysenzusammenstellung des . . 227
 — — Analyse des — von Andrum . . . 232
 — — — vom Ainslie-See, Cap
 Breton, Canada 232
 — — — von Bernstyn 233
 — — — vom Binnental in
 Wallis 227, 228
 — — — von Borovec 233
 — — — von Brixlegg im Inn-
 tal (Tirol) 228
 — — — von Cabin Creek,
 Custa Co., Montana 229
 — — — von Caprillone bei
 Montecatini 228
 — — — von Caserta in Italien . . . 228
 — — — von Chenelette, Dép.
 Rhône 230
 — — — von Claustal am Harz 227
 — — — von Clifton in England . . . 230
 — — — von Courmayeur, obo-
 res Aostatal 228
 — — — von Dehesa de Alme-
 nara bei Peñafior, Andalusien . . . 232
 — — — von Ekalaka, Custa
 Co., Montana 229
 — — — von Elton (Georgia,
 N.-Amerika) 232
 — — — von Freiberg in
 Sachsen 227
 — — — von Görzig in Anhalt-
 Köthen 227, 231
 — — — von Imfeld im Binnental,
 Wallis 228
 — — — von der Kertsch-Halb-
 insel (Krim) 229
 — — — vom Kinzig-Quellgebiet,
 Wittichertal im Schwarzwald . . . 228
 — — — von Kladno in Böhmen . . . 229
 — — — von Königsberg 232
 — — — vom Kogel bei Brix-
 legg (Tirol) 228
 — — — vom Kventniče-Hügel
 bei Tišnow 233
 — — — von Leeds 231
 — — — von Madoe, Ontario 230
 — — — vom Mont de la Saxe,
 oberes Aostatal 228

Baryt, Analyse des — von Montecatini	223	Baryt, Formel des	233
— — — vom Monte Gallina bei Trient	228	— Genesis des	247
— — — von Naurod bei Wiesbaden	227	— Herkunft des Bariums	247
— — — de la Nuissière (Chenellette) Dép. Rhône	230	— juvenile Bildung des	246
— — — von Nutfield, Surrey-shire	227	— Kalkgehalt des	231
— — — von Peggau in Steiermark	227	— Löslichkeit des	240
— — — von Peñaflor, Andalusien	232	— Mischkristalle	184
— — — von Pettis Co. (Missouri)	229	— optische Eigenschaften des	182, 235
— — — von Pindulka östlich von Brünn	233	— physikalische Eigenschaften des	233
— — — von Reichenau in Niederösterreich	229	— Pyroelektrizität des	237
— — — von der Ronnagrube bei Kladno (Böhmen)	229	— Radioaktivität des	239
— — — im Saratoga Öldistrikt in Texas	229	— Schmelzpunkt des	240
— — — von Schapbach im Schwarzwald	228	— spezifische Wärme des	239
— — — von Scotsville, Lake Ainslie, Bezirk Cap Breton, Canada	232	— Strontiumgehalt des	231
— — — von Shoharia in New York	227	— Synthese des	241
— — — von Smolcovna bei Veverška Bytyška	233	— technische Analysen des	232
— — — vom Sommerkahl im Spessart	232	— Temperatur, Einfluß auf optische Konstanten	182
— — — von Trient	228	— Verwendung des	252
— — — von Uhlefoss in Norwegen	228	— Vorkommen des	248
— — — von Veverška Bytyška	233	— Wärmeausdehnung des	239
— — — von Washington County (Missouri)	232	Barytgruppe	179
— — — vom Wenzelgang bei Wolfach (Schwarzwald)	228	Barytine (siehe Baryt)	227
— — — von Werfen in Salzburg	231	Barytite (siehe Baryt)	227
— — — vom Witticher Tal im Schwarzwald	228	Barytocoelstin (siehe Baryt)	228, 231
— — — von Wolfach im Schwarzwald	228	Barytsandstein	248
— Barytsandstein	248	Basische, wasserhaltige Kupfersulfate	300
— Bildung aus dem Schmelzfluß	246	Basisches Uranoxydulsulfat (siehe Voglianit)	653
— durch hohen Druck	246	Bassanit	205
— Brechungsquotienten des	183, 235	— Dimorphie des Calciumsulfates	190
— Änderungen mit der Temperatur	236	Bassetit	959
— Darstellung des — aus Lösungen	241	Beaverit	646
— Dichte des	233	Becquerélit	937
— Dispersion des	183	— Analysenzusammenstellung des	937
— Elastizitätskoeffizienten des	234	— chemische Eigenschaften des	939
— Elektrische Leitfähigkeit des	237	— Formel des	938
— Farbe des	234	— Identität mit Schoepit	939
— Feinbau des	180	— optische Eigenschaften des	939
— Fluoreszenz des	234	— Radioaktivität des	939
		— Synthese des	941
		— Vorkommen des	939
		Belonesit	781
		Belonit (siehe Belonesit)	781
		Belonosit (siehe Belonesit)	781
		Berchtesgadener Salzlagerstätte	1340
		Beresowit	739
		Bergsalz (siehe Steinsalz)	1026
		Bieberit	606
		— Analysenzusammenstellung des	606
		— Eigenschaften des	607
		— Formel des	607
		— Heptahydrat des CoSO_4	608
		— Löslichkeit des	609
		— Synthese des	608
		— Verwitterung des	608
		— Vorkommen des	607
		Bilinit	578
		Bischofit	1209
		— Analysenzusammenstellung des	1209
		— chemische Eigenschaften des	1210

- Bischofit, Dichte des 1210
 — Druckeinfluß auf die Schmelz-
 temperatur des 1211
 — Formel des 1210
 — Genesis des 1213
 — geologische Schlüsse aus den
 Schmelzuntersuchungen 1212
 — Konstitutionsformel des 1210
 — Lösungswärme des 1210
 — physikalische Eigenschaften des 1210
 — Plastizität des 1211
 — Schmelztemperatur des 1212
 — Synthese des 1213
 — Vorkommen des 1213
 Bittersalz 19
 — Analysen des 20
 — Brechungsquotienten des 21
 — Herstellung des 1409
 — Kobalt-führend 114
 — Kristallform des 19
 — physikalische Eigenschaften des 21
 — Vorkommen des 21
 — Zusammensetzung des 20
 Blakëite (siehe Coquimbit) 548
 Bleichromat (siehe Krokoi) 733
 Bleichromate 730
 — Beresowit 738
 — Jossait 738
 — Krokoi 733
 — Melanochroit 738
 — Polymorphie des Bleimonochro-
 mates 732
 — Vauquelinit 740
 Bleierz, rotes (siehe Krokoi) 733
 Bleiglas (siehe Anglesit) 624
 Bleiglasur (siehe Linarit) 632
 Bleimolybdat (siehe Wulfenit) 784
 Bleimolybdowolframmat (siehe
 Chillagit) 804
 Bleisesquichromat (siehe Melano-
 chroit) 738
 Bleisulfate 618
 — Anglesit 624
 — Beaverit 646
 — Caledonit 639
 — Caracolit 636
 — Doppelsalze aus Bleisulfaten und
 Bleicarbonaten 639
 — Lamprophan 638
 — Lanarkit 630
 — Leadhillit 642
 — Linarit 630
 — neutrales 618
 — Palmierit 634
 — Reaktionen der 624
 — Schmelzpunkte der 621
 — Vegasit 646
 — Zersetzung der 621
 Bleisulfocarbonat (siehe Caledo-
 nit) 639
 Bleisulphotricarbonat (siehe
 Leadhillit) 642
 Bleivitriol (siehe Anglesit) 624
 Bleiwolframmat (siehe Stolzit) 863
 Blödit (siehe Astrakanit) 24
 Blumit (siehe Wolframit-Hübnerit) 846
 Bologneser Leuchtspat (siehe
 Baryt) 227
 Boothit 288
 — Analysenzusammenstellung des 288
 — Eigenschaften des 288
 — Formel des 288
 — Mischkristalle des 290
 — Synthese des 288
 Borgehalt der Salzlagerstätten 1246
 Borgströmit 567
 — Analysenzusammenstellung des 567
 Boroselenite (siehe Baryt) 227
 Borsäuregehalt der Kalisalz-
 lagerstätten 1246
 Bosjemannit 533
 — Analysenzusammenstellung des 533
 — Eigenschaften des 534
 Botryogen 574
 — Analysenzusammenstellung des 575
 — Formel des 575
 — physikalische Eigenschaften des 574
 Boussingaultit 14, 156
 — Analysen des 14, 156
 — Formel des 14, 15
 Brochantit 272
 — Analysenzusammenstellung des 272
 — Analyse des — vom Chaffee Co.,
 Colorado 273
 — — — von Chile 272, 273
 — — — von Collahurasi in
 Chile 273
 — — — von Katanga im
 Kongo 274
 — — — von Krisuvig in Island 272
 — — — von der Monarch Mine,
 Colorado 273
 — — — von der Montecristo
 Mine bei Paposo (Chile) 273
 — — — von Nassau a. d. Lahn 272
 — — — von Paposo in Chile 273
 — — — von Pisco in Peru 274
 — — — von Rezbánya in Un-
 garn 272, 273
 — — — von Sydney in N.S.-
 Wales 273
 — — — von Tarapacá in Chile 273
 — — — von Tocopilla in Chile 273
 — — — von Tsumeb in Ost-
 afrika 274
 — — — von der United Verde
 Mine in Arizona 273
 — Brechungsquotienten des 275
 — chemische Eigenschaften des 275
 — Formel des 274
 — Genesis des 277
 — Konstitutionsformel des 275
 — physikalische Eigenschaften des 275
 — Synthese des 276
 — Vorkommen des 278

Bröggerit (siehe Pechblende-Ulrichit)	910	Carnallit, Farbe des	1194
Brogniartin (siehe Brochantit)	272	— Fließdruck des	1192
Brom	974	— Formel des	1186
— Analysenmethode des	974	— gelber	1196
— Gewinnung des	1411	— Genesis des	1199
— in Salzmineralien	998	— Gesteine	1186
— Vorkommen des	997	— Glanz des	1197
Bromammoniumcarnallit	1209	— Kaliumgehalt des	1188
Bromgehalt der Salzlagerstätten	1242	— Konstitutionsformel des	1186
Bromcarnallit	1200	— Lösen des	1404
— Doppelsalz	1201	— Löslichkeit des	1198
— Mischkristalle mit Chlorcarnallit	1203	— Lösungswärme des	1198
— Synthese des	1211	— physikalische Eigenschaften des	1191
Brogniartin (siehe Glauberit)	163	— Plastizität des	1191
Bückingit (siehe Römerit)	375	— Rubidiumgehalt des	1188
Burkeit	661	— Schmelzen von	1269
		— schwarzer	1196
		— seltene Bestandteile des	1187
		— Synthese des	1197
		— technische Analysen des	1186
		— Verwendung des	1401
		— Vorkommen des	1199
		— Carnallitgestein	1401
		Carnallit	1462
		Carnallitregion des Staßfurter Salzlagers	1308
		Castanit	562
		Celestin (siehe Coelestin)	205
		Celestobaryt (siehe Baryt)	227
		Cerbolit (siehe Boussingaultit)	14
		Chalkantit (siehe Kupfervitriol)	279
		— zinkhaltiger	296
		Chalkoaluminat	320
		— Analysen des	320
		— Eigenschaften des	321
		— Vorkommen des	321
		Chalkomorphit (siehe Ettringit)	536
		Chillagit	804
		Chinkolobwit (siehe Sklodowskit)	947
		Chlor	974, 987
		— Analysen von Solquellen	988
		— Analysenmethode des	974
		— Ursprung des	990
		— Verbindungen des	992
		— Vorkommen des	987
		Chlorhaltige Kupfersulfate	308
		Chlormagnesium-Chlorcalciumhydrat (siehe Tachyhydrit)	1215
		Chlornatrium (siehe Steinsalz)	1026
		Chlornatrokali	1173
		Chlorocalcit	1414
		— Analyse des	1414
		— Eigenschaften des	1415
		— Formel des	1414
		— Vorkommen des	1415
		Chlormanganokali	1418
		— Analysen des	1418
		— des künstlichen	1420
		— Eigenschaften des	1419
		— Formel des	1419
		— Synthese des	1419
		— Vorkommen des	1419
		— wasserhaltige Doppelsalze	1420
Cadmiumsulfate	264		
Caerulofibrit (Coerulofibrit siehe Connellit)	323		
Calafatit (siehe Löwigit)	520		
Calcareobaryt (siehe Baryt)	227		
Calciumchromit (siehe künstlicher Chromit)	706		
Calciumhexachlormagnesiadodekahydrat (siehe Tachyhydrit)	1215		
Calciumsulfat	115		
— Allgemeines	115		
— Existenzgebiete der Sulfate	115		
— Gips	120		
— Hydratationswärme	116		
— Kristallwassertension	119		
— Übergang der einzelnen Calciumsulfate	115		
— Umwandlung Anhydrit—Gips	116		
— Umwandlungstemperaturen	118		
Calciumwolframat (siehe Scheelit)	813		
Caledonit	639		
— Analysenzusammenstellung des	639		
— Eigenschaften des	640		
— Formel des	640		
— Genesis des	641		
— Vorkommen des	641		
Calstronbaryt (siehe Baryt)	227		
Carnallit	1185		
— Ammoniakgehalt des	1190		
— Analysenmethode des	974		
— Analysenzusammenstellung des	1185		
— blauer	1197		
— Brechungsquotienten des	1197		
— Bromcarnallit, Mischkristalle mit	1203		
— Bromgehalt des	1189		
— Cäsiumgehalt des	1188		
— chemische Eigenschaften des	1198		
— Druckeinfluß auf die Schmelztemperatur des	1192		
— Eisengehalt des	1191		
— Eisenoxydgehalt des	1195		

- Chlorotitionit 278
 — Analysen des 279
 — Eigenschaften des 279
 — Formel des 279
 Chrom 671
 — Bestimmungsmethoden des . . . 673
 — Vorkommen des 671
 — Reaktionen des 672
 — mikrochemische Prüfung auf . . 673
 Chrom 671
 — Analyse des Chromeisensteins . . 673
 — — gravimetrische Methode . . . 673
 — — Ferrosulfat-Permanganat-
 methode 676
 — — jodometrische Methode . . . 676
 — — titrimetrische Methode . . . 675
 — Farbvergleichung 670
 — in Gesteinen 678
 — kolorimetrische Bestimmung
 kleiner Mengen 679
 — mikrochemische Prüfung . . . 673
 — Rotbleierzanalyse 677
 — qualitative Reaktionen des . . . 672
 — quantitative Methoden zur Be-
 stimmung des 673
 — in Silicaten 679
 — Vorkommen des 671
 Chromate 722
 — Analysenmethode der 677
 — Beresowit 739
 — Bleichromate 730
 — Chromglaserit 725
 — Jossait 738
 — Kaliumchromat 723
 — Krokoit 733
 — Melanochroit 738
 — Natriumchromat 726
 — Tarapacait 726
 — Vauquelinit 740
 — Verbindungen von Chromat und
 Jodat 742
 Chrombleispat (siehe Krokoit) . . 733
 Chromeisenstein (siehe Chromit) . 680
 Chromglaserit 725
 Chromhercynit (siehe Chromit) . . 680
 — Analyse des 693
 Chromit 680
 — Analysenmethoden des 673
 — — Ferrosulfat-Permanganat-
 methode 676
 — — gravimetrisch 673
 — — jodometrisch 676
 — — titrimetrisch 675
 — Analysenzusammenstellung des . 681
 — Analyse des — von Admire (Me-
 teorit) 680
 — — — von Alameda Cy, Cali-
 forniern 687
 — — — von Albanien 690
 — — — von Alexandrowski-
 log, Tagil, Ural 686
 — — — von Allegan (Meteorit) . . 684, 685
 Chromit, Analyse des — von
 Amphissa bei Dremiza 688
 — — — von Atakame, Togo . . . 687
 — — — von Australien 682
 — — — von Baltimore, Mary-
 land 681
 — — — von Beresowsk, Si-
 birien 681
 — — — von Bolton in Canada . . 681
 — — — von Borneo 687
 — — — von Brussa in Klein-
 asien 690
 — — — aus dem Buschveldt-
 granit 687
 — — — von Cačak in Serbien . . . 683
 — — — vom Cañon Diablo
 (Meteorit) 685
 — — — von Cedar Mountains,
 Alameda Cy, Californien . . . 687
 — — — von Cerigo 690
 — — — gegenüber Chalkis auf
 dem Festlande 690
 — — — von Chorro Creek, Cali-
 forniern 682
 — — — von der Chrome Mine,
 Seluwke, Rhodesia 685
 — — — von Cohahuila 684
 — — — von Corundum Hill . . . 692
 — — — von Cuba 681
 — — — vom Daphnis-Kloster
 westlich von Athen 691
 — — — von Delos 691
 — — — vom Djétti-Berg, Be-
 zirk Atakame, Togo 687
 — — — von Dremiza 689
 — — — von Dryope 689
 — — — von Dun Mountains,
 Neuseelad 682, 692
 — — — bei Eleusis in Salamis . . 690
 — — — von Epidauros 691
 — — — von der Etchimon-
 Grube, Montgomery County, Ma-
 dison 682
 — — — von Euböa 689
 — — — von Farafangana auf
 Madagaskar 693
 — — — von Ferdinandovo im
 Rhodope-Vorgebirge in Bulga-
 rien 683
 — — — von Frankenstein in
 Schlesien 693
 — — — von Grat Dyke, Rho-
 desia 685
 — — — von Grochau in Schle-
 sien 682, 693
 — — — von Gythion 691
 — — — von Haziskos in
 Phtiotis 688
 — — — von Hendersonville
 (Meteorit) 685
 — — — von Hofheim in Bayern . 682
 — — — vom Hymettos, Süd-
 West-Abhang 690

