

lichen Mittheilung von HERZ liegen die Schalen in grossen Massen am Wilui-Ufer. Gewöhnlich sind sie zerbrochen, aber das mir vorliegende (wohl sorgfältig ausgesuchte) Exemplar ist tadellos erhalten. Es ist ein grosser *Mytilus edulis* L. (gegen 67 mm vom Schnabel bis zum Rande). Seine Sculptur, äussere Blätterung der Schale, dünner Ueberzug durch Bryozoenlager, die Farbe, Perlmutterglanz im Innern sind so trefflich erhalten, als wäre das Fossil erst kurz zuvor aus dem See gedreht. Bei diesem Erhaltungszustande und diesen massenhaften Anhäufungen können die Schalen weder von dem Fluss selbst noch mit dem Frühlingseise an ihren Fundort gebracht worden sein, und als eine Thatsache muss angenommen werden, dass die Ablagerungen der quartären Eismeertransgression irgendwo am Wilui (wohl in der Nähe von den oben genannten Flüssen) zu Tage treten. Die entsprechenden Ablagerungen sind bis jetzt am Jenissei und Obj gefunden, wo sie ungefähr bis zum 66.^o n. Breite (etwas südlicher an dem Obj, nördlicher am Jenissei) ins Land eindringen. Die von HERZ entdeckten Vorkommnisse setzen die Transgression nach Süden wenigstens bis zum 63.^o n. Breite fort und nach Osten bis zum 86.^o östl. Länge (Pulkows-Meridian), d. h. in die mittleren Theile Sibiriens! Wo lag der Weg dieser Transgression? Auf diese Frage wird wahrscheinlich die specielle geographische und geologische Expedition Antwort geben, welche für diesen Sommer geplant ist. Aus dem Studium der vorhandenen, sehr spärlichen Litteratur kann ich nur mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Transgression sich nicht über den oberen Flusslauf des Wilui zog, wie es nach der Karte so natürlich zu sein scheint, und vielleicht müssen ihre Spuren am unteren Wilui gesucht werden, wo gerade mächtige (bis 700 Fuss) Sandablagerungen von unbestimmtem Alter in grosser Ausdehnung zu Tage treten.

Mit diesen Fossilien zusammen brachte O. HERZ vom Wilui noch einen stark abgerollten und abgewaschenen Knochen mit, welcher für nichts anderes gelten kann, als für einen Rückendorn von *Stegosaurus* sp. Die ausführliche Untersuchung und Beschreibung dieses Knochens steht noch bevor. Er war am Wiluiufer — 80 Werst aufwärts von dem durch seine Mineralien bekannten Fluss Achtaranda gefunden und kann aus den dort vorkommenden steinkohlenführenden Juraablagerungen stammen.

Das spezifische Gewicht des Sylvins, des Bischofites und des Carnallits und die Bildung des letzteren aus seinen Componenten.

Von **Carl Przibylla.**

Vienenburg a. Harz, Juli 1903.

Von diesen Mineralien ist, soviel mir bekannt, bis jetzt nur der Sylvin oder vielmehr künstlich gezogenes Chlorkalium durch

RETGERS einer genauen Untersuchung seines spec. Gewichts unterzogen worden.

Da mir von allen drei Mineralien genügend reine Stücke zu Gebote standen, so habe ich von ihnen das spec. Gewicht von neuem bestimmt. Für den Sylvin hat dies keine besondere Schwierigkeit.

Die Bestimmung geschah durch Wägung in der Luft und in Petroleum (sog. Kaiseröl der Korff'schen Raffinerie). Zur Aufhängung der Stücke diente ein dünner verzinnter Kupferdraht (0,1 mm).

Die Wage bewegte sich gut und mit nur langsam abnehmender Amplitude der Schwingungen. Infolge dessen konnte das Gewicht des eingetauchten Körpers leicht bis auf Zehntel Milligramm bestimmt werden. Leider machen andere Umstände diesen Grad der Genauigkeit, der sonst einige Einheiten der vierten Decimale gewähren würde, wieder zu nichte. Bei jeder Wägung in Petroleum wurde die Temperatur durch ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer bestimmt. In einem SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometer wurde bei je zwei verschiedenen Temperaturen das spec. Gewicht des Wassers und des benützten Petroleums bestimmt, und aus diesen Daten wurden die Correkturen des rohen spec. Gewichts auf Wasser von 4° C. hergeleitet.

