Über die Eisensalze in den Kalisalzlagerstätten.

Von

H. E. Boeke in Leipzig.

Mit 5 Textfiguren.

---

1. Das Vorkommen der Eisenverbindungen in den Kalisalzlagerstätten.

Eisenverbindungen kommen in verhältnismäßig großer Mannigfaltigkeit in den Kalisalzlagern vor. Bis jetzt fand man Rinneit, Eisenchlorid, Eisenglanz, Magnetit, Pyrit und Eisenborazit.

Der Rinneit $FeCl_2 . 3KCl . NaCl$ wurde außer an dem eingehend untersuchten[1] Fundorte auf den Nordhäuser Kaliwerken, Wolkramshausen am Südharz, auch an mehreren Stellen im Bergwerke Hildesia, Diekholzen bei Hildesheim, und neuerdings in Salzdetfurt sicher nachgewiesen. Das letzte, 5—10 cm mächtige Vorkommen, bis jetzt nur an einer einzelnen Stelle, liegt schichtförmig auf der Grenze des jüngeren Sylvinlagers und des hangenden Steinsalzes[2], während die beiden anderen an Hartsalz, selten auch (wie stellenweise im Bergwerke Hildesia) an die Grenze von Hartsalz und Carnallit gebunden sind.

Aus dem erst untersuchten Vorkommen in konkordant eingelagerten Linsen schloß ich auf eine primäre, d. h. dem umgebenden Salze syngenetisch zugehörige Bildung des Rinneit. Nach dieser Auffassung müßte die ursprüngliche salzbildende

[1] H. E. Boeke, dies. Jahrb. 1909. II. 19—56.

[2] Briefliche Mitteilung des Herrn Generaldirektor Bergrat Groebler.

Mutterlauge stark eisenchlorürhaltig gewesen sein. Eine weiter ausgedehnte Erfahrung über Gangbildungen und Spaltenausfüllungen in Salzgesteinen hat mich jedoch zur Einsicht geführt, daß unzweifelhafte posthume Spaltenausheilungen durch Carnallit, Sylvin und dergl. oft eine den Salzschichten konkordante Lagerung besitzen. Wahrscheinlich werden auch die Rinneitvorkommnisse nicht als mit ihrer Umgebung syngenetische Bildungen, sondern als Spaltenausfüllungen, also epigenetische Bildungen anzusprechen sein. Salzton und sogen. Urlaugen sind bekanntlich oft deutlich eisenchlorürhaltig, eine Anreicherung dieses Bestandteils in zirkulierenden Lösungen durch Wasserverlust und Absatz sonstiger gelöster Substanzen kann leicht stattgefunden haben. Ein derart örtlich entstandener hoher Eisenchlorürgehalt ist wahrscheinlicher als ein solcher in der mit der Atmosphäre in Berührung stehenden Mutterlauge, auch wenn man sich diese als aus einzelnen Sümpfen, die stellenweise stark eisenchlorürhaltig gewesen sein könnten, bestehend denkt.

Das Vorkommen von Eisenchlorid in den Kalisalzen ist demjenigen von Eisenchlorür weit untergeordnet. Die chloridischen Salzmineralien, besonders Tachhydrit, ferner auch Carnallit, Sylvin und Steinsalz sind manchmal (der Tachhydrit durchwegs) gelbgefärbt durch Eisenchlorid. Daß es sich um dreiwertiges Eisen, also wohl ohne Zweifel um Ferrichlorid handelt, ließ sich bei Tachhydrit von Neustaßfurt, Carnallit von der Hildesia und Sylvin von Wolkramshausen mit Gelbblutlaugensalz unmittelbar nachweisen. Näheres über die Art der Verteilung des Eisenchlorids in den Kristallen ist in Abschnitt 2 mitgeteilt. Dort ist auch das Vorkommen von Eisenglanz besprochen.

Magnetit. Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Direktor Graefe kam ich in den Besitz von schwarzem Carnallit aus dem Bergwerke Hildesia. Die Farbe dieses Carnallit ist schwarz mit Stich ins Rote, ungefähr wie die Brombeerfarbe. Das Vorkommen ist ein sehr beschränktes. Auf 588 m unter Tage hatte man beim Schachtabteufen eine ca. 4 m mächtige fast reine Sylvinschicht angetroffen. Dieses Lager hat sich beim späteren Abbau jedoch als eine bald auskeilende Linse, wohl als eine Gangfüllung, im Anhydrit

herausgestellt. Am Hangenden dieses Sylvins tritt schwarzer, roter und gelber Carnallit auf. Der schwarze Carnallit ist fleckenförmig im roten verteilt.

Beim Auflösen des schwarzen Carnallit in Wasser bleibt ein tiefschwarzes Pulver zurück, das nach den Beobachtungen von A. Johnsen, (der den betreffenden Carnallit ebenfalls zur Untersuchung erhalten hatte) und von mir aus Eisenoxyd besteht und von einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten deutlich angezogen wird, was beim Eisenglimmer nicht der Fall ist. Johnsen stellte auch den schwarzen Strich auf Bisquit-Porzellan fest. Nach obigem handelt es sich bei diesem Eisenoxyd nicht um Eisenglanz Fe_2O_3, sondern um Magnetit Fe_3O_4. Im Dünnschliff des Carnallit fand ich Eisenglimmerblättchen von ungewöhnlicher Größe (bis zu $\frac{3}{4}$ mm Durchmesser) in allen Farbenabstufungen zwischen rot (bezw. gelb) und schwarz und weiterhin schwarze Pünktchen und Flecken, die manchmal mehr oder weniger deutlich viereckig und sechseckig umrandet sind. Johnsen, der mich um Veröffentlichung dieser seiner Beobachtung bat, stellte außerdem fest, daß nicht nur die Eisenglanzblättchen, sondern z. T. auch die Magnetitkriställchen drei Flächenpaare aufweisen, die mit der Tafelfläche ungefähr 39° bilden, was mit oR, $-\frac{1}{2}$R des Eisenglanzes übereinstimmt. Er schließt daraus, daß mindestens ein Teil des Magnetit nach Eisenglanz pseudomorph ist.

Der Eisenoxydgehalt dieses Carnallit ist verhältnismäßig sehr hoch und beträgt in Fe_2O_3 ausgedrückt 0,45 % bei 95,74 % $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$ (Verf.), 0,50 % (Johnsen).

„Schwarzer" Carnallit wurde bisher nur von Söchting[1] erwähnt, der angibt, ein Stück aus Staßfurt in der Sammlung von Bischof gesehen zu haben. Das oben beschriebene eigentümliche Vorkommen im Anhydrit der Hildesia ist offenbar posthum. Ob sich Magnetit im Carnallitkristall aus Eisenglanz gebildet hat, oder vielmehr beide als solche beim Wachstum des Carnallit eingeschlossen sind, läßt sich z. T. nicht entscheiden. Der allmähliche Übergang von rotem in schwarzen Carnallit könnte aus beiden Gesichtspunkten erklärt werden.

[1] Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 1864. **16**. 602.

Kleine Eisenkieskristalle im Salz wurden öfters beobachtet. So erwähnt Ochsenius[1] solche mit den Formen (001), (111) und (210). Ein neueres Vorkommen ist dasjenige von der Hildesia, wo die Kristalle manchmal eine Größe von ca. 2 mm erreichen. Die kleineren Kristalle sind im allgemeinen nicht einheitlich ausgebildet, nach dem mikroskopischen Befunde herrscht ein Pentagondodekaeder vor. Größere Kristalle sind oft vorwiegend würfelig gestaltet. An einigen ringsum gut entwickelten Exemplaren fand ich goniometrisch die Formen (001), (110), (210) und (111).

Das Vorkommen auf der Hildesia ist auffallend an eine Störungszone gebunden. Bei einer Befahrung der Grube unter der Führung des Herrn Direktor Graefe fand ich die Pyritkristalle besonders reichlich in einer streichenden Strecke des jüngeren Steinsalzes auf der 720 m Sohle, wo 40 m westlich vom Schachte eine Anzahl weißer Sylvinadern die verheilte tektonische Störung anzeigen.

Weiterhin wurde mir von Herrn Professor Precht Pyrit aus dem Hartsalzlager von Neustaßfurt zur Untersuchung überlassen (wofür ich auch hier bestens danke), und zwar als Gemengteil in einigen Handstücken und als größere lose Kristalle. Die Handstücke sind gewissermaßen imprägniert mit Pyrit in feinen Kristallanhäufungen, die eine Schichtung im ganzen Stück erkennen lassen. Bei den Kristallanhäufungen treten besonders Flächen des Pentagondodekaeders (210) hervor. Das Muttergestein enthält Na, K, Ca, Cl, SO_4 und nur spurenweise Mg. U. d. M. sind im Pulver außer Pyrit nur isotrope Körner (Steinsalz und Sylvin) und daneben reichlich stark doppelbrechende gerade auslöschende Würfel mit Spaltrissen, die als Anhydrit anzusprechen sind, erkennbar. Abgesehen von dem Pyrit ist ein aus Steinsalz, Sylvin und Anhydrit bestehendes Salzgestein für die Staßfurter Salzprovinz etwas ungewöhnliches. Die Lagerungsverhältnisse dieses aus früherer Zeit stammenden Vorkommens sind nicht bekannt.