Chromit, Analyse des — von Ile à vaches, St. Domingo	681	Chromit, Analyse des — von Perachora, am Isthmus von Korinth	690
— — — — vom Isthmus von Korinth	690	— — — — von Petit Mont d'or in Neucaledonien	683
— — — — von Jagersfontain (blauer Grund)	686	— — — — von Phtiotis	688, 690
— — — — von Janina in Albanien	690	— — — — vom Piräus	691
— — — — von der Jelica-Planina bei Čačak in Serbien	683	— — — — von Pissora auf Euböa	689
— — — — von Jow, Pawdinskaja Datscha, Ural	686	— — — — von Pittsburg in New York	682
— — — — vom Kaiserstuhl	682	— — — — von Polyphieron, Halbinsel Kassandra in Mazedonien	689
— — — — von Kamenuschki, Pawdinskaja Datscha, Ural	686	— — — — von Poros	688
— — — — von der Kassandra-Halbinsel in Mazedonien	689	— — — — vom Port von Port Bay, N.-Foundland	684
— — — — von Kerasia auf Euböa	689	— — — — von Price Creek, N.-Carolina	692
— — — — von Kynouria	691	— — — — von Pyli auf Euböa	689
— — — — von Korinth	690	— — — — von Roraas in Norwegen	681
— — — — von Kraubath in Steiermark	681, 683	— — — — von Salamis	690
— — — — von Krutoi-log, Tagil, Ural	686	— — — — von St. Domingo	681
— — — — von Lherz in den Pyrenäen	682	— — — — vom Sangmatakloster bei Theben in Böotien	688
— — — — von Limue auf Euböa	689	— — — — von Schaitansk im Ural	683
— — — — von Lokris	690	— — — — vom Selukwegebiet (Rhodesia)	711
— — — — von Loukissia gegenüber Chalkis	690	— — — — von Smyrna in Kleinasien	690
— — — — von Loutraki	691	— — — — von Sphakia in Kreta	691
— — — — vom Lützelberg am Kaiserstuhl	682	— — — — von Syra	691
— — — — von Marjalahti (Meteorit)	685	— — — — von Syssertskaja Datscha, Ural	686
— — — — vom Memphramagag-See, Canada	681	— — — — von Tagil im Ural	686
— — — — von Mont Vernon	685	— — — — von Tampadel im Zobtengebirge, Niederschlesien	684
— — — — vom Montgomery Co., Madison	687	— — — — vom Tanagra-Kloster bei Theben in Böotien	688
— — — — von Mourtia auf Euböa	689	— — — — von Texas, Lancaster Co., Pennsylvanien	681
— — — — von Mündorff, Britisch-Columbia	684	— — — — von Theben in Böotien	688
— — — — von Nanban in Westaustralien	694	— — — — von Thessalonik	689
— — — — von Nauplia	689	— — — — von Thomas Hill, Alleghan	684
— — — — von Neucaledonien	683	— — — — von Tinos	689
— — — — von Nord-Carolina	684	— — — — von Troezene	689
— — — — von Oita Bungo in Japan	683	— — — — von Unionville, Chester Co., Pennsylvanien	681
— — — — vom Olymp in Thessalien	689	— — — — von Vangaindrano auf Madagascar	693
— — — — von Omutnaia, Syssertskaja Datscha (Ural)	686	— — — — von Vatandos auf Euböa	689
— — — — von Orsowaa. d. Donau	687	— — — — von Volo auf Euböa	689
— — — — von Pawdinskaja Datscha, Ural	686	— — — — von Volterra in Toscana	682
— — — — von Panke Jyaputeushi, Japan	683	— — — — von Webster, N.-Carolina	692
— — — — von Papades auf Euböa	689	— — — — von Wisimo bei Schaitansk, Ural	682
— — — — von Pesty in Phtiotis	690	— — — — von Yrysi in Phtiotis, Nord-Griechenland	690
— — — — von Penkemetou, Prov. Ihuri, Japan	683	— — — — vom Zobten-Gebirge in Niederschlesien	684

- Chromit, Calciumchromit 706
 — chemische Eigenschaften des 702
 — Chromspinelle 698
 — Diskussion der Analysen des 695
 — Einteilung der Chromspinelle 699
 — Formel des 694
 — — der Chromspinelle 698
 — Genesis des 706
 — Kristallstruktur des 702
 — Löslichkeit des 703
 — Magnesiumchromit 706
 — Manganchromit 705
 — Mischbarkeit der Verbindungen 700
 — Oxalsäure-Einwirkung auf 703
 — physikalische Eigenschaften des 701
 — Schleifhärte des 702
 — Schwefelsäure-Einwirkung auf 703
 — Synthese des 704
 — technische Analysen des 712
 — Verwendung des 714
 — Vorkommen des 709
 — Zinkchromit 706
 Chromitit (siehe Chromit) 715
 Chromjernmalm (siehe Chromit) 680
 Chromoferrit (siehe Chromit) 680
 Chromoxyd 720
 — Synthese des 721
 — Zufällige Bildung des 722
 Chrom-Phosphor-Kupferbleispat (siehe Vauquelinit) 740
 Chrompicotit (siehe Chromit) 680
 — Analyse des 692
 Chromspinelle 698
 — Einteilung der 699
 — Formel der 699
 Chromsulfate 670
 Chromverbindungen 680
 Ciempozuelit 165
 Cleveit (siehe Pechblende-Ulrichit) 910
 Coelestin 205
 — Achsenwinkel, optischer 182, 183, 217
 — Ammoniumcarbonat, Einwirkung auf 220
 — Analysenzusammenstellung des 205
 — Analyse des — von Ahlfeld in Hannover 205
 — — — — von Aust Ferry bei Bristol in Gloucestershire 206
 — — — — von Bacs in Siebenbürgen 207
 — — — — vom Baltscheidertal in Wallis 207
 — — — — von der Berglehen Döbogo bei Torda in Siebenbürgen 206
 — — — — von Bristol 206, 208
 — — — — von Buarcos, westlich von Coimbra in Portugal 206
 — — — — von Caramanico in den Abruzzen 209
 — — — — von Clifton 207, 209
 — — — — von Conil, Provinz Cadiz in Spanien 206
 Coelestin, Analyse des — von Dehrself bei Ahlfeld in Hannover 205
 — — — — von Dornburg bei Jena 205
 — — — — von der Engato-Hacienda bei Moron bei Montellano südlich von Sevilla 206
 — — — — von Erfurt 206
 — — — — vom Eriesee 208
 — — — — vom Fassatal in Südtirol (Italien) 206
 — — — — von Giershagen in Westfalen 210
 — — — — von Girgenti in Sicilien 206, 208
 — — — — von der hohen Mumde bei Telfs in Tirol 207
 — — — — von Ischl in Oberösterreich 206
 — — — — von Jünde in Hannover 207
 — — — — vom Kuktschahügel in Turkestan 211
 — — — — von Lairdsville (New York) 208
 — — — — von Maybec, Monroe County (Michigan) 208
 — — — — von Mokkhatam 208
 — — — — von Moron bei Montellano südlich von Sevilla 206
 — — — — von Münden in Hannover 205
 — — — — von Nürten in Hannover 210
 — — — — von Obergembeck 211
 — — — — von Ost-Ontario 210
 — — — — von Pschow 208
 — — — — von der Quiaios-Küste bei Coimbra in Portugal 206
 — — — — vom Renfrew County, Ontario 209
 — — — — von Rüdersdorf 208
 — — — — von Sündel bei Münden in Hannover 205
 — — — — vom Tegernsee in Bayern 208
 — — — — von Telfs in Tirol 207
 — — — — vom Thieder Berg bei Braunschweig 205
 — — — — von Torda in Siebenbürgen 206
 — — — — von Truskawice (Galizien) 208
 — — — — von Wassel bei Lehrte in Hannover 207
 — — — — vom Woolsmith-Steinbruch bei dem Dorfe Maybec, Monroe County, Michigan 208
 — Bariumgehalt des 211, 214
 — Brechungsquotienten des 183, 216
 — Calciumgehalt des 211, 214
 — Dispersion des 183
 — Doppelbrechung des 217
 — elektrische Eigenschaften des 219

Coelestin, Farbe des	215	Coquimbit, Ätzfiguren des	551
— Genesis des	223	— Analysenzusammenstellung des	548
— Kalkgehalt des	212	— Formel des	549
— Kristallform des 183, 205,	212	— Genesis des	551
— Kristallgestalt des	212	— Löslichkeit des	551
— Löslichkeit des	219	— physikalische Eigenschaften des	550
— Mischkristalle des	184	— Paragenesis des	570
— optische Konstanten des 182,	216	— Verhalten des — beim Erwärmen	549
— physikalische Eigenschaften des	214	— Vorkommen des	552
— Pseudomorphosen des	225	Coracit (siehe Gummit)	950
— Synthese des	221	Caracolit	636
— technische Analysen des	210	— Analysenzusammenstellung des	636
— Temperatur, Einfluß auf die		— Eigenschaften des	637
— optischen Konstanten 183,	216	— Vorkommen des	638
— Vorkommen des	225	Creedit	661
— Umwandlung des	224	— Analysen des	662
Coerulofibril (siehe Connellit)	323	— Eigenschaften des	662
Connellit	308	Crocoisit (siehe Krokoit)	733
— Analysenzusammenstellung des	308	Cuproglaserit (siehe Goslarit)	255
— Brechungsquotienten des	310	Cupromagnetit	290
— Eigenschaften des	310	Cuproscheelit	823
— Formel des	308	— Analysenzusammenstellung des	823
— Vorkommen des	310	— Eigenschaften des	824
Copiapit	555	— Vorkommen des	824
— Analysenzusammenstellung des	557	Cuprotungsit (siehe Cuproscheelit)	823
— Analyse des — von Capo d'Arco		Curit	942
— — — auf Elba	558	— Analysenzusammenstellung des	942
— — — von der Congo Kohlen-		— Eigenschaften des	942
— — — mine, Perry Co., Ohio	558	— Formel des	942
— — — von Copiapò 557, 558		— Genesis des	943
— — — von Fahlun	558	— Radioaktivität des	943
— — — von Knoxville in Cali-		— Vorkommen des	943
— — — forniern	558	Cyanochroit	315
— — — künstlich	558	— Eigenschaften des	315
— — — von Leona Heights,		— Formel des	315
— — — Alameda Co.	557	— Genesis des	316
— — — von Liard Post B.C.	558	— optische Eigenschaften des	316
— — — von Perry County in		— Vorkommen des	316
— — — Ohio	558	Cyanochrom (siehe Cyanochroit)	315
— — — vom Rammelsberg bei		Cyanose (siehe Kupfervitriol)	279
— — — Goslar	558	Cyanotrichit (siehe Lettsomit)	317
— — — von der Redington		Cyprusit	568
— — — Quecksilbermine in Californien	558	— Analyse des	568
— — — von Santa Maria Mts,		— Formel des	569
— — — eastern Riverside Co. in Cali-		— Vorkommen des	569
— — — forniern	558		
— — — von der Sierra de la		Darapskit	668
— — — Caparossa, Chile	557	— Analysen des	668
— — — von Südamerika	557	— Eigenschaften des	669
— — — von Sulfurbank in Ca-		— Formel des	669
— — — lifornien	557	— Synthese des	669
— — — von Tierra amarilla bei		— Vorkommen des	669
— — — Copiapò in Chile	557	Daryt (siehe Alunogen)	362
— — — von Vignera auf Elba	558	Devillin (siehe Langit)	302
— B Copiapit	560	Dewindtit	964
— Formel des	558	— Analysenzusammenstellung des	965
— optische Eigenschaften des	556	— Eigenschaften des	966
— Paragenesis des	570	— Formel des	966
— physikalische Eigenschaften des	555	— Radioaktivität des	967
— RO-haltende	559	— Vorkommen des	967
— Wassergehalt des	558	Dietrichit	263
B-Copiapit	560	— Analyse des	263
Coquimbit	548		

- Dietrichit, Eigenschaften des 264
 — Formel des 264
 Dietzeit 742
 — Analysenzusammenstellung des 742
 — Eigenschaften des 743
 — Formel des 742
 Dioxylyt (siehe Lanarkit) 630
 Dolerophan (siehe Dolerophanit) 266
 Dolerophanit 266
 — Analysen des 266
 — Eigenschaften des 266
 — Entstehung des 267
 — Synthese des 267
 Doughtyit 385
 Douglasit 1232
 — Formel des 1232
 — Genesis des 1233
 — Synthese des 1232
 Dreelit (siehe Baryt) 227
 — Analyse des 230
 Dumontit 963
 — Ähnlichkeit mit anderen Mineralien 964
 — Analyse des 963
 — Eigenschaften des 964
 — Formel des 963
 — Vorkommen des 964
 Dumreicherit 530
 — Analysen des 531
 — Eigenschaften des 532
Eisenauna 491
Eisenammoniumalaun 492
Eisenchrom (siehe Chromit) 680
Eisengehalt der Salzlagerstätten 1244
Eisenkupfer-Chalkanthit (siehe Zinkboothit) 297
Eisensulfate 537
 — alkali- und monoxydehaltende
 Ferrisulfate 585
 — Amaranthit 561
 — Bartholomit 580
 — Bilinit 578
 — Borgströmit 567
 — Botryogen 574
 — Castanit 562
 — Copiapit 555
 — — B-Copiapit 560
 — Coquimbit 548
 — Cyprusit 568
 — Doppelsalze des Ferrosulfates mit dem Aluminiumsulfat 545
 — Ferrinatrium 581
 — Ferrisulfate 546
 — Ferrosulfate 540
 — Fibroferrit 563
 — Geschichtliches 537
 — Glockerit 569
 — Halotrichit 545
 — Idrizit 579
 — Ihleit 553
 — Janosit 553
Eisensulfate, Jarosit 587
 — Kaliumferrisulfate 582
 — Karphosiderit 566
 — Kornelit 555
 — Kubeit 579
 — Melanterit 540
 — Metavoltin 582
 — Natriumferrisulfate 580
 — Paragenese der Ferrisulfate 570
 — Pastreit 569
 — Planoferrit 566
 — Quenstedtit 552
 — Quetenit 578
 — Raimondit 568
 — Rhomboklas 546
 — Römerit 575
 — Sideronatrium 580
 — Slavikit 591
 — Tauriscit 543
 — Urusit 581
 — Utahit 565
 — Verbindungen der Ferrisulfate mit Monoxyden 574
 — Vitriolocker 569
 — Voltait 585
Eisenvitriol (siehe Melanterit) 540
Eisenvitriol, roter (siehe Botryogen) 574
Eliasit (siehe Gummit) 950
Ellsworthit 955
 — Alter des 956
 — Analyse des 955
 — Eigenschaften des 956
 — Formel des 955
 — Radioaktivität des 956
 — Vorkommen des 956
Elsässer Kalilager 1360
Entstehung der Salzlagerstätten 1250
 — Absinken in die Erde 1283
 — Auflösung von Salzen bei konstanter Temperatur 1264
 — Ausscheidungsfolge der Salze, primäre 1271
 — Hutbildungen 1291
 — Kristallisationsbahnen 1261
 — Literaturübersicht über 1292
 — Löslichkeit der Borate 1258
 — Löslichkeit der bromhaltigen Salze 1258
 — Löslichkeit der Kalksalze 1258
 — Löslichkeitsdarstellung der im Meerwasser gelösten Salze 1253
 — Löslichkeitsverhältnisse der im Meerwasser gelösten Salze 1251
 — Meerwasser, Zusammensetzung des 1252
 — Mengen der sich ausscheidenden Salze 1263
 — Salzausscheidungen bei periodischer Schwankung der Verdunstungstemperaturen zwischen 15 und 35° 1276