Wasser-Inhalt des Pyknom.	bei 16,2° C.	=	16,0488 gr.
„	„	„	26,6° C. = 16,0162 gr.
Petroleum-Inhalt	„	„	16,8° C. = 12,6685 gr.
„	„	„	24,8° C. = 12,5797 gr.

Es wurden vier wasserklare Spaltungsstücke von Sylvin benutzt und an jedem die Bestimmung dreimal wiederholt.

Rohe spezifische Gewichte des Sylvins gegen Petroleum.

Stück:	A. Temp.	B. Temp.	C. Temp.	D. Temp.
1.	2,5284 22,2° C.	2,5292 23,4° C.	2,5310 23,6° C.	2,5326 23,9° C.
2.	2,5322 22,7	2,5294 23,2	2,5298 23,6	2,5327 24,0
3.	2,5318 21,5	2,5308 23,0	2,5299 23,4	2,5323 23,8

Bezieht man diese Zahlen auf Petroleum von 19,4° C.:

	A.	B.	C.	D.
1.	2,5222	2,5204	2,5218	2,5227
2.	2,5245	2,5210	2,5206	2,5227
3.	2,5250	2,5229	2,5211	2,5226

Mittel: 2,5230 2,5214 2,5212 2,5227

Das Gesamtmittel, auf Wasser von 4° C. bezogen und auf den leeren Raum corrigirt, wird 1,9872. Der mittlere Fehler der zwölf Messungen beträgt 0,0001.

Die Ermittlung des spec. Gewichts des Carnallits war schwieriger, denn dieses Salz hat schon eine erhebliche Neigung, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen; auch sind gute, ganz von Laugeneinschlüssen und eingewachsenem Steinsalz freie Krystalle selten. Ich benutzte vier fast ganz klare und farblose, gut und bei-

nabe ringsum ausgebildete Krystalle. Es wurde ein kleines Wägelglaschen mit eingeschliffenem Stopfen zum Theil mit Petroleum gefüllt und gewogen, dann wurde der mit einem weichen leinenen Tuch sorgfältig abgeputzte Carnallitkrystall sofort in dasselbe eingeführt und der Gewichtszuwachs festgestellt. Hierauf wurde der dem Wägelglaschen mit einer Pinzette entnommene Krystall auf das tragende, in Petroleum schwebende Körbchen gebracht. Das anhaftende Petroleum schützte den Carnallit vor der unmittelbaren Berührung mit der Luft und so vor Wasseranziehung. Rohe spec. Gewichte gegen Petroleum:

	Temp.	Stück: A.	Temp.	B.	Temp.	C.	Temp.	D.
1.	21,0° C.	2,0317	22,6° C.	2,0366	24,0° C.	2,0459	22,2° C.	2,0365
2.	20,8	2,0322	22,8	2,0375	24,2	2,0463	22,6	2,0382
3.	20,8	2,0320	23,1	2,0366	24,2	2,0482	22,8	2,0362
4.					23,8	2,0444	22,6	2,0358
5.							21,8	2,0340

Auf Petroleum von 19,4° C. reducirt:

	A.	B.	C.	D.
1.	2,0303	2,0338	2,0418	2,0351
2.	2,0309	2,0344	2,0420	2,0354
3.	2,0307	2,0334	2,0440	2,0331
4.			2,0407	2,0330
5.				2,0318

Mittel: 2,0306 2,0339 2,0421 2,0336

Der Krystall C weicht in allen Bestimmungen so wesentlich von den übrigen ab, dass wohl ein unsichtbarer Einschluss von Steinsalz vorhanden gewesen sein muss, daher soll dieses Stück bei der weiteren Berechnung nicht zugezogen werden. Das Mittel von A, B und D für Petroleum von 19,4° C. ist 2,0337, auf Wasser von 4° C. bezogen und auf den leeren Raum reducirt: 1,6018. Mittlerer Fehler 0,00043.

