Das Rinneitvorkommen von Wolkramshausen am Südharz.

Ein Beitrag zur Salzpetrographie.

Von

H. E. Boeke in Leipzig.

Mit Taf. VII—IX und 6 Textfiguren.

In Verfolg meiner Absicht, die Rolle der Eisensalze in den Kalisalzlagerstätten zu studieren, wurde ich mit dem Vorkommen eines neuen, von mir Rinneit genannten Minerals aus dem Salzlager von Wolkramshausen am Südharz bekannt [1].

Im folgenden gebe ich die Resultate meiner eingehenden Studien über das Vorkommen, und zwar in der Reihenfolge nachstehender Übersicht.

Seite

1. Die allgemeine Art des Rinneitvorkommens 20
2. Das Nebengestein des Rinneit 22
   a) Analytisch-chemische Untersuchungen 22
   b) Petrographische Nomenklatur und graphische Darstellung der Salzgesteine 26
   c) Mikroskopische Untersuchung 32
3. Bemerkungen über die Paragenese der Gemengteile in Salzgesteinen 37
4. Mineralogische Eigenschaften des Rinneit 38
5. Künstliche Darstellung des Rinneit. Das System $FeCl_2$—KCl—$NaCl$—H_2O 41

---

[1] H. E. Boeke, Centralbl. f. Min. etc. 1909. p. 72.

Seite
a) Die Komponenten 42
b) Die Systeme mit zwei Salzen.
$KCl—NaCl—H_2O$ 44
$FeCl_2—KCl—H_2O$ (Douglasit) 44
$FeCl_2—NaCl—H_2O$ 46
c) Das System der drei Salze 47
d) Löslichkeitsbestimmungen und Konstruktion des Rinneitdiagramms 49

1. Die allgemeine Art des Rinneitvorkommens.

Das Mineral Rinneit $FeCl_2 . 3KCl . NaCl$ wird auf den Nordhäuser Kaliwerken in linsenförmigen Einlagerungen auf dem Ostflügel einer Sattelkuppe bei ca. 550 m Teufe angetroffen. Das Salzvorkommen besteht an dieser Stelle aus einer 16 m mächtigen Schicht konglomeratischen Carnallitgesteins, das von 2—3 m deutlich gebändertem nichtcarnallitischem Kalisalz überlagert ist. Die Natur dieses gebänderten Salzes, das als eine besondere Art von „Hartsalz" (Anhydrithartsalz) zu bezeichnen ist, wird weiter unten im speziellen klargelegt werden. In der hangenden Partie dieses oberen Kalisalzes sind die Rinneitlinsen der Schichtung parallel eingelagert. Aus dem letzten Umstande ist auf die primäre Natur des Rinneit in bezug auf das Nebensalzgestein zu schließen. Die Dimensionen der Rinneitlinsen sind meistens etwa 80 zu 25 cm, auch wurde einmal eine Linse von ca. 3 m Länge zu 1 m Dicke beobachtet. In Fig. 1 und 2 der Taf. VII sind einige der Rinneitlinsen abgebildet.

Eine wichtige Frage ist die vermutliche Häufigkeit des Rinneitvorkommens auf Grund der Bildungsbedingungen. Man muß annehmen, daß durch Ausscheidung von Steinsalz und Kalium-Magnesiumsalzen die Eisensalzkonzentration in der natürlichen Lauge so weit zugenommen hat, daß die Kristallisation eines sehr löslichen Eisensalzes stattfinden konnte. Aus den weiter unten zu besprechenden Löslichkeitsbestimmungen geht hervor, daß bei 38° eine aus Eisenchlorür, Chlorkalium und Chlornatrium bestehende Lösung einen Gehalt von über 34 % $FeCl_2$ besitzen muß, damit Rinneit auskristallisieren kann. Diese Zahl wird allerdings durch die Gegenwart von Sulfat, Magnesium und Calcium in der Lösung

etwas modifiziert werden, aber auf alle Fälle noch erheblich bleiben. Bei der Analyse von natürlichen Laugen (als „Urlaugen“ bezeichnet) hat man bis jetzt immer viel kleinere Zahlen des $FeCl_2$-Gehalts gefunden[1]. Ein so hoher Eisenchlorürgehalt, daß ein Eisensalz auskristallisieren kann, wird wohl nur ganz lokal bei der Bildung der Salzlagerstätten vorgekommen sein. Dabei ist es höchst erstaunlich, daß das so leicht oxydierbare Eisenoxydulsalz sich in der Lösung als solches erhalten hat und nicht in eine Eisenoxydverbindung übergegangen ist. Am ehesten lassen sich reduzierende Bestandteile in der Form organischer Verbindungen als Ursache annehmen[2].

Bei dem sehr intensiven Betrieb im Südharzer Kalibezirk ist hier bis jetzt nur an einer Stelle (der hier beschriebenen) der Rinneit in größeren Mengen angetroffen worden. Allerdings schreibt mir Herr Bergwerksdirektor Kain-Nordhausen, daß einmal auf dem benachbarten Werke Glückauf-Sondershausen ein ähnlicher Fall einer sich schnell gelbfärbenden Salzart vorgekommen ist. Die Erscheinung ist aber damals nicht weiter beachtet worden, und daraus kann man schon ableiten, daß das vermutliche Vorkommen dort wenig reichhaltig gewesen ist. Ebenfalls ist in allerletzter Zeit ein Rinneitvorkommen vom Bergwerke Hildesia bei Hildesheim bekannt

---

[1] So hat nach brieflicher Mitteilung des Herrn Prof. Precht-Neu-Staßfurt die von ihm erwähnte natürliche Lauge mit Eisenchlorürgehalt (Zeitschr. f. angew. Chemie. 1905. 18. 1935) eine Zusammensetzung:

KCl	0,30 %
$NaCl$	0,40
$FeCl_2$	0,33
$MgCl_2$	35,20
$MgBr_2$	0,48
$MgSO_4$	0,02

[2] Allerdings ist auch an einigen Stellen des Ostflügels im Nordhäuser Bergwerke ein durch Ferrichlorid zitronen- bis wachsgelb gefärbter Sylvin zu finden. Der Eisengehalt ist mit Rhodankalium deutlich nachzuweisen, aber doch so gering, daß mit Ammoniak in der konzentrierten Lösung dieses Sylvins nur eine schwache Fällung von Eisenhydroxyd entsteht. Die Dünnschliffuntersuchung dieses Sylvins zeigte, daß der gelbfärbende Bestandteil unregelmäßig als deutlich doppelbrechende, also kristalline Partikelchen im an sich farblosen Sylvin verteilt ist. Auch gelbe Flüssigkeitseinschlüsse sind zu beobachten.

geworden[1]. Hier und dort haben also die Ausnahmebedingungen, die zur Bildung des Rinneit notwendig sind, wirklich geherrscht, aber ein häufiges und in technischer Hinsicht reiches Vorkommen muß als unwahrscheinlich betrachtet werden.

2. Das Nebengestein des Rinneit.

Die Rinneitlinsen heben sich vom Nebengestein sehr deutlich ab. Das einheitliche Auftreten des Minerals, die Farbe, die stark splitterige Natur machen die Erkennung leicht. (Vergl. Taf. VIII Fig. 3. Links spatiger Rinneit, daneben Sylvin, oben etwas Hartsalz.) Außerdem ist in seltenen Fällen eine etwas andere Erscheinungsart zu verzeichnen, indem die Splitterigkeit zurücktritt und das Salz daher massig zu gewinnen ist. Von einer derartigen Linse untersuchte ich Proben, wobei sich herausstellte, daß eine innige Verwachsung mit Anhydrit den größeren Halt des Salzes verursacht. In solchen Fällen sind dann die sonstigen auffälligen Eigenschaften des Rinneit, z. B. der Geschmack, zu verwenden, um an Ort und Stelle das Eisenoxydulsalz zu erkennen.

Zur Beantwortung der Frage nach der Natur des Nebengesteins der Rinneitausscheidungen, und zweitens, ob auch in diesem Salzgemisch untergeordnet Rinneit vorhanden ist, wurde das Nebengestein von einer Linse eingehend chemisch und mittels Dünnschliffe untersucht, während vom Nebengestein einer zweiten Linse eine Reihe von Dünnschliffen studiert wurden.

a) Analytisch-chemische Untersuchungen.

In bezug auf die zweite der obigen Fragen gibt schon der Umstand, daß das Salz aus dem Ostfelde der Grubenanlage der Nordhäuser Kaliwerke sich auf der Halde rasch braun färbt, eine Antwort. Diese Färbung kann nur von Brauneisensteinbildung herrühren. Die chemische Untersuchung zeigte aber, daß das Salz in der Nähe der Rinneitlinsen nur

[1] Eine mir von der geologischen Landesanstalt freundlichst überlassene Probe dieses Salzes zeigte sich mit dem Rinneit von Wolkramshausen identisch. Nach brieflicher Mitteilung des Herrn Direktor Graffe der Hildesia kommt der Rinneit hier vor an Sattelwenden in der hangenden Partie eines stark kieserithaltigen Hartsalzes mit 27—28% KCl, grenzend an Steinsalz.

äußerst wenig eisenchlorürhaltig ist. Mit Rotblutlaugensalz ist in der Lösung dieses Salzes nur eine schwache Blau- resp. Grünfärbung zu konstatieren. Auch die Analyse des alkoholischen Auszuges von Proben dieses Nebengesteins (der alles vorhandene Eisenchlorür enthält) zeigte nur eine Spur von Eisenoxydulsalz an. Man muß wohl annehmen, daß überall dort, wo ein Rinneitkristall angeschossen ist, gleich eine größere Ausscheidung dieser Verbindung stattfand. Einerseits deutet die sehr grobkörnige Ausscheidung des Minerals auf eine hervorragende Kristallisationsfähigkeit hin (wenn einmal Kerne vorhanden sind), anderseits spielte wahrscheinlich Übersättigung eine Rolle, bei deren Aufhebung ein massenhaftes Ausscheiden stattfand. Der Eisenchlorürgehalt im Nebengestein wäre dann schon aus Laugeneinschlüssen zu erklären. Daß das Salz auf der Halde sich trotzdem schnell braun färbt, braucht nicht wunder zu nehmen, wenn man bedenkt, wie groß die Färbungskraft von Eisenhydroxyd erfahrungsmäßig ist.

Zur Untersuchung des Nebengesteins des Rinneit wurden unterhalb und oberhalb einer gut ausgebildeten Linse (Taf. VII Fig. 1) eine Reihe von Proben genommen über je 10 cm auf einer Linie senkrecht zur Längsrichtung der Linse und durch deren Mitte. Die Profillinie ist also senkrecht zur Schichtung. Gleichzeitig wurden Handstücke geschlagen, den verschiedenen Mischproben entsprechend. Unter der Linse ist das Gestein rot- und schwarzgrau gebändert und dem Hartsalz in Aussehen und Härte ähnlich. Das Gestein ändert sich nicht im allgemeinen Charakter bis zur Sohle der Strecke, wo die Rinneitlinse untersucht wurde (auf der Profillinie ca. 1 m unterhalb der Linse). Gegen dieses untere Nebengestein schneidet die Linse scharf ab.

Nach oben wird die Linse durch eine ca. 3 cm dicke Schicht aus weißem Sylvin begrenzt, dann folgt eine rotgefärbte Schicht von 5 cm, die im Aussehen dem unteren Grenzgestein entspricht. Darüber ist das Nebengestein dunkel- und gelblichgrau gebändert, also ohne rotfärbenden Bestandteil, und ändert es sich nicht bis zur Firste der Strecke.

Abgesehen von der dünnen weißen Sylvinschicht zerfällt das Nebengestein also in drei Teile: 1. rotes Salz unter der Linse; 2. rotes Salz über der Linse; 3. graues Salz noch weiter ins Hangende.