- Entstehung der Salzlagerstätten, Salzfolgen nach dem Erkalten 1289
- Salzmengen bei isothermem Verdunsten 1275
- Schichtenstoß der primären Ausscheidung 1279
- Schmelzen von Astrakanit 1267
- — von Carnallit 1269
- — von Kainit 1269
- — kristallwasserhaltiger Salze 1266
- — von Loewit 1267
- — bei verschiedenen Temperaturen 1266
- Schmelzvorgänge, verschiedene 1271
- Temperaturen bei der primären Salzausscheidung 1282
- Umwandlung der Salzschieben beim Absinken in die Erde und beim Aufsteigen 1283
- Verhalten der Lösungen bei konstanter Temperatur 1261
- Zeitdauer der Salzausscheidungen 1280
- Zusammensetzung der Salzschieben nach ihrer stärksten Erwärmung 1286
- Enysit 319
- Analysenzusammenstellung des 319
- Eigenschaften des 320
- Formel des 320
- Eosit 806
- Epsomit (siehe Bittersalz) 19
- kobaltführendes 114
- Erdalkalisulfate 10
- Erythrosiderit 1415
- Analysen des 1416
- Eigenschaften des 1417
- Formel des 1416
- Genesis des 1417
- Synthese des 1416
- Vorkommen des 1417
- Estrichgips (siehe technische Verwertung des Gipseß) 155
- Ettringit 535
- Analysenzusammenstellung des 535
- Chalkomorphit 536
- Eigenschaften des 536
- Euchlorin 270
- Analysenzusammenstellung des 270
- Eigenschaften des 272
- Formel des 271
- Exanthalit (siehe Glaubersalz) 85
- Exanthalose 156
- Faserbaryt (siehe Baryt) 227
- Fasergips (siehe Gips) 120
- Fauserit 599
- Federalaun (siehe Alunogen) 361
- (siehe Halotrichit) 345
- (siehe Pickeringit) 523
- Felsöbányit 383
- Analysen des 383
- Felsöbányit, Eigenschaften des 383
- Genesis des 384
- Ferberit (siehe Wolframit) 824
- Eigenschaften des 847
- Synthese des 848
- Paragenesis des 848
- Vorkommen des 848
- Ferrinatrium 581
- Analysenzusammenstellung des 581
- Formel des 582
- physikalische Eigenschaften des 581
- Genesis des 582
- Synthese des 582
- Ferrisulfate 546
- Ferritetrasulfat (siehe Rhombo-klas) 546
- Ferritungstit 813
- Ferriwolframhexahydrat (siehe Ferritungstit) 813
- Ferrochromat (siehe Chromit) 680
- Ferrochromit (siehe Chromit) 680
- Ferrogoslarit (siehe Goslarit) 255
- Ferronatrium (siehe Ferrinatrium) 581
- Ferropallidit (siehe Szomolnokit) 543
- Ferrosulfate 540
- Ferrotungstat (siehe Wolframit-Ferberit) 847
- Ferrowolframit (siehe Wolframit-Ferberit) 847
- Fibroferrit 563
- Analysenzusammenstellung des 564
- Formel des 564
- optische Eigenschaften des 563
- Paragenesis des 570
- Vorkommen des 569
- Fluor 974
- Analysenmethode des 974
- Gasmenge im Mt. Pelé 995
- Vorkommen des 993
- Fluoride der Alkalien 1421
- Fluorwasserstoff 1421
- Fluorwasserstoffsäure 1421
- Flußsäure 1421
- Footit 310
- Fourmarierit 944
- Ähnlichkeit mit anderen Mineralien 945
- Analysen des 944
- Eigenschaften des 945
- Formel des 944
- Vorkommen des 945
- G**alitzenstein (siehe Goslarit) 254
- grüner (siehe Melanterit) 540
- Garnsdorffit (siehe Pissophan) 386
- Gekrösestein (siehe Anhydrit) 187
- Gelbbleierz (siehe Wulfenit) 784
- Gelbeisenerz (siehe Copiapit) 555
- (siehe Jarosit) 587
- Geochemie des Urans 969
- Glaserit 165
- Analysenzusammenstellung des 165

- Glaserit, Bleigehalt des 166
 — Brechungsquotienten des 168
 — Genesis des 168
 — Kristallform des 165
 — Löslichkeit in Wasser usw. 40, 168
 — — — und Natriumchlorid 42
 — physikalische Eigenschaften des 167
 — Vorkommen des 168
 Glauberit 163
 — Analysenzusammenstellung des 163
 — Brechungsquotienten des 164
 — Eigenschaften des 164
 — Kristallform des 163
 — Löslichkeit des 164
 — Vorkommen des 161
 — Zusammensetzung des 163
 Glaubersalz 18
 — Analysen des 18
 — Gewinnung des 1409
 — Löslichkeit des 64
 — physikalische Eigenschaften des 19
 — Vorkommen des 19
 Gilpinit 649
 — Analysenzusammenstellung des 649
 — Eigenschaften des 650
 Gips 120
 — Absatz aus wäßriger Lösung 144
 — Ätzfiguren des 129
 — Analysenzusammenstellung des 120
 — Brechungsquotienten des 123
 — Dielektrizitätskonstanten des 128
 — Einachsigkeit des 126
 — Entwässerung des 134
 — Entwässerungsprodukte des 137, 155
 — Farbe des 123
 — Formel des 121
 — Genesis des 150
 — Gewichtsverluste beim Erwärmen 135
 — Kristallisationsgeschwindigkeit des 144
 — Löslichkeit des 130
 — Neubildungen des 148
 — optische Konstanten des 123
 — physikalische Eigenschaften des 120
 — Pseudomorphosen des 139, 143
 — Schaumspat 142
 — Synonyme des 120
 — Synthese des 145
 — technische Analysen des 121
 — technische Verwendung des 155
 — thermische Eigenschaften des 127
 — Varietäten des 120
 — Verwitterung des 145
 — Volumänderung des 139
 — Vorkommen des 152
 — Umwandlung des 139
 Glockerit-Vitriolocker 569
 — Analyse des 569
 Gordaït (siehe Ferrinatrium) 581
 Goslarit 254
 — Analysenzusammenstellung des 254
 — Brechungsquotienten des 256
 — Cuprogoslarit 254
 — Eigenschaften des 256
 Goslarit, Formel des 256
 — Genesis des 261
 — Löslichkeit des 260
 — Mischkristalle des 257
 — Mischung mit Boothit 259
 — Synthese des 257
 — thermische Eigenschaften des 257
 — Verwendung des 262
 — Vorkommen des 261
 Grauer Salzton 1312
 Guanovulit 16
 — Analysen des 16
 — Eigenschaften des 17
 — Formel des 16
 Gummierz (siehe Gummit) 950
 Gummit 950
 — Analysenzusammenstellung des 950
 — — ältere Analysen 950
 — — neuere Analysen 951
 — Eigenschaften des 953
 — Formel des 952
 — Genesis des 953
 — Vorkommen des 953
 Gyps (siehe Gips) 120
 Haarsalz (siehe Alunogen) 362
 Halbitriolblei (siehe Lanarkit) 630
 Halit (siehe Steinsalz) 1026
 Halleiner Salzlagerstätte 1340
 Haller Salzlagerstätte 1340
 Hallit (siehe Aluminit) 387
 Hallstätter Salzlagerstätte 1340
 Halogene 974, 1007
 — Analysenmethode der 974
 Haloidsalze 1007
 — Ammoniumcarnallit 1205
 — Bischofit 1210
 — Bromammoniumcarnallit 1209
 — Bromcarnallit 1200
 — Carnallit 1185
 — Douglasit 1232
 — Einteilung der 1008
 — Jod-Ammoniumcarnallit 1205
 — Jodcarnallit 1204
 — Natriumbromid 1136
 — Natriumchloriddihydrat 1135
 — Natriumjodid 1138
 — Rinneit 1232
 — Steinsalz 1026
 — Sylvit 1142
 Halotrichit 545
 — Analysenzusammenstellung des 545
 — Darstellung des 545, 546
 — Formel des 545
 Hanksit 663
 — Analysenzusammenstellung des 663
 — Eigenschaften des 664
 — Synthese des 664
 Hannover Typus (der deutschen Kalisalzlagerstätten) 1326
 — älteres Kalilager 1328
 — älteres Steinsalz 1326

Hannover Typus (der deutschen Kalisalz'agerstätten), Decksteinsalz 1329
 — grauer Salzton 1329
 — Hauptanhydrit 1331
 — jüngeres Steinsalz 1332
 Hartsalz 1403
 — Analysen des 1403, 1404
 Hartsalz (im Staßfurter Revier) . 1311
 Hauptanhydrit im Staßfurter Revier 1313
 Hepatit (siehe Baryt) 227
 — Analysen 232
 Herapath (siehe Alunogen) 361
 Hercynitchromit (siehe Chromit) 693
 Herrengrundit 307
 — Analysen des 307
 — Formel des 307
 — Eigenschaften des 307
 — Vorkommen des 308
 Hexahydrit 21
 — Analysen des 22
 — Eigenschaften des 22
 — Löslichkeit des 46, 47, 59, 64, 70, 82
 — Vorkommen des 22
 Himmelsmehl (siehe Gips) 120
 Hoevelit (siehe Sylvin) 1142
 Hohmannit (siehe Amarantit) . . . 561
 Hokutolit 251
 — Analysen des 251
 — Eigenschaften des 252
 — Radioaktivität des 252
 Hübnerit (siehe Wolframit) 824
 — Eigenschaften des 846
 — Synthese des 847
 Hversalz (siehe Halotrichit) 545
 Hydrocyan (siehe Hydrocyanit) . . 265
 Hydrocyanit 265
 — Analysen des 265
 — Eigenschaften des 265
 — Synthese des 266
 Hydrofluorit 1421
 Hydrohalit (siehe Natriumchlorid-dihydrat) 1135

Idrizit 579
 Ihleit 553
 — Analysen des 554
 — Eigenschaften des 555
 — Vorkommen des 553
 Ilesit 598
 — Analyse des 598
 — Eigenschaften des 599
 — Formel des 598
 — Vorkommen des 599
 Ilsemannit 775
 — Analysenzusammenstellung des 775
 — chemische Eigenschaften des . . 776
 — Formel des 776
 — Genesis des 778
 — physikalische Eigenschaften des 776
 — Synthese des 777

Ilsemannit, Vorkommen des 778
 Ignatiëwit (siehe Loewigit) 521
 Ischler Salzlagerstätte 1340

Janosit 553
 Janthinit 941
 — Analyse des 941
 — Eigenschaften des 941
 — Formel des 941
 — Vorkommen des 942
 Jarosit 587
 — Analysenzusammenstellung des 588
 — Analyse des — von American Fork (Utah) 589
 — — — — von Beaver Co. (Utah) 589
 — — — — von Baranco Jarosa, Sierra Almagrera in Spanien . 589
 — — — — von der Bossmine in Nevada 589
 — — — — von der Buxton Mine, Lawrence Co., in Süd-Dakota . 589
 — — — — von Capo d'Arco auf Elba 589
 — — — — von Capo Calamita auf Elba 589
 — — — — von Chaffe County, Colorado 588
 — — — — von Chihuahua Mea . 589
 — — — — von Cooks Peak (New Mexico) 589
 — — — — von Kolosoruk bei Bilin 591
 — — — — von der Kryukovsky-Grube im Altai 590
 — — — — des künstlichen 591
 — — — — von Kundip, Phillips River Goldfield (West-Australien) 590
 — — — — von Mammoth Mine im Tintic Distrikt in Utah . . 588
 — — — — von Modum in Norwegen 591
 — — — — von der Nikolaevsky-Grube im Altai 590
 — — — — von der Pigeon Mine, Rico Mountain (Colorado) . . . 589
 — — — — von Saint Felix de Pallières (Gard) 589
 — — — — von der San Joy Mine, Santa Eulalia (Chihuahua) . . . 589
 — — — — von Sichotin bei Kunistadt in Mähren 589
 — — — — von Soda Springs Valley (New Mexico) 589
 — — — — von Spanien 589
 — — — — von der Vulturmine in Arizona 588
 — — — — von der Zyranovsky-Grube im Altai 590
 — Argentojarosit 591
 — Eigenschaften des 587
 — Formel des 590
 — Genesis des 591

- Jod 974
 — Analysenmethode des 974
 — in Mineralien und Gesteinen 1001
 — Vorkommen des 1000
 Jod-Ammoniumcarnallit 1205
 Jodcarnallit 1204
 Jodgehalt der Salzlagerstätten 1243
 Jodochromsaures Calcium (siehe Dietzeit) 742
 Johannit 648
 — Analyse des 648
 — Eigenschaften des 648
 — Radioaktivität des 649
 — Vorkommen des 648
 Jossait 738
- Kainit** 28
 — Analyse des 28
 — Brechungsquotienten des 29
 — Eigenschaften des 28
 — Löslichkeit des 70
 — Schmelzen von 1268
 — Vorkommen des 29
 — Zusammensetzung des 28
 Kalijarosit (siehe Jarosit) 588
 Kalilagerstätten 1233
 — Ammoniumgehalt der 1244
 — Borsäuregehalt der 1246
 — Nitratgehalt der 1244
 Kalilagerstätten Deutschlands 1297
 — Hannover-Typus 1326
 — Staßfurter-Typus 1301
 — Südharz-Typus 1317
 — Werra-Typus 1321
 Kalilagerstätten im Elsaß 1361
 — Rußlands 1368
 — Spaniens 1379
 Kalinit (siehe Kaliumalaun) 433
 Kalioalunit (siehe Alunit) 497
 Kalisalzsorten 1404
 Kaliumalaun 433
 — Analysenzusammenstellung des 434
 — analytische Methoden des 437
 — Brechungsexponenten des 449
 — chemische Eigenschaften des 438
 — chemische Konstitution des 407
 — Dampfdruck des 452
 — Dichtebestimmungen des 449
 — Dielektrizitätskonstante des 450
 — Dispersion des 450
 — Doppelbrechung des 413
 — Elastizitätskoeffizienten des 451
 — Farbe des 417
 — Genesis des 467
 — Gewinnung des 467
 — Härte des 451
 — isomorphe Mischbarkeit des 428
 — Kristallisationsgeschwindigkeit des 443
 — Kristallisationskraft des 445
 — Löslichkeit des 420, 446, 455
- Kaliumalaun, magnetische Suszeptibilität des 450
 — Molekularvolumina des 408, 449
 — Molekularwärme des 452
 — optische Eigenschaften des 410, 446
 — physikalische Eigenschaften des 438
 — physikalische Konstanten des 407
 — Reflexionsvermögen des 418
 — Schmelzpunkt des 418, 452
 — spezifische Gewichte des 407
 — Synthese des 465
 — thermische Ausdehnung des 451
 — Tribolumineszenz des 451
 — Verwendung des 469
 — Vorkommen des 467
 — Wachstum des 438
 — Wachstumsgeschwindigkeit des 442
 — Zusammensetzung des 435
 Kaliumbromid 1175
 — Ausdehnungskoeffizient des 1177
 — Brechungsquotienten des 1176
 — Dampfdruck des 1025
 — Dichte des 1017, 1176
 — Dielektrizitätskonstante des 1025
 — Eigenschaften des 1175
 — Gewinnung des 1411
 — Gitterkonstanten des 1016
 — Kristallstruktur des 1013
 — kubischer Ausdehnungskoeffizient des 1024
 — Löslichkeit des 1177
 — Molekularrefraktion des 1022
 — Molekularvolumen des 1020
 — Schmelzpunkt des 1176
 — Schmelzpunkts - Äquivalentleitvermögen des 1026
 Kaliumbromomagnesiathexahydrat (siehe Bromcarnallit) 1200
 Kaliumchromalaun 482
 — Darstellung des 490
 — Eigenschaften des 483
 — Verwendung des 490
 Kaliumchromat 723
 — Löslichkeit des 724
 — optische Eigenschaften des 724
 — physikalische Eigenschaften des 723
 — Schmelzpunkt des 724
 — spezifische Wärme des 723
 Kaliumcuprisulfate 315
 Kaliumeisenalaun 491
 Kaliumferrichloridmonohydrat (siehe Erythrosiderit) 1415
 Kaliumferrisulfate 582
 Kaliumfluorid 1428
 Kaliumjodid 1177
 — Bildungswärme der Mischkristalle des 1024
 — Brechungsquotient des 1021, 1179
 — Dampfdruck des 1025
 — Dichte des 1017, 1177
 — elektrische Leitfähigkeit des 1178
 — Farbe des 1177
 — Gitterkonstante des 1016

Kaliumjodid, kubischer Ausdehnungskoeffizient des	1024	Kieselgips (siehe Anhydrit)	187
— Kristallstruktur des	1013	Kieserit	22
— Löslichkeit des	1178	— Analysen des	23
— Molekularrefraktion des	1022	— Brechungsquotienten des	23
— Molekularvolumen des	1018, 1019	— Eigenschaften des	23
— parallele Verwachsung des	1012	— Löslichkeit des	46
— Schmelzpunkt des	1178	— Verwendung des	1409
— Schmelzpunkts - Äquivalentleitvermögen des	1026	— Vorkommen des	23
Kaliummagnesiumchlorid-hexahydrat (siehe Carnallit)	1185	Kieseritischer Halitcarnallit im Staßfurter Revier	1310
Kaliummanganchlorid (siehe Chloromanganokalit)	1418	Kieseritregion des Staßfurter Salzlagers	1306
Kaliumpentaferriat-monohydrat (siehe Erythrosiderit)	1415	Klinocrocit	537
Kaliumsulfat	168	Knoxvillit	671
— Analysen des	169	Kobalt-Chalkantit (siehe Zinkboothit)	297
— Dimorphie	170	Kobaltsulfate	605
— Eigenschaften des	169	— Heptahydrat	608
— Gewinnung des	1408	Kobaltsulfat-Heptahydrat (siehe Bieberit)	606
— Löslichkeit des	170	Kobaltvitriol (siehe Bieberit)	606
— physikalische Eigenschaften des	169	Kochsalz (siehe Steinsalz)	1026
— Zusammensetzung des	169	Koehlinit	804
Kaliumtrichloromagnesiathexahydrat (siehe Carnallit)	1185	Königit (siehe Brochantit)	272
Kalochrom (siehe Krokoit)	733	Kohlenvitriolbleispat (siehe Lanarkit)	630
Kaluszit (siehe Syngenit)	29	Komplexe Verbindungen von Sulfaten mit Haloiden, Carbonaten, Phosphaten und Nitraten	657
Kamarezit	304	— Burkeit	661
— Analysen des	304	— Creedit	661
— Eigenschaften des	305	— Darapskit	668
— Formel des	304	— Hanksit	663
Karpathische Steinsalzlagerstätten	1349	— Natriumsulfocarbonat	663
— Altrumänien	1354	— Nitroglauberit	669
— äußerer Karpathenbogen	1354	— Sulfohalit	660
— Boehma	1350	— Trudellit	662
— innerer Karpathenbogen	1357	— Tychit	665
— Kalusz	1352	Körnellit	555
— Stebnik	1352	Krisuvigit (siehe Brochantit)	272
— Wieliczka	1350	Kröhnkeit	311
Karphosiderit	566	— Analysenzusammenstellung des	311
— Analysenzusammenstellung des	566	— Eigenschaften des	312
— Eigenschaften des	567	— Formel des	312
Kauait	521	— Genesis des	313
— Analyse des	521	— Synthese des	312
— Eigenschaften des	522	— Vorkommen des	313
Keramohalit (siehe Alunogen)	361	Kröhnkit (siehe Kröhnkeit)	311
— (siehe Pickeringit)	523	Krokoit	733
Keramostypterit (siehe Alunogen)	361	— Analysenmethode des	677
Karpathische Salzlagerstätten	1349	— Analysenzusammenstellung des	733
— Altrumänien	1354	— — künstliche	736
— Bochnia	1350	— Eigenschaften des	734
— innerer Karpathenbogen	1357	— Formel des	734
— Wieliczka	1350	— Genesis des	737
Karstenit (siehe Anhydrit)	187	— Löslichkeit des	735
Kasolit	949	— Synthese des	736
— Analysenzusammenstellung des	949	— Vorkommen des	737
— Eigenschaften des	949	Krugit	34
— Formel des	949	— Analysen des	34
— Radioaktivität des	950	— Eigenschaften des	34
— Vorkommen des	950	— Löslichkeit des	34