Vom Bischofit standen mir nur Spaltstücke, allerdings von sehr reinem Material, zur Verfügung, wie durch Analyse nachgewiesen wurde. Bischofit ist sehr weich und lässt sich leicht nach drei nicht aufeinander senkrechten Ebenen spalten. Diese Flächen sind aber auch Gleitflächen in sehr hervorragendem Maasse, sodass man nach ihnen den Bischofit schon durch den blossen Druck zwischen den Fingern deformiren kann. Da der Bischofit noch viel leichter Wasser anzieht als der Carnallit, so mussten alle oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln erst recht in Anwendung kommen. Es wurden vier Stücke untersucht.

Rohe spec. Gewichte gegen Petroleum.

Temp.	A.	Temp.	B.	Temp.	C.	Temp.	D.
22,9° C.	2,0230	23,6° C.	2,0264	23,6° C.	2,0273	24,2° C.	2,0288
23,3	2,0241	23,8	2,0264	23,8	2,0282	24,0	2,0282

Auf Petroleum von 19,4° C. reducirt:

	A.	B.	C.	D.
1.	2,0171	2,0189	2,0197	2,0202
2.	2,0171	2,0180	2,0203	2,0199
Mittel:	2,0171	2,0184	2,0200	2,0201

Diese Zahlen weichen unter einander bis zu drei Einheiten der dritten Decimale ab. Nach RETGERS hätte man im Allgemeinen das höchste spec. Gewicht als richtig anzunehmen; indess trifft dies nur für künstlich gezogene Krystalle zu, denn bei natürlichen Vorkommen kann ein Einschluss eines schwereren Minerals, im vorliegenden Falle Steinsalz, die Ursache einer Erhöhung des spec. Gewichts sein. Andererseits bedeckt sich der Bischofit so leicht mit einem Laugenüberzug durch Anziehen von Feuchtigkeit, dass man hier wohl doch besser das Mittel der Bestimmungen nimmt. Dasselbe ist für den Bischofit für Petroleum von 19,4° C. 2,01886. Auf Wasser von 4° C. bezogen und auf den luftleeren Raum corrigirt: 1,5907. Mittlerer Fehler 0,00048.

Ich versuchte auch die Methode von RETGERS, Schweben lassen in schweren Flüssigkeiten, anzuwenden, und benutzte Gemische von Bromoform und Anilin. Indessen zogen Carnallit und Bischofit auch hierbei so leicht Wasser an, dass ich diese Art der Bestimmung des spec. Gew. aufgeben musste.

Zusammenstellung.

Sylvin	K Cl	
Moleculargewicht	74,58	
Specifisches Gewicht	1,9872	
Molecularvolum	37,53	
Bischofit	Mg Cl ₂ . 6 H ₂ O	
Moleculargewicht	203,38	
Specifisches Gewicht	1,5907	
Molecularvolum	127,86	
Carnallit	K Cl . Mg Cl ₂ . 6 H ₂ O	
Moleculargewicht	277,96	
Specifisches Gewicht	1,6018	
Molecularvolum	173,57	
Molecularvolum des Carnallits		173,57
Summe der Molecularvol. von Sylvin und Bischofit		165,39
Differenz des berechn. u. gef. Mol.-Vol. d. Carnallits		8,18

Das heisst: wenn ein Gemenge von Chlorkalium und Magnesiumchlorid-Hexahydrat sich in eine chemische Verbindung umwandelt, so findet dabei eine Ausdehnung um 4,95 % des bisherigen Volumens statt.

