

Beiträge zur Kenntnis der thermischen Dissoziation und der  
Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien.

Von K. Friedrich in Breslau.

Mit 25 Textfiguren.

In No. 6 und 7 dieses Centralblattes, Jahrgang 1912, habe ich über ein Verfahren berichtet, welches uns mit einfachen Mitteln eine Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnisse über die thermische Dissoziation und die Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien in Aussicht stellt. Es beruht auf der Aufnahme der Erhitzungskurven und läßt sich für alle solche Mineralien in Anwendung bringen, bei denen die Abspaltung flüchtiger Bestandteile wie  $H_2O$ <sup>1</sup>,  $SO_3$ ,  $CO_2$ , S, As usw. mit Wärmetönungen verknüpft ist, die so stark sind, daß sie in den Bereich der Meßbarkeit unserer Apparatur fallen.

In der ersten Mitteilung, welche den Leser hauptsächlich mit der Apparatur, den theoretischen Grundlagen des Verfahrens und der Bewertung seiner Ergebnisse bekannt machte, waren zum Schlusse noch einige Resultate aufgeführt, welche die Untersuchung künstlicher Sulfate geliefert hatte. In der vorliegenden Publikationsreihe soll nun über Ergebnisse berichtet werden, die mit natürlichen Mineralvorkommen erhalten wurden. Neben der thermischen Methode, die sich auf die Aufnahme von Erhitzungskurven stützt, sollen hierbei auch solche Hilfsverfahren in den Bereich der Arbeit mit einbezogen werden, die in meinem Institut inzwischen ausgebildet wurden und zur Ergänzung der thermischen Untersuchungen dienen.

I.

Mit L. Garrett Smith.

Die in diesem ersten Abschnitt beschriebenen Versuche, die aus Mitteln der Jubiläums-Stiftung der deutschen Industrie ausgeführt wurden, hatten zum Ziele, thermische Daten für die wichtigeren, einfachen, natürlichen Carbonate zu erbringen. Hierbei wurde in erster Linie angestrebt, untereinander vergleichbare Werte für die Dissoziationstemperaturen der leichter zersetzbaren Körper dieser Gruppe zu erhalten. In zweiter Linie suchte man

<sup>1</sup> Zufolge einer bei mir nach dem Erscheinen der genannten Arbeit eingegangenen brieflichen Mitteilung seitens des Herrn Geheimrat Professor Dr. Rinne in Leipzig ist, was mir bei der Niederschrift der Arbeit unbekannt war, die Methode der Aufnahme von Erhitzungskurven für wasserhaltige Mineralien bereits von Le Chatelier (für Gips) und aber auch von Rinne selbst (für Chlorbarium und Zeolithe) angewendet worden. Ich benutze gern die Gelegenheit, meine Ausführungen nach dieser Richtung hin hierdurch zu ergänzen bzw. richtigzustellen.

sich über eventuelle Umwandlungen und die Existenz basischer Salze Aufschluß zu verschaffen.

An ausgesucht reinen Materialien standen für diese grundlegenden Versuche zur Verfügung:

Cerussit von Mies bei Bleiberg in Kärnten, Zinkspat von Thasos, Türkei, Eisenspat von Ivigtut, Grönland, von Neudorf a. Harz und von Niederschelden, Westfalen, Manganspat von Lake-Co., Kolorado, sowie von Peru, Magnesit von Kaisersberg, Steiermark, Kalkspat von Löwenberg, Schlesien, Aragonit von Bilin, Böhmen, Strontianit von Hamm, Westfalen, und Witherit von Alston, Cumberland, sowie von einem unbekanntem Fundort.

In der Literatur finden sich nachstehende Angaben:

Bleicarbonat wird in der Hitze ( $200^{\circ}$  C) in Bleioxyd und Kohlensäure zerlegt. (SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. 1901. 1. p. 395.) Aus seinen Versuchen folgert COLSON durch Extrapolation, daß bei der Zersetzung von  $\text{PbCO}_3$  bei  $302^{\circ}$  Atmosphärendruck für Kohlensäure erreicht wird. BRILL berechnet aus den COLSON'schen Daten die Dissoziationstemperatur, d. i. die Temperatur, wo der Dissoziationsdruck der Kohlensäure gleich einer Atmosphäre ist, zu  $T(\text{abs}) = 610^{\circ}$ . (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. 1911. 1. p. 514.)