- Krugit, Vorkommen des 34
 Kubeit 579
 Kupferbleispat (siehe Linarit) 632
 Kupferbleisulfat (siehe Linarit) 632
 Kupfergehalt der Salzlager 1249
 Kupfer-Natriumsulfate 311
 Kupfersamterz (siehe Lettsomit) 317
 Kupfersulfate 265
 — Aluminiumcuprisulfate 317
 — Antlerit 267
 — Armit 305
 — Arzrunit 316
 — basische-wasserhaltige 300
 — Boothit 288
 — Brochantit 272
 — Chalkanthit 279
 — Chalkoaluminat 320
 — chlorhaltige 308
 — Chlorothionit 278
 — Connelit 308
 — Cyanochroit 315
 — Dolerophanit 266
 — Enysit 318
 — Euchlorin 270
 — Footeit 310
 — Hydrocyanit 265
 — Kaliumcuprisulfate 314
 — Kamarezit 304
 — Kröhnkeit 311
 — Kupfer-Natriumsulfate 311
 — Langit 300
 — Lettsomit 317
 — Natriumkupfersulfate 311
 — Natrocalcit 313
 — Phillipit 323
 — Pisanit 290
 — Serpierit 299
 — Spangolith 321
 — Stelznerit 267
 — Warringtonit 272, 278
 — wasserfreie 265
 — wasserhaltige 279, 300
 — Wernadskyit 305
 — Woodwardit 318
 Kupfersulfat-Heptahydrat
 (siehe Boothit) 288
 Kupfervitriol 279
 — Ätzfiguren des 282
 — Analysenzusammenstellung des 280
 — Brechungsquotienten des 281
 — chemische Eigenschaften des 281
 — Dampfspannung des 283
 — Formel des 280
 — Genesis des 286
 — Löslichkeit des 285
 — optische Eigenschaften des 281
 — physikalische Eigenschaften des 281
 — Synthese des 286
 — Verwendung des 288
 — Verwitterung des 282
 — Vorkommen des 287
 — Wasserverlust des 283
 — zinkhaltiger 296
 Kupfer-Zink-Melanterit (siehe
 Zinkboothit) 297
 Lamprophan 638
 Lanarkit 630
 — Analysen des 630
 — Eigenschaften des 631
 — Genesis des 632
 — Synthese des 631
 — Vorkommen des 632
 Langbeinit 161
 — Analysenzusammenstellung des 161
 — Brechungsquotienten des 162
 — Eigenschaften des 162
 — Löslichkeit des 59
 — Vorkommen des 162, 163
 — Zusammensetzung des 162
 Langit 300
 — Analysenzusammenstellung des 301
 — Brechungsquotienten des 704
 — Devillin 302
 — Eigenschaften des 303
 — Formel des 302
 — Genesis des 303
 — Konstitutionsformel des 302
 — Synthese des 303
 — Vorkommen des 303
 Lapis saecularis (siehe Gips) 120
 Laxmannit (siehe Vauquelinit) 740
 Leadhillit 642
 — Analysenzusammenstellung des 642
 — Eigenschaften des 644
 — Formel des 643
 — Genesis des 645
 — Umwandlung des 645
 — Vorkommen des 645
 Lecontit 15
 — Analyse des 15
 — Eigenschaften des 15, 16
 — Formel des 15
 — Synthese des 16
 Leedsit (siehe Baryt) 227
 — Analyse des 231
 Lehmannit (siehe Krokoit) 733
 Leonit 27
 — Analysen des 27
 — Brechungsquotienten des 28
 — Eigenschaften des 28
 — Löslichkeit des 59
 — Vorkommen des 28
 — Zusammensetzung des 27
 Leopoldit (siehe Sylvin) 1142
 Lettsomit 317
 — Analysenzusammenstellung des 317
 — Beziehung zu Bisbeeit 318
 — Brechungsquotienten des 318
 — Eigenschaften des 317
 — Formel des 317
 — Vorkommen des 318
 Leuchtspat, Bologneser (siehe
 Baryt) 227
 Linarit 632
 — Analysenzusammenstellung des 632

Linarit, Eigenschaften des	633	Mallardit, Analysen des	596
— Formel des	633	— Eigenschaften des	596
— Genesis des	633	— Formel des	596
— Vorkommen des	633	— Synthese des	597
Lithium-Aluminium-Sulfat	392	— Vorkommen des	597
Löslichkeit der Borate	1258	Mamanit	113
Löslichkeit der bromhaltigen		Manganchalkantit (siehe Zink-	
Salze	1258	boothit)	297
Löslichkeit der Kalksalze	1258	Manganchromit (siehe künst-	
Löslichkeit der Sulfate der		licher Chromit)	705
Salzlagerstätten	35	Mangan-Fauserit	599
— von Astrakanit	49, 53, 64, 82	— Analyse des	599
— von Glaserit	40, 42, 49, 53, 64	— Eigenschaften des	600
— von Glaubersalz	64, 82	— Formel des	599
— von Hexahydrat	46, 47, 59, 64, 70, 82	Manganolangbeinit	604
— von Kainit	70, 82	Mangansulfate	592
— von Kieserit	46, 47, 59, 64, 70, 82	— Fauserit	598
— von Krugit	106, 107	— Ilesit	598
— von Langbeinit	59, 64, 70	— Löslichkeit der	597
— von Loewit	49, 53, 82	— Magnesiumfauserit	600
— von Leonit	53, 64, 70, 82	— Mallardit	596
— von Magnesiumsulfat	49, 53	— Manganfauserit	599
— von Natriumsulfat	35, 42, 49, 53	— Manganolangbeinit	604
— von Polyhalit	106, 107	— Mischkristalle	600
— von Reichardt	46, 47, 59, 64, 70, 82	— Szmikit	595
— von Schönit	53, 64, 70, 82	— Verwitterung der	598
— von Syngenit	105, 106, 107	Mangansulfat-Heptahydrat	
— von Vanthoffit	49, 53	(siehe Mallardit)	596
— von Thenardit	64	Mangansulfat-Monohydrat	
Löslichkeitsdarstellung der im		(siehe Szmikit)	595
Meerwasser gelösten Salze	1253	Marienglas (siehe Gips)	120
Löweit	25	Martensit (siehe Sylvingesteine)	1161
— Analysen des	25	Mascagnin	11
— Brechungsquotienten des	26	— Eigenschaften des	12
— Eigenschaften des	25	— Formel des	12
— Löslichkeit des	49	— Löslichkeit des	12
— Schmelzen von	1267	— Verwertung des	13
— Vorkommen des	26	— Vorkommen des	13
— Zusammensetzung des	25	— Zusammensetzung des	12
Löwigit	518	Melanterit	540
— Analysenzusammenstellung des	518	— Analysenzusammenstellung des	540
— Calafatit	520	— Dilatomerversuche an	542
— Eigenschaften des	519	— Eigenschaften des	541
— Formel des	519	— Formel des	540
— Genesis des	519	— Löslichkeit des	541
— Ignatiewit	521	— spezifische Wärme des	542
— Synthese des	519	Masrit (siehe Apjohnit und Bosje-	
— Wassergehalt des	519	mannit)	533
Luckit (siehe Melanterit)	540	Maxit (siehe Leadhillit)	642
M		Medjdit	650
Magnesiaalaun (siehe Pickeringit)	523	Medschidschit (siehe Medjdit)	650
Magnesiazinkalaun	533	Meerwasser, Zusammensetzung	
Magnesiumbromid - Hexa-		des	1252
hydrat	1214	Megabasit (siehe Wolframit-Hüb-	
Magnesiumchlorid - Hexahy-		nerit)	846
drat (siehe Bischofit)	1209	Melanochroit	738
Magnesiumchromit (siehe künst-		— Analysenmethode des	677
licher Chromit)	706	— Analyse des	738
Magnochromit (siehe Chromit)	680	— — des künstlichen	739
— Analysen des	693	— Eigenschaften des	738
Mallardit (siehe Bittersalz)	19	— Synthese des	739
Mallardit	596	Mendelejevit	953
		— Analyse des	953

- Mendelejevit, Eigenschaften des 954
 — Formel des 953
 — Vorkommen des 954
 Mendozit 394
 — Analysen des 394
 — Genesis des 395
 — optische Eigenschaften des . . . 394
 — Synthese des 394
 — Vorkommen des 395
 Mercurisulfat 325
 Mercurosulfat 324
 Metaanhydrit (siehe Dimorphie
 des Calciumsulfates) 189
 Metakupferuranit (siehe Torber-
 nit) 960
 Metatorbernit 960
 — Analysenzusammenstellung des 960
 — Eigenschaften des 961
 — Formel des 960
 — Vorkommen des 962
 Metavoltin 582
 — Analysenzusammenstellung des 583
 — Formel des 583
 — Synthese des 585
 Meymacit (siehe Molybdänocker) 770
 Meymacit 812
 — Analysenzusammenstellung des 812
 — chemische Eigenschaften des . 813
 — Vorkommen des 813
 Michellévyt (siehe Baryt) 227
 Millosevichit 537
 Minasragrit 656
 Mirabilit (siehe Glaubersalz) . . . 18
 Misenit 177
 — Analysenzusammenstellung des 177
 — Eigenschaften des 178
 — Formel des 177
 — Synthese des 178
 — Vorkommen des 178
 Misy (siehe Copiapit) 555
 Mitchellit (siehe Chromit) 680
 — Analyse des 692
 Molybdän 743
 — analytische Methode des 745
 — — Bleimolybdat-Methode 750
 — — der Gesteine mit Molybdän-
 gehalt 761
 — — maßanalytische Bestimmung
 des 750
 — — Molybdäntrioxyd-Methode . . . 749
 — — Natriumsuperoxydaufschluß . . 759
 — — technische Gehaltsbestim-
 mung des 757
 — analytische Trennung des — von
 anderen Elementen 752
 — — Trisulfat-Methode 748
 — — Wulfenitanalyse 760
 — geochemische Verteilung 743
 — qualitativer Nachweis des 745
 Molybdänbleierz (siehe Wulfenit) 784
 Molybdänbleispat (siehe Wulfen-
 nit) 784
 Molybdänocker 770
 — Analysenzusammenstellung des 770
 — — des synthetischen 772
 — chemische Eigenschaften des . . 771
 — Formel des 771
 — Genesis des 777
 — Löslichkeit des 772
 — physikalische Eigenschaften des 772
 — Synthese des 772
 — Vorkommen des 772
 Molybdänoxyd 773
 — chemische Eigenschaften des . . 773
 — Formel des 773
 — physikalische Eigenschaften des 773
 — Reflexionsvermögen des 774
 — Schmelzpunkt des 774
 — Synthese des 775
 — Vorkommen des 775
 Molybdänoxyd, blaues (siehe
 Ilsemanit) 775
 — gelbes (siehe Molybdänoxyd) . . 773
 Molybdänoxyde 770
 Molybdänsäure, unreine (siehe
 Molybdänoxyd) 773
 Molybdate 781
 — Achrematit 806
 — Belonesit 781
 — Chillagit 804
 — dreiwertiger Elemente 807
 — Eosit 806
 — Koechlinit 864
 — Paterait 805
 — Powellit 781
 — Wulfenit 784
 Molybdosodalith 807
 Montmartrit (siehe Gips) 120
 Morenosit 611
 — Analysenzusammenstellung des 611
 — Eigenschaften des 612
 — Formel des 612
 — Genesis des 613
 — Löslichkeit des 614
 — Mischkristalle des 615
 — Pyromelin 612
 — Verwitterung des 614
 — Vorkommen des 613
 Moronolith (siehe Jarosit) 587
 Muriacit (siehe Anhydrit) 187
 Nasturan (siehe Pechblende) 909
 Natriumammoniumsulfat-Di-
 hydrat (siehe Lecontit) 15
 Natriumbromid 1136
 — Brechungsquotienten des 1137
 — Dampfdruck des 1025
 — Dichte des 1017, 1137
 — elektrische Leitfähigkeit des . . 1138
 — Gitterkonstanten des 1016
 — Kristallstruktur des 1014
 — kubischer Ausdehnungskoeffi-
 zient des 1024
 — Löslichkeit des 1137
 — Mischungen mit Natriumchlorid 1138

Natriumbromid, Molekularrefraktion des 1022
 — Molekularvolumen des 1020
 — Schmelzpunkt des 1137
 — Schmelzpunktsäquivalentleitvermögen des 1026
 Natriumchlorid (siehe Steinsalz) 1026
 Natriumchloriddihydrat 1135
 Natriumchromat 726
 Natriumferrisulfate 580
 Natriumfluorid 1421
 Natriumhydrat mit 10 Molekülen Wasser 1136
 Natriumhydrofluorid 1428
 Natriumjodid 1138
 — Brechungsquotient des 1138
 — Dampfdruck des 1025
 — Dichte des 1017, 1138
 — elektrische Leitfähigkeit des 1139
 — Kristallstruktur des 1014
 — kubischer Ausdehnungskoeffizient des 1024
 — Löslichkeit des 1139
 — Molekularrefraktion des 1022
 — Schmelzpunkts - Äquivalentleitvermögen des 1026
 Natrium-Kupfersulfate 311
 Natriumsulfat 18, 157
 — Dimorphie des 171
 Natriumsulfocarbonat 663
 Natrochalcit 313
 — Analysenzusammenstellung des 313
 — Eigenschaften des 314
 — Formel des 313
 — Vorkommen des 314
 Natrojarosit (siehe Jarositgruppe) 588
 Natronalaun 395
 — Analysenmethode des 339
 — Analysenzusammenstellung des 395
 — chemische Eigenschaften des 395
 — elektrische Leitfähigkeit des 397
 — Löslichkeit des 396
 — physikalische Eigenschaften des 395
 — Schmelzpunkt des 396
 — Synthese des 397
 — Vorkommen des 398
 Natronalunit (siehe Alunit) 399
 Natronalunit 495
 — Analysen des 496
 — Eigenschaften des 497
 Natronkalisimonyit 113
 Natronmagnesiaalaun (siehe Stüvenit) 532
 Nickelsulfate 610
 Nickelsulfat-Heptahydrat (siehe Morenosit) 611
 Nickelvitriol (siehe Morenosit) 611
 Nitratgehalt der Kalilagerstätten 1244
 Nitroglauberit 669
 Nivenit (siehe Pechblende-Ulrichit) 910

Oxysalze der Metalle der sechsten Vertikalreihe des periodischen Systems 1

Palacheit (siehe Botryogen) 574
 Palmierit 634
 — Analysenzusammenstellung des 634
 — Eigenschaften des 635
 — Formel des 634
 — Synthese des 634
 — Vorkommen des 635
 Paposit (siehe Amarantit) 561
 Paralunit 384
 — Analysenzusammenstellung des 384
 — Eigenschaften des 385
 — Entstehung des 385
 Parsonsit 962
 — Analysenzusammenstellung des 962
 — Eigenschaften des 963
 — Formel des 963
 — Vorkommen des 963
 Pastreit 569
 — Analysen des 570
 — Apatelit 570
 — Eigenschaften des 570
 Paterait 805
 — Analyse des 805
 — Eigenschaften des 806
 — Vorkommen des 806
 Pechblende 909
 — Analysenmethode der 871
 — Analysenzusammenstellung der 910
 — — Analyse der — von Änneröd bei Moss 911, 915, 918, 922, 923
 — — — von Arendal 916, 918
 — — — von Auselmyren bei Tvedestrand 919
 — — — von Black Hawk, Colorado 914
 — — — von Brancheville in Connecticut 911, 914
 — — — von Cardiff township, Ontario (Canada) 924
 — — — von Chinkolobwe, Kattanga, Oberkongo 925
 — — — von Colorado 919
 — — — vom Edelleutstollen, St. Joachimstal in Böhmen 926
 — — — vom Franciscigang, St. Joachimstal in Böhmen 926, 927
 — — — von Elvestad bei Moss 915, 916
 — — — von der Flat Rock Mine, Mitchell Co., North Carolina 914
 — — — von Garta in Arendal 911
 — — — vom Gayagebiet in Indien 918
 — — — von Glastonbury, Connecticut 912, 913
 — — — vom Glückaufgang, St. Joachimstal, Böhmen 926, 928

