

## Besprechungen.

J. H. van't Hoff: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. 2. Heft. Braunschweig, Vieweg 1909. 90 p. Mit 15 Textfiguren.

Die in diesem Schlußhefte zusammengefaßten Untersuchungen über die Calciumsalze und Borate tragen einen wesentlich anderen Charakter als diejenigen über die im ersten Hefte behandelten Magnesium-, Calcium- und Natriumsalze. Bei den letzteren leichtlöslichen Verbindungen spielen die Löslichkeitsbestimmungen eine Hauptrolle, während diese bei den Calciumsalzen infolge der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfats und bei den Boraten zurücktreten. Eine Ausnahme machen nur die Chloride beim Calcium und die Natriumsalze bei der Borsäure. Der Arbeitsplan besteht darin, daß die Verbindungen des Calciums und der Borsäure gesucht wurden, die mit den von früher her bekannten konstanten Lösungen im Gleichgewicht sind. Diese Lösungen ändern sich durch die neu hinzukommenden Komponenten nur unwesentlich. Besonders die Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung bei den Calciumsalzen und Boraten erschwerten die künstlichen Darstellungen und die Festlegung der stabilen Zustände sehr. Für diese Verzögerungen wird ein von der Valenz der betreffenden Elemente und Radikale abhängiger zahlenmäßiger Ausdruck als „mittlere Valenz“ angegeben.

1. Calciumsalze. Chloride. In den Salzlagerstätten wurden Calciumchloride ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bis  $29,4^\circ$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  von  $29,4$ — $38,4^\circ$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bis über  $83^\circ$  stabil) nicht gefunden, wohl aber der Tachhydrit  $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , der sich bei  $22^\circ$  aus den Komponenten bildet. Enthält die Lösung neben den Chloriden von Calcium und Magnesium auch Kaliumchlorid, so ist ein gleichzeitiges Auftreten von Tachhydrit und Sylvit unmöglich (Zerfall zu Carnallit und Calciumchlorid).

Calciumhaltige Sulfate. Außer den als Minerale bekannten Verbindungen Anhydrit, Gips, Glauberit, Syngeinit, Polyhalit und Krongit wurde eine neue Verbindung Pentacalciumkaliumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gefunden, die als Mineral auftreten könnte. Bezüglich des Verhältnisses von Gips und Anhydrit wurde festgestellt, daß nur diese beiden stabile Verbindungen darstellen und daher ausschließlich in der Natur vorkommen. Die Zwischenstufen Stuckgips oder Halbhydrat  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bildungstemperatur aus Gips  $107^\circ$ ), der sehr leicht abbindende sogen. lös-

liche Anhydrit und der anhydrische Estrichgips als „Mittelding“ zwischen löslichem und natürlichem Anhydrit sind alle instabil. Bildungstemperatur von Anhydrit aus Gips neben rein wässriger Lösung ca.  $65^{\circ}$ , neben an Chlornatrium gesättigter Lösung ca.  $30^{\circ}$ , bei gleichzeitiger Sättigung an Chlormagnesium unterhalb der gewöhnlichen Temperatur. Glauberit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$  bildet sich aus den Komponenten (Gips und Glaubersalz) bei  $29^{\circ}$ , bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlornatrium schon bei  $14,6^{\circ}$ . Syngenit  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist bis zur kryohydratischen Temperatur stabil. Pentasulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich aus Syngenit und Gips bei  $31,8^{\circ}$ , bei Anwesenheit von Chlornatrium schon bei  $-2,2^{\circ}$ . Für Polyhalit  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde bei  $25^{\circ}$  ein kleines Bildungsfeld gefunden; die Bildung von Krugit  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus Polyhalit ist noch nicht verfolgt worden. Bei  $83^{\circ}$  haben Polyhalit und Krugit beide ein Existenzfeld.