Zinkcarbonat. Die vollständige Entfernung der Kohlensäure tritt ein: beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  in der Dauer von einer Stunde, beim Erhitzen auf  $400$ ,  $500$ ,  $800$  und  $900^{\circ}$  in der Dauer von je  $\frac{1}{2}$  Stunde (DOELTZ und GRAUMANN, Handbuch der Mineralchemie von C. DOELTER. 1911. 1. p. 447). Aus dem Galmei läßt sich die Kohlensäure schon bei mäßiger Rotglut austreiben, während die vollständige Zersetzung des Calciumcarbonats erst in heller Rotglut erfolgt. (SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. 1904. 2. p. 28.)

Eisencarbonat. AKERMAN gibt die zur Zersetzung der Eisencarbonate erforderliche Temperatur zu  $300-400^{\circ}$  C. an. (LEDEBUR, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1. Abt. 1906. p. 252. Anm. 2.)

Mangancarbonat. Nach JOULIN liegt die Zersetzungstemperatur bei ca.  $320^{\circ}$ , nach Berechnungen von O. BRILL erreicht der Dissoziationsdruck der Kohlensäure den Betrag von einer Atmosphäre bei  $T = 632^{\circ}$ . (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. 1911. 1. p. 416.)

Magnesiumcarbonat. ROSE fand, daß Magnesiumcarbonat bei  $200-300^{\circ}$   $\text{CO}_2$  abgibt, und schon bei schwachem Glühen kohlenstofffreies  $\text{MgO}$  erhalten wird. MARCHAND und SCHEERER hingegen kamen zu dem Resultate, daß man aus Magnesiumcarbonat auch durch intensives und lang anhaltendes Glühen nicht die gesamte Kohlensäure austreiben kann. Nach ANDERSON verliert das „schwere Carbonat“ erst bei Temperaturen oberhalb  $810^{\circ}$  alle

Kohlensäure. MICHAELIS gibt an, daß Magnesit bei  $300^{\circ}$  noch keine Kohlensäure abspaltet, während das kristallwasserhaltige Carbonat  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei dieser Temperatur vollständig zersetzt wird. Nach VESTENBERG's und WÜLFING's Versuchen zerlegt sich Magnesit leichter als Dolomit und zwar bei ca.  $500^{\circ}$  bzw. etwas darüber, während die Zersetzungstemperatur des Dolomits viel höher liegt. BRILL endlich gelangte durch Gewichtsbestimmungen bei allmählich gesteigerter und genau bestimmter Temperatur zu dem Schlusse, daß der Dissoziationsdruck der Kohlensäure des kristallisierten Magnesiumcarbonats bei  $445^{\circ}$  den Betrag von einer Atmosphäre erreicht. Die Zersetzung erfolgt stufenweise, woraus er auf die Existenz einer ganzen Reihe von basischen Carbonaten schließt. (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. 1911. 1. p. 230—234.) Bei gegebener Temperatur ist die Kohlensäurespannung bedeutend größer wie beim analogen Calciumcarbonat. (ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie. 2. 2. Abt. p. 67.)

Calciumcarbonat, Kalkspat Die Dissoziationstemperatur (s. oben unter Bleicarbonat) wird nach älteren Versuchen zu  $812-825^{\circ}$ , nach neueren zu  $898-920^{\circ}$  angegeben.  $812^{\circ}$  fand LE CHATELIER auf Grund von Gleichgewichtsuntersuchungen. Bei dieser Temperatur tritt aber noch keine rasche Zersetzung ein, sondern erst bei ca.  $925^{\circ}$ , wo sie konstant bleibt. Die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  ist eine endliche und wird erst bei höheren Temperaturen so groß, daß die Zersetzung rasch erfolgt. BRILL bestimmte nach dem gleichen Verfahren wie beim Magnesiumcarbonat die Dissoziationstemperatur zu  $825^{\circ}$ ; Kalkspat bildet keine basischen Carbonate. HERZFELD konnte bei mehrstündigem Brennen bei  $900^{\circ}$  die Kohlensäure aus Kalkstein vollständig austreiben, aus Marmor erst bei  $1030^{\circ}$ . Nach ZAVRIEFF erreicht Marmor erst bei  $920^{\circ}$  einen Kohlensäuredruck von 763 mm Quecksilber. RIESENFELD endlich und JOHNSTON geben die Dissoziationstemperatur von Calciumcarbonat zu  $908^{\circ} \pm 5^{\circ}$  bzw.  $898^{\circ}$  an. (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. 1911. 1. p. 291—295.)

