

Dafür habe ich bei Concepción auch in den an Eisenkies sehr reichen Kupfergruben keine Beweise finden können. Mindestens ist an der Möglichkeit einer solchen anreichernden Umwandlung durch alleinige Wegfuhr von Eisen und Schwefel als Eisenvitriol nicht zu zweifeln.

Clausthal, Januar 1909.

Beiträge zur Kenntnis der Salzlager.

Von A. Johnsen in Göttingen.

I. Regelmäßige Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz.

Mit 1 Textfigur.

A. Der Carnallit.

Im Berlepsch-Bergwerk bei Staßfurt ist über dem älteren descendanten Steinsalz stellenweise Hauptsalz aufgeschlossen, dessen farblose bis dunkelrote Carnallitkristalle als unregelmäßig begrenzte, bis 1 cm³ große Individuen miteinander verwachsen oder samt farblosen Steinsalzkörnern durch dichtes, weißes Kieseritgemenge verkittet sind. Die tiefer roten, zuweilen mit klarem Saum ausgestatteten Carnallite zeichnen sich öfters durch einen orientierten metallischen Schimmer aus, der offenbar ebenso wie die rote Farbe von eingelagertem Eisenglanz herrührt. Andere Einschlüsse waren u. d. M. auch in dünn geschliffenen Platten nicht wahrzunehmen; dagegen zeigten sich hier und da Zwillingslamellen nach (110) und (110), zuweilen dicht geschart und häufig auskeilend. In senkrecht zur stumpfen negativen Bisectrix, d. h. // (001) orientierten Platten (s. Figur) bilden die Lamellenspuren mit c, d. h. mit der Brachyachse des Hauptindividuumus Winkel = 60° gem., = 59°19' berechnet, während die ungleichnamigen Elastizitätsachsen verzwillinger Partien $\propto b : c = 29^\circ$ gem., = 30°41' ber. ergeben. Da ich an aufgewachsenen, sowie an künstlichen Carnallitkristallen jene Zwillingsbildung niemals beobachtete, andererseits durch Pressung aualoge einfache Schiebungen s. Z. erzeugen konnte, so scheinen obige Lamellen durch die Schwere des Hangenden oder durch tektonische Bewegungen sekundär gebildet zu sein. Diese Zwillingslamellen sind übrigens allem Anscheine nach bereits von H. Rose¹ gelegentlich der Entdeckung des Carnallit, sowie von Oschatz² gelegentlich der ersten Dünnschliffbeobachtungen bemerkt worden und wohl fraglos auch mit den von Rinne³ bei seinen Deformierungsversuchen erhaltenen Lamellen identisch.

¹ H. Rose, Pogg. Ann. 98, 161, 1856.

² Oschatz, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 8, 308, 1856.

³ Rinne, KOENEN-Festschrift. 369. Stuttgart 1907.

B. Der Eisenglanz.

Obwohl schon H. ROSE in seiner eben erwähnten Arbeit die roten sechsseitigen Täfelchen der Carnalliteinschlüsse als Eisenglanz deutet, so ist der sichere Nachweis doch erst neuerdings erbracht worden. Nachdem RINNE¹ das Absorptionsschema $\omega > \varepsilon$ festgestellt hatte, ermittelte RUFF² die Dichte 5,1 und die chemische Zusammensetzung Fe_2O_3 ohne H_2O .

Der Durchmesser unserer Blättchen beträgt 50μ , die Dicke 3μ im Maximum. Die Kriställchen sind nur von der Basis und einem Rhomboeder mit regelmäßig verteilten Flächen begrenzt, welche (im KLEIN'schen Drehapparat u. d. M. bei grellem Auerlicht) eine Neigung zur Basis von $39 \pm 2\frac{1}{2}^\circ$ ergaben; da sich $\nabla \frac{1}{2}R : oR = 38^\circ 15'$ berechnet ($c = 1,36557$ angenommen) und $+\frac{1}{2}R$ weit seltener als $-\frac{1}{2}R$ am Eisenglanz beobachtet ist, so folgt als wahrscheinlichste Ausbildung des Eisenglimmers: $\{0001\}$, $\{01\bar{1}2\}$ (in der Figur ist die Ausdehnung von letzterem gegenüber ersterem zur größeren Deutlichkeit übertrieben).

C. Die regelmäßige Verwachsung.

Sowohl G. ROSE³ als auch später GROTH⁴ und TSCHERMAK⁵ erwähnen Carnallit mit parallel eingelagerten Blättchen von Eisenglanz, machen aber keine Angabe über das etwaige Gesetz der gegenseitigen Orientierung.