Die losen, bis 3 mm großen Pyritkristalle von Neustaßfurt sind meist Würfel ohne Abstumpfung der Kanten und

[1] Bildung der Steinsalzlager. 1877. p. 121.

Ecken. Sie zeigen oft deutlich die charakteristische Streifung. Auch kommen größere einheitlich entwickelte Pentagondodekaeder (210) vor.

Schließlich ist noch in der Reihe der bis jetzt bekannten Eisenverbindungen in den Kalisalzlagern der blaugrüne Eisenborazit zu erwähnen, der als das Produkt der isomorphen Vertretung des Magnesiums im farblosen Borazit durch zweiwertiges Eisen aufzufassen ist. Man vergleiche dazu die optischen Bestimmungen der Umwandlung des Eisenborazit von F. Rinne[1] und meine entsprechenden thermischen Versuche[2].

2. Über die Rotfärbung des Carnallit.

Bekanntlich wird die sehr häufige Eisenoxydführung[3] des Carnallit aus der Zersetzung eines ursprünglichen Eisenchlorürgehaltes erklärt. Precht[4] nahm an, daß Kristallwasser aus dem Carnallit die oxydierende Wirkung ausübte unter Bildung von Wasserstoffgas. E. Erdmann[5] konnte aber eine solche Reaktion zwischen Eisenchlorür und Wasser experimentell nicht nachweisen und führt die Oxydation des Eisenchlorürs auf die Gegenwart von Knallgas, das auf radioaktivem Wege, und zwar durch Radiumemanation entstanden sein soll, zurück. Durch Johnsen's[6] Nachweis, daß die Eisenglimmerblättchen im primären Carnallit von Staßfurt orientiert eingelagert sind, wurde die Precht'sche Annahme der sekundären Entstehung dieses Oxyds innerhalb der Carnallitkristalle kräftig unterstützt.

All diesen Untersuchungen liegt die noch unbewiesene Voraussetzung zugrunde, daß Eisenchlorür in homogener fester Lösung mit dem Carnallit auskristallisieren kann. Diese Kenntnislücke suchte ich durch Versuche über die Zusammensetzung von aus eisenchlorürhaltigen Lösungen auskristallisiertem

---

[1] Dies. Jahrb. 1900. II. 108—116.

[2] Centralbl. f. Min. etc. 1910. 531—539.

[3] Erst Ruff, Kali. 1907. 1. 80—85, hat exakt nachgewiesen, daß es sich um Fe_2O_3 handelt.

[4] Zeitschr. f. angew. Chem. 1905. 18. 1935 und früher.

[5] Kali. 1910. 4. Heft 7.

[6] Centralbl. f. Min. etc. 1909. p. 168—173.

Carnallit auszufüllen. Als Temperaturen wählte ich 25 und 50°. Die mittels Zentrifugieren möglichst rein dargestellten Kristalle (die sich meist als Skelette ausgeschieden hatten) und die zugehörigen Lösungen wurden analysiert. Hierbei ist eine Korrektur für anhaftende Mutterlauge anzubringen, die ich früher bei einer Untersuchung über die isomorphe Vertretung von Chlor durch Brom in den Kalisalzen rechnerisch durchführte[1]. In dem vorliegenden Falle des Eisenchlorürs gab die Formel jedoch negative, d. h. unmögliche Werte für die anhängende Mutterlaugenmenge, wohl zum Zeichen, daß die ungleiche, gewissermaßen selektive Adsorption der Bestandteile der Mutterlauge hier eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt[1]. Die Analysendaten sind hierneben mitgeteilt.

Temperatur	Gew.-% in der Lösung		Gew.-% in den feuchten Kristallen	
	Mg	Fe	Mg	Fe
25°	7,67	2,00	8,40	0,44
	7,32	4,90	8,26	1,04
50°	7,80	2,16	8,45	0,45
	7,51	4,43	8,30	0,85
	7,38	5,37	8,22	1,19

Das Verhältnis von Eisen zu Magnesium in den feuchten Kristallen ist viel kleiner als dasjenige in der Lösung. Der gefundene Eisengehalt in der Kristallmasse ist jedoch nicht ganz auf adsorbierte Mutterlauge zurückzuführen[2]. In einigen wenigen Fällen gelang es nämlich die Kristalle in gut entwickelten carnallitähnlichen Individuen von ca. 4 mm Durchmesser zu erhalten, die durch Abreiben von anhaftender Mutterlauge getrennt werden konnten. So hatten sich aus

[1] Boeke, Zeitschr. f. Krist. 1908. **45**. 350.

[2] Wendet man für eine erste Annäherung die Gesellschaftsrechnung zur Ermittlung der anhaftenden Mutterlauge an, so würde letztere unter der Voraussetzung, daß die reinen Kristalle eisenfrei sind, 19—22 % betragen. Nach früherer Erfahrung beläuft sich jedoch die Mutterlaugenmenge bei der Zentrifugiermethode für Carnallit auf nur ca. 8 % und die Kristalle selbst müssen danach eisenhaltig sein.

einer Lösung mit 4,80 % Fe bei 25° Kristalle mit 0,82 % Fe abgeschieden. Aus den Kristallisationsversuchen ist somit der Schluß zu ziehen, daß der Carnallit die Fähigkeit besitzt, wenn auch in geringem Maße, zweiwertiges Eisen in isomorpher Vertretung des Magnesiums aufzunehmen. Die Mischkristalle von Magnesium- und Eisencarnallit sind farblos.

Die Menge des Eisenoxyds im primären roten Carnallit von Staßfurt wurde neuerdings von Parchow[1] im Normalprofil des Berlepsch-Bergwerks festgestellt. Allerdings hat er nicht ein durchgehendes chemisches Profil aufgenommen, wie es 1908 von mir für Brom gemacht wurde, sondern eine Reihe von Handstücken analysiert. Seine untenstehend wiederholten Zahlen weisen nicht die Regelmäßigkeit der Brom- und Ammoniakkurven[2] auf, lassen aber doch ein deutliches Ansteigen erkennen, je mehr man sich dem grauen Salzton nähert. Dieses Ansteigen der Eisenführung weist auf eine Anreicherung des Eisengehaltes in der Mutterlauge hin, wie es auch bei der geringen Aufnahmefähigkeit des Carnallit für Eisen erklärlich ist. Es ist hier ein deutlicher

Ort der Probenahme	% Carnallit im Probestück	% Fe_2O_3 im reinen Carnallit
125 m	97,7	0,0020
125,5	94,7	0,0024
127	89,5	0,0023
132	52,2	0,0120
133	75,7	0,0033
134,5	39,2	0,0170
138	68,3	0,0103
139,5	78,0	0,0103
142	64,5	0,0140
145,5	63,4	0,0220
148,5	63,0	0,0175
183	88,0	0,0217
184	88,0	0,0148
185,5	85,0	0,0612
186	84,3	0,0610

[1] Kali. 1910. **4.** 95—96.

[2] Biltz und Marcus, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1909. **62.** 197.

Unterschied mit dem Bromgehalt des Carnallit zu verzeichnen. Während letzterer in der Kieseritregion sein Maximum erreicht, nimmt der Eisengehalt bis zum Salzton immer zu. Ich erklärte damals das Verhalten der Bromführung durch eine atmosphärische Zersetzung des Bromids in der infolge der Salzausscheidung und Verdunstung untiefer werdenden Mutterlauge.

Meine Analysen von rotem Staßfurter Carnallit ergaben einen mit Parchow's Zahlen übereinstimmenden Eisenglimmergehalt. Es genügt demnach ein Gehalt von rund 0,04 % Fe_2O_3, um den Carnallit stark rot zu färben.

Johnsen (l. c.) gibt für den von ihm untersuchten Staßfurter Carnallit mit regelmäßig eingelagertem Eisenglimmer 0,55 % Fe_2O_3 an und legt diese Zahl seiner Berechnung, daß der Carnallit ursprünglich aus 98 Molekularprozent Mg-Carnallit und 2 Fe-Carnallit bestand, zugrunde. Auf briefliche Anfrage teilte Herr Professor Johnsen mir freundlichst mit, daß er von dem zonenweise eisenglimmerreichen und fast eisenglimmerfreien Carnallit die rötesten Bruchstückchen analysierte (ungefähr 0,7 g pro Analyse). Als ein Mittelwert kann seine Zahl der Fe_2O_3-Führung mithin nicht gelten.

