

Ueber Nachbildung von Anhydrit.

Von

R. Brauns,

Professor an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Die Methoden, nach denen bis jetzt die Nachbildung von Anhydrit gelungen ist, entsprechen nicht seiner Bildungsweise in der Natur, die auf Abscheidung aus mehr oder weniger eingedampftem Meerwasser hinweist.

Man hat Anhydrit wohl durch Zusammenschmelzen von Calciumsulfat mit Chloriden¹ nachbilden können, aber eine solche Bildungsweise kommt höchstens für den in Lavaauswürflingen von Vulcanen (Vesuv) als Seltenheit vorkommenden Anhydrit in Betracht.

Aus wässeriger Lösung hat ihn HOPPE-SEYLER² erhalten, indem er Gyps mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorcalcium in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 125—130° erhitze, eine Temperatur, die natürlich bei seiner natürlichen Bildungsweise vollkommen ausgeschlossen ist.

Die Beobachtung von G. ROSE³, dass Gyps durch heisse (kochende) Chlornatriumlösung in Anhydrit übergeführt werden kann, kommt für die natürliche Bildungsweise von primärem Anhydrit gleichfalls nicht in Betracht, wenn es auch nicht ausgeschlossen sein mag, dass Gyps durch lang dauernde Berührung mit einer concentrirten Chlornatriumlösung allmählich in Anhydrit umgewandelt werden kann, auch wenn die Temperatur nicht die Siedehitze erreicht.

¹ Vergl. u. a. GORGEU, Compt. rend. 96. 1734. 1883; SCHOTT, Zeitschrift f. Krystallogr. 5. 610.

² Journ. f. prakt. Chemie. 58. 55. 1852.

³ Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin. Sitzg. d. 17. Juli 1871.

Andere Angaben, wonach bei einem Druck von 10 Atmosphären oder einer Meerestiefe von 107 m Calciumsulfat sich als Anhydrit und nicht als Gyps abscheiden soll, beruhen, wie SPEZIA¹ nachgewiesen hat, auf einem Irrthum. Seine Versuche haben vielmehr ergeben, dass selbst ein Druck von 500 Atmosphären für sich allein zur Bildung von Anhydrit nicht genügt.

Nach diesen Versuchen entbehrt die namentlich von OCHSENIUS² vertretene Ansicht, dass der Salzgehalt des Meeres die Abscheidung des Calciumsulfates als Anhydrit veranlasse, zur Zeit noch der Bestätigung durch das Experiment.

Um diese Lücke auszufüllen, habe ich schon Jahre lang im mineralogischen Institut zu Marburg Versuche in Gang gehabt, die aber zu einem positiven Ergebniss nicht geführt haben. Zwei Gläschen mit enger Öffnung, von denen das eine mit Chlorcalciumlösung, das andere mit Bittersalzlösung gefüllt war, brachte ich in ein grosses, über einen Liter fassendes Becherglas, das mit einer gemischten Lösung von Chlornatrium und Chlorkalium angefüllt war und auf dem Boden Chlornatrium in Überschuss enthielt. Die gewünschte langsame Diffusion des Chlorcalciums und Bittersalzes wurde dadurch vereitelt, dass die schwere Chlornatriumlösung die anderen aus ihren Gefässen herausdrückte, in Folge dessen sich sehr bald ein Niederschlag von Gyps bildete, der später aber zum Theil wieder in Lösung ging. Nach ungefähr einem Jahre, während dessen das offene Gefäss im Laboratorium gestanden hatte, hatte sich auf dem Boden des Gefässes eine feste krystallinische Kruste gebildet, in der namentlich klare, von glänzenden Flächen umschlossene Chlornatriumkrystalle (Würfel durch ihre Beschaffenheit und Grösse (Kantenlänge der Würfel nahezu 1 cm) auffielen und in der ausserdem strahlige Aggregate von Gyps, dagegen kein Anhydrit nachzuweisen war. Dass sich überhaupt keiner gebildet habe, ist damit noch nicht gesagt, denn wie die späteren Versuche lehrten, sind die Anhydritkrystalle immer sehr klein und sie können sich mit aufgelöst

¹ Vergl. dies. Jahrb. 1887. II. -292-.

² Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze. Halle 1877.
— Die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugensalzen. Stuttgart 1887. p. 20.

haben, als die Salzkruste zu ihrer Isolirung in Wasser gelöst wurde.

Da aus diesem Grund die Versuche in grösserem Maassstab kein Resultat versprachen, wandte ich mich zu mikroskopischen Versuchen und diese waren sehr bald erfolgreich.