Calciumcarbonat, Aragonit. Bei der Umwandlung von Aragonit in Calcit, die von O. MÜGGE bei  $410^{\circ}$ , von BOEKE bei  $470^{\circ}$  studiert wurde, konnte von diesen Forschern keine Wärmetönung beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen ist das Verhalten des Aragonits das gleiche wie beim Calcit. (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie, 1911. 1. p. 344.)

Strontiumcarbonat verliert nach SCHAFFGOTSCH bei mäßiger Weißglut die gesamte  $\text{CO}_2$ . Nach LE CHATELIER liegt die Zersetzungstemperatur bei  $820^{\circ}$ , nach CONROY findet vollständige Zersetzung erst bei  $1050^{\circ}$  statt. STIEFEL und HERZFELD bekamen bei einstündigem Erhitzen auf  $1100^{\circ}$  noch kein Oxyd, beim Erhitzen auf  $1190^{\circ}$  trat die Dissoziation bereits ein, und

man erhielt 37% SrO. Bei einer Temperatur von 1250° war fast alles SrCO<sub>3</sub> dissoziiert. Nach BRILL endlich, der wieder dieselbe Methode wie beim Magnesium- und Calciumcarbonat anwandte, ergibt sich als Dissoziationstemperatur für SrCO<sub>3</sub>: 1155°. Nach VERNADSKY soll ferner beim Erhitzen bis 700° der Strontianit in die hexagonale Modifikation übergehen, die unter 700° in die rhombische umgewandelt wird. Bei 700° soll ein enantiotroper Umwandlungspunkt vorliegen. (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. 1911. 1. p. 485/86.)

Bariumcarbonat. Nach den infolge verschiedener Versuchsanordnungen nicht ohne weiteres miteinander vergleichbaren Angaben verschiedener Forscher (ISAMBERT, HERZFELD und STIEFEL, BRILL, FINKELSTEIN) liegt die Dissoziationstemperatur für dieses Carbonat sehr hoch (1352—1450°). Wahrscheinlich bildet BaCO<sub>3</sub> bei der Zerlegung mit BaO ein basisches Carbonat. Dieses soll relativ leicht schmelzbar sein, was man früher irrtümlicherweise von reinem BaCO<sub>3</sub> behauptet hatte. LE CHATELIER gab z. B. den Schmelzpunkt des BaCO<sub>3</sub> zu 795° an. Weiterhin sei hier noch besonders die Angabe von BOEKE erwähnt, der für BaCO<sub>3</sub> bei 811° einen Umwandlungspunkt fand, indem beim Erhitzen bei dieser Temperatur eine bedeutende Verzögerung des Temperaturanstieges eintritt; auf der Abkühlungskurve findet sich dementsprechend ein Haltepunkt. Bei langsamer Abkühlung (2,1° pro 10'') lag der Umwandlungspunkt bei 795°, bei schnellerer (7,7° pro 10'') bei 701°. Auch schon O. MÜGGE hat auf Grund des optischen Verhaltens von Witherit auf die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung des BaCO<sub>3</sub> bei hoher Temperatur geschlossen. (C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. 1911. 1. p. 491—493.)