Auch analysierte ich hochroten deszendenten Carnallit von Bleicherode (609 m Sohle, Schachtquerschlag süd). Dieses Vorkommen wurde gewählt, weil es sich von den vielen von mir auf Brom untersuchten Carnalliten am stärksten eisenglimmerhaltig erwiesen hatte. Gefunden wurde 0,13 % Fe_2O_3 bei 96,49 % $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$.

Es liegt die Frage nahe, ob sich aus dem roten Carnallit ein Eisenglanzlager von einiger Bedeutung durch Auslaugung des Salzes bilden könnte. Man wird um so eher darauf geführt, als in deszendenten und posthumen Salzgesteinen oft lokale Anhäufungen von Eisenoxyd im sonst weißen Salz (Halitcarnallit, Sylvinhalit bezw. Halitsylvin) beobachtet werden (z. B. gut ausgebildet im posthumen Salz von Salzdetfurt). Die Berechnung zeigt, daß eine Schicht Fe_2O_3 von nur 1 cm Mächtigkeit zurückbleiben würde, wenn 122 m normalen Carnallitgesteins (spez. Gew. 1,8) mit 60 % Carnallitmineral und 0,04 % Fe_2O_3 im letzteren in Lösung geht. —

Außer dem roten Carnallit kommt auch ziemlich oft gelber, durch Eisenchlorid $FeCl_3$ gefärbter Carnallit vor. Es wäre nicht unmöglich, daß das Eisenoxyd des roten Carnallit durch Hydrolyse aus einem ursprünglichen Eisenchloridgehalt entstanden sein könnte. Jedenfalls ist diese Reaktion einfacher als die nicht experimentell bewiesene Eisenoxydbildung aus ursprünglichem Eisenchlorür (bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur[1]).

Um zu untersuchen, wie sich Carnallit gegenüber Eisenchlorid verhält, führte ich Kristallisationen von Carnallit aus 10 % eisenchloridhaltigen Lösungen aus. Der gebildete Carnallit war zitronengelb und verlor seine Farbe nicht durch wiederholte Behandlung mit Äther (der $FeCl_3$ löst). U. d. M. zeigte sich jedoch, daß der gelbe Bestandteil nur in Flüssigkeitseinschlüssen vorhanden und daß der Carnallit für sich farblos geblieben war. Carnallit ist also nicht imstande, Eisenchlorid in fester bezw. kolloidaler Lösung aufzunehmen[2]. Daraufhin untersuchte ich gelben Carnallit von der Hildesia, der mit Gelbblutlaugensalz eine deutliche Ferrireaktion zeigte, im Dünnschliff. Auch in diesem natürlichen Carnallit ist der gelbe Bestandteil unregelmäßig verteilt in Flüssigkeitseinschlüssen und in kleinen kristallinen Einschlüssen mit beiläufig gerader Auslöschung (vielleicht der rhombische Erythrosiderit $FeCl_3 . 2KCl . H_2O$?), während das Carnallitmineral farblos erscheint. Dasselbe Verhalten beobachtete ich früher bei gelbem Sylvin von Wolkramshausen (dies. Jahrb. 1909. II. 21). Sollte sich der Eisenglimmer aus Eisenchlorid gebildet haben, so wäre bei dem oben geschilderten Sachverhalt seine gleichmäßige Verteilung und namentlich seine orientierte Lagerung im Carnallit unerklärlich. Die Fähigkeit des Carnallit, zweiwertiges Eisen in fester Lösung aufzunehmen, muß daher als die allgemeine Ursache seines Eisenoxydgehalts angesehen werden. Zwar ist die Art der Entstehung von Eisenoxyd aus Eisenchlorür noch nicht sicher erklärt. Wenn nach Erdmann's Befund (s. p. 52) die Reaktion des wenig stabilen Eisenchlorürs mit Wasser unter Bildung des sehr widerstands-

[1] Bei dunkler Rotglut findet eine derartige Reaktion statt, jedoch unter Fe_3O_4-Bildung (Gay-Lussac, Ann. d. Chim. et Phys. 1823 **22.** 424).

[2] Genau ebenso verhalten sich Chlornatrium und Chlorkalium.

fähigen Eisenglanzes beim Laboratoriumsversuch ausbleibt, so ist dieser Vorgang in geologischen Zeiträumen und unter dem Einfluß der geothermischen Temperaturerhöhung dadurch keineswegs unwahrscheinlich gemacht. Vorderhand dürfte die Precht'sche Erklärung der Eisenglanzbildung im Carnallit mehr befriedigen als die Erdmann'sche Annahme der Wirkung einer zeitweilig (sogar nur während einiger Jahrtausende) vorhandenen Radiumemanation.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Steinsalz und Sylvin sich in bezug auf Eisenglanz ganz anders verhalten als Carnallit. Bei den durch Eisenoxyd rotgefärbten carnallitfreien Salzgesteinen, also besonders bei Hartsalzen und Sylvinhaliten, machte ich an Dünnschliffen der Salzgesteine von Wolkramshausen die Erfahrung, daß die Steinsalz- und Sylvinkristalle eisenfrei sind, und das rote Oxyd an den Rändern der Körner angehäuft ist. Auch später wurde an anderen Dünnschliffen dieselbe Beobachtung gemacht. Bei diesem Verhalten läßt sich schwer entscheiden, ob das Eisenoxyd als solches bei der Bildung des Salzgesteins eingeschlossen oder nachträglich aus einer löslichen Eisenverbindung darin entstanden ist. Das letztere muß wohl als wahrscheinlicher betrachtet werden.

3. Die Kristallisation gemischter Lösungen von Eisenchlorür und Chlormagnesium.

In den folgenden Abschnitten soll über Bestimmungen der Gleichgewichte, welche die Bildung von Eisenchlorürverbindungen aus Salzlösungen beherrschen, berichtet werden. Als Komponenten kommen außer Eisenchlorür besonders Chlormagnesium und Chlorkalium in Betracht. Chlornatrium, das zur Bildung des Rinneit notwendig wäre, wurde vorderhand nur bei einigen orientierenden Versuchen hinzugezogen. —

Bekanntlich ist die gewöhnliche Form des Eisenchlorürs das Tetrahydrat. Diese Verbindung geht bei 72,6° in Dihydrat über [1]; Chlormagnesium dagegen kristallisiert im ganzen für die Salzbildung in Betracht kommenden Temperaturgebiet als Hexahydrat aus. Es war zu erwarten, daß die Ent-

[1] Boeke, dies. Jahrb. 1909. II. 42.

wässerungstemperatur des Eisenchlorürtetrahydrats sich bei Gegenwart von Chlormagnesium erniedrigen würde. Um dies zu untersuchen, wurde nach entsprechenden Vorversuchen ein Dilatometer mit einem Gemisch aus 1 Mol. $MgCl_2 . 6H_2O$ und etwas mehr als 1 Mol. $FeCl_2 . 4H_2O$ gefüllt und die Volumwandlung bei Änderung der Temperatur bestimmt. Im Laufe der Erhitzung von Zimmertemperatur bis zu 90° zeigten sich zweimal erhebliche Volumzunahmen.

In der üblichen Weise des Versuchs (bei halber Umwandlung des Dilatometerinhalts) konnten die beiden Reaktionstemperaturen scharf bestimmt werden zu 22,8 und 43.2°. Die Vorgänge bei diesen Temperaturen lassen sich durch Kristallisationsversuche ermitteln. Dazu wurde einmal bei ca. 50° eine Reihe von Lösungen mit wechselnden Mengen Eisenchlorür und Chlormagnesium eingeengt. Die Lösungen befanden sich in mit Wasserstoff gefüllten Exsikkatoren, ähnlich wie bei der Rinneitdarstellung (l. c.), um Oxydation des Eisenchlorürs zu verhindern. Aus den eisenchlorürreichen Lösungen schieden sich Kristalle von $FeCl_2 . 4H_2O$ aus; in den Lösungen mit höherem Chlormagnesiumgehalt bildeten die erste Ausscheidung resp. Eisenchlorürdihydrat, ein Doppelsalz von Eisenchlorür und Chlormagnesium, und Bischofit.

