



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,
Petrographie und Geologie**

Marc, Robert

Jena, 1911

Die Untersuchungen van't Hoffs über die ozeanischen Salzablagerungen
(Fortsetzung)

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)

XI. Vorlesung.

Die Untersuchungen van't Hoff's über die ozeanischen Salzablagerungen (Fortsetzung).

Literatur.

van't Hoff: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, 1. u. 2. Heft.
H. Precht: Die norddeutsche Kaliindustrie; herausgegeben von Ehrhardt.
Ders., Sekundäre Salzbildungen im Kalisalzlager. Zeitschr. d. Ver. d. Ingen.
1898, 42, S. 677.

Ders., Kalisalze, primäre und sekundäre. Zeitschr. für angew. Chem. 1899,
S. 186.

Sowie die im vorigen Kapitel angeführte Literatur.

Eine große Vereinfachung in dem bisher betrachteten System bestand darin, daß ein ganz wesentlicher Bestandteil, der an den Salzen der Staffurter Lager in erster Linie beteiligt ist, bisher vernachlässigt wurde. Es ist dies das Chlornatrium. Dieses Chlornatrium müssen wir aber naturgemäß bei unseren Betrachtungen mit berücksichtigen und es entsteht nun die Frage, wie in einer einzelnen Figur dieser weiteren Komponente Rechnung zu tragen ist.

Hier hilft nun der glückliche Umstand, daß das Chlornatrium im Meerwasser in großem Überschuß vorhanden ist und daß infolgedessen stets zuerst Sättigung an Chlornatrium auftreten muß. Vor allen anderen Stoffen scheidet sich eine große Menge Steinsalz ab und wenn schließlich bei fortgesetzter Einengung Sättigung auch an den anderen Stoffen eintritt, so kristallisiert jeder von ihnen stets gleichzeitig mit Chlornatrium. Längs einer Kristallisationsbahn kristallisieren zwei Stoffe neben Chlornatrium und in einem Kristallisationsendpunkt drei Stoffe neben Chlornatrium. Dadurch wird es überflüssig, die Lösungslinie des Chlornatriums zur Darstellung zu bringen.

Durch das Hinzukommen des Natriumchlorids kommen aber nun noch eine ganze Reihe von Salzen in Frage und zwar:

Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Thenardit}$,
 Natriumkaliumsulfat $\text{Na}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 = \text{Glaserit}$,
 Natriummagnesiumsulfat $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Astrakanit}$,
 Magnesiumkaliumsulfat $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 (ein Teil des Kaliums isomorph durch Natrium vertreten) =
 Leonit;

ferner werden durch die Gegenwart des Chlornatriums bei 25°
 beständig:

Magnesiumsulfatkaliumchlorid $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Kainit}$,
 und bei Gegenwart von Chlornatrium und reichlich Chlor-
 magnesium:

Magnesiumsulfat-Monohydrat $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Kieserit}$.

Das Natriumsulfat können wir nun immer als durch doppelte
 Umsetzung aus Natriumchlorid und Magnesiumsulfat entstanden
 denken nach der Formel:

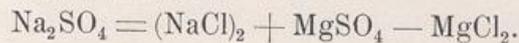


Tabelle V.

Sättigung aus Chlornatrium und:	Auf 1000 Mole H_2O in Molen				
	(ClNa) ₂	(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄
O.	55,5	—	—	—	—
A. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1	—	106	—	—
B. KCl	44,5	19,5	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	12,5
D. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Carnallit	1	0,5	105	—	—
E. KCl , Carnallit	2	5,5	70,5	—	—
F. KCl , Glaserit	44	20	—	—	4,5
G. Na_2SO_4 , Glaserit	44	10,5	—	—	14,5
H. Na_2SO_4 , Astrakanit	46	—	—	16,5	3
I. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Astrakanit	26	—	7	34	—
J. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4	—	67,5	12	—
K. $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Kieserit	2,5	—	79	9,5	—
L. Kieserit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1	—	101	5	—
M. KCl , Glaserit, Schönit	23	14	21,5	14	—
N. KCl , Schönit, Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	—
P. KCl , Leonit, Kainit	9,5	9,5	47	14,5	—
Q. KCl , Kainit, Carnallit	2,5	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85,5	8	—
S. Na_2SO_4 , Glaserit, Astra- kanit	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrakanit, Schö- nit	27,5	10,5	16,5	18,5	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10,5	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10,5	7,5	42	19	—