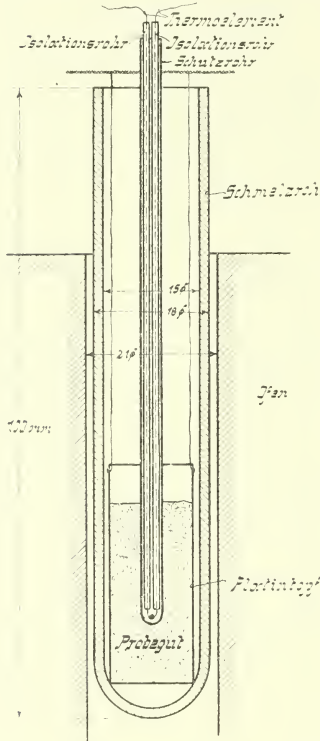
Zur Lösung der gestellten Aufgabe wurde, wie schon oben angedeutet, die thermische Methode herangezogen. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens und der Bewertung seiner Ergebnisse muß auf die frühere ausführliche Mitteilung verwiesen werden. Wiederholt sei hier nur, daß sich bei dieser Methode thermische Effekte, die sehr dicht beieinander liegen, sehr wohl der Beobachtung entziehen können, indem sie als eine einzige geschlossene Wärmetönung in die Erscheinung treten. Sodann ist nicht ausgeschlossen, daß vor der energischen Zersetzung in dem Erhitzungsgefäß geringe Gasströmungen auftreten, wodurch die thermischen Befunde bezüglich des Beginns der Zersetzung beeinflußt werden können. Endlich aber sei noch erwähnt, daß bei den Carbonaten zur Einstellung des Gleichgewichts eine nicht unbedeutende Zeit erforderlich ist. Nun ist man bei der thermischen Analyse darauf angewiesen, ein gewisses Maß der Erhitzungsgeschwindigkeit einzuhalten. Daher ist es möglich, daß bei unseren Versuchen das Maximum der Zersetzung erst bei Temperaturen deutlich in die Erscheinung tritt, die wesentlich höher liegen, als dem Gleich-



gewichtszustande für eine Atmosphäre entspricht. Trotz dieser Einschränkungen dürften unsere Ergebnisse aber doch für die Zwecke, für welche sie bestimmt sind, genau genug und nicht minder willkommen sein.

Von den schon ausgesuchten reinen Probematerialien wurden wiederum nur ganz reine ausgelesene Stücke verwendet. Zur

Fig. 1.  
Schnitt durch das Ofeninnere.



Kontrolle ihrer Zusammensetzung wurde die chemische Analyse herangezogen, deren Ergebnisse später bei der Besprechung der einzelnen Carbonate mitgeteilt werden. Sämtliche Materialien wurden in sehr fein pulverisiertem Zustande der thermischen Analyse unterworfen.

Was die verwendete Apparatur anbetrifft, so muß erwähnt werden, daß wir mit dem Platinreagenzrohr-Ofen, einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium von 0,2 mm Drahtstärke und einem Millivoltmeter von Siemens & Halske mit einem Meßbereich bis zu 1600<sup>0</sup> arbeiteten. Zur Aufnahme der Carbonate, von denen ca. 3 bis 6 g angewendet wurden, diente die Einrichtung, die in Fig. 1 dargestellt ist. Die vorgenommenen Wägungen wurden mit dem Platintopf durchgeführt. Als Thermoelementschutzrohr wurde sowohl ein solches aus Porzellan, als auch aus Platin benutzt. Die bei diesen zwei verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate stimmten bis auf Abweichungen von maximal 10<sup>0</sup> C vollständig miteinander überein, so daß

wir uns hier mit der Wiedergabe der Ergebnisse von nur einer Versuchsreihe begnügen können.

Außer den Erhitzungskurven, welche durchgängig aufgenommen wurden, verfolgten wir auch in einigen Fällen, wo dies zur Klärung der Verhältnisse nötig erschien, das Verhalten der Carbonate bei der Abkühlung. Um bei der Erhitzung eine möglichst gleichmäßige Temperatursteigerung zu erzielen, wurde bei den endgültigen Versuchen der schon früher erwähnte Stromregler angewandt. Die Anfangsstromstärke betrug ca. 2 Ampère, die Endstromstärke ca. 3,6 Ampère. Die Erhitzung wurde — auch bei dem Strontium-

und Bariumcarbonat — nur bis maximum  $1130^{\circ}$  verfolgt. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Form von Erhitzungs- und Erhitzungsgeschwindigkeitskurven in den Fig. 2—13 niedergelegt. Bei den Erhitzungskurven (a) ist in der Richtung der Abscisse die Zeit, bei den Erhitzungsgeschwindigkeitskurven (b) die Zeitdifferenz zwischen dem Ansteigen der Temperatur um je  $10^{\circ}$  C aufgetragen. Die Temperaturen wurden in der Richtung der Ordinate abgesetzt.