Das Eisenchlorürdihydrat $FeCl_2 . 2H_2O$ (analytisch als solches erkannt) ist leichtgrün bis farblos und bildet langgezogene Prismen mit schiefer Endfläche, die sich durch Biegsamkeit auszeichnen. Oft erscheinen sie als regelmäßig ausgebildete X-förmige Durchkreuzungszwillinge nach der Endfläche, sie zeigen vorwiegend (010), (110) und (001). Die vorläufige Untersuchung u. d. M. ergab, daß die Flächen (010) bei beiden Individuen der Durchkreuzungszwillinge in einer Ebene liegen und daß bei auf 010 lagernden Zwillingskristallen die Basis als Linie erscheint, während im konvergenten polarisierten Lichte ein zentrales Achsenbild sichtbar ist. Die Zone der Querachse löscht gerade aus. Das Eisenchlorürdihydrat kristallisiert daher monoklin. $\beta = 130\frac{1}{2}^0$ als Mittel aus mikroskopischen Messungen an mehreren Kristallen. Die Verbindung ist dem von Saunders dargestellten und als monoklin erkannten Mangandihydrat[1] ($\beta =$ ca. 138°) ähnlich,

[1] Am. chem. Journ. 1892. 14. 127—129.

namentlich auch in bezug auf die Zwillingsbildung, und dürfte mit diesem isomorph sein. Das Eisenchlorürdihydrat ist stark doppelbrechend, die Schiefe der Auslöschung auf (010) beträgt 52° gegen die c-Achse im stumpfen Winkel β.

Das bislang unbekannte Doppelsalz von Eisenchlorür und Chlormagnesium entspricht der Formel $FeCl_2 . MgCl_2 . 8H_2O$, wie die untenstehenden Analysen beweisen. Das Salz scheidet sich oft in größeren einzelnen Kristallen (ca. 5 mm) aus und ist daher leicht von anhaftender Mutterlauge zu trennen.

	I.	II.	Mittel	Ber. für $MgCl_2 . FeCl_2 . 8H_2O$
Fe	15,19	15,23	15,21	15,26
Mg	6,48	6,60	6,54	6,65
Cl	38,94	39,16	39,05	38,72
H_2O	39,25	39,32	39,29	39,37
	99,86	100,31		100,00

Bis jetzt sind Doppelsalze von diesem chemischen Typus meines Wissens nicht bekannt geworden; am nächsten kommen die triklin kristallisierende Verbindung $CdCl_2 . BaCl_2 . 4H_2O$ und das entsprechende Bromsalz. Auch $MnCl_2 . HgCl_2 . 4H_2O$ (rhombisch) wurde dargestellt [1].

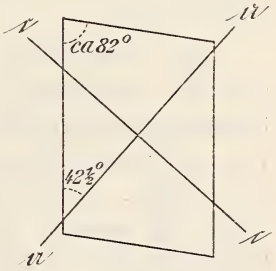

Fig. 1.

Das Ferromagnesiumchlorid bildet rhombenförmige, farblose Tafeln mit einem Winkel von ca. 82° (Fig. 1). Die Kristallflächen werden an der Luft sehr schnell matt, so daß eine goniometrische Messung sich nicht ausführen ließ. Die Tafeln weisen schiefe Auslöschung von $42\frac{1}{2}°$ auf mit der in Fig. 1 angegebenen Orientierung. Im konvergenten Lichte (Na) zeigt sich ein schiefes Kurvensystem, das auf den Austritt einer optischen Achse am Rande außerhalb des Gesichtsfeldes im umgewandelten Mikroskop schließen läßt. Doppelbrechung stark. Im Drehapparat tritt in der Zone der Längsrichtung der Tafeln bei einer vollen Umdrehung immer schiefe Auslöschung auf, die sich regelmäßig zwischen

[1] Vergl. Groth, Chem. Krist. 1. 1906. p. 401—403.

36 und 45° ändert. Auslöschungen unter 0 oder 90° wurden nicht wahrgenommen. Diese Beobachtungen führen zum Schluß, daß das Ferromagnesiumchlorid triklin kristallisiert. Spez. Gew. = 1,82.

Aus den mitgeteilten Kristallisationsversuchen bei 50° ging noch nicht hervor, ob sich bei 22,8° (der unteren Reaktionstemperatur im Dilatometer) das Doppelsalz bildet und bei 43.2° das übrigbleibende Eisenchlorürtetrahydrat in Dihydrat übergeht, oder umgekehrt. Zur Entscheidung dieser Frage wurde auch bei 40° eine Reihe von Kristallisationen angesetzt. Hierbei bildeten sich resp. $FeCl_2 . 4H_2O$, das Doppelsalz und Bischofit, wodurch für die Entstehung der Verbindung $MgCl_2 . FeCl_2 . 8H_2O$ eine untere Temperaturgrenze von 22,8° festgelegt ist. Bei dieser Temperatur findet also die Reaktion statt

$$MgCl_2 . 6H_2O + FeCl_2 . 4H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 . FeCl_2 . 8H_2O + \text{Lösung}.$$

Die Entwässerungstemperatur des Eisenchlorürtetrahydrats in an Ferromagnesiumchlorid gesättigter Lösung liegt daher bei 43,2°. Auch geht aus den Dilatometerbeobachtungen hervor, daß Ferromagnesiumchlorid sich bis 90° nicht zersetzt.

Zur quantitativen Bestimmung der Bildungsbedingungen der hier genannten Verbindungen wurden Löslichkeitsbestimmungen bei 22,8° und bei 43,2° ausgeführt in der früher von mir beschriebenen Art[1]. Von besonderem Interesse ist die Lösung, die bei 22,8° mit Bischofit, $FeCl_2 . 4H_2O$ und dem hier gerade auftretenden Ferromagnesiumchlorid im Gleichgewicht ist und ebenfalls die Lösung bei 43,2° mit den Bodenkörpern Ferromagnesiumchlorid, Tetrahydrat und Dihydrat.

Das für die Löslichkeitsbestimmungen benutzte Eisenchlorür stellte ich immer dar aus Merck'schem Klavierdraht und reiner Salzsäure unter Luftabschluß. Für präparative Zwecke[2] erwies sich Eisenchlorür pro Analyse von Kahlbaum als sehr brauchbar.

---

[1] Dies. Jahrb. 1909. II. 49.

[2] Hierbei zeigte es sich zweckmäßig, der abfiltrierten Lösung einige Tropfen Salzsäure zuzufügen.

Temperatur 22,8°.

	Bodenkörper	Gew.-% Fe			Gew.-% Mg			Auf 100 At. (Fe + Mg)		
		I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	At. Fe	At. Mg	Mol. H_2O
C	$FeCl_2 . 4H_2O$	17,62	17,45	17,54	—	—	—	100	—	1065
A	Bischofit	—	—	—	—	—	—	—	100	958
D	$FeCl_2 . 4H_2O$ + Bischofit + Ferromagnesiumchlorid	2,65	2,68	2,67	8,22	8,28	8,25	12,4	87,6	886

Temperatur 43,2°.

	Bodenkörper	Gew.-% Fe			Gew.-% Mg			Auf 100 At. (Fe + Mg)		
		I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	At. Fe	At. Mg	Mol. H_2O
C	$FeCl_2 . 4H_2O$	18,59	—	18,59	—	—	—	100	—	965
A	Bischofit	—	—	—	—	—	—	—	100	909
E	$FeCl_2 . 4H_2O$ + Ferromagnesiumchlorid + $FeCl_2 . 2H_2O$	5,01	4,98	5,00	7,49	7,38	7,44	22,7	77,3	837
D	Bischofit + Ferromagnesiumchlorid	3,47	3,35	3,41	8,16	8,27	8,22	15,3	84,7	838

Die Löslichkeitsbestimmungen sind in den vorstehenden Tabellen zusammengefaßt. Die Zahlen für $MgCl_2 . 6H_2O$ sind aus den Daten von van't Hoff und Meyerhoffer[1] interpoliert.

Von diesen Lösungen ist die durch D dargestellte bei 22,8 und 43.2° kongruent, weil sie sich aus bestimmten Mengen der Bodenkörper mit Wasser herstellen läßt. Zwar ist die erforderliche Menge Chlormagnesium größer als die des Eisenchlorürs resp. Ferromagnesiumchlorids, die Darstellung der an beiden Verbindungen gesättigten Lösung bietet jedoch keine besondere Schwierigkeiten. Anders dagegen verhält sich die Lösung E bei 43,2°, die als inkongruent zu bezeichnen ist, wie es besonders deutlich aus der Fig. 4 (p. 73) zu sehen ist. Die Lösung E läßt sich nicht bilden aus bestimmten Mengen der Bodenkörper $FeCl_2 . 4H_2O$ und Ferromagnesiumchlorid, mit Wasser, weil E außerhalb der Linie CR liegt. Vielmehr müßte ein bedeutender Teil des Ferromagnesiumchlorids zerfallen unter Zurücklassen von festem Eisenchlorür, um den erforderlichen Überschuß von Chlormagnesium in der Lösung zu liefern. In solchen Fällen empfiehlt es sich, durch einen Vorversuch die ungefähre Lage des Punktes zu bestimmen und daraufhin eine nahezu richtig zusammengesetzte Lösung mit den Bodenkörpern mehrere Stunden zu schütteln.