- Pechblende, Analyse der — von Grenvill County, South Carolina 917
 — — — von Gustavsgruben bei Änneröd, Moss 915
 — — — von Hale's quarry, Glastonbury, Connecticut . 912, 913
 — — — von Huggenäskilen bei Moss 911, 916
 — — — — von Joachimstal 910, 911, 919, 920, 926, 927
 — — — — von Johannegeorgenstadt 917
 — — — — von Karlshus, Raade bei Moss 923
 — — — — von Katanga, Oberkongo 925
 — — — — vom Lauf über dem Stollenhorizont, St. Joachimstal in Böhmen 926
 — — — — von Llano County, Texas 917, 918
 — — — — von Marietta, Grenville County, South Carolina . 917
 — — — — vom Mitchell County, North Carolina 914
 — — — — von Morogoro in Ostafrika 919, 923
 — — — — von Moss . 911, 915, 921
 — — — — vom Neu-England-Distrikt, Neu-Süd-Wales 918
 — — — — von Norwegen 919, 920, 921
 — — — — von Ottawa County, Quebec in Canada 917
 — — — — von Parry Sound, Ontario, Canada 924
 — — — — von Raade bei Moss 921, 923
 — — — — von Saetersdalen 910
 — — — — von St. Joachimstal in Böhmen 910, 911, 919, 920, 926, 927
 — — — — vom Schweizergang in St. Joachimstal 926, 927, 928
 — — — — von der Singar-Glimmergrube, Gayagebiet in Indien . 918
 — — — — von Skraatorp 916
 — — — — von Strömsheien, Sätersdalen 910
 — — — — synthetische 935
 — — — — vom Ulugurugebirge, Ostafrika 919, 923
 — — — — von Vaaler bei Moss . 923
 — — — — von Villeneuve, Ottawa County, Quebec in Canada . 917
 — — — — von der Westgrube, St. Joachimstal 926
 — — — — von Wilberforce, Cardiff township, Ontario 924
 — — — — vom Zeidlergang, St. Joachimstal, Böhmen 926, 928
 — chemische Eigenschaften der . 934
 — Formel der 928
 — Lagerstätten der 969
 — physikalische Eigenschaften der . 934
 — Synthese der 934
 Pechblende, Konstitution der . . 929
 — Vorkommen der 970
 — — von Colorado 973
 — — von Cornwall 972
 — — von Joachimstal 970
 — — von Katanga 974
 Pecherz (siehe Pechblende) . . . 909
 Pegmatitanhydrit (im Staßfurter Revier) 1314
 Peterait (siehe Paterait) 805
 Phillipit 323
 Phönicit (siehe Melanochroit) . . 738
 Phönicochroit (siehe Melanochroit) 738
 Phönikokroit (siehe Melanochroit) 738
 Phosphochromit (siehe Vauquelinit) 740
 Pickeringit 523
 — Analysenmethode des 339
 — Analysenzusammenstellung des . 523
 — — Analyse des — von Aix-les-bains . 523
 — — — von Bärenstein bei Lehesten (Thüringen) 525
 — — — vom Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön 523
 — — — von Capertee bei Mte. Victoria, N. S.-Wales 525
 — — — — von Catamarca, Argentinien 525
 — — — — von Cerros Pintados, Chile 524
 — — — — von Cripple Creek 526
 — — — — von Cuesta de Carapunco, Prov. Tucuman (Argentinien) 525
 — — — — von Famatina 525
 — — — — von Fuente de Andalgala, Prov. Tucuman (Argentinien) 525
 — — — — von Glen-Ross, Westaustralien 527
 — — — — von Gualfin, Catamarca, Argentinien 525
 — — — — von Horqueta, Prov. Tucuman (Argentinien) 525
 — — — — von Iquique 524
 — — — — künstlicher 527
 — — — — vom Meander-Flüßchen, Hants Co., Neu-Schottland . 524
 — — — — vom Mte. Victoria, N. S.-Wales 525
 — — — — von Monument bei Colorado Cy 524
 — — — — von Opalbánya, Ungarn 526
 — — — — von Portezuelo de Ajutiuya bei Fuente de Andalgala (Argentinien) 525
 — — — — von Quebrada d. l. Horqueta, Cuesta de Carapunco, Prov. Tucuman (Argentinien) . 525

Pickeringit, Analyse des — vom St. Georgskloster in der Krim . . . 526
 — — — vom Schtschurowska-wo-Gletscher, Oberlauf der Isfara, Turkestan . . . 526
 — — — von Shoalhaven, N. S.-Wales . . . 525
 — — — von Stricklandquarry, Portland, Conn. . . 526
 — — — von der Vigneria, Insel Elba . . . 523
 — — — von Wetzstein bei Saalfeld in Thüringen . . . 525
 — chemische Eigenschaften des . . . 528
 — Formel des . . . 527
 — Genesis des . . . 528
 — physikalische Eigenschaften des . . . 527
 — Synthese des . . . 529
 — Analyse des . . . 527
 — Vorkommen des . . . 528
 Pikoalunogen (siehe Pickeringit) . . . 523, 530
 Pikrochromit (siehe Chromit) . . . 680
 Pikromerit (siehe Schönit) . . . 26
 Pisanit . . . 290
 — Analysenzusammenstellung des . . . 290
 — Analyse des — von Alma Mine, Leona Heighs in Californien 290, 291
 — — — von Bingham in Utah . . . 291
 — — — von Calama in Chile . . . 292
 — — — von Gonzales, Monterey Cy . . . 291
 — — — von Isabella in Tennessee . . . 291
 — — — von Lading in Kärnten . . . 291
 — — — von Leona Heighs in Californien . . . 290, 291
 — — — von Massa Maritima in Toscana . . . 291
 — — — von Quetena in Chile . . . 292
 — — — von Saint-Bel (Dép. Rhône) . . . 290
 — — — von der Salvadorgrube in Chile . . . 292
 — — — aus der Türkei . . . 290
 — Eigenschaften des . . . 294
 — Farbe des . . . 295
 — Formel des . . . 293
 — Mischungen mit Eisenvitriol . . . 293
 — mit Zn, Mn, Co, Ni, Mg . . . 296
 — Vorkommen des . . . 295
 — zinkhaltiger . . . 296
 Pissophan . . . 386
 Pittinit (siehe Gummit) . . . 950
 Plagiocitrit . . . 522
 — (siehe Alunit) . . . 399
 Planoferrit . . . 566
 Plumbojarosit (siehe Jarosit) . . . 588
 Polyhalit . . . 32
 — Analysenmethode des . . . 7
 — Analysenzusammenstellung des . . . 32
 — Brechungsquotienten des . . . 33
 — Eigenschaften des . . . 33

Polyhalit, Löslichkeit des . . . 106
 — Vorkommen des . . . 34
 — Zusammensetzung des . . . 32
 Polyhalitregion des Staßfurter Salzlagers . . . 1365
 Powellit . . . 781
 — Analyse des . . . 781
 — chemische Eigenschaften des . . . 783
 — Formel des . . . 782
 — Paragenesis des . . . 783
 — physikalische Eigenschaften des . . . 783
 — Synthese des . . . 783
 — Vorkommen des . . . 783
 Profile, chemische durch die Salzlagerstätten . . . 1233
 — ältere primäre Folge . . . 1234
 — ältere deszendente Salzfolge . . . 1236
 — Berlepschschacht . . . 1234
 — Salzton . . . 1237
 Psymithit (siehe Leadhillit) . . . 642
 Pyromelin (siehe Morenosit) . . . 611
 Quecksilbersulfate . . . 324
 Quenstedtit . . . 552
 — Analyse des . . . 552
 — chemische Eigenschaften des . . . 552
 — Formel des . . . 552
 — Paragenesis des . . . 553, 570
 — physikalische Eigenschaften des . . . 553
 — Synthese des . . . 553
 — Vorkommen des . . . 552
 Quetenit . . . 578
 Raimondit . . . 568
 Raspit (siehe Stolzit) . . . 863, 867
 — Analysen des . . . 867
 — Eigenschaften des . . . 867
 — Vorkommen des . . . 867
 Ravvit . . . 968
 — Analyse des . . . 968
 — Eigenschaften des . . . 969
 — Formel des . . . 968
 — Vorkommen des . . . 969
 Redingtonit . . . 670
 Reichhardt tit . . . 19
 — Löslichkeit des . . . 46
 Reinit (siehe Wolframit) . . . 824, 862
 — Analysen des . . . 862
 — Eigenschaften des . . . 862
 — Synthese des . . . 862
 Rhodalose (siehe Bieberit) . . . 606
 Rhomboklas . . . 546
 — Analysen des . . . 546
 — Bildungsbedingungen des . . . 547
 — Formel des . . . 546
 — Löslichkeit des . . . 547
 — Paragenesis des . . . 570
 Rinneit . . . 1225
 — Analysenzusammenstellung des . . . 1225
 — Analyse des künstlichen . . . 1228
 — chemische Eigenschaften des . . . 1226

- Rinneit, Formel des 1225
 — Genesis des 1228
 — Kristallisation gemischter Lösungen von Eisenchlorür und Magnesiumchlorid 1229
 — Paragenesis des 1231
 — physikalische Eigenschaften des 1226
 — Spaltbarkeit des 1226
 — Synthese des 1227
 — Vorkommen des 1228
 Römerit 575
 — Analysenzusammenstellung des 576
 — Formel des 576
 — Genesis des 577
 — physikalische Eigenschaften des 577
 — Synthese des 577
 Rotbleierz (siehe Krokoit) 733
 Rotes Bleierz (siehe Krokoit) 733
 Roter Salztön (im Staßfurter Revier) 1314
 Rubidiumgehalt der Salzlager 1250
 Russische Kalisalzlagerstätten 1368
 — Krim 1375
 — Manytsch 1377
 — in den Permablagerungen 1375
 — Solikamsk-Usolsky 1368
- Salvadorit (siehe Pisanit) 290
 — Analyse des 291
 Salzgesteine 1232
 — Ammoniakgehalt der 1244
 — Analysenzusammenstellung der 1237
 — Borsäuregehalt der 1246
 — Bromgehalt der 1242
 — Calciumgehalt der 1238
 — Eisengehalt der 1244
 — Jodgehalt der 1232
 — Kupfergehalt der 1249
 — Magnesiumgehalt der 1238
 — Nitratgehalt der 1244
 — Salztön 1240
 Salzlagerstätten 17, 1233ff.
 — Afrika 1386
 — Alger 1387
 — alpine 1340
 — Amerika 1391
 — Ammoniakgehalt 1246
 — Argentinien 1396
 — Armenien 1389, 1391
 — Asien 1388
 — Australien 1397
 — Balkan 1382
 — Bolivia 1395
 — Borgehalt 1246
 — Brasilien 1395
 — Bromgehalt 1242
 — Californien 1392
 — Canada 1393
 — Chile 1395
 — China 1390
 — Columbien 1395
 — Deutschland 1297
- Salzlagerstätten, Elsaß 1361
 — England 1385
 — Entstehung der (siehe auch unter Entstehung im Register) 1250
 — Erythrea 1388
 — Frankreich 1383
 — Guatemala 1395
 — Haiti 1394
 — Hannover 1326
 — Indien 1390
 — Irland 1386
 — Italien 1385
 — Kansas 1392
 — Karpathische 1349
 — Kaspisches Meer 1391
 — Kentucky 1392
 — Louisiana 1392
 — Marokko 1387
 — Martinique 1394
 — Mexiko 1394
 — Michigan 1393
 — Mongolei 1390
 — Nevada 1392
 — New York 1393
 — Nordamerika 1391
 — North-Carolina 1392
 — Ostindien 1390
 — Palästina 1388
 — Persien 1389
 — Peru 1395
 — Russisch Armenien 1391
 — Rußland 1360
 — Schweiz 1383
 — Spanien 1384
 — Staßfurt 1361
 — Südafrika 1386
 — Südamerika 1394
 — Südharz 1317
 — Texas 1392
 — Tibet 1390
 — Transkaukasien 1391
 — Türkei 1388
 — Tunesien 1387
 — Utah 1391
 — Virginia 1393
 — wasserhaltige Mineralien der 17
 — Werra 1321
 — West-Indien 1394
 — West-Virginia 1393
 — siehe auch Kalilagerstätten.
- Salzsole 1400
 Salztön, chemische Zusammensetzung 1240
 — grauer Salztön von Staßfurt 1241
 — roter Salztön 1241
 Samterz (siehe Lettsoomit) 317
 Sardinian (siehe Anglesit) 624
 Schätzelit (siehe Sylvin) 1142
 Schaumgips (siehe Gips) 120
 Schaumspat (Gips) 142
 Scheelbleierz (siehe Stolzit) 863
 Scheelbleispat (siehe Stolzit) 863
 Scheelerz (siehe Scheelit) 813

Scheelit	813	Scheelit, Analysedes—vonWerm-	
— Analysenmethode des	769	land in Schweden	815
— Analysenzusammenstellung des	814	— — — — von Zinnwald im Erz-	
— Analyse des — von Altenberg		gebirge	818
in Sachsen	817	— — — — von der Zmynogors-	
— — — — von der Argentina-		kygrube, Altai	816
Grube, Argentinien	816	— Brechungsquotienten des	820
— — — — von der Banghgrube		— chemische Eigenschaften des	820
in N.-Carolina	815	— elektrische Leitfähigkeit des	820
— — — — von Cagliari, Genua		— Genesis des	822
Gurén	816	— Lumineszenz des	821
— — — — von Carrock Fells	817	— physikalische Eigenschaften des	820
— — — — von Chara Nor,		— Röntgenographische Unter-	
Transbaikalien	816	suchungen des	814
— — — — von Framont	814	— seltene Elemente im	819
— — — — von Frankford in		— Strukturbestimmung des	784
Pennsylvanien	818	— Synthese des	821
— — — — von Genua Gurén	815	— Umwandlung des	822
— — — — vom Haslital	817	— Verwendung des	823
— — — — vom Hoffmanns Stein-		— Vorkommen des	822
bruch, Frankford (Pennsylvanien)		— Wärmeleitfähigkeit des	820
— — — — von Kanyanca (Ja-		Scheelsäure (siehe Wolframocker)	807
pan)	815	Scheelspat (siehe Scheelit)	813
— — — — von der Kharanor-		Scheelstein (siehe Scheelit)	813
lagerstätte, Transbaikalien	816	Schmelzen kristallwasserhal-	
— — — — von Kharga, Trans-		tiger Doppelsalze und Salz-	
baikalien	816	mischungen	1266
— — — — von Los Condores,		Schneegips (siehe Gips)	120
Argentinien	816	Schönit	26
— — — — vom Maderanertal in		— Analysen des	26
der Schweiz	818	— Brechungsquotienten des	27
— — — — von Malaga, Canada		— Eigenschaften des	26
— — — — von Málaga in Spanien		— Gewinnung des	1408
— — — — von Marianna de Ita-		— Löslichkeit des	59
columy, Miñas Geraës (Brasilien)		— Vorkommen des	27
— — — — von Marlow Beance		— Zusammensetzung des	26
County, Quebec	818	Schoepit	937, 939
— — — — von Marmolejo in Spa-		— Analysen des	939
nien	816	— Eigenschaften des	940
— — — — vom Mt. Ramsay, Tas-		— Formel des	940
manien	817	— Identität mit Becquerelit	941
— — — — von Neu-Seeland	817	— Synthese des	941
— — — — von Neu-Süd-Wales	815	— Vorkommen des	941
— — — — von Österstorgrufva,		Schwarzuranerz (siehe Pech-	
Wermland in Schweden	814	blende)	909
— — — — von der Old American		Schwerspat (siehe Baryt)	227
Mine, Canada	815	Seelandit	529
— — — — von Otago, Neu-See-		— Analyse des	529
land	815	— Eigenschaften des	530
— — — — von Otomejaka in Ja-		Selenit (siehe Gips)	120
pan	815	Sellait (siehe Belonesit)	781
— — — — von Ponferrada in		Serpierit	299
Spanien	816	— Analysen des	299
— — — — von Pot. M., S.-Afrika		— Brechungsquotienten des	300
— — — — von Quebec	815	— Eigenschaften des	299
— — — — vom Riesengrund im		— Formel des	299
Riesengebirge	814	Sesquimagnesiaalaun	530
— — — — von Sannotake in Ja-		— Analysen des	530
pan	815	Siderochrom (siehe Chromit)	680
— — — — von Schlaggenwald	814, 817	Sideronatrit	580
— — — — von Schwarzenberg	817	— Analysenzusammenstellung des	580
— — — — von Traversella in Pie-		— Formel des	581
mont	817, 818	— physikalische Eigenschaften des	580