Schließlich kommt noch der liegende konglomeratische Carnallit in Betracht.

Von den drei genannten Gliedern des Nebengesteins führte ich Analysen der feingepulverten Mischproben aus. Zur Chlor- und Alkalibestimmung wurden 20 g der Proben während 10 Minuten mit Wasser gekocht und die abfiltrierte Lösung auf 250 cc gebracht. Für die Bestimmung von Mg, Ca, Fe und SO_4 wurden 20 g 1—1½ Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht und das Filtrat auf 250 cc verdünnt. Dabei geht auch eine Spur des Tons in Lösung. Der Rückstand besteht nur aus Calciumsulfat, Ton (bezw. mit etwas Quarz) und einer Spur Eisenoxyd (Borate sind nicht vorhanden). Dieser Rückstand wurde mit der fünffachen Menge Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen zur Bestimmung von Calcium, Schwefelsäure und Ton.

Der Gehalt an alkohollöslichem Chlor, das an Fe, Mg und Ca gebunden ist, war durch Schütteln von 10 g des Pulvers mit 100 cc absolutem Alkohol und Titrieren mit Silbernitrat festzustellen. Dabei ist eine Korrektur für die Löslichkeit von Chlornatrium und Chlorkalium[1] in absolutem Alkohol anzubringen.

Außerdem wurde der kleine Wassergehalt durch direktes Erhitzen auf dunkle Rotglut bestimmt. Dieses Verfahren ist zulässig, weil das Gestein praktisch chlormagnesiumfrei ist.

	1. Rotes Salz unter der Linse		2. Rotes Salz über der Linse		3. Hangendes graues Salz	
	Gew.-Proz.	Atome	Gew.-Proz.	Atome	Gew.-Proz.	Atome
Cl	38,40	1,083	42,44	1,198	48,92	1,380
SO_4	18,90	0,197	11,66	0,121	11,14	0,116
Na	12,66	0,550	9,22	0,400	31,24	1,356
K	21,13	0,540	31,45	0,803	0,77	0,020
Ca	7,79	0,194	4,96	0,123	4,40	0,110
Mg	0,05	0,002	0,01	0,000	0,21	0,009
Ton (wasserfrei)	0,70	—	0,31	—	2,52	—
Fe_2O_3	Spur	—	Spur	—	—	—
H_2O	0,17	—	0,16	—	0,69	—
Total	99,80		100,21		99,89	
Alkohollösliches Chlor	0,07		0,07		0,17	

[1] Vergl. H. E. Boeke, Zeitschr. f. Krist. 1908, **45**, 369, Fußnote 1.

Aus diesen Analysen geht erstens hervor, daß das Nebengestein der Rinneitlinse fast eisenchlorürfrei ist; auch wenn man vollständige Abwesenheit von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ annehmen würde, ist der Fe-Gehalt im roten Gestein, berechnet aus dem alkohollöslichen Chlor nur einige Hundertstel Prozent. In dem grauen Gestein, wo der Magnesiumgehalt merklich wird, ist eher etwas $MgCl_2$ als Eisenchlorür anzunehmen.

Der Eisenoxydgehalt ist ebenfalls sehr gering, auch in dem am stärksten rotgefärbten Salze (Analyse 2), und übersteigt nicht 0,1—0,15 %. — Der höhere Tongehalt in dem oberen grauen Salze deutet auf das Eintreten des Salztones hin, und tatsächlich fängt gleich über diesem Salze der graue Salzton an.

Ein weiterer allgemein merkwürdiger Umstand ist das fast vollkommene Fehlen von Magnesium in diesen Salzgemischen, bei einem beträchtlichen Calciumgehalt. Die Analysenzahlen ergeben, daß der Ca-Gehalt (zusammen mit etwas Mg) der Schwefelsäureführung äquivalent ist, daß anderseits Kalium und Natrium dem Chlor entsprechen, während der Wassergehalt als Feuchtigkeit, Wasser des Tons und Material der mikroskopischen Flüssigkeitseinschlüsse aufzufassen ist. Das Gestein besteht also wesentlich nur aus Steinsalz, Sylvin und Anhydrit. Der Gehalt an diesen drei Bestandteilen in Gewichtsprozenten ist in der untenstehenden Tabelle verzeichnet:

	1.	2.	3.
Steinsalz	32,2	23,3	79,3
Sylvin	40,3	59,7	1,5
Anhydrit	26,5	16,7	15,0

Das Zurücktreten des Magnesiumsulfats und die entsprechende Zunahme des Anhydrit im Südharzer Kalibezirk ist schon längst bekannt[1], aber bei dieser Zusammensetzung ist das Salzgestein, besonders der 1. und 2. Gruppe, petrographisch bei keiner der üblichen Salzarten unterzubringen. Es ist weder als Hartsalz (Steinsalz + Sylvin + Kieserit),

[1] Vergl. Everding in Deutschlands Kalibergbau. 1907. p. 97 und 98.

noch als Sylvinit in engerem Sinne (Steinsalz + Sylvin) zu bezeichnen. Während in der produktiven älteren Salzregion (unter dem grauen Salzton) Anhydrit sonst immer als akzessorischer Gemengteil anzuführen ist, tritt er hier als wesentlicher Gemengteil auf.

b) Petrographische Nomenklatur und graphische Darstellung der Salzgesteine.

Eine Sache von Wichtigkeit bei der systematischen Bearbeitung der Salzpetrographie ist die Nomenklatur. In der Praxis des Salzabbaus sind einige wenige Namen üblich, wie: älteres und jüngeres Steinsalz, Carnallit, Hartsalz, Sylvinit und Kainit. Z. T. sind diese Gesteinsnamen zu gleicher Zeit Mineralnamen, außerdem werden sie der Mannigfaltigkeit der Salzgesteine nicht gerecht. Daher hat Everding[1] einige nähere Bezeichnungen, wie Hauptsalz, Carnallitit, Kainitit, vorgeschlagen. Abgesehen davon, daß dem Namen „Hauptsalz" eine gewisse Willkür nicht abzusprechen ist, wird auch hiermit eine unzweideutige Benennung der Salzgesteine nicht erreicht. Eine Nomenklatur, die lediglich auf der Mineralführung der Salzgesteine beruht, wird von F. Rinne[2] gegeben. Eine mir brieflich zugegangene nähere Erläuterung seiner Meinung möchte ich in seinen eigenen Worten folgen lassen:

„Bei rein wissenschaftlichen Erörterungen wird man danach streben müssen, für die in Betracht kommenden Gesteine wenn irgend möglich Namen einzuführen, die unmittelbar Aufschluß geben über die petrographische Natur. Die in der Praxis eingebürgerten, glücklicherweise erst wenigen anders gebildeten Namen, wie Hartsalz, Sylvinit, sagen in der Hinsicht nichts oder zu wenig, ebenso die kürzlich von geologischer Seite vorgeschlagenen Bezeichnungen Hauptsalz, Carnallitit, Kainitit.

Hiermit ist nicht gemeint, daß man versuchen solle, solche Benennungen wieder auszuscheiden. Man wird sie vielmehr insbesondere bei Erörterungen für die Praxis bei-

---

[1] Daselbst p. 33.

[2] Praktische Gesteinskunde. 3. Aufl. 1908. p. 260.

behalten, am besten unter Zufügung einer wissenschaftlich-petrographischen Bezeichnung. Es ist ja nicht zu verkennen, daß die Bedürfnisse der Praxis andere sind als die der Wissenschaft. Bei der „praktischen“ Benennung wird man gern im Namen das Mineral besonders herausheben, bei dem das technische Interesse ruht. So macht man es z. B. auch beim Erzbergbau und nennt ein Quarzgestein Goldquarz, wenn das Material auch nur einen (technisch ja nutzbaren) Gehalt von 0,001 % Gold hat. Rein petrographisch kommt diese geringe Menge für die Namengebung nicht in Betracht. Entsprechend hat man vom praktischen Standpunkte aus das Bedürfnis, in einem kaliführenden Gestein das Kalimineral im Namen ganz besonders heraustreten zu lassen, auch wenn es in verhältnismäßig geringerer Menge da ist als andere Komponenten. In der Hinsicht erscheint es ganz berechtigt, bei einem Gemenge von z. B. 70 % $NaCl$, 25 % KCl und 5 % $CaSO_4$ von einem Sylvingestein oder von Sylvinit zu reden, oder ein Gemenge von vielleicht nur 35 % Carnallit, 5 % Kieserit, 60 % Steinsalz als Carnallitgestein oder Carnallitit zu bezeichnen. Weiterhin wird man die Verwendung gerade technisch auffallender Eigenschaften, wie besondere Härte, bei der Namengebung in der Praxis mit Recht verteidigen können, also die eingebürgerte Bezeichnung Hartsalz weiter verwenden.

Bei der etwas gröberen Art der praktischen Nomenklatur braucht man sich schließlich auch nicht an sprachlich vielleicht nicht ganz einwandsfreien Namen zu stoßen, wie sie wohl in Carnallitit und Kainitit vorliegen. Die it-Endungen entsprechen den griechischen ites oder itis; und daraus nun weiter noch ein itites zu machen, ist sprachlich wohl nicht schön.

Bei petrographischen Erörterungen wird man „Praxis“-Erwägungen nicht in den Vordergrund des Interesses stellen, also umgekehrt wissenschaftlich nützliche Benennungen gebrauchen und event. die technischen Namen in den paar Fällen, wo sie existieren, begleitend anführen. Eine Bevorzugung des technisch Wertvollen hat rein naturwissenschaftlich keine eigentliche Berechtigung. Steinsalz, Kieserit etc. und Sylvin muß man hier mit gleicher Liebe behandeln. Der gewichtsprozentisch (oder vielleicht besser molekularprozentisch) vorherrschende

Bestandteil hat als naturwissenschaftliches Hauptmineral den Grundstock zum Namen zu geben. Danach hat man, wie es ja auch bereits üblicherweise benannt wird, z. B. ein Gestein Anhydrit, das wesentlich aus dem Mineral Anhydrit besteht. Tritt Steinsalz hinzu, so liegt Halitanhydrit vor. Entsprechend sind Namen wie Carnallitanhydrit, Koenenitanhydrit usw. Beim Steinsalz hat man Halit, dann Anhydrithalit, Kieserithalit, Sylvinhalit usw., beim Sylvin: Sylvin, Halitsylvin (event. besser klingend Halitosylvin) usw. Solche auf einem einzigen durchgehenden Prinzip aufgebaute Namen haben den großen Vorteil unmittelbarer, auch internationaler Verständlichkeit und Anpassungsfähigkeit an Variationen der Gesteine. Bei der großen Menge neuer Gesteinstypen, die jetzt als Glieder der Salzlagerstätten in die Petrographie eingeführt werden müssen, ist das vor allem wichtig.

Im Falle die charakteristische Mineralkombination mannigfaltiger wird, ist es leicht, sie durch ein Adjektiv zu kennzeichnen, so: anhydritischer Halitosylvin. Im allgemeinen werden nicht mehr als drei Hauptbestandteile in Betracht kommen. Die übrigen Gemengteile haben bei der Namengebung meist keinen Anspruch mehr, ähnlich wie man z. B. bei Basaltnamen eine untergeordnete Führung von Hauyn, Granat u. dergl. fortläßt. Sollte aber doch einmal das Bedürfnis sein, einen vierten Bestandteil mit herauszuheben, so ist es immer adjektivisch möglich, so beim anhydritkieseritischen Halitosylvin, dem Anhydritkieserithartsalz der Praxis. Die Länge des Namens tut der Klarheit keinen Abbruch; in der organischen Chemie nimmt man im Interesse leichter Verständlichkeit weit längere Bezeichnungen in den Kauf. Im übrigen sind solch lange Salznamen ja nicht häufig.