Der Eisenglanzgehalt eines besonders dunklen und orientiert metallisch schimmernden Carnallitfragmentes von über 1 g betrug 0,55 Gewichtsprozent. Die meisten Blättchen liegen mit $\{0001\} // \{001\}$ und zwar in gewissen Niveaus angereichert, wodurch zuweilen eine unvollständige Absonderung ihres Wirtes nach $\{001\}$ zustande kommt; da die so orientierten Blättchen mitunter auch $// \{110\}$ schichtenweise angehäuft sind, so markieren sie einen zonaren Bau des Carnallit nach $\{001\}$, $\{110\}$ und verraten

¹ RINNE, N. Jahrb. f. Min. etc. 1890. I. 193.

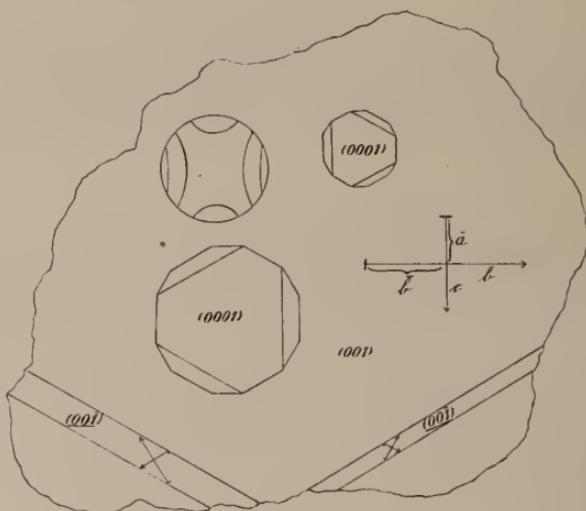
² RUFF, Zeitschr. „Kali“ I, 81, 1907: ebenda gibt F. M. JÄGER schwache Doppelbrechung und Absorption $\omega < \varepsilon$ an, was beides weder für Eisenglanz noch für unsere Carnallit-Einschlüsse zutrifft. JÄGER konstatiert weiter am Interferenzbild optische Einachsigkeit, negativen Charakter und das Fehlen deutlicher Zirkularpolarisation; ich konnte das alles an 0,003 mm dicken Blättchen nicht feststellen; Zinnober würde bei dieser Dicke die Polarisationsebene gelber Strahlen um weniger als 1° drehen.

³ G. ROSE, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 17. 431, 1865.

⁴ GROTH, Die Mineraliensammlung der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg. 19. 1878.

⁵ TSCHERMAK, Lehrb. d. Mineralogie. 637. 1905.

ums so dessen Habitus. Öfters ragen zahlreiche Eisenglanzschüppchen ans einer Bruchfläche des Carnallit frei hervor und blitzen alle zugleich auf, während der Schimmer der rings umschlossenen Blättchen infolge der Lichtbrechung des Carnallit in etwas abweichender Richtung antritt. Innerhalb {001} liegen die Eisenglanzblättchen meist mit [0112 : 0001] // [100], wobei die Lage von (0112) einer Fläche (okl) oder (okl) des Carnallit entsprechen kann (siehe Figur); außer diesen beiden gleichberechtigten Stellungen mögen auch Orientierungen [0112 : 0001] // [110] vorkommen, die sich von den ersten Stellungen infolge der pseudohexagonalen Symmetrie des Carnallit nicht unterscheiden lassen. Übrigens ist $\alpha(0001):(10\bar{1}1) = 57^\circ 37'$, $\alpha(001):(021) = 54^\circ 6'$



und $\alpha(001):(111) = 53^\circ 32'$. Drehungen von Eisenglanzblättchen infolge der im Carnallit eingetretenen einfachen Schiebungen lassen sich infolge der geringen Schiebungsgröße $s = 0,04804$ nicht nachweisen. Eine beträchtliche Anzahl von Eisenglanzflittern liegen nicht in {001}; ziemlich viele der letzteren sind mit (0001) // {130} orientiert; gleichzeitig liegt dann gewöhnlich [0112 : 0001] // {001} des Carnallit, und nach eben jener Kante sind diese Eisenglanze im Gegensatz zu den anders orientierten in der Regel so langgestreckt, daß ihre Länge doppelt so groß als der Maximaldurchmesser der // {001} eingelagerten Flitter ist. Einige Individuen scheinen mit (0001) // (110) oder auch // (100), die übrigen aber unregelmäßig gerichtet. Diese letzteren erscheinen zwangsläufig etwas dicker und von größerer Ansdehnung des Rhomboeders, während der Habitus orientierter Kristalle offenbar einem Zwange des Trägers unterliegt.