Wenn wir also dasselbe System wie das im vorhergehenden Kapitel betrachtete, aber unter Hinzuziehung des Natriumchlorids, wiederum so zur Darstellung bringen wollen wie dies dort geschehen ist, so kann der Gehalt an Natriumsulfat stets durch gleichviele Mole Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid (letztere negativ gerechnet) zum Ausdruck gebracht werden, da ja der Gehalt an Natriumchlorid nicht zur Darstellung gelangt. Wir erreichen dies, wenn wir die Konzentration des Natriumsulfats auf einer Geraden auftragen, die den Winkel zwischen der Verlängerung der Magnesiumchloridlinie AO über den Nullpunkt hinaus und der Magnesiumsulfatlinie OC halbiert. Mit Hilfe der vorstehenden Analysenwerte (Tabelle V) ermitteln wir die Zusammensetzung der invarianten Punkte und verbinden diese durch Linien. Auf diese Weise gelangen wir zu der Fig. 102, in der die einzelnen Existenzgebiete der bei 25° möglichen Salze, die neben Chlornatrium auftreten können, zur Darstellung gebracht sind.

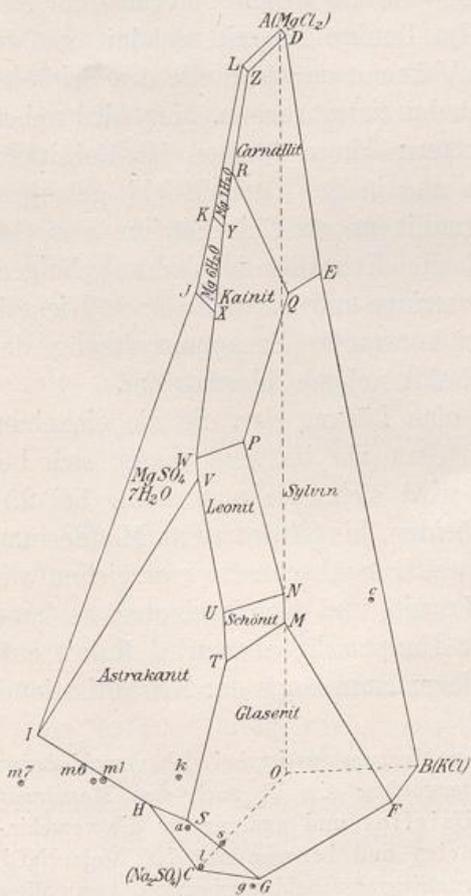


Fig. 102.

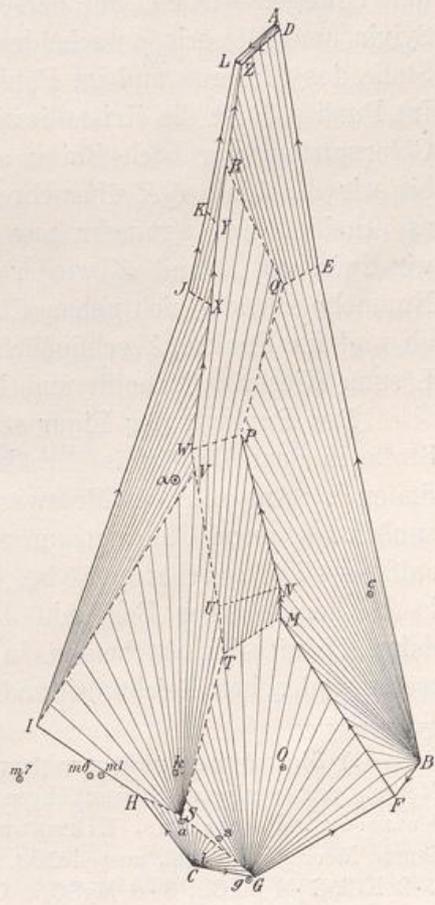


Fig. 103.

Die Punkte m_7 , m_6 , m_1 sind die Kristallisationsmittelpunkte derjenigen Lösungen, die neben Chlornatrium noch an Magnesiumsulfat + 7, 6 und 1 Wasser gesättigt sind, a ist der Kristallisationsmittelpunkt des Astrakanits, k des Kainits, l des Leonits, s des Schönits, g des Glaserits und c des Carnallits, während die Mittelpunkte des Bischoffits, Sylvins und Thenardits in den Achsenpunkten A , B und C liegen. Von diesen Mittelpunkten sind die Kristallisationswege der Fig. 103 gezogen worden und mit deren Hilfe die Kristallisationsbahnen konstruiert worden, die durch Pfeile angedeutet sind. Der Punkt Z ist Kristallisationsendpunkt, in ihm sind Carnallit, Bischoffit und Kieserit neben der Lösung und Chlornatrium beständig.