Das warnende Beispiel der Eruptivgesteinsnomenklatur, bei der neuen Gesteinen nach alther bestehendem Gebrauch an sich über die Petrographie nichts sagende Namen meist geographischen Gepräges gegeben werden, muß uns dazu anhalten, in die jetzt erst recht beginnende Petrographie der Salzgesteine möglichst leicht verständliche und über die Zusammensetzung unmittelbar Aufschluß gebende Bezeichnungen einzuführen. In der Hinsicht sind lediglich auf die mineralische Zusammensetzung gegründete Namen nützlich.

Namen wie Hauptsalz, Hartsalz, auch Carnallitit usw. sagen den der Praxis des Kalisalzbergbaus fernerstehenden Petrographen nicht viel.

Auch ist zu bedenken, daß zur Förderung der Kenntnis unserer Salze und des Interesses für sie einfache Namen viel beitragen können. Undeutliche Bezeichnungen schrecken sehr ab, da sie (falls nicht in jeder Abhandlung eine Erläuterung des Begriffes erfolgt) das Verständnis recht erschweren."

Nach obigem sind die Gesteinsarten, die als Nebengestein der als Beispiel des Vorkommens näher untersuchten Rinneitlinse in Betracht kommen, folgendermaßen zu bezeichnen:

1. und 2. Anhydritischer Halitosylvin.
3. Anhydrithalit.

Daneben sind als technische Namen zu verwenden:

1. Anhydrithartsalz (bezw. Anhydritsylvinit).
2. Anhydritsylvinit.
3. Anhydritsteinsalz.

Die Gliederung des Namens „Hartsalz" in Kieserithartsalz, Anhydrithartsalz und Anhydritkieserithartsalz ist jedenfalls sehr wünschenswert, um dem großen Unterschied der Hartsalze im Staßfurter und Südharzer Bezirke gerecht zu werden.

Neben der Benennung und der chemischen und mineralogischen Analyse zur Kennzeichnung der Salzgesteine ist eine graphische Darstellung sehr erwünscht, um mit einem Blick den Gesteinscharakter beurteilen zu können. Eine Darstellung im gleichseitigen Dreieck nach der in der Eruptivgesteinspetrographie üblichen Osann'schen Methode führt bei den Salzgesteinen nicht zum Ziel. Man kann dabei nicht mehr als das Verhältnis dreier Gesteinskomponenten zum Ausdruck bringen, etwa Carnallit, Kieserit und Steinsalz oder Sylvin. Damit wären die beiden großen Gruppen der carnallitischen und nicht-carnallitischen Salzgesteine graphisch getrennt, aber eine Unterscheidung der Steinsalz-, Sylvin- und Hartsalzgesteine käme in dieser Darstellung nicht zum Ausdruck. Sie ist also unbedingt zu verwerfen.

Dagegen ist eine Darstellung auf den Strahlen eines sechszähligen Sterns (ähnlich wie in der Eruptivgesteinspetrographie) sehr geeignet, um bei zweckmäßiger Wahl der Komponenten den Gesteinstypus graphisch einzutragen. Dabei empfiehlt es sich, die sechs Richtungen mit Millimeterteilungen zu versehen, besonders wenn mehrere Gesteinsanalysen auf einen Stern aufgezeichnet werden. Wir bezeichnen die sechs Strahlen von rechts anfangend in negativem Sinne mit den Zahlen 1 bis 6. Es werden dann eingetragen auf

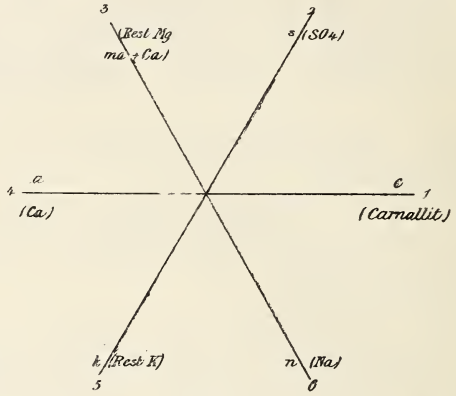


Fig. 1.

1. c = Atome alkohollösliches Mg (= mole Carnallit[1]).
2. s = mole SO_4.
3. ma[2] = Rest der Atome Mg (also Atome Mg abzüglich c) + Atome Ca.
4. a = Atome Ca.
5. k = Rest der Atome K[3] (d. h. das nicht in Carnallit gebundene Kalium, also Atome K abzüglich c).
6. n = Atome Na.

---

[1] Sind in selteneren Fällen merkliche Mengen Bischofit im Gestein vorhanden, die als Carnallit in Rechnung gebracht würden, so wird sich dies bei der weiteren Berechnung der Analyse beim Kalium und Chlor gleich zeigen.

[2] Mit m ist der Rest der Atome Mg, mit a das Ca (a nach Anhydrit, weil c und k schon für Carnallit und Kalium Verwendung finden) gemeint.

[3] Eine Verdoppelung des Atomgewichts von K (und Na) erscheint hier nicht nötig und sogar unzweckmäßig, weil in dem wichtigen Mineral Carnallit, Kalium und Magnesium in atomistischem Verhältnis gebunden sind.

Dabei ist die Summe $c + m + a + k + n = 100$ zu nehmen.

Die eingetragenen Punkte werden durch Linien verbunden.

Außerdem kommt noch eine Wasserzahl hinzu

$$W = \text{mole } H_2O - 6c - m$$

also die mole H_2O auf $c + m + a + k + n = 100$ abzüglich des mit dem alkohollöslichen Mg gebundenen und des mit dem Restmagnesium äquivalenten (gewöhnlich im Kieserit gebunden).

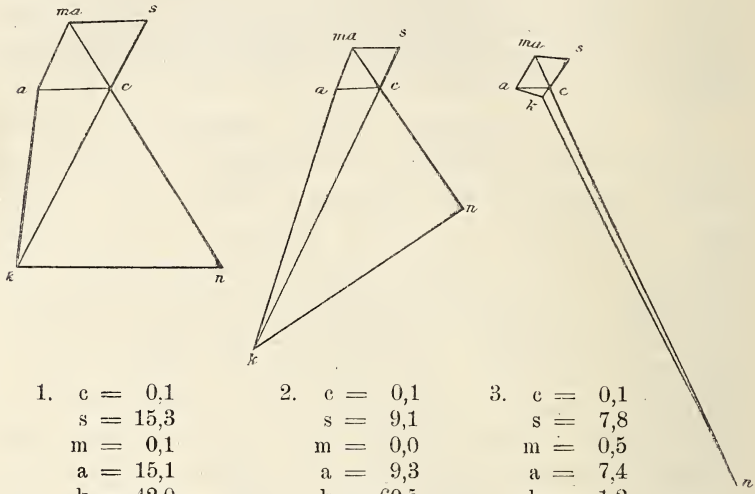
Bei dieser Darstellung zeigen carnallitische Gesteine eine Ausdehnung der Figur in der Richtung 1. Hartsalze und Sylvinite dagegen in der Richtung 5 (und 6). Die Vereinigung von Mg und Ca in der Richtung 3 hat folgenden Grund: ist $s = ma$, verläuft also die Verbindungslinie s—ma horizontal, so ist alle Schwefelsäure im Gestein an Magnesium und Calcium gebunden, Kalium- und Natriumsulfat sind deshalb nicht vorhanden. Aus der Lage der Linie s—ma ist also gleich zu sehen, ob das Gestein den gewöhnlichen Typen mit Steinsalz, Sylvin, Kieserit und Anhydrit angehört oder ob etwa Polyhalit $K_2SO_4 . 2CaSO_4 . MgSO_4 . 2H_2O$, Langbeinit $K_2SO_4 . 2MgSO_4$, Glauberit $Na_2SO_4 . CaSO_4$ u. dergl. in merklichen Mengen vorhanden sind. Im ersten Falle ist die Linie s—ma horizontal, im zweiten von ma nach s steigend. Eine Steigung im umgekehrten Sinne wird nur ganz ausnahmsweise sich einstellen bei einem merklichen Chlorcalcium- (bezw. Tachhydrit-)Gehalt im Gestein.

Die Unterscheidung von Kieserit- und Anhydrithartsalzen zeigt sich sofort in der Gestalt der Figur in den Richtungen 3 und 4.

Schließlich gibt die Wasserzahl gleich wichtige Anhaltspunkte über die Art des Gesteins. In den gewöhnlichen Fällen, wo Carnallit und Kieserit die wasserhaltigen Gemengteile darstellen, ist die Wasserzahl null oder angenähert null. Ist dagegen die Wasserzahl negativ, so ist auf anhydrische Magnesiumsulfatverbindungen, vor allem Langbeinit (selten auch Vanthoffit $3Na_2SO_4 . MgSO_4$), zu schließen. Dieser Schluß muß mit der Lage der Linie s—ma übereinstimmen.

Bei positiver Wasserzahl ist Kainit $KCl . MgSO_4 . 3H_2O$ (oder Reichardtit $MgSO_4 . 7H_2O$) anzunehmen, wenn die

Linie s—ma horizontal liegt (diese beiden würden sich in der graphischen Darstellung nicht kundgeben); bei schiefer Lage von s—ma dagegen gibt es noch viele Möglichkeiten von z. T. seltenen Mineralien, wie Polyhalit, Schoenit $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$, Astrakanit $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$ usw., die



1.	2.	3.
c = 0,1	c = 0,1	c = 0,1
s = 15,3	s = 9,1	s = 7,8
m = 0,1	m = 0,0	m = 0,5
a = 15,1	a = 9,3	a = 7,4
k = 42,0	k = 60,5	k = 1,2
n = 42,8	n = 30,1	n = 90,7
Wasserzahl 0,1	Wasserzahl 0,1	Wasserzahl 1,7

Fig. 2.

1. Anhydrithalitosylvin. 2. Anhydrithalitosylvin. 3. Anhydrithalit.

dann besonders durch Dünnschliffuntersuchungen zu ermitteln sind. Auch Ton wird eine positive Wasserzahl veranlassen (vergl. Analyse 3). Als Beispiele sind die graphischen Darstellungen der drei hier besonders untersuchten Salzgesteine in Fig. 2 ausgeführt.

c) Mikroskopische Untersuchung des Nebengesteins der Rinneitlinse.

Das Auftreten der oben auf chemischem Wege abgeleiteten Gesteinskomponenten wurde in einer Reihe von Dünnschliffen untersucht.

Es zeigte sich alsbald, daß Steinsalz und Sylvin im allgemeinen recht grobkörnig ausgeschieden sind. Diese

beiden Gemengteile sind im unbedeckten Dünnschliff leicht zu unterscheiden mittels eines Tropfens Platinchloridlösung. Beim Steinsalz bleibt der Tropfen klar, beim Sylvin dagegen scheidet sich gleich Kaliumchloroplatinat ab. Aber auch im mit Kanadabalsam und Deckglas bedeckten Dünnschliffe ist die Erkennung von Sylvin und Steinsalz in den meisten Fällen leicht ausführbar, weil der Brechungsindex vom Sylvin für Na-Licht 1,490 und vom Steinsalz 1,544 beträgt, und daher das Relief der Oberfläche beim Sylvin sehr viel deutlicher ist als beim Steinsalz. Das Steinsalz sieht demzufolge viel durchsichtiger aus als der Sylvin, und wo beide aneinander stoßen, gibt die Becke'sche Linie nähere Auskunft.