Um Anhydrit zu erzielen, bringt man einen starken Tropfen einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium, oder noch besser einen Tropfen einer gemischten Lösung beider Salze auf einen Objectträger, bringt auf eine Seite desselben einen Tropfen von Chlorcalciumlösung und diesem gegenüber einen Tropfen von Bittersalzlösung, vereinigt beide Tropfen unter möglichster Vermeidung stärkerer Erschütterung¹ durch einen schmalen Weg mit dem Tropfen in der Mitte und lässt verdunsten, was je nach der Grösse des Tropfens ein bis zwei Stunden in Anspruch nimmt. Indem während dessen das Calcium- und das Schwefelsäuresalz im Tropfen durch Diffusion zusammentreffen, vereinigen sich die beiden Bestandtheile zu Calciumsulfat, das sich hier und da als Gyps in der bekannten Form, an vielen Stellen aber auch als Anhydrit ausscheidet, während Chlornatrium und Chlorkalium in der Nähe des Chlorcalciumtropfens oft in klaren und scharfen Oktaëdern, oder auch in der Combination von Würfel mit Oktaëder auskrystallisiren. Die gemischte Lösung, die von Chloriden ausser Na Cl oder K Cl, oder beiden, noch Ca Cl₂ und Mg Cl₂ enthält, wirkt demnach auf das sich ausscheidende Na Cl (oder K Cl) so, dass sich statt der Würfel Oktaëder bilden können. RETGERS², der zuletzt Untersuchungen über den Einfluss fremder Substanzen (Lösungsgenossen) auf die Form des Chlornatriums angestellt und, wie es scheint, immer nur den Einfluss je eines Salzes geprüft hat, konnte eine Formbeeinflussung des Na Cl durch Ca Cl₂ oder Mg Cl₂ nicht bemerken. Eine wie die unserige gemischte Lösung verhält sich demnach anders als reine Lösung und man wird nach dieser Beobachtung nicht mehr anstehen, das Auftreten

¹ Erfolgt durch die Bewegung die Vereinigung der beiden Tropfen schnell, so fällt Gyps aus.

² Zeitschr. f. phys. Chemie. IX. 297. 1892. Dies. Jahrb. 1894. I. -249-

von Steinsalzoktaedern im Carnallit auf den Einfluss der Lösungsgenossen zu schieben¹.

Die als Anhydrit angesprochenen Kryställchen sind kurz prismatisch, an beiden Enden meist gerundet; die grössten waren 0,05 mm breit und 0,07 mm lang, durchschnittlich waren sie etwa 0,025 mm breit und 0,035 mm lang. Oft sind sie in der Mitte zusammengeschnürt, manchmal bilden sie kleine Kugeln, die im polarisirten Licht sich wie radialfaserige Aggregate verhalten. Ihr allgemeiner Habitus ist derselbe wie derjenige der Kryställchen, die sich aus concentrirter Schwefelsäure ausscheiden, mit dem Unterschied nur, dass langbüschelige Aggregate wie bei diesen bei unseren nicht vorkommen oder wenigstens nicht beobachtet wurden. Die linke Hälfte der Fig. 19 in HAUSHOFER'S „Mikroskopischen Reactionen“ giebt daher ein gutes Bild von der Form unserer Kryställchen, ebenso Fig. 9a auf Taf. II der „Réactions microchimiques“ von KLEMENT und RÉNARD. Die Kryställchen sind klar und durchsichtig, polarisiren im Grau der ersten Ordnung und löschen parallel ihrer Längsrichtung aus, in die auch die kleinere optische Elasticitätsaxe fällt.

Wenn es somit schon nach der Form der Kryställchen und der Combination der Reagentien kaum mehr zu bezweifeln war, dass Anhydrit vorlag, so konnte dies durch weitere Versuche mit aller erreichbaren Sicherheit nachgewiesen werden. Der Beweis schien erbracht, wenn es gelang, aus dem vermuthlichen Anhydrit Gyps zu erzielen; an eine quantitative Analyse war natürlich bei der geringen Grösse der Kryställchen nicht zu denken.