Aus diesem Unterschied von D und E geht auch gleich hervor, daß D der Kristallisationsendpunkt ist.

Die Bildungsfelder für die verschiedenen im System $MgCl_2 — FeCl_2 — H_2O$ möglichen Verbindungen in dem hier untersuchten Temperaturgebiet sind in die Fig. 2 eingetragen. Der Eisenchlorürgehalt der Lösungen ist in der horizontalen Fläche, der Chlormagnesiumgehalt in der vertikalen Fläche dargestellt. Die horizontale Schnittlinie der beiden Flächen bildet die Temperaturachse. Diese Darstellungsart bietet eine gute Übersicht, wenn auch die quantitativen Verhältnisse besser aus der Linie AC in den Figuren 3 und 4 abgelesen werden können.

Vor den gestrichelten Linien wurden keine Punkte bestimmt, weil sie für den hier verfolgten Zweck, die Mineral-

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 1898. 27. 90.

bildung in Salzlagerstätten synthetisch zu untersuchen, von untergeordneter Bedeutung sind. Diese Begrenzungen der Bildungsfelder sind daher schematisch zugefügt. — Besonders sei noch erwähnt, daß isomorphe Vertretung von Mg und Fe sich weder im Chlormagnesium noch im Eisenchlorür in merklichen Mengen feststellen ließ.

Aus den obenstehenden Tabellen geht hervor, daß die Verbindung $FeCl_2 . MgCl_2 . 8H_2O$ sich schon oberhalb 22,8° aus einer Lösung mit nur 2,67 % Fe oder 6,15 % $FeCl_2$

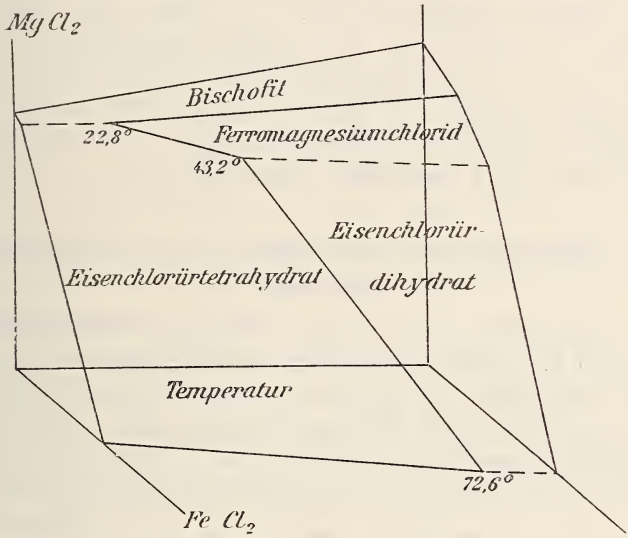

Fig. 2. Gleichgewichte im System $FeCl_2 — MgCl_2 — H_2O$.

bilden kann. Für die Ausscheidung des Rinneit aus einer Chlorkalium-, Chlornatrium- und eisenchlorürhaltigen Lösung muß der Gehalt an $FeCl_2$ bei 38° mindestens 34 % betragen, während die untere Bildungstemperatur des Rinneit zu 26.4° bestimmt wurde. Zwar erniedrigt sich diese Temperatur bei gleichzeitiger Gegenwart von Carnallit um ca. 6°, und ist der Einfluß eines Chlormagnesiumgehalts der Lösung auf die Eisenchlorürkonzentration bei der Rinneitbildung noch nicht untersucht worden. Jedenfalls ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens als Mineral für Ferromagnesiumchlorid mindestens ebensogroß wie für Rinneit. Während der Rinneit bis jetzt

hauptsächlich im Hartsalz gefunden wurde, ist die Magnesium-Eisenverbindung eher im Carnallit zu erwarten.

Das Ferromagnesiumchlorid kristallisiert grob, so wie Carnallit und Tachhydrit und es ist daher wahrscheinlich, daß das mögliche entsprechende Mineralvorkommen nicht mikroskopisch, sondern in größeren Mengen, etwa wie der Tachhydrit im Carnallit, erscheinen wird. Es wird sich dann bald nach dem Anhieb verraten durch Oxydation unter Gelb- oder Braunfärbung. Im Geschmack läßt sich das Herbe des Eisens neben dem Bittern des Magnesiums deutlich erkennen. Ein Körnchen erwärmt sich auf der Zunge, weil die Verbindung sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auflöst. Die Härte der Verbindung entspricht ungefähr dem Carnallit und ist daher kleiner als die des Rinneit. Ferromagnesiumchlorid ist in Alkohol vollkommen löslich, während Rinneit Chlorkalium und Chlornatrium zurückläßt.

4. Die Kristallisation von Eisenchlorür-Chlorkaliumlösungen.

Gelegentlich der künstlichen Rinneitdarstellung erwähnte ich[1], daß Eisenchlorürtetrahydrat und Chlorkalium bei 38,3° unter Kontraktion ein Doppelsalz bilden, das schon beiläufig aus einer wässerigen Lösung ausgeschieden wurde. Ein Doppelsalz dieser Komponenten in gut meßbaren monoklinen Kristallen wurde 1850 von Schabus[2] angegeben. Auf Grund einer genau stimmenden Analyse von Hornig wurde dem Doppelsalze die Formel $FeCl_2 . 2KCl . 2H_2O$ zugeschrieben. Später hat Precht[3] diese Verbindung in den Kalisalzlagern vermutet und ihr den Namen Douglasit zugelegt. Die ersten Analysen des von mir als warzenförmige Kristallaggregate erhaltenen Produktes stimmten ungefähr mit der Formel von Schabus überein und schienen diese zu bestätigen. Die spätere eingehende Untersuchung hat jedoch ergeben, daß diese Kristalle höchstwahrscheinlich Chlorkalium eingeschlossen

[1] Dies. Jahrb. 1909. II. 45. — Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1909. 633.

[2] Sitz.-Ber. d. Akad. Wien. Math.-nat. Kl. 1850. 4. 475—484.

[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880. 13. 2326.

enthielten, was bei der erwähnten Ausbildung wohl übersehen werden konnte.

Es ist mir, trotz sehr häufiger Wiederholung bei verschiedenen Temperaturen, nicht gelungen, das Doppelsalz von Chlorkalium und Eisenchlorür in guten Einzelkristallen zu erhalten. Die Analyse der bei ca. 60° ausgeschiedenen Doppelverbindung führte ich aus nach schnellem und möglichst gründlichem Abtrocknen der Kristallaggregate mittels vorgewärmtem Filtrierpapier. Dadurch ist die eingeschlossene Mutterlauge nicht vollständig zu entfernen, eine nach den bisherigen Erfahrungen ca. 10 % betragende Menge bleibt in der Kristallmasse hängen. Im vorliegenden Fall konnte ich die Restmethode von Schreinemakers[1] zur Festlegung der Formel der Doppelverbindung, die von der Menge der anhaftenden Mutterlauge unabhängig ist, nicht anwenden, weil das Existenzgebiet des Doppelsalzes auch bei Temperaturen bis ca. 70° zu klein ist. Sobald man sich bei der Darstellung des Salzes etwas weiter von dem richtigen Verhältnis des Chlorkaliums und Eisenchlorürs entfernt, fallen die Komponenten mit aus.

Die oft ausgeführten Analysen des Doppelsalzes[2] zeigten eine gute Übereinstimmung mit der untenstehend als Beispiel angeführten. Das Atom- bezw. Molekularverhältnis von Fe, K und H_2O ist in der nicht für anhaftende Mutterlauge korrigierten Zusammensetzung der Verbindung $Fe:K:H_2O$ = 1 : 0,84 : 2,22.

Dieses Verhältnis ist nahe bei 1 : 1 : 2 und verschiebt sich etwas, wenn man eine Korrektur für die anhängende Mutterlauge anbringt. Nimmt man für diese Mutterlaugen-

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 1893. **11**. 76; vergl. auch Findlay, Die Phasenlehre. 1907. 191. Nach dieser Methode dampft man verschiedene Lösungen, die nur die zu analysierende Verbindung ausfallen lassen, ein und analysiert jedesmal die Lösung und einen aus Lösung und Kristallen bestehenden Rest. Trägt man die Lösungen und zugehörigen Reste quantitativ in ein Diagramm ein und verbindet das Zusammengehörige jedesmal durch gerade Linien, so gehen alle diese Linien durch den die Verbindung darstellenden Punkt.

[2] Die Eisenbestimmung geschah in der üblichen Weise durch Titrieren mit $K_2Cr_2O_7$ und auch gravimetrisch als Fe_2O_3 nach dem Oxydieren des Chlorürs mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung.