Der Anhydrit im Gestein ist fast immer sehr feinkörnig ausgebildet und hebt sich durch die starke Doppelbrechung gut hervor. Die dichten Massen umhüllen die Sylvin- und Steinsalzkristalle und sind auch durch diese letzteren verkittet. Taf. IX Fig. 5 zeigt ein zwischen gekreuzten Nicols aufgenommenes Mikrogramm (Vergr. 50fach linear) aus dem Anhydrithartsalz unterhalb der Rinneitlinse mit dichtem Anhydrit als Umhüllung der isotropen Gemengteile; Taf. IX Fig. 6 (Vergr. 30fach) ein solches aus dem Anhydrithalit oberhalb der Linse. Im letzteren Bilde ist der Anhydrit etwas tonig. Häufig treten Anhydritkriställchen im Steinsalz und Sylvin als Einschlüsse auf. Weil der mittlere Brechungsindex vom Anhydrit β_D 1,575 beträgt, heben sich alsdann die Einschlüsse im Sylvin viel besser heraus als im Steinsalz. Oft sind viereckige Blättchen mit gerader Auslöschung zu beobachten; ob dabei eine Endfläche vorliegt, und welche, ließ sich nicht entscheiden. Bei den größeren Kristallen sind auch die Spaltrisse des Anhydrit gewöhnlich ausgebildet. Neben den kristallographisch begrenzten Kristallen sind unregelmäßig gestaltete Anhydritkörner, auch beim freien Auftreten als Einschluß in den isotropen Gemengteilen, überaus häufig. Es sieht aus, als ob die Körner angelöst seien (Resorption). Dadurch bekommen die Schliffe ein etwas unscharfes, grusartiges Aussehen, das mit dem prächtigen Hartsalz im Handstück verglichen eine gewisse Enttäuschung darbietet.

Sowohl in dem Anhydritsteinsalz über der Linse wie in dem Anhydrithartsalz unterhalb derselben wurde noch ein

sehr spärlich vorhandener Gemengteil beobachtet, der sich durch schwächere Brechung und Doppelbrechung vom Anhydrit unterscheidet. Die Lichtbrechung ist derjenigen des Steinsalzes sehr ähnlich, so daß dieser Gemengteil erst zwischen gekreuzten Nicols sichtbar wird, wenn er in Steinsalz eingebettet liegt. Wo es in gut ausgebildeten Kriställchen auftritt, bildet das Mineral langgestreckte sechseckige Blättchen mit der Richtung der kleinsten optischen Elastizität beiläufig parallel zur Längsrichtung. Bei den Polarisationstönen fällt ein eigentümliches Braungelb auf. Eine mikrochemische Untersuchung ließ sich wegen der Kleinheit der Kristalle neben den anderen Gemengteilen nicht ausführen. Der sehr geringe Wassergehalt des Gesteins, besonders des anhydritischen Halitosylvins (der bei der angewandten Methode auf keinen Fall zu gering gefunden ist), macht eine kristallwasserfreie Zusammensetzung dieses akzessorischen Gemengteils höchst wahrscheinlich, während aus den übrigen Analysenzahlen ein sicherer Schluß über dessen Zusammensetzung nicht zu ziehen war. Es kommen also in Betracht: Langbeinit $K_2SO_4 . 2MgSO_4$, Vanthoffit $3Na_2SO_4 . MgSO_4$ und Glauberit $Na_2SO_4 . CaSO_4$.

Von den drei genannten Mineralen ist der Langbeinit ausgeschlossen wegen seiner optischen Isotropie. Vom Vanthoffit, der noch nicht kristallographisch untersucht worden ist, machte ich ein künstliches Präparat durch Zusammenschmelzen von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ im Molekularverhältnis 3 : 1. Die künstlich dargestellte Verbindung ist nach Nacken[1] mit dem natürlichen Vanthoffit identisch. Ein Dünnschliff des Präparats zeigte eine äußerst schwache Doppelbrechung des Vanthoffit[2] an, deren Polarisationstöne nicht über Grau und Graugelb hinausgehen. Auch Vanthoffit ist also für den vorliegenden Gemengteil ausgeschlossen. Dagegen stimmt Glauberit in seinen Eigenschaften mit denjenigen des unbekannten Gemengteils, soweit sie zu er-

[1] Über Langbeinit und Vanthoffit. Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-phys. Kl. 1907. p. 7.

[2] Eine nachträglich von Herrn Prof. Precht erhaltene Probe Vanthoffit von Neu-Staßfurt bestätigte mir den aus der Beobachtung des künstlichen Präparats gezogenen Schluß bezüglich der Doppelbrechung.

mitteln waren, überein. Pulver von Glauberit (von Leopoldshall, Staßfurt) ist in Kanadabalsam nicht oder kaum im gewöhnlichen Licht sichtbar und zeigt in dünnen Splittern häufig genau den braungelben Polarisationston, der bei den mikroskopischen Kristallen aufgefallen war. Nach den obigen Erwägungen ist der unbekannte spärliche Gemengteil als Glauberit anzusprechen. Die wenigen besser ausgebildeten Kriställchen sind dann als basische Tafeln aufzufassen, gestreckt nach der b-Achse und begrenzt von (100) und (110) bezw. (111). Der Winkel (110) : ($1\bar{1}0$) wurde beiläufig zu 90° gefunden und beträgt nach Laspeyres[1] 96° 59′. Im konvergenten polarisierten Lichte war kein deutliches Interferenzbild zu beobachten.

Wie sich die kleine Menge Magnesiumsulfat in den untersuchten Gesteinen ausgeschieden hat, war aus den Dünnschliffen nicht zu entscheiden.

Das rotfärbende Eisenoxyd ist im Gestein unregelmäßig an den Rändern der Sylvin- und Steinsalzkörner angehäuft. Sobald die Schicht des Eisenoxyds eine merkliche Dicke erreicht, ist der Dünnschliff dort undurchsichtig. Nur an den Rändern der Eisenoxydanhäufungen wird der Schliff durchscheinend und dort sind häufig sechseckige Blättchen von Eisenglimmer zu beobachten. Die basischen Eisenglimmerblättchen zeigen, wenn sie so dünn sind, daß sie gelb erscheinen, in schiefer Lage einen schwachen Dichroismus, o grünlichgelb, e hellgelb[2]. Die Kristalle von Sylvin und Steinsalz selbst sind frei von Eisenoxydeinschlüssen. Das Vorkommen des Eisenoxyds unterscheidet sich dadurch stark von dem Auftreten im Carnallitgestein. Dort sind bekanntlich die Eisenglimmerblättchen in den Carnallitkristallen verteilt, was auf eine Bildung des Eisenglimmers innerhalb der Carnallitkristalle zurückgeführt wird. Das nach dieser Auffassung ursprünglich mit dem Carnallit in fester Lösung ausgeschiedene Eisensalz ist nachträglich in Eisenoxyd umgewandelt. Offenbar ist diese Mischkristallbildung mit dem

[1] Zeitschr. f. Krist. 1877. 1. 531.

[2] Vergl. F. Rinne, dies. Jahrb. 1890. I. 193. Die abweichende Angabe von F. M. Jaeger in Ruff's Abhandlung „Über die färbende Substanz im roten Carnallit“ (Kali. 1907. 1. 83) beruht wohl auf einem Irrtum.

ursprünglichen löslichen Eisensalz bei Sylvin und Steinsalz nicht möglich gewesen und daher der Eisenglimmer auch nicht in den Kristallen der letzteren gebildet. Daß anderseits kein Eisenoxyd als ursprünglicher fester Einschluß in Sylvin und Steinsalz vorhanden ist, bildet einen neuen Beweis für die Auffassung der nachträglichen Bildung des Eisenoxyds im Salzgestein.

Wenn in den Dünnschliffen ein Teil der Rinneitlinse mitgetroffen ist, fallen die zwischen gekreuzten Nicols stahlblau gefärbten Rinneitdurchschnitte gleich auf.

Schließlich wurden viele mikroskopische, zum größten Teile langgestreckte Flüssigkeitseinschlüsse, häufig mit Libellen, beobachtet. Auch ist das Steinsalz oft zonenartig von sehr kleinen flüssigen bezw. gasförmigen Einschlüssen getrübt. Die Zonen gehen den Spaltrissen parallel und ebenfalls sind die negativen Kristalle, die gewöhnlich deutlich viereckige Durchschnitte aufweisen, würfelförmig mit den Kanten den Spaltrissen des Wirtes gleichgerichtet. Im Sylvin wurden orientierte Einschlüsse nicht angetroffen. Nach früherer mündlicher Mitteilung des Herrn Geheimrat Rinne hat er beim Sylvin manchmal würfelförmige negative Kristalle in schiefer Lage zur Umgrenzung des Wirtes beobachtet.

Das konglomeratische Carnallitgestein als Unterlage des Anhydrithartsalzes, besteht aus abgerollten Knollen mit einem hauptsächlich von Carnallit gebildeten Bindemittel. Ein Teil der Knollen ist Steinsalz, der übrige Teil besteht entweder aus Anhydrit oder aus Kieserit, beide in inniger Verwachsung mit Steinsalz. In Taf. VIII Fig. 4 ist eine Stelle im Bergwerke abgebildet, wo eine deutlich gebänderte Hartsalzscholle von 1—1,5 m Länge mitten im Carnallit angetroffen wurde.

Der Carnallit im Dünnschliff ist leicht zu erkennen durch grobkristalline Ausbildung, Eisenglimmerführung [1], lebhafte Polarisationstöne und durch einen in den meisten Körnern zutage tretenden Lamellenaufbau, häufig nach zwei Richtungen. Dieser Lamellenaufbau des Carnallit wurde

[1] Die von Johnsen (Kali. 1909. 3. 118) beschriebene orientierte Lage der Eisenglimmerblättchen im Carnallit war hier nicht zu beobachten.

von F. Rinne[1] an Carnallit von Salzdetfurt beobachtet und auf Grund von Pressungsversuchen, bei welchen die Lamellenbildung künstlich hervorzurufen war, als eine Folge des Gebirgsdrucks erkannt. Die Lamellen entstehen nach Johnsen[2] durch eine Schiebung nach (110). Manchmal habe ich in den Carnallitdünnschliffen von Wolkramshausen den Fall beobachtet, daß der eine Lamellenzug durch den zweiten eine Faltung erfahren hatte.

3. Bemerkungen über die Paragenese der Gemengteile in Salzgesteinen.

Bei der auf p. 25 angegebenen Zusammensetzung des Nebengesteins der Rinneitlinse fällt der hohe Anhydritgehalt auf. Calciumsulfat besitzt nur eine ganz geringe Löslichkeit, und trotzdem hat sich im Salzgestein eine große Menge dieses Bestandteils abgeschieden. Die äußerste Lösung, die noch freien Sylvin und keinen Carnallit ausscheidet, enthält nach van't Hoff 9,5 mol K_2Cl_2 auf 1000 mol H_2O bei 25° und 15 mol K_2Cl_2 bei 83°[3]. Die Löslichkeit des Calciumsulfats in diesen Laugen ist 0,13 mol $CaSO_4$ (auf 1000 mol H_2O) bei 25°[4] und nimmt mit der Temperatur eher ab als zu. Legen wir die kleinste Zahl des KCl-Gehalts (9,5 mol K_2Cl_2) der Berechnung zugrunde, so ist das Verhältnis von KCl und $CaSO_4$ in der Lösung in Gewichtsteilen 80 : 1. Nehmen wir anderseits als die mittlere Zusammensetzung des oben untersuchten Anhydrithartsalzes

$$40\,\%\ NaCl,\ 40\,\%\ KCl,\ 20\,\%\ CaSO_4$$

an, so ist das Verhältnis von KCl und $CaSO_4$ im Gestein 2 : 1. Es müßte danach neben dem Sylvin aus 1 m³ Lauge der Anhydrit aus ca. 40 m³ derselben ausgeschieden sein. Durch Verschiebungen in der Zusammensetzung der Lösung während der Kristallisation sind solche Unterschiede nicht zu erklären.

---

[1] Über die Umformung von Carnallit unter allseitigem Druck im Vergleich mit Steinsalz, Sylvin und Kalkspat. v. Koenen-Festschrift. 1907. p. 369. Vergl. auch Oschatz, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1856. 8. 308.

[2] Dies. Jahrb. 1907. Beil.-Bd. XXIII. p. 252.

[3] Ozeanische Salzablagerungen. I. p. 35 Punkt P, resp. p. 60 Punkt R.