Wir lassen zunächst eine Lösung, die durch den Punkt O dargestellt sein möge, isotherm verdampfen. Es scheidet sich Glaserit neben Chlornatrium aus. Wir bewegen uns auf der durch O gehenden Kristallisationslinie und treffen auf die Kristallisationsbahn FM und nun bewegen wir uns auf derselben, während neben Chlornatrium sich Sylvin und Glaserit ausscheiden. Im Punkte M tritt Schönit an die Stelle des Glaserits und im Punkte N Leonit an die Stelle des Schönits. Im Punkte P ist die Kristallisationsbahn unterbrochen, hier wird neben Chlornatrium nur noch Kainit auftreten; wir verbleiben im Kainitfeld, bis wir die Linie QR überschreiten und in das Carnallitfeld gelangen, es scheidet sich nunmehr nur Carnallit neben Chlornatrium aus, bis wir zwischen R und Z wieder auf die Kristallisationsbahn gelangen. Nunmehr scheidet sich neben Chlornatrium und Carnallit noch Kieserit ab und im Punkte Z schließlich bei konstanter Zusammensetzung der Lösung Kieserit, Carnallit und Bischoffit neben Chlornatrium.

Der Punkt a der Figur stellt eine Lösung dar, die die einzelnen Stoffe in dem Verhältnis enthält, in dem sie im Meerwasser sich befinden¹⁾. Aus solchem Meerwasser wird sich, wie man sieht, bei 25° zunächst dauernd Chlornatrium abscheiden, bis Sättigung an Magnesiumsulfat + 7 Wasser erreicht ist, bei weiterer Abscheidung erreichen wir in W gerade einen Eckpunkt des Leonit- und Kainitgebietes, es kann daher Leonit sich abscheiden, in der Hauptsache aber wird Kainit auftreten und neben Reichardt und Chlornatrium längs der Kristallisations-

1) Die relative Zusammensetzung des Meerwassers ist bei den verschiedenen Meeren nur geringen Schwankungen unterworfen; sie ist nach den Messungen Natterers, Pettersons, Eikmanns, Usiglios und anderer für die verschiedenen Meere im Mittel, ausgedrückt in Molen und bezogen auf 100 Mole NaCl: 2.2 KCl, 7.8 MgCl₂, 3.8 MgSO₄. Chlornatriumausscheidung beginnt, wenn diese Menge in 1064 Molen Wasser enthalten ist.

bahn WX kristallisieren. Im Punkte X muß der Reichardt durch Magnesiumsulfat + 6 Wasser und im Punkte Y dieses letztere durch Kieserit abgelöst werden, während im Punkte R an die Stelle des Kainits der Carnallit tritt. Im Punkte Z schließlich werden Chlornatrium, Kieserit, Carnallit und Bischoffit zur Abscheidung gelangen.

Diese vier Salze bilden also unter allen Umständen das Endprodukt der Kristallisation. Es sind dies die Komponenten des bekannten Hauptsalzes des Staßfurter Salzlagers, so genannt, weil es das Hauptmaterial zur Gewinnung des wertvollen Kalisalzes, des Carnallits, liefert.

Aus der Fig. 103 geht nun ohne weiteres hervor, daß bei einer sich bei 25° vollziehenden Eindampfung gewisse Mineralkombinationen nicht auftreten können, nämlich aller derjenigen Mineralien, deren Gebiete sich nicht berühren. So wäre bei dieser Temperatur z. B. „Paragenese“ von Sylvin und Kieserit ausgeschlossen.

Nun findet sich aber eine solche Paragenese in dem bekannten Hartsalz. Diese Tatsache zeigt uns, daß es wichtig ist, die Existenzgebiete der einzelnen Salze nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei einer Reihe verschiedener Temperaturen zu untersuchen, denn zweifellos war ja die Temperatur, bei der die Verdampfung erfolgte, starken Schwankungen unterworfen und gerade in den heißesten Zeiten wird sich dieselbe besonders kräftig vollzogen haben. So ist es klar, daß es wichtig ist, die Änderungen, die unsere Figur gerade bei höheren Temperaturen erfährt, zu studieren. Es hat denn auch van't Hoff diese Änderungen bis zu Temperaturen von 83° hinauf verfolgt und auch für einige tiefere Temperaturen dieselben ermittelt.