Die Umrandung der Existenzfelder von Glauberit, Syngenit und Gips war durch direkte Rührversuche zu bestimmen, nachdem n. d. M. festgestellt war, in welcher Form das Calciumsulfat mit den verschiedenen konstanten Lösungen aus Mg, K und Na als Chloriden und Sulfaten bei  $25^{\circ}$  im Gleichgewicht ist. Für die übrigen vier Sulfatformen des Calciums war die Umgrenzung der Felder nur indirekt mittels Tensionsbestimmungen festzulegen. Anhydrit an Stelle von Gips bildet sich überall dort, wo die Wasserdampftension des Gipses größer als diejenige der koexistierenden Lösung ist; es bleibt daher nur ein kleines Feld für Gips (neben Sylvit und Steinsalz) übrig, das bei  $30^{\circ}$  vollständig verschwindet. In ähnlicher Weise wurde die Lage der Polyhalit-, Krugit- und Pentasulfatfelder abgeleitet. Bei  $83^{\circ}$  bestehen dieselben Calciumsulfatsalze wie bei  $25^{\circ}$  (ausgenommen Gips); der Polyhalit besitzt jetzt ein ausgedehntes Bildungsfeld.

Aus den obigen Daten sind die möglichen Paragenesen der im 1. Heft erörterten Verbindungen mit den Calciumsalzen für  $25^{\circ}$  und  $83^{\circ}$  abzulesen.

Die natürliche Bildung der Calciumsalze aus eintrocknendem Meerwasser läßt sich aus den Diagrammen direkt ableiten. Es scheiden sich bei  $25^{\circ}$  nacheinander neben den sonstigen Salzen Gips, Anhydrit, Polyhalit und wieder Anhydrit aus. Bei  $83^{\circ}$  fällt nur der Gips fort und bekommt Polyhalit eine weit größere Ausdehnung. Vor und nach der Polyhalitbildung muß sich auch Krugit ausscheiden und wurde tatsächlich im älteren Steinsalz gefunden. Das doppelte Auftreten des Anhydrit hat sich ebenfalls bestätigt. Quantitativ stimmen die natürlichen Verhältnisse jedoch nicht entfernt mit den Laboratoriumsergebnissen überein, was Verf. z. T. durch Zuströmen calciumsulfathaltigen

Wassers erklärt (p. 77). Die Bildung der sekundären Calciumformen durch Einwirkung von Wasser kommt hauptsächlich auf Hydratierung der einfachen Verbindungen und Zerfall der Doppel- und Tripelsalze heraus. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei die Entstehung von Chlorcalcium aus Anhydrit und Sylvin, was zur Tachhydritbildung Veranlassung geben kann.

2. Borate. Die Borate der einschlägigen Metalle sind in den Salzlagern spärlich, jedoch in einer großen Anzahl von Gattungen (etwa 10, zusammen mit denen außerhalb der deutschen Salzlagerstätten) vertreten. Sie bilden ein Verbindungsglied zwischen Chloriden und Sulfaten einerseits, Silikaten andererseits. Mit der Dreiwertigkeit der Borsäure hängt die starke Neigung der Borate zur Verzögerung zusammen, die sich auch im Auftreten von metastabilen Zwischenformen nach dem OSTWALD'schen Stufengesetze ausspricht. Die quantitative Analyse der Borate läßt sich schnell ausführen durch titrimetrische Bestimmung der Base mit Salzsäure und Methylorange als Indikator, der Borsäure mit Alkali und Phenolphthalein unter Zufügung von Mannit. Daneben ist meistens eine Wasserbestimmung durch Erhitzen auszuführen. Kaliumborat braucht nicht berücksichtigt zu werden, weil die gleichzeitige Anwesenheit von Chlornatrium im Überschuß dessen Auftreten ausschließt. Es blieben mithin zur Untersuchung übrig