[4] Van't Hoff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905. **47**. 255.

Man ist genötigt, eine örtlich getrennte Kristallisierung aus verschiedenen Lösungen — wahrscheinlich aus verschiedenen Schichten in derselben Lauge bezw. aus ständig nachströmenden und verdunstenden Lösungen — anzunehmen, deren Abscheidungsprodukte zusammengesunken das jetzt vorliegende Gestein gebildet haben. Zu denselben Erwägungen wurde ich früher bei dem hohen Steinsalzgehalt des Carnallitgesteins von Staßfurt geführt[1]. Ebenso ist der konglomeratische Carnallit seiner ganzen Erscheinung nach nicht als das Ergebnis einer Paragenese, eines Entstehens nebeneinander, zu betrachten. Die natürliche „Paragenese" im Salzgestein ist also nicht ohne weiteres mit den Paragenesen der Kristallisationsversuche zu vergleichen, bei welch letzteren die Lösungen homogen und gleichmäßig temperiert gehalten werden.

Aus solchen Betrachtungen geht hervor, daß bei der Verwendung natürlicher Paragenesen als „geologische Thermometer" große Vorsicht geboten ist. So könnte z. B. das natürliche Hartsalz schon bei 18° (unterer Bildungstemperatur von Kieserit) entstanden sein, wenn sich die Komponenten hier ebenfalls örtlich getrennt gebildet haben. Danach würde die so oft bezweifelte Temperatur von mindestens 72° als notwendige Bedingung für die Hartsalzbildung in Fortfall kommen.

Anders liegt der Fall, wenn das Auftreten einzelner Salze für Schlüsse auf die Zusammensetzung und Temperatur der kristallisierenden Lösungen benutzt wird, obgleich auch hier das Überschreiten der Gleichgewichtszustände (also der Einfluß der Zeit), besonders bei den Salzen mit $MgSO_4$ und $CaSO_4$[2] und bei den Boraten, zur Vorsicht mahnt.

4. Mineralogische Eigenschaften des Rinneit.

Kristallformen sind beim Rinneit im Anfang nicht beobachtet worden, daher konnte bei der ersten Mitteilung[3] nur erwähnt werden, daß aus dem optischen Verhalten und

---

[1] Zeitschr. f. Krist. 1908. **45**. 379.

[2] Vergl. Ozeanische Salzablagerungen. I. p. 32.

[3] Centralbl. f. Min. etc. l. c.

der Spaltbarkeit nach einer sechsseitigen Säule das hexagonale System für das Mineral abzuleiten ist. Dagegen gelang es, das dem Rinneit entsprechende Tripelchlorid in gut meßbaren, 3—5 mm großen Kristallen künstlich darzustellen, wie auf p. 41 ff. näher beschrieben werden wird. Diese künstliche Verbindung stimmt im spezifischen Gewicht und im optischen Verhalten vollkommen mit dem Rinneit überein und ist daher als mit diesem identisch zu betrachten. Beobachtete Formen nur $(10\bar{1}1)$ und $(11\bar{2}0)$, selten auch (0001) als Aufwachsungsfläche (daher für Messung ungeeignet). Ausbildung rhombendodekaederähnlich, entweder dicktafelig, wenn auf $(10\bar{1}1)$, oder kurzprismatisch, wenn auf $(11\bar{2}0)$ aufgewachsen. Als Mittel aus ca. 20 Messungen an verschiedenen Kristallen

	beob.	ber.
$a : a = (11\bar{2}0) : (\bar{1}2\bar{1}0) =$	60° 0′	60° 0′
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) =$	57 22	—
$r : a = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0) =$	61 18	61 19

Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}5766$.

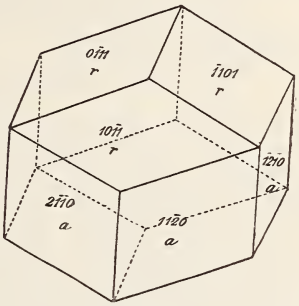


Fig. 3.

Pyknometrisch wurde an ausgesucht reinem natürlichem Material ermittelt:

Spezifisches Gewicht = 2,3474 bei 14° (Mittel aus 2,3476 bei 13° und 2,3472 bei 15°). Daher topische Parameter

$$\chi = 7{,}7480$$
$$\omega = 4{,}4674$$

(Mol.-Gewicht = 408,91).

Ätzfiguren auf r waren nicht zu erhalten, weder durch kurze Behandlung mit Wasser und sukzessives Abspülen in Alkohol und Äther, noch mittels Alkohol (und Äther) allein. Immer scheiden sich gleich fest anhaftende Kriställchen von KCl resp. NaCl aus, die eine regelmäßige Orientierung nicht erkennen lassen.

Die weitgehende Übereinstimmung des künstlichen Rinneit mit den Salzen des Typus $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{I}}{\text{R}}_4\text{Cl}_6$, wo gelegentlich Skalenoederflächen auftreten, dürfte auch beim Rinneit dazu berechtigen, auf ditrigonal-skalenoedrische Symmetrie zu schließen.

Auch hatte ich Gelegenheit, einen mir von Herrn Geheimrat Rinne freundlichst überlassenen natürlichen Rinneitkristall von der Hildesia bei Hildesheim zu messen. Er zeigte, eingewachsen in Rinneithalit und z. T. herausragend, $(10\bar{1}1)$ in gleichmäßiger Ausbildung mit ca. 1 cm Mittelkantenlänge und untergeordnet $(11\bar{2}0)$ als 2 mm breite Streifen. Die Flächen reflektierten sehr gut.

$$(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 57^{\circ}\,26{,}5'$$
$$(10\bar{1}1):(11\bar{2}0) = 61\ 17$$

in guter Übereinstimmung mit den künstlichen Kristallen.

Die nachfolgenden Daten beziehen sich sämtlich auf den natürlichen Rinneit.

Sehr grob kristallisiert. Spaltbarkeit nach $(11\bar{2}0)$ deutlich. Bruch meistens splitterig. Härte fast 3. G. = 2,3474 (bei 14°). Im Reagenzrohr über der Bunsenflamme leicht schmelzend zu einer braunen Flüssigkeit. Geschmack nach Tinte, aber stärker zusammenziehend.

In vollkommen reinem Zustande farblos (wie auch der künstliche Rinneit vollkommen farblos ist), meistens schwach rosa, violett oder gelb durch anfangende Oxydierung. Starker Glanz, oft seidenartig. Brechung ziemlich stark, Doppelbrechung sehr schwach, positiv. Die Polarisationstöne, beobachtet mittels eines Keiles parallel zur c-Achse, sind anomal, indem an Stelle des Grau I. Ordnung Stahlblau auftritt und in den Farben der II. Ordnung Blau und Gelb fehlen und nur ein kräftiges Grün zwischen Rot I. und II. Ordnung zur Geltung kommt.

Die Doppelbrechung nimmt bei Temperaturerhöhung etwas zu.

Brechung und Doppelbrechung wurden mittels Prismen aus der Zone der c-Achse gemessen. Weil das Salz sich nicht genügend polieren läßt, um scharfe Reflexe zu bekommen, wurden die Prismenflächen mit Deckgläschen beklebt. Die Messungen waren bei diesem Verfahren sehr scharf und gut übereinstimmend, wie es auch von Busz[1] beim Carnallit konstatiert wurde. Es kamen 6 Prismen für die Beobachtungen

[1] Dies. Jahrb. Festband 1907. p. 127.

im Na-Licht zur Verwendung, die 3 besten auch für Li- und Tl-Licht.

Li-Licht	$\omega = 1{,}5836$	$\varepsilon = 1{,}5842$	$\varepsilon - \omega = 0{,}0006$
Na-Licht	$\omega = 1{,}5886$	$\varepsilon = 1{,}5894$	$\varepsilon - \omega = 0{,}0008$
Tl-Licht	$\omega = 1{,}5930$	$\varepsilon = 1{,}5939$	$\varepsilon - \omega - 0{,}0009$

Die Zunahme der Doppelbrechung mit abnehmender Wellenlänge der benutzten Lichtart (auf das anderthalbfache beim Vergleiche von Li- und Tl-Licht) erklärt die Anomalie der Polarisationstöne. Anstatt des üblichen Grau I. Ordnung tritt Blau auf, weil das blaue Licht bei der Interferenz zwischen gekreuzten Nicols nicht nur wegen der kleinen Wellenlänge, sondern hier ebenfalls infolge der stärkeren Doppelbrechung, viel eher als der rote Teil des Spektrums zur Geltung kommt.

Chemisch: FeK_3NaCl_6 oder $FeCl_2 . 3KCl . NaCl$ mit einigen hundertstel Prozent Brom. Leicht löslich in Wasser. Über die Gleichgewichte mit wässerigen Lösungen in bezug auf Temperatur und Zusammensetzung vergl. Abschnitt 5. Mit absolutem Alkohol ist Eisenchlorür quantitativ auszuziehen, während Chlorkalium und Chlornatrium ungelöst bleiben.

Die Isomorphie mit den künstlich dargestellten und kristallographisch bestimmten Verbindungen $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_4Cl_6$ und $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_4Br_6$ ($\overset{II}{R}$ = Cd, $\overset{I}{R}$ = K, NH_4, Rb) zeigt sich deutlich in der Kristallform und den Winkeln, auch in der Größe der Lichtbrechung und dem positiven Zeichen der geringen Doppelbrechung[1]. Ebenso stimmt das neue Vesuvmineral Chlormanganokalit MnK_4Cl_6[2] mit dem Rinneit in hohem Grade überein.

5. Künstliche Darstellung des Rinneit. Das System $FeCl_2$—KCl—$NaCl$—H_2O.

Zur künstlichen Darstellung des Rinneit aus einer wässerigen Lösung kommt zuerst die Frage in Betracht, welche Temperaturgrenze die Verbindung $FeCl_2 . 3KCl . NaCl$ beschränkt. Daraufhin ist bei einer geeigneten Temperatur das

---

[1] Vergl. Groth, Chem. Krist. I. p. 322 u. 323.

[2] Spencer, Min. Mag. London 1908.

Existenzfeld des Rinneit durch Löslichkeitsbestimmungen festzustellen.

Die erste Frage läßt sich am besten lösen durch dilatometrische Untersuchungen, also durch Bestimmungen, ob und bei welcher Temperatur ein wasserhaltiges Gemisch aus den einzelnen Komponenten $FeCl_2$ (bezw. dem gewöhnlichen Hydrat $FeCl_2 . 4H_2O$), KCl und NaCl eine Volumänderung zeigt, die auf eine Reaktion — in diesem Falle Rinneitbildung — hindeutet. Jede Reaktion ist im allgemeinen mit einer, wenn auch häufig kleinen, Volumänderung verknüpft. Dieser Untersuchung des Dreisalzsystems muß aber eine entsprechende Bearbeitung der einzelnen Komponenten und der Systeme mit zwei Salzen vorangehen.

a) Die Komponenten.

Hinsichtlich der Komponenten ist hier nur nötig das Eisenchlorürtetrahydrat $FeCl_2 . 4H_2O$ zu erörtern. Die Verbindung wurde dargestellt durch Auflösen von Merck'schem Klavierdraht in der eben ausreichenden Menge konzentrierter Salzsäure und Erkaltenlassen unter Luftabschluß. Auch weiterhin sind immer nur Merck'sche Chemikalien pro Analysi benutzt worden.

Das blaugrüne Hydrat $FeCl_2 . 4H_2O$ kristallisiert sehr gut und ist immer leicht zu erkennen. Kristallmessungen wurden wiederholt[1] ausgeführt (monoklin-prismatisch).