- Sideronatrit, Synthese des . . . 581
 — Vorkommen des 581
 Siderotil (siehe Zinkboothit) . . . 297
 Silbersulfat 323
 — Argentojarosit 324
 Simonyit (siehe Astrakanit) . . . 24
 Shoarit (siehe Baryt) 227
 Sklodowskit 947
 — Analysenzusammenstellung des 947
 — Eigenschaften des 948
 — Formel des 947
 — Vorkommen des 949
 Slavikit 591
 — Analyse des 592
 — Eigenschaften des 592
 — Vorkommen des 592
 Soddyit (siehe Soddyit) 946
 Soddyit 946
 — Analysenzusammenstellung des 946
 — Eigenschaften des 946
 — Formel des 946
 — Vorkommen des 947
 Solquellen-Analysen 988
 Solfatarit (siehe Alunogen) . . . 362
 Sonomait 530
 — Analyse des 531
 — Eigenschaften des 532
 Spangolith 321
 — Analysen des 321
 — Eigenschaften des 322
 — Formel des 321
 — Vorkommen des 323
 Spanische Kalisalzlager-
 stätten 1379
 Speisesalzanalysen 1398
 Spinellgruppe, Einteilung . . . 716
 Stangenspat (siehe Baryt) . . . 227
 Stasit (siehe Dewindtit) . . . 964
 Staßfurter Steinsalz-Kalisalz-
 lagerstätte 1301
 — älteres Steinsalz 1303
 — Anhydritregion 1304
 — Carnallitregion 1308
 — grauer Salzton 1312
 — Hartsalz 1311
 — Hauptanhydrit 1313
 — jüngeres Steinsalz 1313
 — jüngstes Steinsalz 1314
 — kieseritischer Halit-Carnallit . . 1310
 — Kieseritregion 1306
 — Lagerungsverhältnisse der . . . 1316
 — Langbeinitgehalt der 1308
 — Löweitgehalt der 1308
 — Pegmatitanhydrit 1314
 — Polyhalitregion 1305
 — roter Salzton 1314
 — Vanthoffitgehalt der 1308
 Steinsalz 1026
 — alkalische Reaktion des . . . 1050
 — — des blauen 1107
 — Alkohollöslichkeit des 1055
 — Analysenzusammenstellung des 1028
 Steinsalz, Analyse des — vom
 Adalbertstollen, Szlátina, Sieben-
 bürgen 1044
 — — — vom Átna 1038
 — — — vom Albert Eduard
 Nyanzasee, Zentralafrika . . . 1033
 — — — von Allendorf a. d.
 Werra 1038
 — — — von Alto de las Sa-
 linas, Prov. Tucuman, Argen-
 tinien 1035
 — — — von Ambargasta, Prov.
 Santiago del Estero, Argentinien 1035
 — — — von Antioquia, Co-
 lumbia 1038
 — — — vom Anton-Förder-
 schacht, Rónaszék, Siebenbürgen 1045
 — — — aus dem Benthers Salz-
 gebirge 1046
 — — — von Berchtesgaden in
 Bayern 1029
 — — — von Bermejo, Prov.
 San Juan, Argentinien 1035
 — — — von Borbollon, Prov.
 Mendoza in Argentinien . . . 1034
 — — — von Cardona, Cata-
 luña in Spanien 1031, 1040
 — — — von Casabindo, Prov.
 Jujuy, Argentinien 1035
 — — — von Catamarca in
 Argentinien 1034, 1035
 — — — von Cerro de Sal beim
 Hafen bena hona auf Haiti . . 1032
 — — — vom Cerro Rayado,
 Prov. de la Rioja, Argentinien 1035
 — — — von Chemical, Prov.
 de la Rioja, Argentinien . . . 1035
 — — — von Chañarcillo in der
 Atacamawüste 1032
 — — — von Chepe, Prov. Cór-
 doba, Argentinien 1034
 — — — von Cheshire in Eng-
 land 1031
 — — — vom Circumser Stol-
 len, Rónaszék (Siebenbürgen) . 1044
 — — — von der Laguna colo-
 rada, Catamarca in Argentinien 1034
 — — — bei Córdoba in Argen-
 tinien 1034
 — — — von Deésakna, Comit-
 tat Szolnok-Doboka in Ungarn 1030
 — — — von Desakna in Sie-
 benbürgen 1043
 — — — von der Deutschland-
 Sole im Benthers Salzgebirge . 1048
 — — — von Dieuze, Lothringen
 (Frankreich) 1030
 — — — von Djebel Usdum,
 Algerien (Afrika) 1032
 — — — vom Ferdinand-Treib-
 schacht, Rónaszék in Sieben-
 bürgen 1045

Steinsalz, Analyse des — vom Franz-Wasserstollen, Rónaszék in Siebenbürgen 1045
 — — — vom Franzisci-Stollen, Szlátina, Siebenbürgen 1044
 — — — von Friedrichshall zwischen Jaxtfeld und Kochendorf in Württemberg 1029
 — — — aus der Gabriel-Grube, Sugatag (Siebenbürgen) 1045
 — — — von Gateshead in England 1033
 — — — von Gaderich in Canada 1033
 — — — von Glückauf-Sondershausen 1048, 1049
 — — — von Haigerloch in Hohenzollern (Württemberg) 1029
 — — — von Haiti 1032
 — — — von Hall in Tirol 1029
 — — — von Hallstatt in Oberösterreich 1029
 — — — von Hartford, West-Virginia 1039
 — — — von Hildesheim 1039
 — — — von Huanacache, Prov. Mendoza in Argentinien 1034
 — — — von der Ignatius-Grube in Vizakna (Siebenbürgen, Rumänien) 1043
 — — — von der Josefi-Grube, Parajd, Siebenbürgen 1044
 — — — vom Josefi-Stollen, Szlátina, Siebenbürgen 1044
 — — — vom Josefi-Stollen, Rónaszék, Siebenbürgen 1044
 — — — von Jaxtfeld in Württemberg 1029
 — — — von der Kaczyka-Saline in Galizien 1041
 — — — von Kalusz 1042
 — — — von Katwea Lake beim Albert Eduard Nyanzasee, Zentralafrika 1033
 — — — von Kingman in Kansas 1033
 — — — von Kochendorf in Württemberg 1029
 — — — von der Kossow-Saline in Galizien 1041
 — — — von der Lacko-Saline in Galizien 1040
 — — — von der Laguna blanca, Prov. Catamarca, Argentinien 1035
 — — — von der Laguna colorada, Prov. Catamarca in Argentinien 1034, 1035
 — — — von Laguna verde, Prov. Catamarca, Argentinien 1035
 — — — von Lambar am Fluß Paraguay 1032
 — — — von Leoncito, Prov. de la Rioja, Argentinien 1035

Steinsalz, Analyse des — vom Leslie Salzraffineriewerk San Mateo, Californien 1039
 — — — von Malagash, N. S. 1033
 — — — von Mar Chiquita, Argentinien 1034, 1035
 — — — von Maros Ujvár in Siebenbürgen 1044
 — — — von Marsh in Kansas 1033
 — — — von der Mauro-Lava, Vesuv 1031
 — — — von der Medellin-Saline, Antioquia, Columbia 1038
 — — — aus der Michael-Grube, Sugatag in Siebenbürgen 1045
 — — — von Mistoles, Mar Chiquita, Argentinien 1034, 1035
 — — — von Monte Corona, Prov. Santander in Spanien 1031
 — — — vom Neu-Antonstollen, Rónaszék in Siebenbürgen 1045
 — — — vom Nyanzasee in Zentralafrika 1033
 — — — von Ontario in Canada 1040
 — — — vom Paraguay-Fluß 1032
 — — — von Parajd in Siebenbürgen (Rumänien) 1044
 — — — von Petite Anse, Louisiana 1032, 1033
 — — — von Pomeroy, Ohio 1038
 — — — von Port Clarence in Durham Cy 1039
 — — — von Puna, Prov. Salta in Argentinien 1035
 — — — von der Quebrada de la Calera bei Tambillo, westlich von der Sierra de Famatina in Argentinien 1034
 — — — von Quilino, Prov. Córdoba, Argentinien 1034, 1035
 — — — von Redhaugh colliery, Gateshead, England 1033
 — — — von Rheinfeldern in der Schweiz 1040
 — — — von Río Bermejo, Prov. San Juan, Argentinien 1036
 — — — von Río de la Sal, Prov. San Juan, Argentinien 1036
 — — — von Rónaszék, Siebenbürgen (Rumänien) 1044
 — — — von Ronnenberg im Benth Salzgebirge 1046, 1047, 1048
 — — — von Saginaw, Michigan 1039
 — — — von Salina de Casabindo, Prov. Jujuy, Argentinien 1035
 — — — von Salton in Californien 1032
 — — — von Saltville, Smythe Cy in Virginia 1032
 — — — von San Guillermo, Prov. San Juan, Argentinien 1036
 — — — von San José in Argentinien 1034

- Steinsalz, Analyse des — bei San Juan in Argentinien 1034, 1035, 1036
 — — — von St. Nicolas im Dép. Meurthe u. Moselle in Frankreich 1030
 — — — von San Mateo, Californien 1039
 — — — von Santiago del Estero, Argentinien 1035
 — — — von Schwäbisch-Hall am Kocher in Württemberg 1029
 — — — von Schweizerhalle 1040
 — — — von Sonderhausen 1048, 1049
 — — — von Soto, Prov. Córdoba, Argentinien 1034
 — — — vom Ssajangebirge in Afrika 1032
 — — — aus dem Staßfurter Revier 1028
 — — — von Stebnik in Galizien 1039, 1040
 — — — von Stetten bei Hailerloch in Hohenzollern in Württemberg 1029
 — — — von der Sülbach-Saline bei Hildesheim 1039
 — — — von Sugatag in Siebenbürgen 1045
 — — — von Syracuse, New York (U. S. A.) 1039
 — — — von Szlátina in Siebenbürgen (Rumänien) 1044
 — — — von Szolnok-Doboka in Ungarn 1030
 — — — von Tambillo westl. der Sierra de Famatina in Argentinien 1034
 — — — von Thorda in Siebenbürgen 1030, 1043
 — — — von der Trinidad-Saline bei S. Carlos de la Rápita, Tortosa 1040
 — — — von Tucuman in Argentinien 1035
 — — — von Tuthill, Marsh, Kansas 1033
 — — — von Tuzla in Bosnien 1039
 — — — von Unquillo, Prov. de la Rioja, Argentinien 1035
 — — — von Usdum in Algerien (Afrika) 1032
 — — — von Valle del Cura, Prov. San Juan, Argentinien 1036
 — — — von Varangeville in Frankreich 1030
 — — — vom Vesuv 1031
 — — — von Vic in Lothringen (Frankreich) 1031
 — — — von Vizákna in Siebenbürgen 1030, 1043
 — — — von Wieliczka in Galizien 1030
- Steinsalz, Analyse des — von der Wilhelmsglück-Grube bei Schwäbisch-Hall am Kocher in Württemberg 1029
 — — — von Worcestershire 1039
 — Ausdehnungskoeffizient des 1092
 — Bildungswärme des 1067
 — blaues 1105
 — Blaufärbung anderer Salze 1121
 — Blausalz, natürliches und künstliches 1126
 — Brechungsquotienten des 1084
 — — Einfluß der Färbung auf 1089
 — — Einfluß der Temperatur auf 1090
 — Dampfdruck des 1025
 — Diathermansie des 1094
 — Dielektrizitätskonstanten des 1025
 — Dichte des 1016, 1081
 — — der Chlornatriumlösungen 1052
 — Dispersion des 1089
 — Druckeinfluß auf die Löslichkeit des 1054
 — Doppelbrechung, anormale des 1118
 — Eigenschwingungen, ultrarote des 1024
 — Elektrizitätsleitung im 1097
 — Elastizitätskoeffizienten des 1082
 — Elektrolyse des 1104
 — Erhitzungsversuche an blauem 1111
 — Färbung durch Natriumsubchlorid des 1125
 — Farbe des 1105
 — Farbstoffverteilung im 1106
 — Fließdruck des 1076
 — Fluoreszenz des 1122
 — Gaseinschlüsse im 1050
 — Genesis des 1135
 — gepreßtes, Blaufärbung 1118
 — Gitterkonstante des 1016
 — Härte des 1071
 — Heliumgehalt des 1050
 — Kathodenstrahlen, Einwirkung auf 1112
 — Kompressibilität des 1072
 — Kristallform des beim Eindampfen einer meerwasserähnlichen Lösung bei 83° sich abscheidenden 1063
 — Kristallgitter des 1027
 — Kristallstruktur des 1013
 — kubischer Ausdehnungsquotient des 1024
 — künstliche Färbung des 1112
 — — — durch Metaldämpfe 1113
 — Lichtbrechung des 1017
 — Löslichkeit des 1051
 — — der verschiedenen Flächen des 1054
 — Lösungsgenossen, Einfluß auf die Kristallisation des 1057
 — Lösungsgeschwindigkeit des 1051
 — Lösungswärme des 1067
 — Lumineszenzerscheinungen am 1122

Steinsalz, Lumineszenzerscheinungen mit Röntgenstrahlen	1123	Stolzit, Eigenschaften des	863
— Magnetisierungszahl des	1097	— Paragenesis des	867
— Metaldämpfe, Einwirkung von	1112	— Schmelzdiagramm des	865
— Molekularrefraktion des	1022	— Synthese des	864
— Molekularvolumen des	1019	— Vorkommen des	867
— Natriumsubchlorid, Färbung durch	1125	Strahlbaryt (siehe Baryt)	227
— natürliches Blausalz und künstliches	1126	Stuckgips (siehe technische Verwendung des Gipses)	155
— neue Versuche zur Färbung des	1120	Stüvenit	532
— optische Anomalien	1092	— Analysen des	532
— optische Eigenschaften des	1084	— Eigenschaften des	532
— parallele Verwachungen des	1012	Styptiat (siehe Fibroferrit)	563
— Pechblende, Einfluß von	1120	Sublimierte Alkalichloride des Vesuvus	1162
— Phosphoreszenz des	1123	— Analysen des	1162
— physikalische Eigenschaften des	1069	Subsesquisulfat of Alumina	319
— Plastizität des	1073	Südharztypus der deutschen Kalisalzlagerstätten	1317
— Pleochroismus des blauen	1115	Sulfate	1, 9
— Pseudomorphosen des	1135	— Alkalisulfate	10
— Radio-Photolumineszenz des	1123	— Ammoniumsulfat	11
— Radiumstrahlen, Einwirkung von	1113	— Analysenmethode der	1
— Reinigung des	1400	— — — — Durchführungsbeispiele	4
— Reststrahlen des	1088	— — — — Eisensulfate	8
— Röntgenstrahlen, Einwirkung von	1112	— — — — Calciumsulfate	6
— Schirmwirkung des — gegen Becquerelstrahlung	1127	— — — — Glauberit	7
— Schmelzpunkt des	1068	— — — — Kaliumsulfate	5
— Schmelzpunkts - Äquivalentleitvermögen des	1026	— — — — Kupfersulfate	9
— seltene Elemente im	1049	— — — — Magnesiumsulfate	5
— Stabilität des bestrahlten	1119	— — — — Mangansulfate	7
— Strahlungen, Einwirkung von — auf	1112	— — — — Natriumsulfate	4
— Synthese des	1056	— — — — Nickelsulfate	8
— Temperatureinfluß auf den Brechungsquotienten des	1090	— — — — Polyhalit	7
— thermische Eigenschaften des	1092	— — — — Syngenit	6
— Thermolumineszenz des	1125	— — — — Zinksulfate	8
— Tragfähigkeit des	1069	— — — — Schwefelsäure-Bestimmung	1
— Tribolumineszenz des	1125	— — — — in löslichen Sulfaten	2
— ultrarote Strahlen, Einfluß auf	1086	— — — — in unlöslichen Sulfaten	3
— Ultraviolette Strahlen, Einfluß auf	1119	— — — — Wasser-Bestimmung	3
— Verfärbung des	1108	— Erdalkalisulfate	10
— Verwendung des	1397	— der Salzlagerstätten	157
— Vorkommen des	1135	— wasserfreie — der Salzlagerstätten	157
— Wärmeleitfähigkeit des	1093	— wasserhaltige der Salzlagerstätten	17
— Wasserlöslichkeit des	1051	Sulfohalit	660
— siehe auch Salzlagerstätten.		— Analysen des	660
— siehe auch Verwertung der Salzmineralien.		— Eigenschaften des	661
Stelznerit	267	— Formel des	660
— Analysenzusammenstellung des	268	— Synthese des	661
— Eigenschaften des	269	— Vorkommen des	661
— Formel des	268	Sulphatocarbonat (siehe Leadhillit)	642
— Synthese des	269	Susannit (siehe Leadhillit)	642
— Vorkommen des	269	Sylvin	1142
Stolzit	863	— Ätzfiguren des	1150
— Analysenmethode des	769	— Analysenmethode des	974
— Analysenzusammenstellung des	863	— Analysenzusammenstellung des	1142
		— Bildungswärme der Mischkristalle	1024
		— Brechungsquotienten des	1154
		— chemische Eigenschaften des	1146
		— Dampfdruck des	1025
		— Diathermansie des	1160