	Doppelsalz mit anhaft. Mutterlauge	Mutterlauge	Berechnet für $FeCl_2 . KCl . 2H_2O$
Fe . . .	24,48	18,19	23,53
K. . . .	14,34	6,02	16,47
Cl . . .	43,96	—	44,82
H_2O . .	17,57	ber. 47,23	15,18
	100,35	—	100,00

menge 10 % an und berechnet man die Korrektur nach der einfachen Gesellschaftsrechnung, so wird das Verhältnis $Fe : K : H_2O$ gleich 1 : 0,87 : 1,76.

Regelmäßig wurde ein kleiner Eisenüberschuß analytisch festgestellt. Besonders mit Rücksicht auf den gleich zu erwähnenden Dilatometerversuch liegt jedoch kein Grund vor, ein kompliziertes Atomverhältnis anzunehmen. Auch beim verwandten Mangan hat das gut charakterisierte[1] Doppelsalz die Formel $MnCl_2 . KCl . 2H_2O$. — Wahrscheinlich ist eine spezifisch verschiedene Adsorption von Eisenchlorür und Chlorkalium an der großen Kristalloberfläche die Ursache des Eisenüberschusses in der Kristallmasse. Die physikalisch-chemischen Untersuchungen über derartige Vorgänge lassen zurzeit noch keine bestimmte allgemeine Schlüsse zu, die Erscheinung selbst wurde jedoch schon verschiedentlich beobachtet[2].

Zur näheren Begründung der Formel $FeCl_2 . KCl . 2H_2O$ auf eine zweite, ganz unabhängige und direkte Weise bestimmte ich die Kontraktion bei der Bildung des Doppelsalzes in verschiedenen Mischungen von $FeCl_2 . 4H_2O$ und KCl. Dort wo das Verhältnis mit dem entstehenden Doppelsalz übereinstimmt, muß die größte Kontraktion beobachtet werden. Zu diesem Zweck füllte ich fünf Dilatometer von sehr nahe gleichem Inhalt mit den untenstehend angegebenen Mischungen und beobachtete gleichzeitig die Doppelsalzbildung bei 38,3°. Ein deutliches Maximum der Kontraktion beim Verhältnis 1 : 1 zeigt an, daß diese Mischung der Zusammensetzung der Verbindung am nächsten liegt.

[1] Saunders, Am. Chem. Journ. 1892. **14**. 127. Mügge, dies. Jahrb. 1892. II. 91.

[2] Vergl. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig. 1909. 165—169.

Mol.-Verhältnis $FeCl_2 . 4H_2O : KCl$	Verhältnis der Kontraktionen
$1\frac{1}{2} : 1$	13,7
$1 : 1$	18,3
$1 : 1\frac{1}{2}$	14,1
$1 : 2$	12,5
$1 : 2\frac{1}{2}$	10,5

Besonders sei noch erwähnt, daß die Kontraktion bei dieser Doppelsalzbildung unter Wasserverlust eine Ausnahme bildet von der bei VAN'T HOFF[1] gegebenen Regel, nach der solche Umwandlungen sonst unter Ausdehnung vor sich zu gehen pflegen.

Die oben beschriebenen Tatsachen weichen von SCHABUS' Angaben bedeutend ab. Er schreibt über die Darstellung seiner Verbindung: „Das Eisenchlorür-Kaliumchlorid $KCl . FeCl . 2HO$[2]. Man erhält diese Doppelverbindung, wenn man 3 Teile Kaliumchlorid in möglichst wenig kochendem Wasser löst, zu dieser Lösung etwas mehr als 4 Teile Eisenchlorür[3] setzt — das nach einigen Minuten ebenfalls aufgelöst wird — und die klare Flüssigkeit von dem beim Kochen sich bildenden Eisenoxyde durch Filtration trennt. Aus der Lösung scheiden sich nach 24 Stunden blaugrüne Kristalle des Eisenchlorür-Kaliumchlorides ab, zwischen welchen sich Würfel von Kaliumchlorid befinden. Dampft man die Mutterlauge ein, so erhält man nach einigen Tagen kleine, aber scharf ausgebildete Kristalle der Doppelverbindung."

Als ich diese Vorschrift mit 30 g KCl, 45 g $FeCl_2 . 4H_2O$ wiederholte, hat sich bei der Abkühlung gleich eine große Menge Chlorkalium abgeschieden, wie es auch die Löslichkeitsbestimmungen (siehe unten) verlangen. Von blaugrünen eisenhaltigen Kristallen war nichts zu bemerken. Beim weiteren Eindampfen scheiden sich scharfe Oktaeder von Chlorkalium ab und schließlich daneben $FeCl_2 . 4H_2O$. Kristallisationen bei 4° ergaben dasselbe. Nur oberhalb 38,3°

[1] Ozean. Salzabl. I. 68.

[2] In jetziger Formulierung $2KCl . FeCl_2 . 2H_2O$.

[3] So bezeichnet SCHABUS immer das Eisenchlorürtetrahydrat.

(Schabus erwähnt eine Temperaturerhöhung nicht) war ein Doppelsalz zu erhalten, jedoch von der oben diskutierten Zusammensetzung $FeCl_2 . KCl . 2H_2O$ und stets in den warzenförmigen Kristallaggregaten. In einer bei 50° angesetzten Kristallisationsreihe bildeten sich bei einer bestimmten Zusammensetzung der Lösung KCl und das Doppelsalz $FeCl_2 . KCl . 2H_2O$ nebeneinander. Ein intermediäres Doppelsalz mit 2KCl tritt also auch bei 50° nicht auf. — Die auffallende Abweichung meiner Resultate von den Angaben von Schabus habe ich nicht erklären können. Wenn nicht irgend eine Verwechslung vorliegt, kann Schabus nur mit einem in mancherlei Hinsicht instabilen Produkte gearbeitet haben.

5. Die Paragenesen der Chlorkalium, Chlormagnesium und Eisenchlorür enthaltenden Verbindungen.

Die Kristallisationen gemischter Lösungen aus Kalium-, Magnesium- und Ferrochlorid lassen sich am besten mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen ermitteln. Aus den auf diese Weise gewonnenen Diagrammen kann man die Ausscheidung aus jeder beliebigen Lösung der Komponenten und die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung verschiedener Verbindungen ablesen. Als Temperaturen der Löslichkeitsbestimmungen wählte ich 22,8° als die untere Bildungstemperatur des Ferromagnesiumchlorids und 43,2°, bei welcher das Eisenchlorürdihydrat eben anfängt aufzutreten. Durch eine Interpolierung lassen sich dann die Daten für 38° mit geringem Fehler ableiten, wodurch der Anschluß an das für diese Temperatur ausgearbeitete Rinneitdiagramm[1] erreicht wird.

Nachdem durch zahlreiche Vorversuche die ungefähre Lage der gesuchten Punkte bestimmt war, wobei im Laufe der Untersuchung öfters eine gegenseitige Kontrolle der Ergebnisse möglich war, wurden schließlich die Zahlen der auf p. 69 und 70 stehenden Tabellen festgelegt. Die in den Spalten I und II angegebenen Zahlen beziehen sich jedesmal auf verschiedene Löslichkeitsbestimmungen. Die Daten für die eisenfreien Lösungen wurden den Angaben von

[1] Boeke, dies. Jahrb. 1909. II. 49.

Temperatur 22,8°.

Punkte	Bodenkörper	Gew.-% Fe			Gew.-% Mg			Gew.-% K			Auf 100 At. (Fe + Mg + K)			
		I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	At. Fe	At. Mg	At. K	Mol. H_2O
C	$FeCl_2 . 4H_2O$	17,62	17,45	17,54	—	—	—	—	—	—	100	—	—	1065
A	Bischofit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	958
B	Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	1171
D	$FeCl_2 . 4H_2O$, Bischofit, Ferromagnesiumchlorid	2,65	2,68	2,67	8,22	8,28	8,25	—	—	—	12,4	87,6	—	886
I	Bischofit, Carnallit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,2	1,8	935
H	Carnallit, Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,7	13,3	1201
F	$FeCl_2 . 4H_2O$, Sylvin . . .	16,54	—	16,54	—	—	—	4,99	—	4,99	69,9	—	30,1	691
N	$FeCl_2 . 4H_2O$, Carnallit, Sylvin	10,19	10,28	10,23	3,21	3,21	3,21	2,96	3,07	3,02	46,6	33,5	19,9	827
L	$FeCl_2 . 4H_2O$, Bischofit, Carnallit	2,73	—	2,73	8,11	—	8,11	0,17	—	0,17	12,5	86,4	1,1	890

Temperatur 43,2°.