Bei erhöhter Temperatur geht das Tetrahydrat in Dihydrat über, die Bildung des anhydrischen Salzes kann unberücksichtigt bleiben. Für die Umwandlungstemperatur

$$FeCl_2 . 4H_2O \rightleftharpoons FeCl_2 . 2H_2O + \text{Lösung}$$

stellte Etard[2] aus Löslichkeitsbestimmungen 72° fest, während Meyerhoffer[3] aus den Daten von Etard 80° als wahrscheinlicher ableitet. Ich versuchte zuerst die Umwandlungstemperatur durch Abkühlungs- und Erhitzungskurven zu bestimmen. Dabei decken sich aber die Haltestellen bei Temperaturerhöhung und -erniedrigung der allgemeinen Er-

[1] Schabus, Scacchi, Johnsen; vergl. Groth, Chem. Krist. I. p. 246. (1906.)
[2] Ann. Chim. et Phys. 1894. [7.] 2. 537.
[3] Landolt-Börnstein'sche Tabellen. 1905. p. 536.

fahrung entsprechend nicht. Recht erhebliche Wärmetönungen wurden gefunden bei 74,2° und 70,2° (unter Impfung mit $FeCl_2 . 4H_2O$) auf den Erhitzungs- resp. Abkühlungskurven. Als Mittel ergibt sich 72,2°. Viel genauer ist die dilatometrische Methode, die von VAN'T HOFF[1] eingehend beschrieben worden ist. Die Dilatometerbeobachtungen mit $FeCl_2 . 4H_2O$ ergaben

Temperatur[2]	Niveaustand des Petroleums	Steigen pro 1°
68,7°	66,3 mm	
69,4	73,0	10,4 mm
72,0	99,9	10,3

Nach vollzogener Umwandlung:

77,1°	388 mm	
80,0	418	10,5 mm

Der Niveaustand vor und nach der Umwandlung wird also in seiner Abhängigkeit von der Temperatur von den folgenden Gleichungen dargestellt:

$$N = -649 + 10{,}4\ t$$
$$N = -414 + 10{,}4\ t$$

Die Entwässerung des $FeCl_2 . 4H_2O$ unter Bildung von $FeCl_2 . 2H_2O$ und Lösung geht daher unter bedeutender Volumvermehrung vor sich. Die Farbe schlägt dabei von grün in gelbbraun um. Nach der Abkühlung ist der Inhalt des Dilatometers wieder grün gefärbt.

Jetzt wurde unter Benutzung der obigen Gleichungen eine halbe Umwandlung bei 73,5° veranlaßt und die Niveauänderung unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes beobachtet.

Aus den Daten

Temperatur	Niveauänderung pro 10′
71,9°	— 12,5 mm
72,4	— 6
72,6	0
72,9	8
73,8	58

folgt eine Umwandlungstemperatur von 72,6°, in guter Übereinstimmung mit der ETARD'schen Zahl.

---

[1] Ozeanische Salzablagerungen. I. 1905. p. 43.

[2] Bei allen nachfolgenden Temperaturmessungen wurde ein von der Reichsanstalt geprüftes, in $\frac{1}{5}$° geteiltes Thermometer benutzt.

b) Die Systeme mit zwei Salzen.

1. $KCl—NaCl—H_2O$. In diesem Gemisch treten keine Reaktionen auf. Die Zusammensetzung der Lösungen, die an beiden Salzen gesättigt sind, wurde von Precht und Wittjen[1] von 10 zu 10° ermittelt. Diese Zahlen genügen für die Interpolierung zum weiter unten zu besprechenden vollständigen Diagramm. Die Löslichkeit der Einzelchloride KCl und NaCl ist neuerdings von Berkeley[2] sehr genau bestimmt.

2. $FeCl_2—KCl—H_2O$. In diesem System ist ein wasserhaltiges Doppelsalz $FeCl_2 . 2KCl . 2H_2O$ bekannt. Es wurde beiläufig von Berzelius[3] erwähnt und von Schabus[4] dargestellt und gemessen, mit einer chemischen Analyse von Hornig. Seitdem scheint das Doppelsalz nicht weiter untersucht zu sein. Später wurde im Salzton des Kalisalzbergwerks Douglashall ein grüngefärbtes Gemisch von Steinsalz und Sylvin mit deutlichem Eisenchlorürgehalt entdeckt und auch der Carnallit in Staßfurt manchmal schwach ferrohaltig befunden. Precht[5] hat daher das Bestehen der Verbindung $FeCl_2 . 2KCl . 2H_2O$ als Mineral angenommen und es als Douglasit bezeichnet. Analysen dieses Minerals liegen nicht vor[6], die Annahme

---

[1] Berl. Ber. 1881. **14**. 1667.

[2] Phil. Transact. Royal Soc. 1904. A. **203**, 206 u. 207.

[3] Lehrbuch der Chemie. 1845. **3**. 552.

[4] Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl. 1850. **4**. 475.

[5] Berl. Ber. 1879. **12**. 557 und 1880. **13**. 2326.

[6] Precht schreibt über diese Verbindung (Berl. Ber. **13**. 2327): „Das anfangs erwähnte Eisenchlorürchlorkalium, $2KCl . FeCl_2 . 2H_2O$, ..., habe ich in einem grüngefärbten Steinsalze nachweisen können. Das Doppelsalz bildete kleine grüne Kristalle, welche in einem aus 59 % KCl und 41 % NaCl bestehenden Salze eingebettet lagen. Die Durchschnittsprobe dieses Steinsalzes enthielt 7,88 % KCl und nach der Untersuchung von Ochsenius 3,5 % Eisenchlorür.“ — Ochsenius berichtet an der zitierten Stelle in seiner „Bildung der Steinsalzlager“ (1877) auf p. 94 nur über ein grobkörniges, hellgrünes Steinsalz mit Eisenchlorürgehalt und schreibt p. 117 über die Körner dieser Steinsalzaggregate: „Ihre schöne helle Farbe, ein sehr lichtes Blaugrün, rührt von Eisenchlorür her, das sich in Quantitäten bis zu 3,57 % beigemischt findet. . . . . Es liegt also hier eine eigentümlich gefärbte Steinsalzvarietät vor, in der freies Eisenchlorür als Mischungsbestandteil konstatiert ist.“ — Bemerkt sei noch, daß die blaugrüne Farbe es unwahrscheinlich macht, daß damals schon Rinneit gefunden worden ist.

gerade dieser Verbindung von Eisenchlorür lag aber nach den damaligen Erfahrungen am nächsten. Wir wollen weiterhin den Namen Douglasit für das Doppelsalz beibehalten.

Versuche zur Darstellung von Douglasit führte ich unter Luftabschluß aus; Lösungen von Chlorkalium und Eisenchlorür wurden im Vakuumexsikkator gehalten, der wiederholt mit Wasserstoffgas gefüllt und leergepumpt war. Es zeigte sich alsbald, daß bei Zimmertemperatur sich niemals die Doppelverbindung bildet, daß sich vielmehr — bei genügender Eisenkonzentration — Chlorkalium (in scharfen Oktaedern) und Eisenchlorürtetrahydrat in den bekannten monoklinen Tafeln nebeneinander ausscheiden. Daher wurde ein Dilatometer mit 2 mol KCl auf 1 mol $FeCl_2 . 4H_2O$ gefüllt und die Bildungstemperatur des Doppelsalzes gesucht. Die Niveauhöhe des Petroleums in der Kapillarröhre als Funktion der Temperatur ist durch zwei Gleichungen darstellbar

$$N = -63{,}7 + 3{,}5\ t$$
$$N = -86{,}5 + 3{,}5\ t$$

und daraus geht hervor, daß im Gemisch eine Reaktion unter Kontraktion stattfindet. Die Farbe schlägt dabei in gelblichweiß um. Die Temperatur dieser Reaktion ließ sich bei halber Kontraktion zu 38,3° festlegen.

Temperatur	Niveauänderung pro 20′
35,5°	16,5 mm
37,5	1,2
38,0	0,2
38,5	— 0,1
39,1	— 1

Die Bildung eines Doppelsalzes ist also erst oberhalb 38,3° möglich, und tatsächlich ergab die Verdunstung einer Lösung von 13 g KCl, 60 g $FeCl_2 . 4H_2O$ und ca. 50 g H_2O im Vakuumexsikkator bei 45° Kristalle eines Doppelsalzes von Eisenchlorür und Chlorkalium. Ich erhielt aber nur doppelbrechende Kristallaggregate, die eine goniometrische Messung nicht zuließen. Auf die chemische Formel des Doppelsalzes (deren Bestimmung wegen der anhaftenden Mutterlauge besondere Maßnahmen erfordert) wird in einer späteren Abhandlung näher eingegangen werden. Bei der Berührung mit

Wasser scheidet der Douglasit mikroskopische Chlorkaliumkristalle aus, entsprechend der bekannten Erscheinung beim Carnallit. Erwähnt sei noch, daß die Angabe von Schabus über die Darstellung der Verbindung (3 Teile KCl zu 4 Teilen Eisenchlorür) wohl auf einem Irrtum beruht; ein großer Überschuß von Eisenchlorür ist jedenfalls nötig, wie auch aus den später zu besprechenden Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht.

Oberhalb 38,3° bis 85° wurde keine weitere Reaktion beobachtet.

Zur Lösung der Frage, ob eine dem Rinneit entsprechende Verbindung $FeCl_2 . 4KCl$ besteht, wurde im Dilatometer ein Gemisch von 4 mol KCl auf 1 mol $FeCl_2 . 4H_2O$ untersucht. Außer der Douglasitbildung war bis 85° kein Anzeichen einer weiteren Reaktion zu spüren. Die gesuchte Verbindung existiert also nach diesem Befunde bis zur genannten Temperaturgrenze nicht.

3. $FeCl_2$—$NaCl$—H_2O. Bei der dilatometrischen Untersuchung eines Gemisches von 2 mol $NaCl$ zu 1 mol $FeCl_2 . 4H_2O$ waren wiederum zwei Niveautemperaturlinien bis zur Temperatur von 80° aus den Beobachtungen abzuleiten:

$$N = -86 + 5{,}4\ t$$
$$N = -29{,}6 + 5{,}4\ t$$

Die Gleichgewichtstemperatur wurde wie früher bei halber Umwandlung zu 69,6° festgelegt. Aus den Gleichungen ist ersichtlich, daß die Reaktion unter Ausdehnung stattfindet; diese Ausdehnung stimmt der Größenordnung nach mit der Entwässerungsausdehnung beim $FeCl_2 . 4H_2O$ überein und ist wohl nur auf die Bildung von $FeCl_2 . 2H_2O$ im $NaCl$-haltigen Gemisch zurückzuführen. Durch die Gegenwart von $NaCl$ ist die Entwässerungstemperatur des $FeCl_2 . 4H_2O$ von 72,6 auf 69,6° erniedrigt. Eine dem Douglasit entsprechende Natriumverbindung besteht also (bis 80°) nicht, wie auch überhaupt Doppelchloride vom Natrium sehr viel seltener als solche vom Kalium sind.

Weil im Gemisch von 2 mol $NaCl$ auf 1 mol $FeCl_2 . 4H_2O$ keine Verbindung sich gebildet hat, ist auch das Auftreten eines Salzes $FeCl_2 . 4NaCl$ im untersuchten Temperaturgebiet ausgeschlossen.

c) Das System der drei Salze.

Zur Erforschung der Bildungstemperatur eines dem Rinneit entsprechenden Tripelsalzes wurde das Dilatometer mit einem Gemisch aus 3 mol KCl, 1 mol NaCl, 1 mol $FeCl_2 . 4H_2O$ gefüllt.

Temperatur	Niveau	Steigung pro 1°
18,1°	42,7 mm	
24,0	60,2	3,0 mm
26,0	66,4	3,1
27,5	84,4	
29,1	89,0	2,9
32,0	99,0	3,4
37,4	116,1	3,2

Wieder ergeben sich aus diesen Bestimmungen zwei Linien

$$N = -14{,}2 + 3{,}1\ t$$
$$N = -\ 3{,}7 + 3{,}2\ t$$

die auf eine Reaktion unter schwacher Ausdehnung hinweisen. Bei halber Umwandlung:

Temperatur	Niveauänderung pro 20′
24,0°	— 2,0 mm
25,9	— 0,8
26,9	0,8
28,0	1,7

Die Gleichgewichtstemperatur ist daher 26,4°.