- Sylvin, Dichte des 1017, 1153
 — Dielektrizitätskonstante des . . . 1160
 — Dispersion des 1089, 1157
 — Dissoziationsgrad der Lösungen des 1150
 — Elastizitätskoeffizienten des . . . 1152
 — elektrische Eigenschaften des . . . 1166
 — Entmischung der Mischkristalle 1171
 — Farbe des 1157
 — Fließdruck des 1151
 — Gestein 1161
 — Gitterkonstanten des 1016
 — Härte des 1152
 — Hartsalz 1161
 — Heliumgehalt des 1143
 — Kaliumdampf, Einwirkung auf 1158
 — Kathodenstrahlen, Einwirkung auf 1158
 — Kristallstruktur des 1013
 — kubischer Ausdehnungskoeffizient des 1024
 — — Kompressionskoeffizient des 1153
 — Leitvermögen des 1149
 — Lichtbrechung des 1019
 — Lösen des 1406
 — Löslichkeit des 1148
 — Lösungsgenossen, Einfluß auf die Kristallform des 1144
 — Lösungsgeschwindigkeit des . . . 1150
 — Lumineszenz des 1158
 — Martensit 1161
 — Meerwasser, Darstellung des — aus 1144
 — Molekularrefraktion des 1022
 — Molekularvolumen des 1019
 — Natriumchlorid, Mischung des — mit 1161
 — Natriumdampf, Einwirkung auf 1158
 — optische Anomalien des 1157
 — optische Eigenschaften des . . . 1154
 — physikalische Eigenschaften des 1150
 — Plastizität des 1150
 — Pleochroismus des 1157
 — Radiumstrahlen, Einwirkung auf 1158
 — Reststrahlen des 1157
 — Schmelzpunkt des 1147
 — Schmelzpunkts - Äquivalentleitvermögen des 1026
 — Schmelzwärme des 1160
 — seltene Bestandteile im 1143
 — spezifische Wärme des 1160
 — Strahlungen, Einfluß auf 1118
 — Sublimationsprodukte vom Vesuv 1162
 — Synthese des 1143
 — thermische Eigenschaften des . . 1159
 — Translationsstreifen am 1150
 — ultrarote Eigenschwingungen des 1024
 — Urangehalt des 1143
 — Verwendung des 1401
 — Wärmeleitfähigkeit des 1159
 Sylvinit (siehe Sylvingestein) . . . 1161
 Sylvit (siehe Sylvin) 1142
 Syngenit 29
 — Analysen des 29, 30
 — Analysenmethode des 6
 — Brechungsquotienten des 30, 31
 — Eigenschaften des 30
 — Löslichkeit 105
 — Vorkommen des 31
 — Wasserabgabe des 30
 — Zusammensetzung des 29
 System $\text{BaSO}_4\text{—CaSO}_4$ 186
 — $\text{BaSO}_4\text{—SrSO}_4$ 184
 — $\text{CaSO}_4\text{—BaSO}_4$ 186
 — $\text{CuSO}_4\text{—FeSO}_4$ 293
 — $\text{CuSO}_4\text{—MnSO}_4$ 600
 — $\text{CuSO}_4\text{—ZnSO}_4$ 260
 — $\text{FeSO}_4\text{—CuSO}_4$ 293
 — $\text{FeSO}_4\text{—MnSO}_4$ 603
 — $\text{FeSO}_4\text{—NiSO}_4$ 616
 — $\text{FeSO}_4\text{—ZnSO}_4$ 258
 — KBr—KJ 1183
 — KCl—CdCl_2 1175
 — $\text{KCl—FeCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 1221
 — KCl—KBr 1180
 — $\text{KCl—KBr—H}_2\text{O}$ 1181
 — KCl—KJ 1182
 — KCl—MgCl_2 1187
 — $\text{KCl—NH}_4\text{Cl}$ 1206
 — $\text{KCl—NH}_4\text{Cl—MgCl}_2$ 1207
 — $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{—Na}_2\text{CrO}_4$ 725
 — $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{CrO}_4$ 727
 — $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$ 171
 — $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$. . . 176
 — $\text{MgCl}_2\text{—KCl}$ 1187
 — $\text{MgCl}_2\text{—MgBr}_2\text{—H}_2\text{O}$ 1202
 — $\text{MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$ 176
 — $\text{MnSO}_4\text{—CuSO}_4$ 600
 — $\text{MnSO}_4\text{—FeSO}_4$ 603
 — NaBr—CaBr_2 1141
 — NaBr—KBr 1141
 — NaBr—MgBr_2 1140
 — NaCl—CdCl_2 1175
 — $\text{NaCl—FeCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 1222
 — NaCl—KCl 1168
 — $\text{NaCl—KCl—H}_2\text{O}$ 1179
 — $\text{NaCl—KCl—FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. . . 1223
 — NaCl—NaBr 1139
 — $\text{NaCl—NaBr—H}_2\text{O}$ 1139
 — NaCl—NaF 1426
 — NaCl—NaJ 1205
 — $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{—K}_2\text{CrO}_4$ 725
 — NaF—NaCl 1427
 — $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4$ 171
 — $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$. . . 175
 — $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4\text{—}\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. . . 176
 — $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl—NaF}$ 658, 659
 — $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaF}$ 659
 — $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 666
 — $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$ 176
 — $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O—FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . . 616
 — $\text{PbCrO}_4\text{—PbWO}_4$ 865
 — $\text{PbMoO}_4\text{—PbCrO}_4$ 794
 — PbO—MoO_3 792
 — $\text{PbMoO}_4\text{—PbSO}_4$ 622

System PbO—PbCrO ₄	730	Toddit, Alter des	955
— PbO—PbWO ₄	864	— Analyse des	954
— PbO—SO ₃	618	— Eigenschaften des	955
— PbSO ₄ —PbCrO ₄	621	— Vorkommen des	955
— PbSO ₄ —PbMoO ₄	622	Thoriummolybdat, künstlich	807
— PbSO ₄ —PbWO ₄	623	Thorotungstit	868
— PbWO ₄ —PbSO ₄	623	— Analysenzusammenstellung des	869
— SrSO ₄ —BaSO ₄	184	— Eigenschaften des	870
— SrSO ₄ —CaSO ₄	184	— Vorkommen des	870
— ZnSO ₄ —FeSO ₄	258	Thoruranin (siehe Pechblende- Ulrichit)	910
Szmikit	595	Trudellit	662
— Analyse des	595	Tschernigit	471
— Eigenschaften des	595	— analytische Methode des	339, 473
— Synthese des	596	— Analysenzusammenstellung des	471
Szomolnokit	543	— Ausdehnung des	475
— Analysen des	543	— chemische Eigenschaften des	478
— Eigenschaften des	544	— Dichte des	473
— Formel des	543	— Doppelbrechung des	474
— Genesis des	544	— Genesis des	480
— Vorkommen des	544	— Leitfähigkeit des	474
Tachhydrit	1215	— Löslichkeit des	475, 476
— Analysenzusammenstellung des	1215	— Lösungserscheinungen des	473
— chemische Eigenschaften des	1218	— optische Eigenschaften des	473
— Brechungsquotienten des	1217	— physikalische Eigenschaften des	473
— Bromgehalt des	1218	— Reflexionsvermögen des	474
— Dichte des	1215	— Schmelzpunkt des	475
— Doppelbrechung des	1217	— Tribolumineszenz des	474
— Farbe des	1215	— Verwendung des	481
— Formel des	1215	— Vorkommen des	480
— Genesis des	1219	— Wachstumserscheinungen des	473
— Jodgehalt des	1218	— Wasserverlust des	475
— Löslichkeit des	1218	Tungspat (siehe Baryt)	227
— Lösungswärme des	1219	Tungstein (siehe Scheelit)	813
— Paragenesis des	1220	Tungstit (siehe Wolframocker)	807
— physikalische Eigenschaften des	1215	Tychit	665
— Verhalten beim Erhitzen	1217	Ulrichit (siehe Pechblende)	910
— Vorkommen des	1219	Uraconise (siehe Uraconit)	651
Talkalaun (siehe Pickeringit)	523	Uraconit	651
Tamarugit	393	Uran	870
— Analysenzusammenstellung des	393	— Allgemeines	870
— optische Eigenschaften des	393	— analytische Untersuchungen	871
Tarapacait	726	— Atomgewicht	903
Tauriscit	543	— Bruttinis Methode	892
Taylorit	13	— Ellen Gleditschs Methode	874
— Analyse des	13	— Davis Methode	880
— Eigenschaften des	13	— Elsholz Methode	897
— Formel des	13	— Friedels und Cumenges Methode	891
— Synthese des	14	— Fritchles Methode	891
Technische Verwertung des		— Gas-Untersuchungen	898
Gipses	155	— Geochemie des	969
Ternärbleierz (siehe Leadhillit)	642	— Hillebrands Methode	871
Thenardit	157	— Jannaschs Methode	878
— Analysenzusammenstellung des	157	— Langmuirs Methode	891
— Brechungsquotienten des	158	— Schoep-Steinkuhlers Methode	891
— Eigenschaften des	158	— Stickstoff-Untersuchungen	898
— Formel des	158	— Vorkommen des	969
— Kristallform des	157	— Uranpecherz UO ₂ , Bestimmung	893
— Löslichkeit des	64	Uranate	937
— Vorkommen des	158	— Becquerelit	937
— Zusammensetzung des	157	— Curit	942
Toddit	954		

- Uranate, Fourmarierit 944
 — Gummit 950
 — Janthinit 941
 — Kasolit 949
 — Schoepit 939
 — Sklodowskit 947
 — Soddyit 946
 Uranblüte (siehe Zippeit) 655
 Urangrün (siehe Uranochalcit) 654
 Uranhaltige Titanoniobate,
 Niobate, Tantalate 953
 Uranin (siehe Pechblende) 909
 Uraninit (siehe Pechblende) 909
 Uranit 967
 — Analyse des 967
 — Eigenschaften des 968
 — Formel des 968
 — Vorkommen des 968
 Uranlagerstätten 969
 Uranmineralien 901
 — Atomgewicht des Bleis in 901
 — — des Urans 901
 Uranochalcit 654
 Uranocker (siehe Uraconit, Urano-
 pilit) 651
 Uranmolybdat 807
 Uranopilit 651
 — Analysen 652
 — Uranvitriol 652
 Uranospathit 959
 — Eigenschaften des 960
 — Formel des 959
 — Vorkommen des 960
 Uranpechblende (siehe Pech-
 blende) 909
 Uranpecherz (siehe Pechblende) 909
 Uranphosphate 959
 — Bassetit 959
 — Dewindtit 964
 — Dumontit 963
 — Metatorbernit 960
 — Parsonsit 962
 — Uranosphatit 959
 Uranschwärze (siehe Pechblende) 927
 Uransulfate 647
 — Gilpinit 649
 — Johannit 648
 — Medjidit 650
 — Uraconit 651
 — Uranochalcit 654
 — Uranopilit 651
 — Uranvitriol 652
 — Voglianit 652
 — Zippeit 655
 Uranvanadate 967
 Uranvitriol (siehe Johannit) 648
 Uranvitriol 652
 Urusit 581
 Utahit 565
 — Analysen des 565
 — Eigenschaften des 565
 Urvölgyt (siehe Herrengrundit) 307
 Vanadinsulfat 656
 Vanthoffit 160
 — Analysenzusammenstellung des 160
 — Brechungsquotienten des 161
 — Eigenschaften des 160
 — Genesis 177
 — Löslichkeit des 49
 — Vorkommen des 161
 — Zusammensetzung des 160
 Vauquelinit 740
 — Analysenmethode des 677
 — Analysenzusammenstellung des 740
 — Eigenschaften des 741
 — Formel des 740
 — Laxmannit 740
 — Phosphochromit 740
 — Vorkommen des 742
 Vegasit 646
 Verwendung der Salzmine-
 ralien 1397
 — Bromgewinnung 1410
 — Glaubersalzgewinnung 1409
 — der Kalisalze 1401
 — Lösen der Kalisalze 1404
 — Nebenprodukte 1407
 — Reinigung des Steinsalzes 1400
 — Salzsole 1400
 — des Steinsalzes 1397
 Villiaumit 1421
 — Ausdehnungskoeffizient des 1425
 — Brechungsquotient des 1422, 1423
 — chemische Eigenschaften des 1413
 — Dichte des 1423
 — elektrische Leitfähigkeit des 1424
 — Kristallstruktur des 1423
 — Löslichkeit des 1424
 — Molekularwärme des 1424
 — physikalische Eigenschaften des 1413
 — Schmelzpunkt des 1425
 — Schmelzwärme des 1425
 — Siedepunkt des 1424
 — spezifische Wärme des 1423
 — Synthese des 1426
 — Vorkommen des 1422
 Vitriolbleierz (siehe Anglesit) 624
 Vitriolgelb (siehe Jarosit) 587
 Vitriol grüner (siehe Melanerit) 540
 — roter (siehe Bieberit) 606
 Vitriolocker-Glockerit 569
 — Analysen des 569
 Vitriolum Cypri (siehe Kupfer-
 vitriol) 279
 — Veneris (siehe Kupfervitriol) 279
 Voglianit 652
 — Analysen des 653
 — Eigenschaften des 653, 654
 — Formel des 653
 — Varietäten des 653
 — Vorkommen des 654
 Voltait 585
 — Analysenzusammenstellung des 586
 — Formel des 586

Voltait, Genesis des 587
 — physikalische Eigenschaften des 586
 — Synthese des 587
 — Vorkommen des 587
 — Umwandlung des 587

Warringtonit (siehe Brochantit)

. 272, 278
 — Analysen des 278
 — Eigenschaften des 278

Warthit (siehe Astrakanit) 24

Wasserhaltige Sulfate der
 Salzlagerstätten 17

Wattevillit 114

Websterit (siehe Aluminat) 387

Wernadskyt 305

Werra-Typus der deutschen
 Kalisalzlagerstätten 1321

Werthemannit 386

Winebergit (siehe Doughtyit) 335

Wismutmolybdat (künstliches) 895

Wismutmonomolybdat (siehe
 Koechlinit) 804

Wismutwolframat (künstlich) 868

Wolfram 807

— analytische Methoden 762

— Scheelitanalyse 769

— Stolzitanalyse 769

— Trennung von den anderen Me-
 tallen 764

— Wolframitanalyse 766

— geochemische Verteilung des 743

— qualitativer Nachweis des 762

Wolfram (siehe Wolframit) 824

Wolframate 813

— Cuproscheelit 823

— Raspit 857

— Reinit 862

— Scheelit 813

— Stolzit 863

— Thorotungstit 868

— Wismutwolframat 868

— Wolframit 824

Wolframbleierz (siehe Stolzit) 863

Wolframin (siehe Wolframocker) 807

Wolframit 824

— Analysenmethode des 766

— Analysenzusammenstellung des 825

— Analyse des — von Adun Tschil-
 lon in Sibirien 838

— — — von Altai in Rußland 835

— — — von Altenberg im Erz-
 gebirge 829

— — — von der Am. Tungsten
 Co. mine, Hill City (in Süd-
 Dakota) 840

— — — von Ayuntamiento del
 Bollo in Spanien 837

— — — von Bajewka (Bayevka)
 bei Jekatharinburg in Rußland 827, 828

— — — von der Bangle Grube,
 Cabarrus Co. (N.-Carolina) 834

Wolframit, Analyse des — von
 Barker ranch (Nederland), Boul-
 der Co. (Colorado) 841