Punkte	Bodenkörper	Gew.-% Fe			Gew.-% Mg			Gew.-% K			Auf 100 At. (Fe + Mg + K)			
		I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel	At. Fe	At. Mg	At. K	Mol. H_2O
C	$FeCl_2 . 4H_2O$	18,59	—	18,59	—	—	—	—	—	—	100	—	—	965
A	Bischofit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	909
B	Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	1005
E	$FeCl_2 . 4H_2O$, $FeCl_2 . 2H_2O$, Ferromagnesiumchlorid	5,01	4,98	5,00	7,49	7,38	7,44	—	—	—	22,7	77,3	—	837
D	Bischofit, Ferromagnesiumchlorid	3,47	3,35	3,41	8,16	8,27	8,22	—	—	—	15,3	84,7	—	838
F	$FeCl_2 . 4H_2O$, Ferrokaliumchlorid	17,65	17,63	17,64	—	—	—	5,77	5,60	5,68	68,6	—	31,4	593
G	Sylvin, Ferrokaliumchlorid	17,26	17,34	17,30	—	—	—	6,28	6,24	6,26	65,9	—	34,1	577
I	Bischofit, Carnallit . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,2	1,8	886
H	Carnallit, Sylvin	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84,2	15,8	1099
N	$FeCl_2 . 4H_2O$, Carnallit, Ferrokaliumchlorid . .	9,99	10,07	10,03	4,03	4,01	4,02	2,53	2,75	2,64	43,6	40,0	16,4	763
O	Sylvin, Carnallit, Ferrokaliumchlorid	10,06	10,05	10,06	3,63	3,59	3,61	3,87	3,82	3,85	42,2	34,7	23,1	726
M	$FeCl_2 . 4H_2O$, Carnallit, Ferromagnesiumchlorid	5,72	5,78	5,75	6,99	6,81	6,90	0,58	0,74	0,66	25,5	70,3	4,2	809

Berkeley[1] für KCl, und von van't Hoff und Meyerhoffer[2] für das System $MgCl_2 — KCl — H_2O$ entnommen.

Der Punkt L für 43,2° wurde nicht besonders bestimmt.

In den Fig. 3 und 4 sind die durch die Löslichkeitsbestimmungen gefundenen invarianten Punkte eingetragen und dadurch die Bildungsfelder der verschiedenen Verbindungen abgegrenzt. Auch sind eine Reihe von Konjugationslinien als Kristallisationsbahnen eingezeichnet, die z. T. von den drei Doppelsalzen ausgehen. Hierbei ist auf die geringe Mischkristallbildung beim Carnallit keine Rücksicht genommen. Aus der Lage der Konjugationslinien ergibt sich, welche Feldergrenzen als Kristallisationsbahnen in Betracht kommen. Die Richtung der Änderung der Lösung während der Salzabscheidung ist jedesmal durch einen Pfeil angegeben. In beiden Figuren ist L der Kristallisationsendpunkt, bei 22,8° für Carnallit, Bischofit und $FeCl_2 . 4H_2O$, bei 43,2° für Carnallit, Bischofit und Ferromagnesiumchlorid.

Bei einer Temperaturerhöhung oberhalb 43,2° fängt in E ein Eisenchlorürdihydratfeld an sich zu bilden. Es dehnt sich aus und verdrängt allmählich das Tetrahydrat. Ein Dilatometerversuch mit Tetrahydrat und Carnallit bewies, daß ersteres bis 48,8° neben Carnallit beständig ist, bei dieser Temperatur erreicht also das Dihydratfeld den Punkt N in Fig. 4. Bei ca. 62° tritt Entwässerung von Tetrahydrat bei Gegenwart von Ferrokaliumchlorid ein und hat sich also das Dihydratfeld bis F ausgedehnt. Gleichzeitig verschiebt sich die Grenze der Tetrahydrat- und Dihydratfelder auf EC nach C. Schließlich ist bei 72,6° das Tetrahydratfeld vollständig verschwunden.

Mit Ausnahme des Ersatzes von Eisenchlorürtetrahydrat durch Dihydrat, erfährt das Diagramm Fig. 4 bei Temperaturerhöhung keine wesentliche Änderung. Insbesondere bleibt die Paragenese von Ferrokalium- und Ferromagnesiumchlorid ausgeschlossen. Den Beweis hierfür brachte der Dilatometerversuch mit Eisenchlorür und Carnallit bei weiterer Erwärmung bis 85°, wobei sich kein Anzeichen einer Reaktion ergab. Wäre die Paragenese der beiden Eisendoppelsalze möglich

[1] Phil. Transact. Royal Soc. 1904. A **203**. 207.

[2] Zeitschr. f. Phys. Ch. 1898. **27**. 90; 1899. **30**. 77.

geworden, so würde dadurch zugleich diejenige von Eisenchlorürdihydrat und Carnallit aufgehoben werden und hätte im Dilatometer eine Reaktion vor sich gehen müssen. Die große Stabilität des Carnallit macht auch dessen Zerfall von vornherein unwahrscheinlich.

In Fig. 5 ist das räumliche Diagramm angegeben mit der Temperaturachse senkrecht zur Konzentrationsebene. Der Deutlichkeit halber sind die Gebiete für die beiden neu auf-

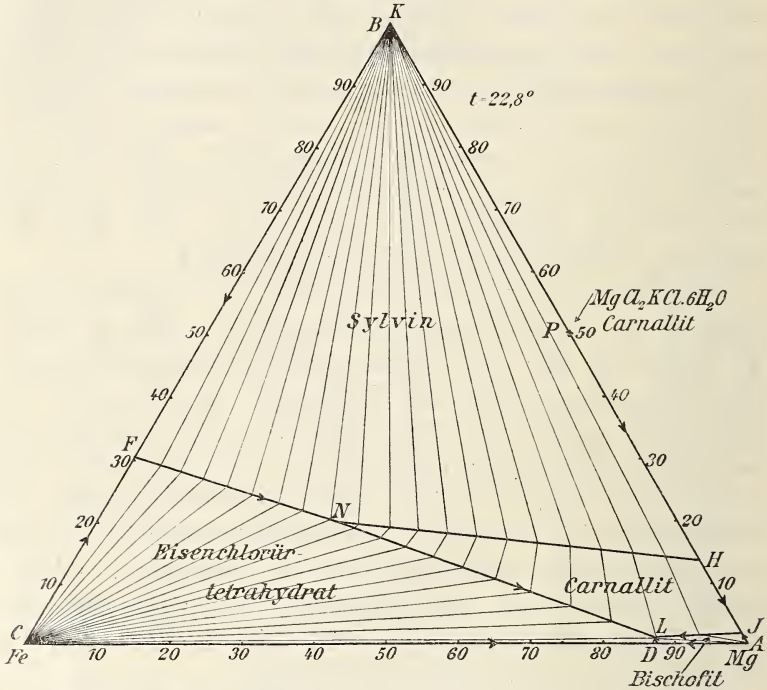

Fig. 3. Gleichgewichte im System $FeCl_2 — MgCl_2 — KCl — H_2O$ bei 22,8°.

tretenden Doppelsalze schraffiert und die vorderen Kanten derselben etwas stärker ausgezogen. Die Durchschnitte für 22,8 und 43,2° entsprechen den Fig. 3 und 4, die Grenze für $FeCl_2 . 4H_2O$ und $MgCl_2 . 6H_2O$ unterhalb 22,8° ist schematisch zugefügt, ebenso diejenige von Ferromagnesiumchlorid und $FeCl_2 . 2H_2O$ (vergl. p. 63). Die untere Temperaturgrenze des Gebietes für Ferrokaliumchlorid wurde dilatometrisch mittels eines Gemisches aus Eisenchlorür,

Chlorkalium und 25 % Carnallit zu 33.8° bestimmt. Für die Lage der Grenzfläche von Eisenchlorürtetra- und -dihydrat waren die p. 71 besprochenen paragenetischen Verhältnisse zusammen mit den Temperaturpunkten 43.2, 48.8, 62 und 72.6° maßgebend.