Da die Gegenwart der anderen Salze die Gypsbildung hindert, wurde eine Stelle aufgesucht, an der viele Anhydrit-, aber keine Gypskryställchen lagen, alle Substanz ringsum entfernt und aus dem zurückgelassenen Fleck wurden noch alle grösseren Salzkristalle herausgeschoben und gleichfalls entfernt. Darauf wurde ein wenig Wasser zugesetzt und der weitere Verlauf nun ununterbrochen beobachtet. Sobald

¹ Nachtrag bei der Correctur: Seitdem hat L. WULFF (Sitzungsber. d. K. Preuss. Akad. d. Wiss. Gesamtsitzung vom 19. April 1894) gefunden, dass sich auch bei langsamer Zersetzung von sich lösendem Carnallit Cubooktaeder von Chlorkalium bilden.

das Wasser Zutritt, werden die Kryställchen von feinen Längsrissen durchzogen, am Rand werden sie rauh und zackig, die Corrosion nimmt immer mehr zu, sie zerfallen zu einem Haufwerk und verschwinden endlich ganz und gar. Bei der Verdunstung des Tropfens bilden sie sich nicht wieder zurück, dafür findet man aber nun zahlreiche Gypskryställchen im ganzen Gebiet des Tropfens vertheilt. So ist der Verlauf, wenn der zugesetzte Tropfen Wasser so gross war, dass alles gelöst wurde. Nimmt man aber nur sehr wenig Wasser, so erfolgt zuerst derselbe Auflösungsprocess, nach einiger Zeit aber steht er still; die mehr oder weniger stark corrodirtten Kryställchen werden nicht mehr kleiner, sondern sie scheinen wieder zu wachsen. Sie vergrössern sich allerdings, aber nicht mehr als Anhydrit, sondern als Gyps, der überall an der Oberfläche des corrodirtten Krystalls hervorsprosst und an seiner charakteristischen Form und Zwillingsbildung leicht erkannt werden kann. Das Endresultat ist, dass sich an Stelle des Anhydritkrystalls ein Gypsknäuel gebildet hat, in dessen Centrum sich noch ein Rest des Anhydritkrystalls findet, wenn das Wasser verdunstet war, ehe eine vollständige Umwandlung eintreten konnte; andernfalls ist auch der letzte Rest von Anhydrit in Gyps umgewandelt.

Auch noch auf andere Weise lässt sich nachweisen, dass jene Kryställchen dem Anhydrit angehören. Manchmal nämlich erfolgt nach Zusatz von wenig Wasser die Corrosion so, wie oben beschrieben, die neu entstehenden Gypskryställchen siedeln sich aber nicht auf dem Anhydrit an, sondern etwa dicht daneben. Da kann man denn nun sehr schön beobachten, dass in dem Maasse, wie die Gypskryställchen wachsen, die Anhydritkryställchen abnehmen, zu einem kleinen Haufwerk zerfallen und schliesslich verschwinden; sie sind dann von dem Gyps aufgezehrt, der aus ihrer Substanz entstanden ist und auf ihre Kosten sich vergrössert hat; etwas anderes als Gyps aber geht aus jenen Kryställchen nicht hervor, sie sind daher nicht irgend ein Kalk und Schwefelsäure enthaltendes Doppelsalz, sondern Anhydrit.

Die Beobachtung, dass in einer wässerigen Lösung die Gypskryställchen wachsen können, während die Anhydritkryställchen sich auflösen, deutet darauf hin, dass der An-

hydrit sich in Berührung mit reinem Wasser in einem labilen Zustand befindet und leichter löslich ist als Gyps, in den er sich umzuwandeln bestrebt ist. Der Angabe, dass Anhydrit in reinem Wasser leichter löslich sei als Gyps, war ich schon früher in dem Grundriss der allgemeinen Chemie¹ von W. OSTWALD begegnet, konnte aber die Quelle nicht finden. Nach einer gefälligen Mittheilung von Herrn Professor W. OSTWALD hat MARIIGNAC² die betreffenden Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass Anhydrit in reinem Wasser leichter löslich ist als Gyps. Die oben mitgetheilten Beobachtungen bestätigen diese Angabe.

Das Calciumsulfat ist nunmehr ein weiteres Beispiel dafür, dass salzhaltige Lösungen die Abscheidung wasserärmerer Verbindungen begünstigen; die anderen Beispiele sind Magnesiumsulfat und Natriumsulfat. Für das erstere haben H. PRECHT und B. WITTJEN³ nachgewiesen, dass sich beim Eindampfen bei ziemlich niedriger Temperatur Kieserit statt Bittersalz bildet, wenn die Lösung zugleich Chlormagnesium enthält. Natriumsulfat, das aus reiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Moleculen Wasser als Glaubersalz krystallisirt, scheidet sich nach den Beobachtungen von RETGERS⁴ als wasserfreies Salz in Form von Thenardit ab, wenn die Lösung Chlornatrium enthält.