Wie ein Überblick über die erhaltenen Kurven zeigt, haben wir es bei den reinen Carbonaten mit ziemlich einfachen Verhältnissen zu tun. Vielfach ist nur eine bedeutende Wärmebindung zu beobachten gewesen, welche dann meist der totalen Abspaltung der Kohlensäure entspricht. In Abschnitten findet die Zerlegung nur statt bei dem Bleicarbonat. Von den geringen Wärmebindungen beim Strontianit zwischen  $800$  und  $900^{\circ}$  ist die eine wahrscheinlich auf eine Verunreinigung des Materials zurückzuführen. In zwei Fällen, und zwar beim Witherit und Strontianit, konnten Umwandlungen konstatiert werden.

Ob die registrierten Wärmebindungen auf die Abgabe von Kohlensäure oder auf Umwandlungen zurückzuführen sind, konnte sowohl durch eine qualitative Prüfung des Glührückstandes mit Säure, als vor allem auch durch Gewichtsbestimmungen vor und nach dem kritischen Punkte festgestellt werden. Soweit die zurückbleibenden Oxyde beständig sind, entsprachen die hierbei gefundenen Gewichtsabnahmen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit befriedigender Genauigkeit den berechneten. Im einzelnen ist über die Untersuchungen folgendes zu bemerken:

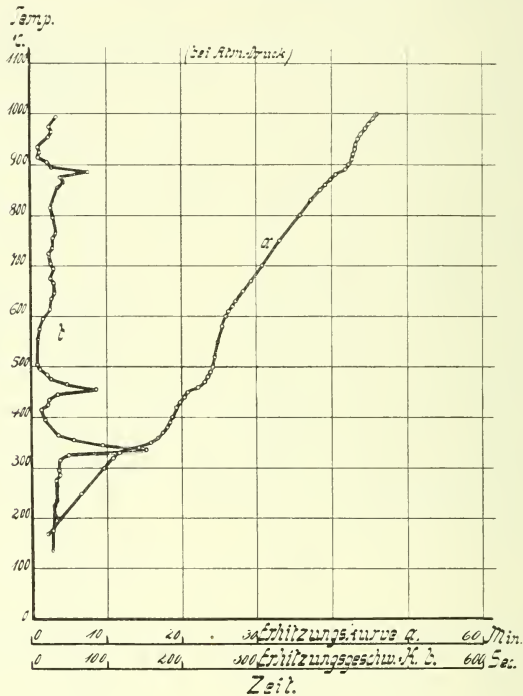
#### Cerussit (Fig. 2).

Die Analyse ergab  $98,30\%$   $PbCO_3$ . Die Erhitzungskurve, welche hier nur bis zu  $1000^{\circ}$  verfolgt wurde, weist drei Wärmebindungen auf. Die erste setzt bei etwa  $315^{\circ}$ , die zweite bei ca.  $430^{\circ}$  und die dritte bei ca.  $880^{\circ}$  ein. Die zugehörigen Maxima liegen bei ca.  $335$ ,  $460$  und  $890^{\circ}$ . Bei  $500^{\circ}$  ist die Kohlensäureabgabe eine vollständige. Bei dieser Temperatur wurde eine Gewichtsabnahme von  $99,9\%$  des theoretischen Betrages an  $CO_2$  konstatiert. Der Rückstand gab, mit Salpetersäure behandelt, keine Kohlensäurereaktion mehr. Oberhalb  $500^{\circ}$  haben wir es also mit Bleioxyd zu tun. Die Wärmebindung bei ca.  $900^{\circ}$  entspricht dann dem Schmelzpunkt der Glätte<sup>1</sup>. Was nun die Deutung der beiden Wärmebindungen unterhalb  $500^{\circ}$  anbetrifft, so muß wenigstens eine derselben durch die Abspaltung von Kohlensäure

<sup>1</sup> DOELTZ fand ihm zu  $906^{\circ}$  (Metallurgie 1907. Heft 10, p. 289, 290).