Diese Reaktion bei 26,4°, die in den Mischungen von Eisenchlorür mit KCl und Eisenchlorür mit NaCl nicht auftritt, ist auf die Bildung von Rinneit zurückzuführen[1] und gilt für das Gleichgewicht

$$FeCl_2 . 4H_2O + KCl + NaCl \rightleftharpoons FeCl_2 . 3KCl . NaCl + \text{Lösung}.$$

[1] Bei den in Groth, Chem. Krist. I. 319 zusammengestellten Salzen $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_4Cl_6$ und $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_4Br_6$, also bei den Verbindungen des Rinneittypus, wird erwähnt, daß das Salz CdK_4Br_6 von dem einen Forscher dargestellt werden konnte, von dem anderen dagegen nicht. Ähnliche Abweichungen kommen öfters in der Literatur vor. Wahrscheinlich handelt es sich in solchen Fällen um Bildungstemperaturen der Verbindung in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur (wie beim Rinneit) und wurde einmal oberhalb, das andere Mal unterhalb dieser Bildungstemperatur gearbeitet. Ein klassisches Beispiel bilden weinsaures und traubensaures Natriumammonium mit der Umwandlungstemperatur von 28° (van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. 1897. p. 81).

Ein direkter Beweis, daß der Rinneit unterhalb 26,4° neben Lösung unbeständig ist und in die Einzelsalze zerfällt, oberhalb 26,4° dagegen sich aus den Einzelsalzen bildet, ist mit dem natürlichen Mineral zu bringen. Man verreibt Rinneit mit etwas weniger Wasser, als nötig ist, um alles Eisenchlorür in $FeCl_2 . 4H_2O$ umzusetzen, zu einem dicken Brei (z. B. auf 10 g Rinneit 1,3 cc Wasser). Läßt man diesen Brei etwa 2 Stunden stehen, so ist ein fester Kuchen entstanden, der mit der Messerspitze nicht zu durchdrücken, mit dem Fingernagel kaum zu ritzen ist. Die Erklärung ist der Zerfall des Rinneit mit dem Wasser zu den festen Einzelchloriden. Hält man den Kuchen jetzt einige Zeit auf ca. 29°, so kehrt die Breikonsistenz wieder zurück, weil sich bei dieser Temperatur aus den Einzelchloriden wiederum der anhydrische Rinneit und Lösung bilden. Beim Abkühlen wird die Masse wieder hart usw.

Die Kristallisation der Tripelverbindung aus einer geeigneten Lösung bei einer Temperatur oberhalb 26,4° wird weiter unten besprochen werden.

Schließlich wurde versucht, inwieweit die Gegenwart von Chlornatrium die Bildungstemperatur des Douglasit ändert. Dazu wurde ein Gemisch von 2 mol KCl und 1 mol $FeCl_2 . 4H_2O$ mit ca. 20% der ganzen Mischung an NaCl dilatometrisch untersucht. Bei schnellem Arbeiten blieb die Rinneitreaktion aus und war die Douglasitbildung unter Kontraktion in entsprechender Weise und ebenso scharf wie beim chlornatriumfreien Gemisch auf 38,0° festzustellen.

Zur leichteren Übersicht sind die Dilatometerbeobachtungen noch tabellarisch zusammengestellt:

Reaktion	Temperatur	Volumänderung
Entwässerung $FeCl_2 . 4H_2O$	72,6°	Ausdehnung
Dasselbe bei Gegenwart von NaCl . .	69,6	„
Douglasitbildung	38,3	Kontraktion
Dasselbe bei Gegenwart von NaCl . .	38,0	„
Rinneitbildung	26,4	Ausdehnung

d) Löslichkeitsbestimmungen und Konstruktion des Rinneit-Diagramms.

Die Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen der künstliche Rinneit auskristallisieren kann, ist mittels Löslichkeitsbestimmungen festzustellen. Dazu wurde die Temperatur von 38,0° gewählt, weil bei dieser Temperatur gerade die Bildung von Douglasit als Bodenkörper möglich wird. Die Komplikation der Douglasitbildung ist hierbei vermieden und die Temperatur ist möglichst weit von der unteren Grenze (26,4°) entfernt, damit das Rinneitfeld voraussichtlich so groß wie möglich ausfallen würde.

Bei der Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen war die bei den van't Hoff'schen Untersuchungen angewandte Methode[1] des direkten Rührens von Lösung und Bodenkörper nicht zu benutzen, weil dabei eine Oxydation des Eisenchlorürs stattfinden würde. Deshalb wurden Röhrchen mit den erforderlichen Lösungen und Salzen, mit Kautschukpfropfen verschlossen, auf einem im Wasserbade von bestimmter Temperatur montierten Rade aus Eichenholz befestigt. Das Rad ist mittels eines Heißluftmotors in Rotation zu versetzen. Dabei wird gleichzeitig eine energische Schüttelung von Bodenkörpern und Lösung und das Rühren des Thermostatwassers erreicht. Durch einen Thermoregulator wurde die Temperatur des Wassers genau auf 38,0° gehalten. Eine Öffnung der Röhrchen zur Probenahme, ob schon Sättigung erreicht ist, war ebenfalls nicht zulässig wegen der leichten Oxydierbarkeit der Lösungen; anstatt dessen wurden immer zwei Parallelversuche mit verschiedenen Mengen der Bodenkörper ausgeführt und dabei zeigte sich, daß eine Zeit von vier Stunden für die Einstellung des Gleichgewichts vollkommen ausreicht. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Kautschukpfropfen schnell mit einer in Fig. 4 abgebildeten Vorrichtung (die sich ebenfalls im Thermostatwasser befindet) umgetauscht und die gesättigte Lösung mittels der Wasserstrahlpumpe in das Wägegläschen D übergesaugt, während die ganze Vorrichtung immer im Wasserbade untertaucht. Das Röhrchen A dient nur dazu, das

[1] Ozeanische Salzablagerungen. I. 9.

Überleitungsrohr trocken zu halten und ist vor dem Übersaugen zu entfernen.

Bei vorläufigen Versuchen hatte sich gezeigt, daß eine Lösung von Rinneit beim Eindunsten zuerst Chlorkalium, dann Chlornatrium neben Chlorkalium abscheidet. Die bei bestimmter Temperatur invariante Lösung, die gleichzeitig Rinneit, Chlorkalium und Chlornatrium als Bodenkörper enthält, ist also einfach zu erreichen durch Schütteln eines Übermaßes von Rinneit mit Wasser. So wurde dieser Punkt auch vorläufig mit natürlichem Rinneit festgelegt. Die Menge Wasser

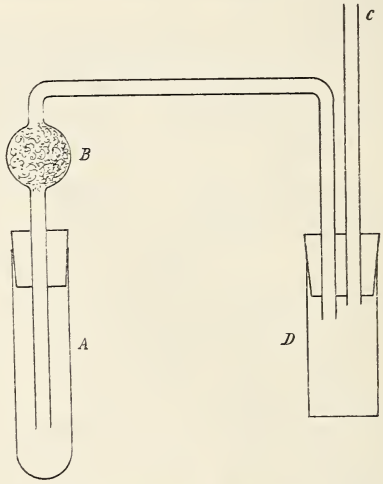


Fig. 4. In B hält ein Wattebausch[1] die festen Teilchen zurück, C ist mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

darf aber nur so klein sein, damit noch unzersetzter Rinneit übrig bleibt, daß die gesättigte Lösung aus dem Brei schwer zu entfernen ist. Nach dem in dieser Weise gewonnenen ungefähren Ergebnis wurde eine Lösung von $FeCl_2 . 4H_2O$ bereitet und diese Lösung mit Rinneit, Chlorkalium und Chlornatrium vier Stunden geschüttelt. Ähnlich wurde mit den an Rinneit, $FeCl_2 . 4H_2O$ und KCl bezw. NaCl gesättigten Lösungen verfahren.

Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, für NaCl und KCl sind die Zahlen von Berkeley und von Precht und Wittjen (vergl. p. 44) ver-

[1] Nach dem Gebrauch durch Auflösen in konz. Schwefelsäure zu entfernen.

	Bodenkörper	Gew.-Proz. Fe			Gew.-Proz. K			Gew.-Proz. Na			Auf 100 At. (Fe + K + Na)			
		I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel	At. Fe	At. K	At. Na	Mol. H_2O
C	$FeCl_2 . 4H_2O$	18,27	18,41	18,34	—	—	—	—	—	—	100	—	—	987,7
A	KCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	1065
B	NaCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	891,7
F	$FeCl_2 . 4H_2O + KCl$ . .	17,02	16,99	17,01	5,91	6,02	5,96	—	—	—	66,6	33,4	—	608,3
E	$FeCl_2 . 4H_2O + NaCl$ . .	17,91	17,71	17,81	—	—	—	1,74	1,65	1,69	81,3	—	18,7	783,4
D	$KCl + NaCl$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,6	65,4	751,5
G	Rinneit + KCl + NaCl .	15,30	15,12	15,21	5,67	5,60	5,64	1,51	1,43	1,47	56,7	30,0	13,3	590,0
I	Rinneit + $FeCl_2 . 4H_2O$ + KCl	17,28	17,18	17,23	5,78	5,70	5,74	0,57	0,60	0,58	64,2	30,6	5,2	560,7
H	Rinneit + $FeCl_2 . 4H_2O$ + NaCl	18,05	18,00	18,02	4,96	4,90	4,93	1,30	1,33	1,31	63,8	24,9	11,3	509,5

wendet. Zur Kontrolle der Fe-, K- und Na-Bestimmungen wurden auch die Chlorbestimmungen ausgeführt, der Wassergehalt der Lösungen ist durch Berechnung gefunden.

Löslichkeitsbestimmungen des $FeCl_2 . 4H_2O$ wurden auch von Etard (s. p. 42) ausgeführt und ergaben einen merklich höheren Wert als der obige. Seine Methode war aber eine sehr rohe und seine Zahlen sind im allgemeinen als wenig zuverlässig erkannt worden[1].

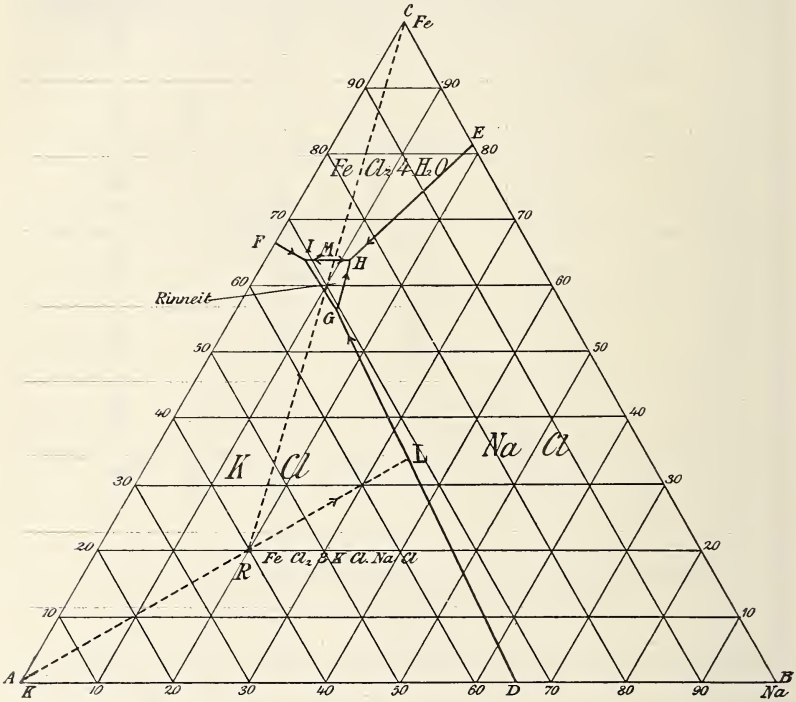


Fig. 5.

