

denn die Säugetierfauna des Tortonien läßt auf ein ziemlich warmes Klima schließen und die Mergel der Tierra de Campos stellen Absätze von Regenwasser und Flüssen dar. Es hat den Anschein, als ob sich unter der Wirkung des warmen feuchten Klimas zeitweilig Lagunen bildeten, in welchen die Charen gedeihen konnten. Die Sande wurden langsam in strömenden Flüssen abgesetzt, denn es fehlen gröbere Konglomerate. Raschere Strömung ist nur angedeutet durch die ausgewaschenen Sande vom Hügel von Miraflores und die Kreuzschichtung am Cerro del Otero. Die Abrollung der hier gefundenen Tierreste, welche außerdem auch oft Bohrgänge von Insekten aufweisen, die nur bei längerem Liegen an der Oberfläche entstanden sein können, spricht mit aller Bestimmtheit dafür, daß sie von entfernten Lagerstätten durch wilde Fluten hergeschwemmt wurden, wo sie dann in einer Flußbiegung zum Absatz gelangten.

Aus der Zeit des Sarmatiens kennt man nur wenige Reste von Wirbeltieren, aus dem Gebiete des Douro nur die Eier von *Anser* aus den Gipsmergeln von Cevico de la Torre und große aber unbestimmbare Säugetierextremitätenknochen von Palencia. Erst in Neukastilien, bei Madrid fanden sich bestimmbare Säugetierreste, auf welche ich noch zurückkommen werde.

Die Ausbildung der sarmatischen Schichten, gipshaltige Mergel, zeigt uns eine Änderung des Klimas, weshalb auch starke Verdunstung stattfand.

Während jenes des Tortonien warm und feucht war, herrschte jetzt Trockenheit. Statt der fluviatilen Ablagerungen finden wir nunmehr seichte Seen, die zeitweilig trocken gelegt waren, nur Perioden, in welchen der Wasserstand etwas höher war und dunkle Mergel und dünne Kohlenlagen sich bildeten, gestatteten die Existenz von *Limnaea* und *Planorbis*.

(Fortsetzung folgt.)

## Darstellung von Flußspat bei Zimmertemperatur.

Von W. Wetzel in Kiel.

Flußspat wurde künstlich auf sehr verschiedene Weise erhalten, meist bei erhöhter Temperatur; jedoch sind auch zwei Darstellungsmethoden bekannt, die einer Temperaturerhöhung nicht bedürfen. In beiden Fällen wurde das „Prinzip der verlangsamtten Reaktion“ angewandt, von SCHEERER und DREUSEL (Journ. f. prakt. Chem. 7, 1873, 63 ff.) in der Weise, daß gelöstes  $BaF_2$  und Gipslösung durch Filtrierpapier hindurch langsam aufeinander einwirken konnten, und von BECQUEREL (C. R. 78, I, 1874, 1082) in der Weise, daß Lösungen von  $NH_4F$  und  $CaCl_2$  durch ein Pergament- oder Kollodium-Membran voneinander geschieden waren.

Die gewöhnlich bei Zimmertemperatur erhaltenen Fällungen sind amorph, wenigstens für die mikroskopische Prüfung, wenn

auch zu erwarten ist, daß sich diese Fällungen bei röntgenometrischer Prüfung schon bald nach ihrer Bildung als Flußspat erweisen werden.

Auch unmittelbare Einwirkung von HF auf Calcit liefert Calciumfluorid, das die Eigenschaften amorpher Körper besitzt. Die erhaltenen Pseudomorphosen zeigen Spannungsdoppelbrechung in deutlicher Abhängigkeit von der Begrenzung des ursprünglichen Calcits und bekommen bald unregelmäßige gebogene Sprünge und opalartige Trübungsfarben. Es ist daher die Angabe O. SACKER's in ABEGG's Handb. d. anorgan. Chemie, II, 1905, 92, zu berichtigen, wonach schlechthin durch „Neutralisation von Calciumcarbonat“ mit HF „kristallinisches Fluorcalcium dargestellt wird“.