verursacht sein. Die andere könnte unter Umständen einer Umwandlung entsprechen. Es liegt aber auch die Möglichkeit vor, daß beide durch die Zerlegung des Bleicarbonats hervorgerufen wurden. In diesem Falle müßte die Abspaltung der Kohlensäure stufenweise erfolgen. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, wurde die Erhitzung des Cerussits zwischen den beiden Wärmebindungen bei etwa  $400^{\circ}$  abgebrochen. Die Gewichtskontrolle ergab nun

Fig. 2. Cerrussit von Mies, Kärnten.



auch hier schon eine sehr bedeutende Gewichtsabnahme. So waren bei  $400^{\circ}$  in einem Falle bereits  $57,2\%$ , in einem anderen sogar  $64,4\%$  der vorhandenen Kohlensäure ausgetrieben. Bemerkenswert ist hier ferner, daß bei derjenigen Probe, welche einen Verlust von  $57,2\%$  ergeben hatte, der Rückstand noch rein weiß aussah. Bei der Probe mit  $64,4\%$  zeigte die Substanz vom Rande her eine rötliche Farbe. Daraus müssen wir schließen, daß wir es in dem ersten Rückstandsprodukt nicht etwa nur mit einer Mischung von  $PbO$  und  $PbCO_3$  zu tun haben. Dieser Befund und die bedeutende Gewichtsabnahme bei der ersten Wärmebindung lassen es als zweifelsfrei erscheinen, daß die Abspaltung der Kohlen-

säure stufenweise erfolgt. Darnach geht Bleicarbonat bei  $335^{\circ}$  erst in ein basisches Carbonat über, welches seinerseits bei  $460^{\circ}$  seinen Gehalt an Kohlensäure verliert. Die Aufnahme der Abkühlungskurve des basischen Carbonates ergab keinen Anhalt für das Vorhandensein einer Wärmeentwicklung, die dann einer Umwandlung hätte zugeschrieben werden müssen.

Was nun die Zusammensetzung des auf diese Weise aufgefundenen und bisher wohl noch unbekannt gewesenen basischen Bleicarbonats anbelangt, so wagen wir hierfür auf Grund der vorliegend beschriebenen Untersuchungen eine bestimmte Formel noch nicht aufzustellen. Die beiden Wärmebindungen liegen so nahe beisammen, daß sie sehr wahrscheinlich ineinander übergreifen. Außerdem wird bei der eingehaltenen verhältnismäßig raschen Erhitzung die Temperatur innerhalb der Probesubstanz niemals eine so gleichmäßige gewesen sein, wie es zur Klärung der Frage erforderlich wäre. Am Rande ist sie naturgemäß höher als in den Mittelpartien, weshalb auch die Rotfärbung der Substanz vom Rande aus eintrat. Die endgültige Formulierung des neuen basischen Carbonates möchten wir auf später verschieben, und es sind hierfür besondere Untersuchungen bereits im Gange.

Das von uns gefundene Ergebnis weicht von der Angabe SCHNABEL's, wonach sich Bleicarbonat schon bei  $200^{\circ}$  in Bleioxyd und Kohlensäure zerlegt, nicht unwesentlich ab. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Angabe SCHNABEL's recht unbestimmt gehalten ist. Durch die mechanische Fortführung des Kohlendioxyds, wie sie ja bei den Arbeiten im großen immer mehr oder weniger stattfindet, kann infolge der Verminderung des Partialdruckes des  $\text{CO}_2$  die Zerlegung eher zu Ende geführt werden als bei der hier eingehaltenen Arbeitsweise, wo eine ruhende Gasschicht zur Anwendung kam. Mit den Angaben von COLSON bez. BRILL stimmt unser Befund, soweit es sich um den Beginn der Zerlegung des  $\text{PbCO}_3$  handelt, befriedigend überein. Davon abweichend und neu ist das Ergebnis, daß die Zersetzung stufenweise vor sich geht.

#### Zinkspat (Fig. 3).

Die Analyse ergab  $98,60\%$   $\text{ZnCO}_3$  und  $1,28\%$   $\text{CaCO}_3$ . Beobachtet wurde bei der Erhitzung bis zu  $1020^{\circ}$  nur eine Wärmebindung, welche bei etwa  $395^{\circ}$  einsetzt. Das Maximum der Wärmetönung liegt bei  $440^{\circ}$ . Bei einer Probe, welche bis zu  $600^{\circ}$  erhitzt wurde, betrug der Gewichtsverlust  $99,4\%$  bei der Erhitzung bis zu  $1020^{\circ}$   $100\%$  des für  $\text{CO}_2$  theoretisch erforderlichen Betrages. Der in beiden Fällen verbliebene Rückstand brauste mit Salzsäure behandelt nicht auf. Soweit ein Vergleich möglich ist, stimmt unser Befund mit den von DOELTZ und GRAUMANN erhaltenen befriedigend überein.