Borax (Tinkal) . . . . .	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Oktaedrischer Borax . . . . .	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Colemanit . . . . .	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Pandermit . . . . .	$\text{Ca}_8\text{B}_{20}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Boronatrocalcit . . . . .	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Tetrahydrat . . . . .	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit . . . . .	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ascharit . . . . .	$\text{MgBO}_3\text{H}$
Kaliborit . . . . .	$\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Sulfoborit . . . . .	$\text{Mg}_5\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Boracit . . . . .	$\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$

Tinkal und der oberhalb  $60^\circ$  sich bildende oktaedrische Borax sind nur in Lösungen mit kleinem Magnesiumgehalt ( $\text{Mg} < \text{B}_4\text{O}_7$ ), mithin nur neben Steinsalz, Sylvin, Glaserit und Thenardit möglich. Neben den identischen Mineralien Boronatrocalcit und Franklandit besteht oberhalb  $51^\circ$  eine Verbindung Natriumcalciumborattetrahydrat  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , die noch nicht als Mineral gefunden wurde. Für Pandermit und Colemanit werden die unständlichen künstlichen Darstellungen beschrieben. Die Calciumborate sind nur in Berührung mit magnesiumfreien Lösungen zu erwarten wegen der geringen Löslichkeit der Magnesiumborate. Die Borate des Magnesiums zeichnen sich im Vergleich zu

denen des Calciums und der Alkalien durch einen geringen Borsäuregehalt aus, entsprechend dem schwach basischen Charakter der Magnesia. Besonders der Darstellung des Ascharit (mit hoher mittlerer Valenz) stellen sich große Schwierigkeiten entgegen. Boracit ist auf feurigem Wege leicht darstellbar, die Bildung des Sulfoborit wurde noch nicht untersucht.

Die Paragenesen der Borate mit den übrigen Salzmineralien werden nur in großen Zügen angegeben. Die Sättigung an Borat im eintrocknenden Meerwasser findet erst zugleich mit der Carnallitbildung statt. In den sekundären Salzen ist der Boracit, obgleich instabil, gewöhnlich erhalten geblieben.

Schließlich werden Ergänzungen, Kontrollarbeiten, Versuche unter Druck zur Herabsetzung der Verzögerungen, eine Sammlung von natürlichen Paragenesen als Aufgaben für den Verband zur Erforschung der Kalisalzlager angegeben. Von den 231 denkbaren Paragenesen (unter Ausschluß der Borate) sind 121 nach den Untersuchungen des Verfassers c. s. nicht möglich, von welchen 14 als Naturvorkommnisse beschrieben worden sind, 70 sind möglich und beschrieben, 40 bleiben noch zu finden übrig. Als noch unbekannt aber wahrscheinliche Mineralvorkommnisse sind Magnesiumsulfathexahydrat, Kaliumpentacalciumsulfat und Boronatrocalcitetetrahydrat zu erwähnen.

H. E. Boeke.

**W. M. Foote:** Complete Mineral Catalog. 12. edition, entirely revised and enlarged, with three hundred figures and plates. Philadelphia 1909. 320 Seiten.

Dieser, von der bekannten Firma in Philadelphia zusammengestellte Katalog dient selbstverständlich in erster Linie deren praktischen Zwecken des Handels. Aber auch dem wissenschaftlichen Mineralogen bietet er manche Bequemlichkeit wegen der großen Vollständigkeit der darin aufgezählten Spezies und Varietäten. Darum soll wenigstens in Kürze darauf hingewiesen werden.

Max Bauer.

### Personalia.

Dem Privatdozenten Dr. **František Slavík** in Prag wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

Der Privatdozent der Mineralogie Dr. **H. E. Boeke** an der Universität Leipzig ist zum außerordentlichen Professor für physikalisch-chemische Mineralogie und Petrographie daselbst berufen worden. Der neugeschaffene Lehrstuhl ist der erste seiner Art in Deutschland.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: [1910](#)

Autor(en)/Author(s): Boeke Hendrik Enno, Bauer Max Hermann

Artikel/Article: [Besprechungen. 250-253](#)