Nun läßt sich aber auch letztere Reaktion soweit verlangsamen, daß die Umsetzung gleichsam Molekül für Molekül erfolgt, unter allmählichem Herauwachsen modellartiger Kristalle. Ein dementsprechendes, besonders einfaches Verfahren ergab sich bei Versuchen anlässlich sedimentpetrographischer Studien: In sehr verdünnter Flußsäure wurden kalkhaltige sedimentäre Kieselgesteine langsam aufgelöst, deren kleine und kleinste Calciteinschlüsse erst allmählich durch Sänewirkung aus ihrer  $\text{SiO}_2$ -Hülle freigelegt wurden. Zur Verwendung kamen Kreidefenstersteine und verkieselter baltischer Untersilurkalk. Dieses Material wurde, grob zertrümmert, in ein verschließbares Hartgummigeäß getan und während einiger Tage mit Flußsäure-Lösungen von  $\pm 3\%$  behandelt. Sechsmal lieferten so Ausgangsminerale, die im wesentlichen nur aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  und wenig organischer Substanz bestanden, mit unbewaffnetem Auge teilweise, stets aber mikroskopisch deutlich sichtbare Fluorit-Oktaeder von so guten Formen, daß derartige Präparate als Übungsobjekt für mineralogische Anfängerkurse empfohlen werden dürfen<sup>1</sup>.

Bei der Natur des Ausgangsmaterials waren verschiedene Proben zur Identifizierung des Fluorits (s. Anm.) geboten, obwohl z. B.  $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  angesichts der Kristallformen und der Löslichkeitsverhältnisse ebenso ausgeschlossen war wie  $\text{MgF}_2$  und NaF, welch letzteres — leichtlösliche Würfel — einmal bei unbeabsichtigter Einwirkung von Flußsäuredämpfen auf gewöhn-

<sup>1</sup> Denn es lassen sich die geometrischen Eigenschaften — spärlich finden sich auch Zwillinge nach (111) —, Spaltbarkeit (zerdrückter Kriställchen) und das optische Verhalten in bekannter Weise sicher erkennen: die lehrreiche Beobachtung der Kristalle in verschieden brechenden Flüssigkeiten (Äthylalkohol —  $n = 1,360$ ; Chloroform —  $n = 1,446$ ) oder besser noch in entsprechend zu verdünnender Thouletlösung kann als besonders mühelose Bestimmungsübung gelten. Von qualitativen chemischen Proben gibt die Behandlung mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besonders anschauliche Bilder, einen „Reaktionsrand“ in Form eines Stachelkleides von Gipsnadeln, das vor den Augen des Beschauers jedes Oktaeder fortwachsend umhüllt.

liches Glas zur Beobachtung kam (Versuch 2a), als ausnahmsweise das Hartgummigefäß mit einem Glasdeckel verschlossen war, dessen Paraffinüberzug nicht dicht hielt. [A. JOHNSON erhielt aus wässrigen Lösungen Na F in Kombinationsformen von (100) und (111).]

Nur eine Anomalie zeigen unsere Kristalle, nämlich eine zu geringe Dichte (2,2 statt 3—3,3). Dies erklärt sich aber befriedigend bei Betrachtung des Innern unserer künstlichen Flußspäte. Sie zeigen fast immer unregelmäßige Sprünge, die nicht bis an die Oberfläche reichen und so zu deuten sind, daß erste, lockere und amorphe Ausscheidungen von  $\text{CaF}_2$  Kontraktionssprünge erhielten, während sie im weiteren Verlauf des Stoffumsatzes von normaler Kristallsubstanz umwachsen wurden. Daß letztere noch nicht zu Beginn der Reaktion antrat, erklärt sich leicht ans der anfangs noch relativ starken Säurekonzentration und vielleicht auch daraus, daß an den der Säurewirkung unterliegenden Gesteinsbrüchflächen zunächst verhältnismäßig viel  $\text{CaCO}_3$  freilag. Außerdem umschlossen diejenigen Flußspäte, die aus einem an organischer Substanz verhältnismäßig reichen Feuerstein dargestellt wurden, auch Verunreinigungen dieser Art! (Versuch 1.)