Aus der Thatsache, dass bei der fabrikatorischen Herstellung des Chlormagnesiums sich vorher fast die ganze Menge der in den

Laugen vorhandenen sonstigen Salze ausscheidet, ebenso wie dem entsprechend eine bei gewöhnlicher Temperatur für $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gesättigte Lösung fast nur Chlormagnesium enthält, und aus den Untersuchungen des Herrn Professor VAN T'HOFF über die Verdampfung des Meerwassers bei 25°C. ¹, wo nachgewiesen wird, dass als letztes Salz dabei der Bischofit ausgeschieden wird, muss man vermuthen, den Bischofit nur im höchsten Hangenden der Salzlager, noch über dem Carnallit anzutreffen. Man hat ihn auch in der That dort gefunden. Die grössten Quantitäten dieses Salzes findet man indess nicht dort, sondern mitten in einem Kalisalzlager und eng verbunden mit alternirenden Lagen von Carnallit und Steinsalz, beide stark kieserithaltig. Dort ist der Bischofit jedoch nicht nur zwischenliegend gefunden worden, sondern er füllt Spalten im Steinsalz, die dasselbe an stark gebogenen Stellen durchsetzen, vollkommen aus. Auch in langen und tiefen Spalten des Anhydrits, der klotzartig zwischen die Kalisalze gelagert ist, trifft man ihn; er füllt diese Spalten bis in ihre feinsten papierdünnen Verzweigungen aus, und diese Spalten stehen in grossen Entfernungen mit der Hauptmasse des Bischofits in Verbindung. Aus einer Lösung kann Bischofit sich da nicht ausgeschieden haben, hier ist zu vermuthen, dass er durch Uebergang der Substanz $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus dem flüssigen in den festen Zustand entstanden ist.

Da nun der Carnallit ein grösseres Volumen hat, als die Summe der Volumina seiner Componenten, so kann man die Vermuthung hegen, dass ein Druck, der auf denselben ausgeübt wird, und sein Volumen zu verringern strebt, dadurch zum Theil paralysirt wird, dass dieses Mineral unter Volumverminderung, zum Theil oder ganz, in seine Componenten Sylvin und Bischofit zerfällt. Es ist ein solcher Vorgang ja von anderen Verbindungen, dem Hydrat des Arsentrisulfids und dem Calcium-Kupfer-Acetat bekannt und von Herrn Professor SPRING, Liège, untersucht. In diesen beiden Fällen tritt als eines der beiden Spaltungsprodukte Wasser, im zweiten Falle eine gesättigte Lösung von Calcium- und Kupfer-Acetat auf. Jedenfalls zeigen die geologischen Verhältnisse, dass der Bischofit sehr leicht beweglich gewesen sein muss und wahrscheinlich in flüssiger Form an seinen gegenwärtigen Ort gekommen ist. Es ist besonders auch die Vorstellung in Betracht zu ziehen, dass die Beweglichkeit nach Gleitflächen, die ja beim Bischofit ausserordentlich gross ist, denselben unter hohem Druck befähigte, sich den gegebenen Räumen anzupassen, auch ohne zu schmelzen.

Der Schmelzpunkt des Bischofits ist, wie ich an einer grösseren Quantität des reinen Salzes feststellen konnte, $116,8^\circ \text{C.}$ Da beim Schmelzen Volumvergrösserung eintritt, so ist zu vermuthen, dass unter Druck der Schmelzpunkt steigt. Da aber zum Schmelzen eine beträchtliche Temperaturerhöhung über die jetzt an den be-

¹ Ueber die Bildung oceanischer Salzablagerungen. 1898, XI [820], p. 7.