Aus dem Raumdiagramm läßt sich deutlich ersehen, daß das Doppelsalz Ferrokaliumchlorid im Temperaturintervall

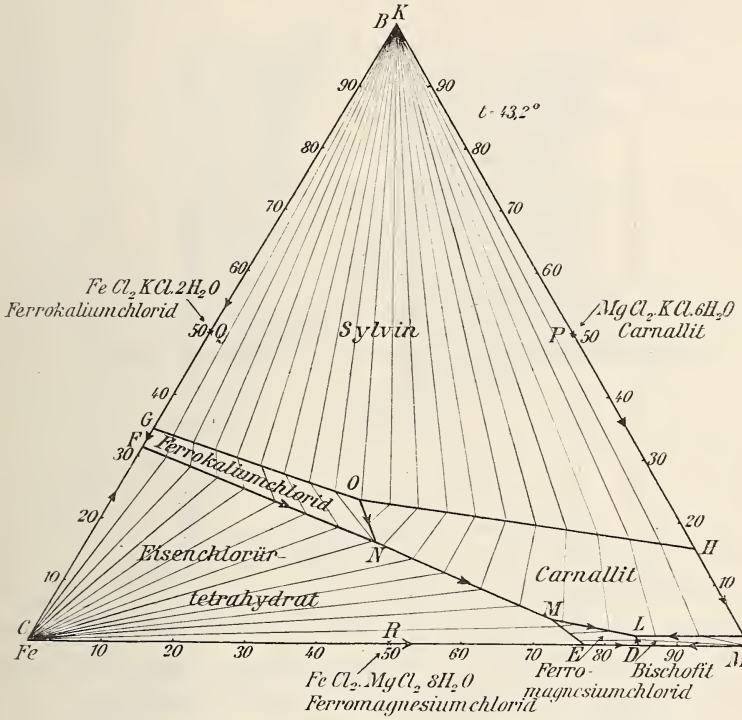

Fig. 4. Gleichgewichte im System $FeCl_2 — MgCl_2 — KCl — H_2O$ bei 43,2°.

33,8—38,3° nur bei Gegenwart der Komponente Chlormagnesium auftreten kann.

Aus dem Diagramm Fig. 4 ist wiederum ersichtlich (vergl. p. 63), daß Ferromagnesiumchlorid als ein wahrscheinliches Salzmineral zu betrachten ist, in Paragenese mit Carnallit oder Bischofit. Mit Sylvin zusammen kann es sich nicht bilden. Auch Eisenchlorürtetrahydrat könnte sich leicht ausgeschieden haben und oberhalb 43.2° das Eisenchlorür-

dihydrat. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß Ferrokaliumchlorid sich als Mineral der Kalisalzlager gebildet hat, erstens weil es eine hohe Eisenchlorür- und geringe Chlormagnesiumkonzentration erfordert und zweitens weil sich bei

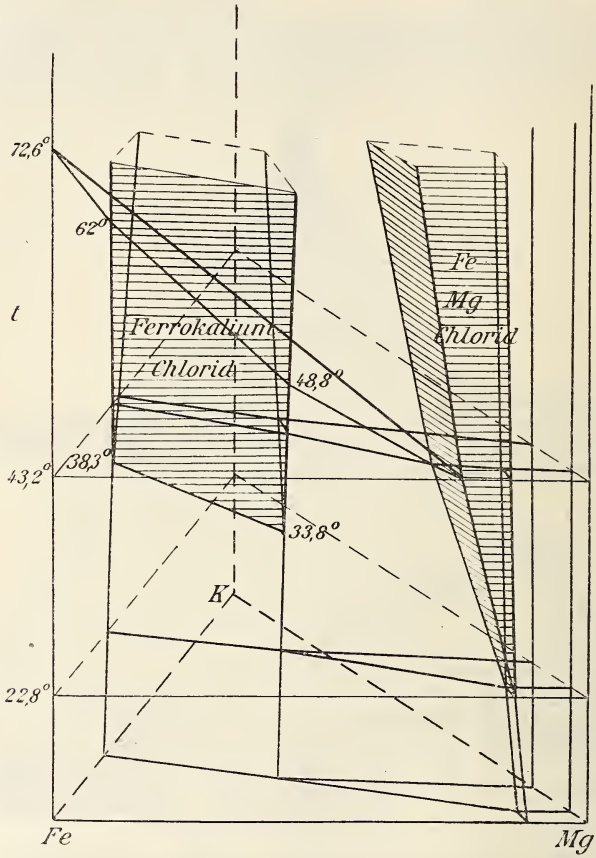

Fig. 5. Raumdiagramm für das System $FeCl_2 — MgCl_2 — KCl — H_2O$.

gleichzeitiger Gegenwart von Chlornatrium wohl eher Rinneit gebildet haben wird.

Die Paragenese von Carnallit und Eisenchlorürtetrahydrat ist nach obigem nur unterhalb 43,2—48,8° möglich und diejenige von Dihydrat und Carnallit nur oberhalb dieses Temperaturintervalls. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der chloridischen Salzverbindungen, besonders wenn es sich um

eine einfache Entwässerung handelt wie beim $FeCl_2 . 4H_2O$ und $FeCl_2 . 2H_2O$, darf man diese Verbindungen, wenn sie als Naturprodukte auftreten, als das Resultat wirklicher Gleichgewichtszustände auffassen. So könnten die hier erwähnten Paragenesen für die Temperaturbestimmung der Salzlagerbildung von Bedeutung werden, sobald das Eisenchlorür in dem Carnallit der Lagerstätten entdeckt werden sollte.

Auffallend ist in den beiden Diagrammen die Ausdehnung des Carnallitfeldes. Darnach bildet sich der Carnallit aus einer stark eisenchlorürhaltigen Lösung so leicht, daß das Doppelsalz fast unzersetzt aus einer solchen Lösung umkristallisiert werden kann. Sobald die Linie P C das Carnallitfeld trifft, wäre die Bedingung hierfür erfüllt.

Ist außer den genannten Komponenten auch Chlornatrium vorhanden, so ist dessen Löslichkeit in stark eisenchlorür- und chlormagnesiumhaltigen Laugen so gering, daß es wie die Kalksalze bei den Untersuchungen von van't Hoff die Lage der Feldergrenzen nicht wesentlich ändern wird. Nur kommen Steinsalz und Rinneit als mögliche Bodenkörper hinzu. Das Rinneitfeld muß in der Hauptsache mit dem Ferrokaliumchloridfelde zusammenfallen und sich noch in das Carnallit- und Sylvinfeld hinein erstrecken, weil die hierdurch bedingten Paragenesen synthetisch beobachtet wurden. Ob Rinneit mit Ferromagnesiumchlorid zusammen vorkommen kann, oder vielmehr aus dieser Kombination der stabile Carnallit hervorgehen würde, ob sich also das Rinneitfeld bis zu M (Fig. 4) erstrecken wird, kann erst durch eine spezielle Untersuchung entschieden werden. — Rundum das Rinneitfeld ist überall Steinsalz der natriumhaltige Bodenkörper, also an der Seite A C entlang, wo der Kaliumgehalt, und an der Seite A B entlang, wo der Eisengehalt zu klein für Rinneitbildung ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird eine Übersicht der eisenhaltigen Mineralien der Kalisalzlagerstätten gegeben (Rinneit, Eisenchlorid als Gemengteil von Kalisalzen, Eisenglanz, Magnetit, Pyrit, Eisenborazit).

2. Carnallit besitzt in geringem Maße die Fähigkeit, zweiwertiges Eisen in isomorpher Vertretung des Magnesiums aufzunehmen. Eisenchlorid kann in die Konstitution des Carnallit nicht eintreten. Im Anschluß an diese Tatsachen wird die Rotfärbung des Carnallit durch Eisenglanz besprochen.

3. Eisenchlorürtetrahydrat geht in Berührung mit gesättigter Lösung bei 72,6° in Dihydrat über. Bei gleichzeitiger Sättigung an Ferromagnesiumchlorid bildet sich Eisenchlorürdihydrat schon bei 43,2°.

4. Ein neues triklin kristallisierendes Doppelsalz Ferromagnesiumchlorid $FeCl_2 . MgCl_2 . 8H_2O$ entsteht bei 22,8° aus den Komponenten. Das Diagramm des Systems $FeCl_2 — MgCl_2 — H_2O$ wurde für 22,8 und 43,2° mittels Löslichkeitsbestimmungen festgelegt.

5. Chlorkalium und Eisenchlorürtetrahydrat bilden bei 38,3° unter Kontraktion ein Doppelsalz $FeCl_2 . KCl . 2H_2O$, unterhalb dieser Temperatur scheiden sich die Komponenten einzeln aus. Das von Schabus eingehend beschriebene Doppelsalz $FeCl_2 . 2KCl . 2H_2O$ tritt im System der Gleichgewichte nicht auf. Die Angaben von Schabus stehen mit den Gleichgewichtsbestimmungen in verschiedener Hinsicht in Widerspruch.

6. Das vollständige Diagramm für gesättigte, Eisenchlorür, Chlorkalium und Chlormagnesium enthaltende Lösungen wurde für 22,8 und 43,2° bestimmt. Mit Hilfe von Dilatometerbeobachtungen konnte daraus das Verhalten bei zwischenliegenden Temperaturen und bis ca. 85° abgeleitet werden. Aus den synthetisch gefundenen Paragenesen lassen sich Schlüsse auf mögliche Mineralvorkommnisse ziehen.

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: 1911

Band/Volume: 1911

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

Artikel/Article: Uber die Eisensalze in den Kalisalzlagerstätteu. 48-76