Fig. 4. Eisenspat von Ivigtut, Grönland.

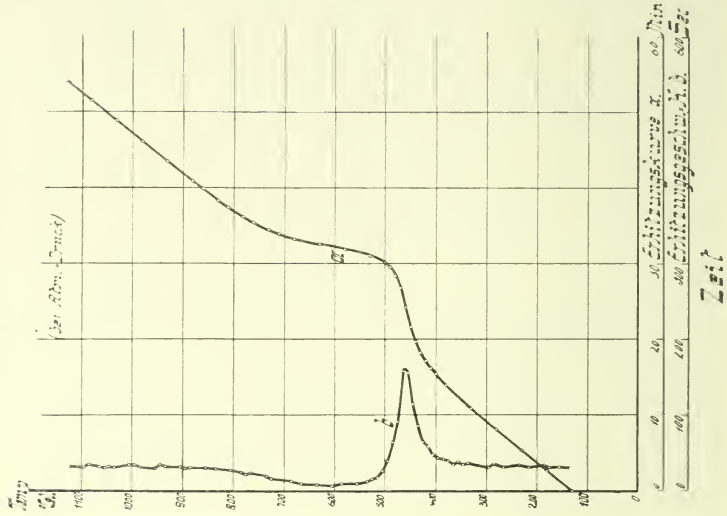


Fig. 3. Zinkspat von Thasos, Türkei.

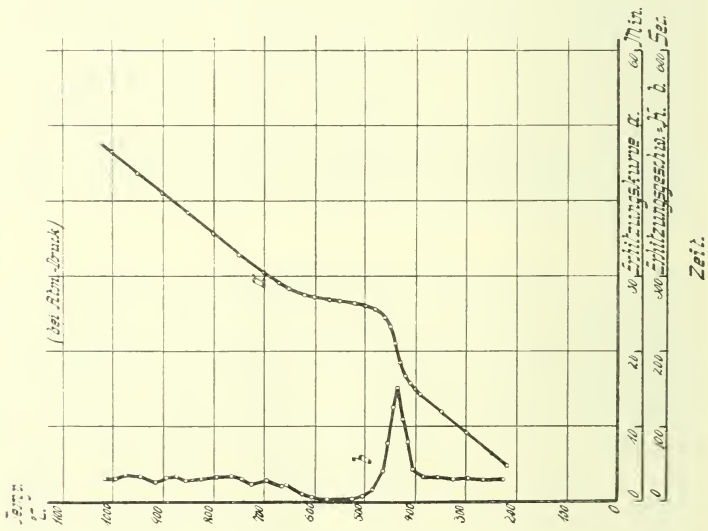


Fig. 5. Eisenspat von Neudorf am Harz.