treffenden Orten herrschende Temperatur (ca. 25° C.) nöthig ist, so müsste diese durch andere Vorgänge beschafft worden sein. Ich glaubte, dass der Zersetzungs Vorgang selbst, möglicherweise mit Temperaturerhöhung verbunden wäre; da ich entsprechende thermochemische Daten indess nicht auffand, so versuchte ich selbst die Bildungswärme des Carnallits aus Sylvin und Bischofit zu bestimmen. Sehr genau konnten die Bestimmungen nun freilich nicht werden, da mir nur ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer zu Gebote stand. Die Ablesung geschah mittelst eines kleinen Fernrohrs. Als Calorimeter diente ein Gefäss aus blankem Nickelblech; dasselbe stand in einem grossen Becherglase, vom Boden und Wänden desselben durch Korke in passender Entfernung gehalten. Das Blechgefäss stand wieder in einer Weissblechkiste auf einem Korkring; der Zwischenraum war mit loser Watte gefüllt. Es wurde mit einer langen Federfahne von Hand geführt. Das Nickelgefäss wog 193 gr. und betrug der Wasserwerth desselben somit 21 gr. Um eine Uebersicht über den Grad von Genauigkeit, den calorimetrische Versuche mit dem beschriebenen Apparate zeigten, zu gewinnen, wurde der Wasserwerth desselben auch experimentell bestimmt. Es ergab sich aus zwölf Versuchen der Mittelwerth 27,1 gr., statt der aus dem Gewicht berechneten 21 gr. Die Abweichung von 6 gr. beträgt nicht ganz 6 ‰ von der gesammten Wärmecapacität des Systems. Da die gesammte Temperaturänderung bei diesen Versuchen nur 5° C. betrug und da nur 1/50° C. höchstens noch geschätzt werden konnte, so beträgt der einzelne Ablesefehler schon mindestens 4 ‰. Also fällt diese Differenz ganz in die Fehlergrenze.

Dann wurde die Lösungswärme des Carnallits bestimmt. Der benutzte Carnallit war nicht rein, sondern noch mit Chlornatrium und etwas schwefelsaurem Kalk (Anhydrit) vermischt, wie die Analyse zeigt:

24,23	‰	K Cl
31,01		Mg Cl ₂
8,95		Na Cl
0,52		Anhydrit und Unlösliches
Rest 35,29		Wasser (berechnet 35,14).

Ein Vorrath dieses Salzes wurde fein gepulvert und sorgfältig trocken aufbewahrt. Je 133 gr. des Salzes wurden zu einer Bestimmung der Lösungswärme benutzt und in das Calorimeter 1000 gr. Wasser gefüllt, dessen Temperatur so regulirt war, dass die Schluss-temperatur in die Nähe von 18° C. fiel. War die Anfangstemperatur festgestellt, so wurde der abgewogene Carnallit in das Calorimeter gegeben und unter Röhren gelöst; das Thermometer fiel schnell; in ca. einer Minute war schon die Minimaltemperatur eingetreten. Die Isolirung des Calorimeters genügte, um bei der betreffenden Zimmer-temperatur die Minimaltemperatur 5—6 Minuten constant zu halten (wenigstens für das verhältnissmässig grobe Thermometer, das ich hatte); also waren Correcturrechnungen nicht nöthig.

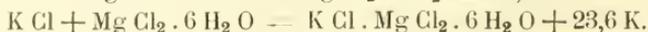
Die Temperatur fiel bei den sechs Versuchen um 1. 1,72°, 2. 1,58°, 3. 1,68°, 4. 1,76°, 5. 1,78°, 6. 1,70°, im Mittel um 1,703° C.

Die Lösungswärme des Chlorkaliums und des Chlornatriums ändern sich mit der Concentration und der Temperatur, dazu kommt, dass beide Stoffe im vorliegenden Falle nicht in reinem Wasser, sondern in Chlormagnesiumlösung sich lösen. Zur Bestimmung der Lösungswärmen der Componenten des verwandten Carnallits löste ich die nach obenstehender Analyse abgewogenen Salze K Cl, Na Cl und $Mg Cl_2 \cdot 6 H_2 O$ (letzteres stand mir als Bischofit in besonderer Reinheit zur Verfügung) in je 1000 gr. Wasser zugleich auf. Es wurden also jedesmal:

12,0 gr. Na Cl, 32,5 gr. K Cl und 88,0 gr. Bischofit ($Mg Cl_2 \cdot 6 H_2 O$) in das Calorimeter gegeben. Es ergaben sich in 6 Versuchen die Temperaturerniedrigungen:

1. 0,74°, 2. 0,73°, 3. 0,76°, 4. 0,72°, 5. 0,78°, 6. 0,79°, im Mittel 0,753° C.