Die Daten der Tabelle lassen sich in ein prismatisches Raumdiagramm zusammenstellen, das in der Horizontalebene im gleichseitigen Dreieck das Atomverhältnis der drei Komponenten Eisen, Kalium und Natrium resp. deren Chloride enthält und senkrecht dazu die molekulare Menge Wasser auf 100 mol Salz bezogen. Die Darstellung im Dreieck (Fig. 5) ist nach der Methode von Bakhuis Roozeboom (Koordinaten

[1] Vergl. Bakh. Roozeboom, Die heterog. Gleichgew. II. 1. p. 216. (1904.)

parallel zu den Kanten) ausgeführt. In Fig. 6 ist das Raumdiagramm angegeben.

Die analytisch bestimmten invarianten Punkte sind durch gerade Linien verbunden und dadurch die Felder für die vier verschiedenen Bodenkörper (K Cl, Na Cl, $Fe\,Cl_2 . 4H_2O$, Rinneit) abgeteilt. Damit will nicht gesagt sein, daß die Felderteilung in Wirklichkeit mittels gerader Linien zustande kommt,

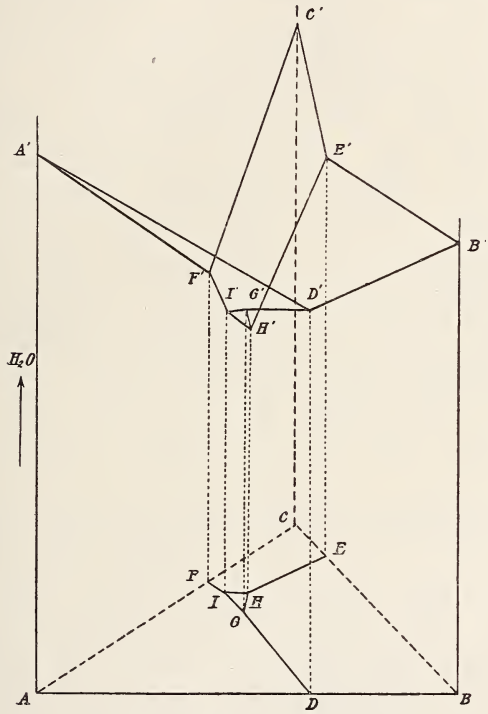


Fig. 6.

diese Vereinfachung wird aber kaum zu fehlerhaften Schlüssen Veranlassung geben können, wie es schon von van't Hoff[1] hervorgehoben wurde.

Man sieht aus Fig. 5, daß das Feld der Lösungen, mit welchen Rinneit im Gleichgewicht sein kann, bei 38° noch recht klein ist. Die geringe Löslichkeit des Na Cl in einer stark eisenchlorürhaltigen Lösung findet ihren Ausdruck in der Lage des Rinneitfeldes nahe an der Fe—K-Seitenlinie

[1] Ozeanische Salzablagerungen. I. p. 15.

des Dreiecks. Die viel größere Löslichkeit des KCl in der an Eisenchlorür gesättigten Lösung im Vergleich zum NaCl dürfte wohl auf die Bildung des Doppelsalzes in der Lösung mit KCl zurückzuführen sein.

Im Punkte R der Fig. 5 ist die Zusammensetzung der Tripelverbindung Rinneit eingetragen.

Aus diesem Diagramm ist das Verhalten aller Lösungen von Eisenchlorür, Chlorkalium und Chlornatrium bei 38° abzulesen. Wird eine Lösung von Rinneit bei 38° eingedampft, so scheidet sich zuerst bei einem Wassergehalt von ca. 800 mol auf 100 mol Gesamtchlorid Chlorkalium aus, weil die Rinneitzusammensetzung sich im Chlorkaliumfelde befindet. Die Lösung ändert sich allmählich und durchläuft dabei die Linie R L, auf welcher das Verhältnis von $FeCl_2$ und NaCl in der Lösung sich nicht ändert. Von L an scheidet sich neben Chlorkalium auch Chlornatrium aus und ist die weitere Kristallisationsbahn durch L G gegeben. Bei der Konzentration des Punktes G fängt die Ausscheidung von Rinneit an. Die Menge Chlorkalium und Chlornatrium, die sich bis dahin ausgeschieden haben, ergeben sich aus der Gleichung

$$FeCl_2 . 3KCl . NaCl = xKCl + yNaCl + z(56{,}7\,FeCl_2 + 30{,}0\,KCl + 13{,}3\,NaCl).$$

Von dem im Rinneit vorhandenen KCl ist also bei anfangender Rinneitausscheidung in G 82 %, vom NaCl 76 % ausgefallen.

Die Lösung G kann sich bei weiterer Wasserentziehung nicht ändern, solange die drei Bodenkörper vorhanden sind. G ist dabei eine in bezug auf die Bodenkörper inkongruente Lösung (weil G außerhalb des Dreiecks A R B fällt) und daher müssen das ausgeschiedene Chlorkalium und das Chlornatrium wieder aufgezehrt werden unter Bildung von Rinneit. Theoretisch (d. h. wenn die Umsetzung vollständig ist und keine Überkrustungen stattfinden) ist die Lösung G gerade vollkommen eingetrocknet, wenn die ganzen einmal ausgeschiedenen Mengen KCl und NaCl aufgezehrt sind und alles Salz wieder als Rinneit vorliegt.

Anders gestaltet sich der Prozeß, wenn bei anfangender Rinneitausscheidung die Bodenkörper entfernt werden. Aus der Lage der Linie G H in bezug auf R und B geht hervor, daß sich die Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung von Rinneit und Chlornatrium an der Linie G H entlang ver-

schieben wird, bis in H sich die Ausscheidung von Eisenchlorürtetrahydrat zu den vorigen gesellt. Die Lösung H ist in bezug auf diese drei Bodenkörper kongruent (liegt innerhalb des Dreiecks B R C) und daher wird die Lösung unter Ausscheidung von $NaCl$, Rinneit und $FeCl_2 . 4H_2O$ vollständig eintrocknen: H ist ein Kristallisationsendpunkt.

Daneben gibt es noch einen zweiten Kristallisationsendpunkt im Diagramm, die Lösung I. Wird eine Lösung innerhalb des Dreiecks I H G der Verdunstung überlassen, so wird sich Rinneit und bald neben Rinneit auch $FeCl_2 . 4H_2O$ ausscheiden. Die Lösung befindet sich dann auf der Linie I H. Bei der Bildung von Rinneit neben $FeCl_2 . 4H_2O$ muß sich die Lösung notwendigerweise von der Linie R C, also vom Punkte M entfernen. Sie wird dann entweder im Endpunkte H oder im Kristallisationsendpunkt I (einer in bezug auf die Bodenkörper KCl, Rinneit und $FeCl_2 . 4H_2O$ kongruenten Lösung) konstant werden bis zur vollständigen Trockne. Hatte die Lösung im Rinneitfelde gerade ihren darstellenden Punkt auf der Linie R C, so wird bei der nachherigen Ausscheidung von $FeCl_2 . 4H_2O$ neben Rinneit sich die Zusammensetzung der Lösung nicht ändern und M ist ebenfalls als Kristallisationsendpunkt, aber als labiler, zu betrachten. Sobald die Lösung etwas nach links oder rechts von M abweicht, wird diese Abweichung immer größer und schließlich I oder H erreicht werden[1].

Zur Darstellung des Tripelchlorids empfiehlt es sich, eine Lösung innerhalb des Feldes G H I bei 38° zur Kristallisation zu bringen. Es wurde dazu die Lösung mit einer Konzentration in der Mitte zwichen G, H und I eingewogen; die Mengen berechnen sich zu

[1] Aus dem Diagramm geht hervor, wie sich der Rinneit technisch auf KCl verarbeiten läßt. Beim Einengen der Rinneitlösung wird sich im ersten Stadium reines Chlorkalium abscheiden. Im zweiten Stadium — dessen Anfang mittels des spezifischen Gewichtes der Lösung zu ermitteln sein wird — scheiden sich Chlorkalium und Chlornatrium nebeneinander aus, die dann weiter wie beim Sylvinit zu trennen sind. Schließlich wird eine Zusammensetzung erreicht, wo die Eisenkonzentration groß genug geworden ist, damit ein Eisensalz auskristallisieren kann. Die Endlauge bei anfangender Eisensalzausscheidung enthält noch ca. 10 % KCl (bei 38°). Es erübrigt sich auf Methoden zur weiteren Verwertung dieser Endlauge jetzt näher einzugehen.

5,96 g $NaCl$
20,90 „ KCl
123,4 „ $FeCl_2 . 4H_2O$
55,4 „ H_2O.

Der $FeCl_2 . 4H_2O$-Gehalt des benutzten Eisenchlorürpräparats ist dabei vorher zu bestimmen, weil die Darstellung des Rinneit bei dem kleinen Existenzfelde sorgfältig ausgeführt werden muß. Diese Lösung (event. mit etwas Überschuß an Wasser) wurde im mit Wasserstoffgas gefüllten Vakuumexsikkator bei 38° eingeengt, unter Impfung mit einem Körnchen Rinneit. Es kristallisierte dabei alsbald das Tripelchlorid aus, das in allen seinen Eigenschaften mit dem natürlichen Rinneit übereinstimmt und dessen Kristallmessung auf p. 39 erwähnt wurde.

Über die Änderung des Diagramms bei anderen Temperaturen als 38° ist noch folgendes zu bemerken: Bei tieferen Temperaturen schrumpft das Rinneitfeld noch mehr zusammen und verschwindet bei 26,4°. Bei höheren Temperaturen fängt im Punkte I ein Douglasitfeld an aufzutreten. Dort spielt sich zwischen den beiden Bodenkörpern KCl und $FeCl_2 . 4H_2O$ die Reaktion ab:

$$KCl + FeCl_2 . 4H_2O \longrightarrow \text{Douglasit} + \text{Lösung}$$

also eine Reaktion unter Wasserverlust. Das neu entstehende Douglasitfeld dehnt sich rasch aus bis F, wo es bei 38,3° angelangt ist und vergrößert sich weiter bei steigender Temperatur. Wie sich das Rinneit- und Douglasitfeld dabei gegenseitig verhalten, kann erst durch eine weitere Untersuchung entschieden werden. Jedenfalls ist ein Verschwinden des anhydrischen Rinneit zugunsten des wasserhaltigen Douglasit infolge von Temperaturerhöhung kaum anzunehmen, vielmehr ist eine weitere Ausdehnung des Rinneitfeldes wahrscheinlich.

Für die Herstellung der photographischen Aufnahmen der auf Taf. VII und VIII dargestellten Bilder bin ich Herrn Dr. Behme-Achim bei Bremen zu bestem Dank verpflichtet. Herrn Direktor Bomke der Nordhäuser Kaliwerke und Herrn Bergassessor Duncker sage ich für Unterstützung beim Befahren der Grube und für reichliche Materialabgabe herzlichen Dank.

1.

2.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

Rinneitlinsen in Anhydrithartsalz.

3.

Spatiger Rinneit (links) neben Sylvin.

4.

Hartsalzscholle in konglomeratischem Carnallit.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

5.
Anhydritischer Halitsyloin, zwischen gekreuzten Nicols, Vergr. 50 fach.

6.
Anhydrithalit, zwischen gekreuzten Nicols, Vergr. 30 fach.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

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: 1909

Band/Volume: 1909_2

Autor(en)/Author(s): Boeke Hendrik Enno

Artikel/Article: Das Rinneitvorkommen von Wolkramshausen am Südharz. 19-56