Die Kristalle lagen meist frei am Boden des Hartgummigefäßes zwischen Lösungsrückständen oder sie bildeten auch, als einmal ein Platintiegel benutzt wurde (Versuch 1), eine festsitzende Kruste an dessen Wänden! Die größten von mir gezüchteten Oktaeder besitzen 0,28 mm Durchmesser (Kantenabstand). Um größere Individuen und reichlicheres Material zu erhalten, müßte man bei mindestens gleichem Verdünnungsgrade der Säure größere Hartgummigefäße benutzen, als mir eines zur Verfügung stand (Schale von 600 ccm Inhalt). Dann könnte man Säure und Gesteinssplitter entsprechend reichlicher bemessen, wobei letztere mit Vorteil in dichter Schicht einzufüllen wären. Ich unterbrach die Versuche meist, ehe die Flußsäure ganz verbräunt war, da schon nach 2 Tagen (Versuch 4), und vermutlich noch früher, deutliche Kristalle entstanden waren, während jene größten Oktaeder (Versuch 1) nach kaum der doppelten Zeit gewonnen wurden.

Die Kristallform (111) unserer künstlichen Flußspäte ist insofern bemerkenswert, als SCHEERER und DRECHSEL sowie BECQUEREL bei ihren oben erwähnten, bei gleicher Temperatur angestellten Versuchen Würfel erhielten, für welche Kristalltracht gerade die niedere Temperatur verantwortlich zu machen (SCHEERER und DRECHSEL) allerdings von vornherein verfehlt war.

Als ein besonders kalkreicher und zugleich ziemlich lockerer cretacischer Kieselkalk der Zersetzung unterworfen wurde, wo also die Säure auch an manche größere Calcitaggregate in kurzer Zeit herantreten konnte (Versuch 7), erhielt ich im Flußsäure-Rückstand pseudomorphosierendes amorphes  $\text{CaF}_2$  an Stelle der reichlich ent-

halten gewesenen kalkigen Hartgebilde von Organismen, insbesondere von Foraminiferen, also künstliche Calciumfluorid-Versteinerungen analog den verschiedentlich beschriebenen natürlichen Vorkommnissen. Dabei zeigte sich, daß die Pseudomorphosen der Kalkskelette bis in alle mikroskopischen Feinheiten so getreu und gleichzeitig so durchsichtig waren, daß sich hiermit geradezu dem Paläontologen eine Präparationsmethode für kalkige Mikrofossilien empfiehlt. Denn solche Objekte bieten wegen der bekannten Lichtbrechungseigenschaften von feinem Calcitaggregat meist recht ungünstige mikroskopische Bilder dar, während die Pseudomorphosierung unter Anwendung nicht allzu verdünnter Säure nichts zerstört, sondern nur die einzelnen Gebilde isoliert und durchsichtig macht. Das Verfahren dürfte ziemlich allgemein anwendbar sein, wenn feine Kalkskelette aus einem im übrigen nicht kalkhaltigen Sediment isoliert und zu brauchbaren mikroskopischen Präparaten verarbeitet werden sollen.

Bei einem besonderen Versuch (No. 8) ließ ich stark verdünnte Säure auf Splitter von gewöhnlichem Kalknatron-Glas einwirken und erhielt auch hierbei gute, modellartige Flußspat-Oktaeder, deren Lichtbrechung keinen Unterschied gegenüber natürlichem Flußspat anweist, während sich anderseits starke Spannungsdoppelbrechung bemerkbar macht, weswegen diese Präparate vielleicht besondere Untersuchung verdienen.

Kiel, Mineralogisches Institut, Februar 1921.

## Besprechungen.

**Serge v. Bubnoff:** Die Grundlagen der Deckentheorie in den Alpen. Schweizerbart-Stuttgart 1921 (149 p., geh. 60 Mk.).

In Form von Sammelreferaten ist über einen der lebendigsten Teile geologischer Forschung, die tektonische Erschließung der Alpen, in mancherlei Zeitschriften und Vorträgen berichtet worden, da es dem Fernstehenden völlig unmöglich ist, die Literaturreise zu bewältigen, die Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse für die Gesamtwissenschaft aber kaum zu überschätzen ist. Es braucht der Vermittlung.

Verf. unterzieht sich der Aufgabe in ausführlicherer Form, als bisher üblich war, und darf des Dankes gewiß sein. Dabei handelt es sich nicht um ein Werk, das sich an den Laien wendet, auch für den Alpentektoniker selbst ist es nicht bestimmt.

Dem historischen Gange, der die heutigen Anschauungsformen aus ganz anders gearteten in gewaltiger Entwicklung entstehen ließ,

# 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: 1921

Band/Volume: [1921](#)

Autor(en)/Author(s): Wetzelschloffer Walter

Artikel/Article: [Darstellung von Flußspat bei Zimmertemperatur. 444-447](#)