Die bevorzugte Einlagerung //{001} erklärt sich in erster Linie aus der pseudohexagonalen Struktur jener Flächen, diejenige // (130) wohl aus dessen Charakter als zweiter Kreisschnittsebene der Schiebungen, bei denen {130} die größtmögliche Lagenänderung erfährt, nämlich eine Kippung um 2° 45': ein Keil von diesem oder kleinerem Winkel lässt sich wohl nirgends leichter in den Carnallit hineintreiben als längs (130) in der Richtung [310], analog dem BAUMHAUER'schen Versuch am Kalkspat.

D. Die Entstehung des Eisenglanzes.

Die regelmäßige Orientierung der Eisenglanzkriställchen gegenüber dem Carnallit lässt es von vornherein als ausgeschlossen erscheinen, daß dieselben als solche in der Mutterlange des Carnallit vorhanden waren und von diesem bei seiner Kristallisation umschlossen würden; niemals hat man beobachtet, daß einer von zwei gleichartigen oder ungleichartigen Kristallen derartig richtend auf den andern einwirkte, vielmehr erfolgt die orientierte Anlagerung kristallisierter Substanz nur in deren status nascendi, also bei Zwillingsbildung und bei regelmäßiger Verwachsung zweier verschiedener Körper genau so wie beim parallelen Fortwachsen eines einzigen Kristallindividuums.

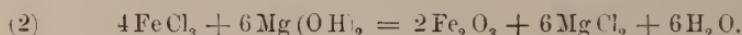
Aber auch die Möglichkeit, daß die regelmäßige Verwachsung unserer beiden Substanzen durch ein gleichzeitiges Auskristallisieren aus gemischter Lösung zustande kam, ist höchst unwahrscheinlich. Denn erstens sind die Löslichkeiten außerordentlich verschieden und die Bildung der Eisenglanzflitter würde trotz deren Kleinheit viel längerer Zeit bedürft haben als diejenige des Carnallit, ferner sahen wir oben die //{001} des Carnallit orientierten Blättchen öfters zonenweise parallel den vier Flächen von {110} angereichert; sie müßten sich daher auf den Prismenflächen des Carnallit hochkant angesetzt haben, die Erfahrung und die Regel der minimalen Oberflächenenergie lehren aber, daß regelmäßig anwachsende Kristalle sich durch gewisse Verzerrungen möglichst der Unterlage anschmiegen und einspringende Winkel vermeiden.

Mithin bleibt nur die Möglichkeit, daß die Bildung des Eisenglanzes sekundär innerhalb der Carnallitkristalle erfolgte. Wir werden daher ursprüngliches Vorhandensein von Eisen-Magnesium-Carnallit annehmen und die oben erwähnte zonare Verteilung von Eisenglimmer im Carnallit einer einstigen isomorphen Schichtung von FeCl_2 — reicherer und — ärmerer Substanz zuschreiben. Später trat unter Zersetzung von Kristallwasser und unter Oxydation von Eisenchlorür partielle Entmischung ein:



Hinsichtlich des gebildeten FeCl_3 sei bemerkt, daß der Carnallit von Beienrode (Braunschweig) nach Busz¹ öfters durch etwas Eisenchlorid weingelb gefärbt ist.

Da Eisenchlorid aber in unsrern Carnallitkristallen nicht vorhanden ist, so dürfte sich dasselbe mit Magnesiumhydroxyd, das sowohl von PRECHT² wie später von RUFF³ in erheblicher Menge im Carnallit gefunden wurde, umgesetzt haben. PRECHT erhielt durch Auflösen von Carnallit in Wasser und Abschlämmen der Anhydritkriställchen ein Produkt, das u. a. aus 72,2% MgO und 24,8% Fe_2O_3 bestand; dieser MgO-Betrag ist viermal so groß als derjenige, der zur Ausfällung von 24,8 Teilen Fe_2O_3 aus FeCl_3 -Lösung nötig ist; MgO scheint also für obige Umsetzung überreichlich vorhanden. Wir formulieren daher im Anschluß an Formel (1):



Wenn, wie Formeln (1) und (2) besagen, alles Fe_2O_3 aus FeCl_2 entstanden und alles FeCl_2 in Fe_2O_3 übergeführt ist, so ergibt sich aus den 0,55% Fe_2O_3 unseres Carnallit, daß derselbe ursprünglich aus 98 Molekularprozent Mg-Carnallit und 2 Fe-Carnallit bestand. Bei den Reaktionen (1) und (2) entstehen n. a. 6 KCl und 6 MgCl₂ neben 3 Fe_2O_3 . Nimmt man beispielsweise an, daß die 6 KCl etwa ebenso viele Kristallindividuen bildeten wie die 3 Fe_2O_3 , so entspricht jedem der obigen Eisenglanzblättchen von 50 μ Maximaldurchmesser und 3 μ Dicke ein Sylvinwürfel von ca. 6 μ Kantenlänge. Trotzdem ist weder Sylvin noch das Magnesiumchlorid der Formel (2) im Carnallit u. d. M. wahrzunehmen. Dementsprechend ergibt sich aus (1) und (2) weiterhin:



Es trat also Neubildung von Magnesium-Carnallit ein, der sich in den durch obige Reaktionen verfügbar gewordenen Räumen des Carnallitkristalls orientiert an letzteren anlagerte.