Anhydrit, Kieserit und Thenardit haben sich in der Natur, nach ihrem Vorkommen zu schliessen, aus salzreichen Lösungen abgeschieden. Die Annahme ist daher wohl begründet, dass der Salzgehalt der Lösungen die Bildung der wasserreicheren Verbindungen gehindert und die der wasserarmen oder wasserfreien befördert habe.

Überhaupt scheiden sich nicht nur Salze, sondern auch andere Verbindungen aus wässerigen Salzlösungen im Allgemeinen wasserärmer ab, als aus ihren reinen Lösungen, oder es werden wasserreichere Verbindungen durch andauernde Berührung mit Salzlösungen in wasserärmere übergeführt.

¹ 2. Aufl. p. 150.

² Sur la solubilité du sulfate de chaux etc. Ann. chim. phys. (5) 1. 274. 1874.

³ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14. 2131.

⁴ Dies. Jahrb. 1891. I. 276.

Genauere Beobachtungen darüber haben W. SPRING und M. LUCION in ihrer Arbeit: „Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser“¹ mitgetheilt und haben ihr Resultat in die Worte zusammengefasst: „Die Gegenwart eines Salzes in Wasser bringt eine Wirkung hervor, welche mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist.“ Dieser Satz, der zunächst nur für das Kupferhydroxyd gilt, das durch Salzlösungen vollständig entwässert werden kann, ist vielleicht allgemein für bestimmte Systeme gültig² und gilt jedenfalls für die oben genannten Verbindungen.

Den Grund für dieses Verhalten haben wir in der Beschaffenheit der Salzlösungen zu suchen. Bei dauernder Berührung eines Salzes mit seinem Lösungsmittel tritt nach einer begrenzten Zeit, wenn im Übrigen die Umstände unverändert bleiben, ein Gleichgewichtszustand zwischen ihm und der Lösung ein, die Lösung wird für dieses Salz gesättigt und das Salz nimmt einen bestimmten Wassergehalt an oder es bleibt wasserfrei. Enthält die Lösung nur Moleküle und Ionen von dem einen Salz, so hängt der Wassergehalt der Krystalle im Wesentlichen nur von der Temperatur ab und ändert sich mit dieser, wie dies von Chlornatrium, Natriumsulfat und sehr vielen anderen Salzen bekannt ist. Enthält aber die Lösung noch andere Moleküle und Ionen, so kann die Verbindung, die sich, bei der gleichen Temperatur wie vorher, mit diesem System in das Gleichgewicht setzt,

¹ Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 2. Bd. 195—220. 1892.

² Nach Ansicht von SPRING und LUCION ist in dem Einflusse der Salzlösungen der Grund zu suchen, warum gewisse sedimentäre Schichten entwässerte Verbindungen (z. B. Rotheisenstein in rothen Sandsteinen und Schiefen) enthalten, andere dagegen wasserhaltige Verbindungen (Brauneisenstein in Sandstein und Schiefer). Es mögen freilich die verschiedensten bekannten und unbekanntenen Ursachen bei der Entwässerung wirksam gewesen sein, aber eine dieser Ursachen erblicken sie in der Einwirkung der Lösung irgend eines Salzes; möglicherweise wären die rothen Schichten der Einwirkung von Salzwasser ausgesetzt gewesen, vielleicht dem Meerwasser, oder auch dem Wasser von noch stärker salzhaltigen inneren Seen, während die gelben Schichten (soweit sie nicht durch spätere Oxydation gelb sind) als Süßwasserformationen zu betrachten wären.

überhaupt eine andere sein wie vorher (z. B. ein Doppelsalz), es kann aber auch dieselbe nur mit einem anderen Wassergehalt sein. Eine wässrige Salzlösung ist aber ein wasseranziehendes System, das, wie die Versuche von SPRING und LUCION zeigen, auch wasserentziehend wirken kann. In diesem Sinn wirkt eine Chloridlösung auf Gyps, dessen Entwässerung und Umwandlung zu Anhydrit sie herbeiführen kann (G. ROSE); als wasseranziehendes System wirkt sie auf das sich auscheidende Calciumsulfat und befördert auch bei niedriger Temperatur die Bildung von wasserfreiem Salz, von Anhydrit.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: [1894_2](#)

Autor(en)/Author(s): Brauns Reinhard Anton

Artikel/Article: [Ueber Nachbildung von Anhydrit 256-264](#)