Der Unterschied der Lösungswärmen des Gemenges und der chemischen Verbindung, multiplicirt mit der Wärmecapacität des ganzen Systems, musste der Bildungswärme des Carnallits aus seinen Componenten, Sylvin und Bischofit entsprechen. Bei den sechs Versuchen mussten sich Ablese- und zufällige Fehler möglichst compensiren; die Fehler durch die Art des Operirens, den Einfluss der Aussentemperatur etc. mussten aber bei beiden Versuchsreihen in gleichem Sinne vorhanden sein und konnten auch numerisch nicht weit von einander abweichen, verschwinden also bei der Subtraction der erhaltenen Resultate fast ganz. Subtrahirt man beide Mitteltemperaturen 1,703 und 0,753 von einander, so erhält man 0,95° C. Die Wärmecapacität des ganzen Systems, die in beiden Versuchsreihen gleich ist, ist 1000 gr. für das Wasser, 27 gr. für das Calorimeter und 47 gr. für das Krystallwasser im Carnallit resp. Bischofit, in Summa 1074 gr.; also werden bei der Bildung 10,2 K entwickelt, und zwar bei der des in 133 gr. rohen Salzes enthaltenen reinen Carnallits, im Betrage von 120 gr. Das Moleculargewicht des Carnallits ist 277,9, diese Menge in Grammen giebt also bei ihrer Bildung aus K Cl und $Mg Cl_2 \cdot 6 H_2 O = 23,6 K$ ab.



Es ist immerhin überraschend, dass die Bildungswärme eines so leicht zersetzlichen Doppelsalzes, wie des Carnallits, positiv ist, seine Zerlegung also Wärme absorbirt. Sollte also eine Zerlegung dieses Salzes durch Druck möglich sein, so wird sie durch die dabei auftretende Reaktionswärme nicht unterstützt, wobei allerdings vorausgesetzt, dass sich dieselbe mit der Temperatur nicht ändert, was ich nicht untersuchen konnte.

Da ich grössere Quantitäten recht reinen Bischofits besass, so bestimmte ich auch in meinem Apparate die Lösungswärme desselben, hauptsächlich um eine Controlle für meine thermochemischen Messungen zu haben, denn die Lösungswärme dieser

Substanz (vermuthlich künstlich hergestellter) ist schon von THOMSEN bestimmt und zu 29 K gefunden worden. Herr Professor OSTWALD knüpft an die Mittheilung dieser Zahl die Bemerkung, dass es einigermaassen auffällig sei, wenn ein Salz, das ein Maximum von Krystallwasser aufgenommen hat, sich mit positiver Wärmetönung im Wasser löst.

Es wurden je 101,7 gr., also ein halb Mol, des Bischofites in je 1000 gr. Wasser gelöst. Es wurde wieder so gearbeitet, dass die Schlusstemperatur nahe an 18° C. lag. Vor Bestimmung der Anfangstemperatur wurde das Thermometer etwas unter dieselbe abgekühlt und so Anfangs- und Schlusstemperatur steigend erreicht. Bei sechs Versuchen erwärmte sich die Lösung im Mittel um $1,397^{\circ}$ C. Da im angewandten Bischofit 54 gr. Wasser enthalten sind, der Wasserwerth des Calorimeters 27 gr. ist, so ist die Temperaturerhöhung mit 1081 gr. zu multipliciren, giebt also: 15,2 K, auf ein Mal: 30,4 K. Ich kann diese Zahl nicht als eine Correctur des THOMSEN'schen Werthes zu geben beanspruchen, in Anbetracht der Einfachheit und geringen Genauigkeit meiner Einrichtungen und Apparate, aber die mässige Abweichung meiner Zahl von der durch eine anerkannte Autorität für dieselbe Substanz ermittelten lässt mich hoffen, dass auch die oben von mir angegebenen calorimetrischen Daten sich nicht um viel mehr als 1 K nach oben oder unten von den richtigen Werthen entfernen werden; freilich sind sie bei fallenden Temperaturen erhalten und die letzte Zahl bei steigender, also unter günstigeren Umständen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [1904](#)

Autor(en)/Author(s): Przibylla Carl

Artikel/Article: [Das spezifische Gewicht des Sylvins, des Bischofits und des Carnallits und die Bildung des letzteren aus seinen Componenten. 234-241](#)