Die 3 H₂O der Formel (3) ebenso wie die 3 H₂ der Formel (1) bilden entweder noch jetzt eine Art sekundärer Einschlüsse, oder sie verflüchtigten sich allmählich; übrigens repräsentieren die 3 H₂O nach dem oben festgestellten Fe_2O_3 -Gehalt unseres Carnallitkristalls nur 0,07% des letzteren.

Sämtliche obigen Vorgänge werden sich wohl jedenfalls in allen denjenigen Carnalliten abgespielt haben, in denen man regelmäßige Einlagerung von Eisenglanzkristallen beobachtet.

¹ Busz, Sitzungsber. med.-naturw. Ges. Münster i. W. 1906.

² PRECHT, Bericht d. d. chem. Ges. 13. 2327. 1880.

³ RUFF, Zeitschr. „Kali“ I. 81. 1907.

Zunächst könnte man noch fragen, warum trotz des Überschusses von $3\text{H}_2\text{O}$ die $3\text{Fe}_2\text{O}_3$ als Anhydrid anskristallisiert seien.

Die Tension der aus obigen $3\text{H}_2\text{O}$ resultierenden an Carnallit und Sylvin gesättigten Lösung beträgt bei 20° etwa 7 mm; dagegen wirkt die Dampfspannung der Eisenoxydhydrate nach RUFF (l. c.) bei jener Temperatur auf das Tensimeter nicht merkbar ein, während dieselbe entsprechend obiger Eisenglanzbildung den genannten Wert übertreffen müßte. Wenn aber, wie bei obigen Umlagerungen und der daraus hervorgehenden regelmäßigen Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz, Oberflächenkräfte ins Spiel treten, so verlieren die Sätze der Thermodynamik ihre einfache Bedeutung; es können dann sehr wohl nebeneinander Eisenoxyd-Anhydrid und Carnalltlösung entstehen und bestehen bleiben, obwohl deren Umsetzung in Carnallit (Tension = 3,8 mm bei etwa 20° nach RUFF) + Eisenoxyd-Hydrat unter Dampfdruckverminderung erfolgt, — ebenso wie die Eisenverbindung der aus FeCl_3 -haltiger Lösung entstehenden Salmiakwürfel anscheinend an sich unbeständig ist, oder wie bei regelmäßiger Aufwachsung von KCl auf Glimmer ersteres anstatt von stabilen Würfelflächen von labilen Oktaederflächen begrenzt ist.

Hiernach möchte man annehmen, daß aller Eisenglanz der Carnallite durch Umsetzung und Entmischung innerhalb jener orientiert auskristallisierte und nur meist infolge späterer Umkristallisationen des Carnallit seine regelmäßige Lagerung verlor und verlieren mußte. Bei diesen Umkristallisationen (falls nicht schon vorher) mußte der Wasserstoff der Formel (1) aus dem Carnallit entweichen und in Hohlräumen des Salzlagers sich ansammeln.

Die Ermittlung der Existenz und der Entstehungsweise regelmäßiger Verwachsungen von Carnallit und Eisenglanz führt also auf die PRECHT'sche¹ Erklärung der Wasserstoffsäusströmungen aus Kalisalzlagern und darf wohl als Stütze jener Hypothese betrachtet werden.

¹ PRECHT, Ber. d. d. chem. Ges., **12**, 557, 1879 und **13**, 2326, 1880, sowie Zeitschr. f. angew. Chemie, **18**, 1935, 1905. In der letzten dieser drei Arbeiten führt PRECHT den Eisenglanz auf FeCl_2 -haltige Carnallitmischungen zurück, während er in den beiden vorigen Aufsätzen den Douglasit als Ausgangsmaterial betrachtete. In allen drei Fällen wurde Oxydation von FeCl_2 unter Zersetzung von H_2O und Freiwerden von H_2 postuliert.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1909

Band/Volume: [1909](#)

Autor(en)/Author(s): Johnsen Arrien

Artikel/Article: [Beiträge zur Kenntnis der Salzlager. 168-173](#)