— — — — von Batum 839

— — — — von Beaver Creek,
 Boulder Co. (Colorado) 839

— — — — von Belucka in Trans-
 baikalien (Rußland) 832, 833

— — — — von Berruecopardo in
 Spanien 838

— — — — von der Bismuth mine,
 Torrington (New South Wales) 837

— — — — von den Black Hills
 in Süd-Dakota 832

— — — — von Black Metal
 claims, Hill City in Süd-Dakota 831

— — — — von Bogalja in Trans-
 baikalien in Rußland 838, 839

— — — — von Bonita Mountain,
 Lincoln Co., Neumexico 827

— — — — von Boulder County
 in Colorado 835, 839, 840, 841

— — — — von Brittany in Frank-
 reich 833

— — — — von Buckwong Creek
 in Victoria 834

— — — — von Buitrago in Span-
 nien 831

— — — — von Burma 828

— — — — von Burut Hill Brook,
 York Co., New-Brunswick 842

— — — — von Cabarrus Co.,
 Nordcarolina 834, 837

— — — — von Calamuchita in
 Argentinien 830

— — — — von der Cashtin mine,
 Irish Creek, Rockbridge Co. 835

— — — — von Carbajales in Span-
 nien 830

— — — — vom Carbine-Berg in
 Queensland 835

— — — — von Carrock Fell in
 Cumberland 834

— — — — von Causaburras in
 Spanien 840

— — — — von Cement Creek in
 Colorado 827

— — — — von Chara Nor in
 Transbaikalien (Rußland) 831

— — — — von Chanteloube 831, 837

— — — — von Chayanta in Bo-
 livien 834

— — — — von Cindad Rodrigo,
 Spanien 831

— — — — von Ciain near Man-
 chester Lake, Gilpin County
 (Colorado) 841

— — — — vom Conchiching-See
 in Ontario 828

— — — — von der Conger Mine,
 Neederland, Boulder County (Co-
 lorado) 841

— — — — von Cornwall, England 828

- Wolframit, Analyse des — von
 Dragoon in Arizona . . . 825, 827
 — — — von Ehrenfriedersdorf
 in Sch'lesien 837
 — — — von der Elsie mine,
 Boulder County (Colorado) . . . 840
 — — — vom Erzgebirge in
 Sachsen 829
 — — — von Esdremadura in
 Spanien 836
 — — — von Felsöbanya in
 Ungarn 829, 833
 — — — von Flor del Espinar
 in Spanien 830
 — — — von Flowe Mt. in
 Nord-Carolina 837
 — — — von Freiberg in
 Sachsen 829
 — — — vom Frederikshaab-
 distrikt, Jvigut (Grönland) . . . 839
 — — — von Garrobillas in
 Spanien 840
 — — — von der Germania
 mine, Stevens County (Washing-
 ton) 836
 — — — von Gilpin County
 (Colorado) 841
 — — — von Godolphins Ball
 in Cumberland 837
 — — — vom Gongh County in
 New South Wales 836
 — — — von Gordon Gulch,
 Boulder Co. (Colorado) . . . 835, 839
 — — — von Groville in Wash-
 ington 828
 — — — von Harzgerode 837
 — — — von Hill City, Süd-
 Dakota 831, 840
 — — — von Hitachi in Japan . . . 831
 — — — von Hoyo de Manza-
 nares in Spanien 831
 — — — von Huntingdon, Con-
 necticut 829
 — — — von Invernell, N. S.-
 Wales 834, 837
 — — — vom Inverness County,
 Canada 825
 — — — von Iris Creek, Rock-
 bridge County 835
 — — — von Jekatharinburg in
 Rußland 827
 — — — von Jvigut in Grön-
 land 839
 — — — von der Kharanor-
 lagerstätte in Transbaikalien
 (Rußland) 842
 — — — von Kimbosan in Ja-
 pan 841
 — — — aus der Kolywangrube
 im Altai (Rußland) 830, 832
 — — — von der Kootenay
 Belle mine, Salmo (British Co-
 lumbia) 839
- Wolframit, Analyse des — von
 Kukuka in Trans-baikalien 830, 831
 — — — von Kurasawa, Pro-
 vinz Kai (Japan) 841
 — — — von Lake Conchiching
 in Ontario 828
 — — — von Last Chama,
 Boulder County (Colorado) . . . 840
 — — — von Lawrence County
 in Süd-Dakota 826
 — — — von Limoges, Puy les
 Vignes 836, 837
 — — — von Linares in Spanien . . . 837
 — — — vom Lincoln Co., Neu-
 mexico 827
 — — — von Lockfell in Cum-
 berland 829
 — — — von L'Osson-Borgia in
 Transbaikalien 830, 835
 — — — von Los Condores,
 Sierra de Córdoba, Argentinien . . . 832
 — — — vom Lost River in
 Alaska 831
 — — — von Lower Burma,
 Indien 833
 — — — von Magnolia, Boulder
 Co. (Colorado) 840
 — — — von Maly Soktni,
 Transbaikalien 833, 837
 — — — vom Mammouthdistrikt
 in Nevada 825, 826
 — — — von Manchester Lake,
 Gilpin County (Colorado) 841
 — — — von Margarec Forks,
 Inverness Co., Canada 825
 — — — von der Meiseberg-
 Grube bei Neudorf am Harz 836, 839
 — — — von Meymac, Departm.
 Corrèze in Frankreich . . . 834, 835
 — — — von Montebelleux,
 Brittany in Frankreich 833
 — — — von Monte Video 836, 837
 — — — von Montoro in Spa-
 nien 837
 — — — von Morochocha in
 Peru 827
 — — — von Mount Carbine in
 Queensland 835
 — — — vom Münz-Erbstollen
 Freiberg in Sachsen 829
 — — — vom Nagpurdistrikt in
 Indien 836
 — — — von Navasfrias in Spa-
 nien 831
 — — — von Neederland, Boul-
 der County (Colorado) 841
 — — — von Nertschinsk in
 Rußland 834
 — — — von der Neubescheert-
 Glück-Grube in Freiberg (Sach-
 sen) 829
 — — — von Neudorf am Harz
 835, 836, 837, 839

Wolframit, Analyse des — von Neuhaus bei Stolberg am Harz	836	Wolframit, Analyse des — von Sunday Gulch in Süd-Dakota	826
— — — von New-Brunswick in Canada	834	— — — von der Takatori mine, Hitachi, Japan	831
— — — von der Nishizawa-Grube, Provinz Shimotsuke in Japan	826	— — — vom Tavoydistrikt (Lower Burma)	833
— — — von North Star-Grube, S-Juan Co., Colorado	827	— — — von Tenasserim in Burma	828
— — — von Oldonda in Transbaikalien	828, 829	— — — von Tirpersdorf im Vogtlande	842
— — — von Omay in Colorado	825	— — — von Torreledones in Spanien	837
— — — von Oreville in Süd-Dakota	835	— — — von Torrington in New South Wales	836
— — — von Otomejaka, Provinz Kai (Japan)	841	— — — von Traversella, Italien	836, 837
— — — vom Patterson Creek in Idaho	826	— — — von Trumbull in Connecticut	829
— — — von Perchão in Portugal	833	— — — von Unica in Bolivia	834
— — — von der Pfaffenberg-Grube, Neudorf am Harz	835	— — — von Uschinski Goletz, Transbaikalien (Rußland)	832, 833
— — — von Philippsburg in Montana	825	— — — von Whetstone Mountains in Arizona	828
— — — von Pioche in Nevada	835	— — — von White Oaks in Neumexico	826
— — — von Puy les Vignes (Frankreich)	836, 841	— — — von der Winnebago mine, Gilpin County (Colorado)	841
— — — von Quebrada de la Vinda in Argentinien	832, 833	— — — von Wolfram claim, Oreville (Süd-Dakota)	835
— — — von Ribodavia in Spanien	838	— — — vom York County, New-Brunswick	842
— — — von Riddarhyttan in Schweden	839	— — — von Zamora in Spanien	838, 840
— — — von Riotte im Mammothdistrikt (Nevada)	825	— — — von Zinnwald	828, 829
— — — von Royal Albertgrube, Omay (Colorado)	825	— chalkographisches Verhalten des	849
— — — von Sadisdorf im sächsischen Erzgebirge	829, 833	— chemische Eigenschaften des	850
— — — von Salmo in British Columbia	839	— elektrische Leitfähigkeit des	850
— — — von San Juan Co., Colorado	827	— Ferberit	846
— — — von Saucelle in Spanien	840	— Geschichtliches	824
— — — von Scherlowa Gora, Transbaikalien (Rußland)	839	— Hübnerit	846
— — — von Schlaggenwald in Böhmen	826, 827, 829	— Kristallform des	824
— — — von den Schorl Mont. in Transbaikalien	835	— Paragenesis des	851
— — — von Shimotsuke in Japan	826	— physikalische Eigenschaften des	849
— — — von der Sierra Almagrera in Spanien	833, 840	— Schlüsse aus den Analysen	842
— — — von der Sierra Córdoba Calamuchita, Argentinien	830, 831, 832	— seltene Elemente im	846
— — — von Silverton Colo.	826	— spezifische Wärme des	850
— — — von der Silver Count mine, Pioche (Nevada)	835	— Synthese des	851
— — — vom Stevens County (Washington)	836	— technische Verwendung des	857
		— Vorkommen des	851
		Wolframocker	807
		— Analysen des	809
		— chemische Eigenschaften des	810
		— des künstlichen	810
		— Formel des	809
		— Löslichkeit des	809
		— physikalische Eigenschaften des	809
		— des künstlichen	809
		— Synthese des	811
		— Vorkommen des	811
		Wolframoxyde	807
		— Ferritungstit	813
		— Meymacit	812
		— Wolframocker	807

Wolframsäure (siehe Wolfram- ocker)	807	Wulfenit, ultraviolette Strahlen, Einwirkung auf	790
Wolnyn (siehe Baryt)	227	— Vorkommen des	798
Woodwardit	318	X anthosiderit (siehe Copiapit)	555
— Analysen des	318	Z inkalaun (siehe Dietrichit)	263
— Formel des	319	Zinkaluminit	262
Würfelgips (siehe Anhydrit)	187	— Analysen des	262
Würfelspat (siehe Anhydrit)	187	— Eigenschaften des	263
Wulfenit	784	Zinkboothit	297
— Ätzfiguren des	788	— Analysen des	297
— Analysenmethode des	748	— Formel des	297
— Analysenzusammenstellung des	785	— Eigenschaften des	297
— Brechungsquotienten des	788	— Mischkristalle	298
— chemische Eigenschaften des	787	Zinkchromit (siehe künstlicher Chromit)	706
— Dichroismus des	789	Zink-Kupfer-Melanterit (siehe Zinkboothit)	297
— elektrische Leitfähigkeit des	796	Zink-Kupfer-Chalkantit (siehe Zinkboothit)	297
— Farbe des	789	Zinkosit	253
— Formel des	787	— Analysen des	254
— Genesis des	798	— Eigenschaften des	254
— Löslichkeit des	787	Zinksulfate	253
— Lötrohrverhalten des	787	— Almagrerit	253
— Lumineszenz des	791	— Dietrichit	263
— Natronlauge, Einwirkung auf	787	— Cuprogoslarit	255
— optische Anomalien des	789	— Goslarit	254
— Paragenesis des	798	— Zinkalaun	263
— physikalische Eigenschaften des	788	— Zinkaluminit	262
— Radiumstrahlen, Einwirkung auf	790	— Zinkosit	253
— Säure-Einwirkung auf	787	Zippeit	655
— Schmelzpunkt des	791	— Analysenzusammenstellung des	655
— Schwefelwasserstoff-Einwirkung auf	787	— Eigenschaften des	656
— spezifische Wärme des	796	— Formel des	655
— Strukturbestimmung des	784	Zinkvitriol (siehe Goslarit)	254
— Synthesen des	797		
— technische Verwendung des	802		
— thermische Leitfähigkeit des	796		

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von mehr als 60 Fachgelehrten des In- und Auslandes

herausgegeben von

C. DOELTER und **H. LEITMEIER**

Vier Bände mit zahlreichen Abbildungen und Kurven

Bis Ende 1927 sind vollständig erschienen:

- Band I:** Allgemeine Einleitung — Kohlenstoff — Karbonate — Silikate I. XIV und 1008 Seiten mit 125 Abbildungen. Preis brosch. Rm. 50.—; gebunden Rm. 54.—
- Band II, 1. Teil:** Silikate. XVI und 848 Seiten mit 37 Abbildungen und 3 Tafeln. Preis brosch. Rm. 42.—; gebunden Rm. 46.—
- Band II, 2. Teil:** Silikate dreiwertiger Metalle. XIV und 1144 Seiten mit 18 Abbildungen und 1 Tafel. Preis brosch. Rm. 56.—; gebunden Rm. 60.—
- Band II, 3. Teil:** Silikate dreiwertiger Metalle. XII und 472 Seiten mit 6 Abbildungen. Preis brosch. Rm. 24.—; gebunden Rm. 28.—
- Band III, 1. Teil:** Die Elemente und Verbindungen von: Ti, Zr, Sn, Th, Nb, Ta, N, P, As, Sb, Bi, V und H. XXII und 965 Seiten mit 17 Abbild. Preis brosch. Rm. 50.—; geb. Rm. 54.—
- Band III, 2. Teil:** Enthält Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra, B, Al, Ca, In, Ti, Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle. XVI und 1244 Seiten mit 140 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Preis brosch. Rm. 60.—; gebunden Rm. 64.—
- Band IV, 1. Teil:** Schwefelverbindungen. XX und 1003 Seiten mit 71 Abbildungen. Preis brosch. Rm. 54.—; gebunden Rm. 58.—

Mit Band IV, Teil 3, der Anfang 1930 erscheint, liegt das Werk vollständig vor.

Das Handbuch der Mineralchemie ist das umfassendste und zuverlässigste Nachschlagewerk, das auf diesem Gebiete existiert.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MINERALOGIE UND PETROLOGIE

DIE FORTSCHRITTE IN DEN LETZTEN ZEHN JAHREN

VON

Dr. WILHELM EITEL

Ordentlicher Professor und Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität in Königsberg i. Pr., jetzt Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem

VIII und 174 Seiten mit 53 Abbildungen

Preis broschiert Rm. 8.—, geb. Rm. 9.20

*Band XIII der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“,
herausg. von Dr. Raph. Ed. Liesegang, Frankfurt a. M.*

INHALT: I. Allgemeiner Teil. Prinzipien der Gleichgewichtslehre. — Die Modifikationsänderungen. — Kalorische Eigenschaften der Mineralien. — Zweistoffsysteme. — Dreistoffsysteme. — Vierstoffsysteme und Mehrstoffsysteme. — Die Komponenten der Magmen und der Erdkruste. — II. Spezieller Teil: Die Kieselsäuremineralien. — Dreistoffsysteme. — Vierstoffsysteme. — Mineralische Fünfstoffsysteme. — Polynäre Mineralien. — Die magmatischen Gase. — Pegmatitisch-pyrophydatogen-hydrothermale Prozesse. — Die Hydrothermalsynthese. — Die Zeolithe. — Die Verwitterung. — Die Kolloid-Mineralogie. — Kristallisation aus wässrigen Lösungen (Ausscheidungs-Sedimentation). Das Kalziumkarbonat. — Dolomit. Mischkristalle der Karbonate von Ca, Mg, Fe, Mn. — Die Salzlagerstätten. — Die Gesteinsmetamorphose. — Die kristallinen Schiefer. Einseitiger Druck und seine Wirkungen. — Autorenregister. — Sachregister. — Register der Mineralien, Gesteine und Systeme.

Das Buch ist eine überaus wertvolle Gabe an die Mineralogen, Petrographen und Lagerstättenforscher, die es ihnen bequem macht, sich auf dem Gebiete der neuen physikalisch-chemischen Forschung zurecht zu finden und sich über deren experimentelle wie theoretische Ergebnisse zu unterrichten. Daneben drängt sich auch die Erkenntnis auf, daß die alte Schule der Mineralogie und Petrographie tot ist, daß aber neues Leben unter der Einwirkung der physikalisch-chemischen Forschung emporsprießt.

Glückauf [Klockmann].

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

METHODEN DER ANGEWANDTEN GEOPHYSIK

von **Dr. RICHARD AMBRONN**, Göttingen

[Band XV der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“,
herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.]

258 Seiten mit 84 Abbild. Preis brosch. Rm. 15.—, in Leinen geb. Rm. 16.50

INHALT: (stark gekürzt): Einleitung. Einfluß des Untergrundes auf die Beschaffenheit des Schwerefeldes an der Erdoberfläche. — Magnetische Aufschlußmethoden. — Die Verwendung radioaktiver und luftelektrischer Messungen für geophysikalische Aufschlußarbeiten. — Elektrische Erderforschungsmethoden. — Die Untersuchung des Aufbaues des Untergrundes mittels elastischer (seismischer) Wellen. — Die Temperaturverteilung im Erdinnern und die Verwertung von Temperaturmessungen in der angewandten Geophysik. — Literaturverzeichnis. — Sachverzeichnis.

MINERALSYNTHETISCHES PRAKTIKUM

Eine praktische Anleitung für das Laboratorium

von **Priv.-Doz. Dr. E. DITTLER**

Mit einem Beitrag: Optische Untersuchungsmethoden von Dr. H. MICHEL

150 Seiten mit 56 Textfiguren. In Leinen gebunden Rm. 7.—

INHALT: I. **Apparate und Untersuchungsmethoden für wässrige Lösungen.** a) Die hydrothermale Mineralsynthese — b) Über Entwässerung, Löslichkeit und Extraktion. II. **Apparate und Untersuchungsmethoden für Mineralien im Schmelzflusse.** a) Die Materialien — b) Die Heizvorrichtungen — c) Die Herstellung der Kristallisationsprodukte — d) Die Messung hoher Temperaturen — e) Die Ermittlung der Schmelz- und Umwandlungsprodukte, Viskositätsmessungen — f) Das Doelterische Heizmikroskop — g) Leitfähigkeitsmessungen. III. **Optische Untersuchungsmethoden.** a) Beobachtungen im parallelen polarisierten Licht. — b) Beobachtungen im konvergenten polarisierten Licht; Messungen im konvergenten Licht. **Anhang:** Bestrahlungsversuche.

BRAUNKOHE UND IHRE CHEMISCHE VERWERTUNG

Von **Dr. ARTHUR FÜRTH**

Abteilungsdirektor bei der Werschen-Weißenfeler Braunkohlen-Aktiengesellschaft

VIII und 135 Seiten mit 8 Abbildungen und zahlreichen Tabellen

Preis broschiert Rm. 7.—, in Leinen gebunden Rm. 8.20

[Band XI der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“]

INHALT: Wirtschaftliches. — Wissenschaftliche Untersuchungen. — Schwelerei und Vergasung der Braunkohle. — Aufarbeitung des Teers. — Herstellung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe aus hochsiedenden. — Gewinnung von Leichtölen aus Schwelgasen. — Synthetische Verfahren zur Herstellung leichter Motorbetriebsstoffe. — Raffination. — Herstellung von Schmieröl und sonstigen Spezialölen. — Gewinnung und Verwertung der Phenole. — Paraffin, seine Gewinnung, Reinigung und Verwertung. — Montanwachs. — Besondere chemische Verarbeitungsverfahren an Braunkohle. — Trocknung und Brikettierung. — Patentverzeichnis. — Autoren- und Sachregister.

FORTSCHRITTE IN DER KALI-INDUSTRIE

von **Dr. C. HERMANN**, Berlin

Mit 31 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Preis Rm. 6.80, geb. Rm. 8.—

[Band XVII der „Technischen Fortschrittsberichte“, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow]

INHALT: I. **Die verschiedenen Verfahren der Kalisalzverarbeitung.** 1. Löseprozeß: a) Carnallitverlösung — b) Sylvinitverlösung — c) Hartsalzverlösung. — **Die Entwicklung der Apparatur.** 1. Löseapparate — 2. Vorwärmen der Löselaug — 3. Klären der Lösung — 4. Kühlen und Kristallisieren der Lösung — 5. Verdampfung der Mutterlauge aus der Carnallitverarbeitung — 6. Decken des Chlorkaliums — 7. Trocknen der Fabrikate — 8. Lagern, Mischen und Verladen der Produkte — 9. Die Behandlung der Rückstände und die Beseitigung der Abfallprodukte. — II. **Nebenprodukte der Kalisalzverarbeitung:** 1. Kieserit — 2. Bittersalz — 3. Glaubersalz — 4. Chlormagnesium — 5. Magnesia und Salzsäure — 6. Brom — 7. Bromsalze — 8. Borazit — 9. Rubidium. — Literatur. — Sachregister.