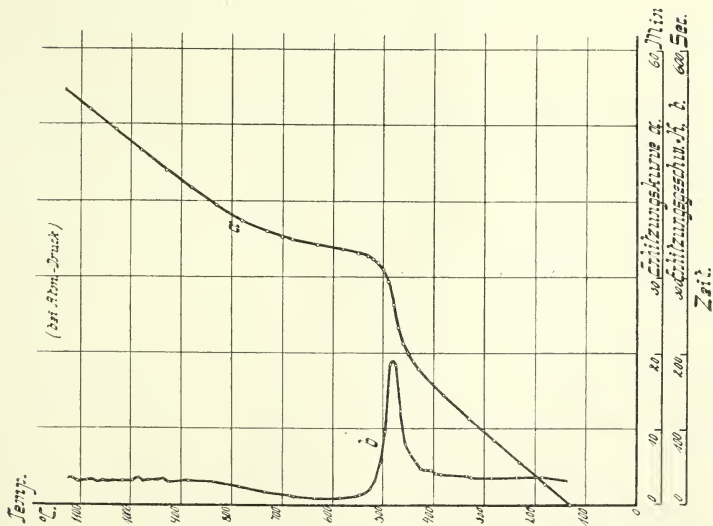
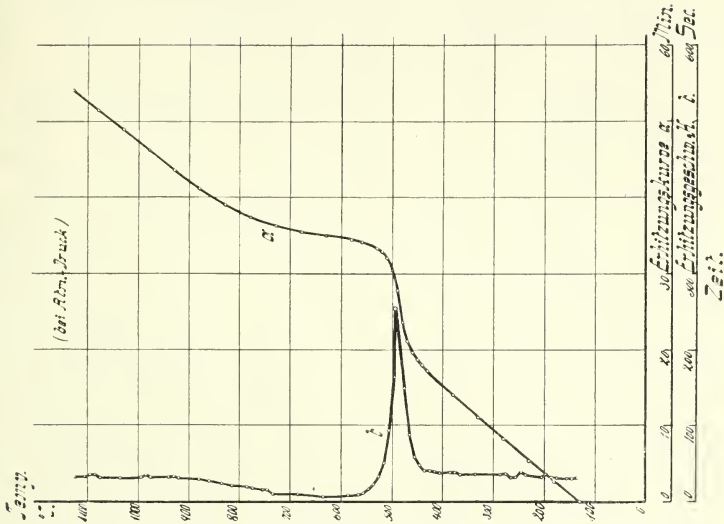


Fig. 6. Eisenspat von Niederschelden, Westfalen.



## Eisenspat (Fig. 4, 5 und 6).

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Eisenspäte ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 1.

Material	FeCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
Spat von Jvigtut . . . .	95,1	4,4	0,10	—	—
Spat von Neudorf . . . .	80,0	14,6	1,68	—	1,42
Spat von Niederschelden .	80,2	16,1	—	nicht geprüft —	

Bis zu 1130° ist nur eine starke Wärmebindung zu beobachten gewesen. Der Beginn derselben dürfte bei ca. 400° zu suchen sein. Die Maxima liegen bei 460, 480 und 500°. Da das bei der Zerlegung primär entstehende FeO bei unserer Arbeitsweise sofort höher oxydiert wird, so konnte die Gewichtskontrolle zum Nachweis dafür, daß die Zerlegung eine vollständige war, nicht herangezogen werden. Daß aber schon bei 650° sämtliche Kohlensäure ausgetrieben war, zeigte die Prüfung des Rückstandes mit Salzsäure. Die Angabe ÅKERMAN's, wonach die Zersetzung des Eisencarbonates zwischen 300 und 400° durchzuführen ist, dürfte für die Praxis zutreffen, da hier mit strömender Gasschicht gearbeitet wird und eine lebhafte Störung des Gleichgewichtes stattfindet.

(Fortsetzung folgt.)

### Ueber ein Vorkommen von mitteloligocänem Meeressand bei Hillesheim-Dorndürkheim, Rheinhessen.

Von Dr. E. Wittich, Mexiko.

Mit 1 Textfigur.

Wenn man die Verbreitung des mitteloligocänen Meeressandes im Mainzer Becken betrachtet, so fällt auf, daß dieses älteste Schichtglied des Mainzer Tertiärs fast nur an den Rändern des Beckens oder in der Nähe des Ufers zu finden ist. Innerhalb des Beckens ist der Meeressand bis jetzt nur an sehr wenigen Punkten getroffen worden, aber stets verrät die Ausbildung derselben die Nähe der Küste oder einer Insel.

In der hessischen Provinz Rheinhessen ist der Meeressand des Mitteloligocäns im Südwesten gegen die Pfälzer Berge hin entwickelt, etwa südwestlich der Linie Alzey—Wöllstein—Kreuznach. Außer dieser Zone gibt es in Rheinhessen bis heute nur noch einen Fundpunkt von Meeressand, nämlich den zwischen Hillesheim und Dorndürkheim, etwa 12 km nordwestlich von Alzey.

Zwischen diesen beiden vorgenannten Dörfern endigt ein niederes, von Nordost nach Südwest ziehendes Plateau mit einem steilen südost—nordwest gerichteten Abfall, an dem die Schichten

# 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: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Friedrich K.

Artikel/Article: [Beiträge zur Kenntnis der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien. 616-626](#)