Die Umwandlungsvorgänge und die Methode ihrer Untersuchung.

Wie wir gesehen hatten, sind in den von uns betrachteten Fällen solche Lösungen, bei denen drei feste Stoffe neben Chlornatrium am Boden liegen, wo also drei Felder zusammenstoßen, nur bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur invariant. Druck und Temperatur können wir also noch variieren, ohne daß die Koexistenz dieser Felder gestört wird. Halten wir weiterhin den Druck konstant, so können wir immer noch über die Temperatur disponieren. Bei einer bestimmten Temperatur kann aber ein neuer Stoff bei der gegebenen Zusammensetzung der gesättigten Lösung stabil werden. Dann tritt ein neuer Bodenkörper auf und die Lösung wird nunmehr bei gegebenem Druck invariant. Ändern wir also jetzt die Temperatur weiter, so kann diese

Koexistenz von vier Bodenkörpern nicht fortbestehen. Einer derselben muß verschwinden. Dies besagt natürlich nun noch nicht, daß er jetzt überhaupt für die neue Temperatur unbeständig wird, er wird nur bei der betreffenden Zusammensetzung der Lösung für diese Temperatur unbeständig. Mit anderen Worten, der neu entstehende Stoff drängt das Existenzfeld eines anderen von der Koexistenz mit den beiden übrigen ab. Wir wählen als Beispiel den Koexistenzpunkt der drei Felder von Glaserit, Astrakanit und Thenardit, die, wie aus Fig. 103 hervorgeht, bei 25° nebeneinander beständig sind und zeichnen der Einfachheit halber ihre Existenzfelder rechteckig. Im Punkte *A* (Fig. 104) sind die drei Stoffe koexistent. Bei 46° tritt nun hier ein neuer Stoff auf, der Vanthoffit, der sich aus Thenardit und Astrakanit unter Wasserabspaltung bildet. Bei dieser Temperatur und nur bei dieser sind also im Punkte *A* vier feste Stoffe Thenardit, Astrakanit, Glaserit und Vanthoffit neben Chlornatrium und der Lösung beständig. Die Temperatur 46° ist also ein Umwandlungspunkt. Erhöhen wir die Temperatur nur ein wenig, so wird die Koexistenz der vier Stoffe zerstört, indem sich das Vanthoffitfeld verbreitert und den Astrakanit von dem Glaseritfeld abtrennt. So entstehen zwei neue Punkte *B* und *C*, in denen je drei Stoffe koexistent sind (Fig. 105), während in dem alten Punkt *A* jetzt die Felder von Thenardit, Glaserit und Vanthoffit zusammenstoßen. Bei steigender Temperatur kann sich das Vanthoffitfeld natürlich immer weiter ausdehnen und es wird schließlich stets Vanthoffit entstehen müssen, wenn Thenardit und Astrakanit zusammenkommen. Das Vanthoffitfeld trennt dann das Thenarditfeld vom Astrakanitfeld vollständig ab (Fig. 106).

Ganz ähnlich werden die Erscheinungen sein, die man beobachten wird, wenn irgend ein Stoff bei einer bestimmten Zusammensetzung oberhalb einer bestimmten Temperatur unbeständig wird. Als Beispiel führen wir die Koexistenz von Magnesiumsulfathexahydrat, Heptahydrat und Kainit an (Fig. 107). Mit zunehmender Temperatur wird der Reichardt tit unbeständiger, in reinem Zustand geht er bei 48° in das Hexahydrat über. In einer gesättigten Lösung von Chlornatrium ist er jedoch schon bei 31° gegenüber dem Hexahydrat unbeständig und durch die Gegenwart von anderen Chloriden wird sein Existenzbereich noch weiter erniedrigt. Es wird also das Reichardt titfeld mit steigender Temperatur zunächst in Berührung mit Kainit und Leonit unbeständig werden. Bei 27° stoßen die Felder von Hexahydrat, Kainit, Leonit und Heptahydrat zusammen (Fig. 108), oberhalb dieser Temperatur ist also eine Paragenese von Reichardt tit neben Kainit ausgeschlossen.

Bei 27,5° stoßen die Felder von Reichardt, Hexahydrat, Leonit und Astrakanit zusammen. Dies ist die Temperatur oberhalb welcher der Reichardt neben Leonit nicht mehr beständig ist (Fig. 109). Bei weiter steigender Temperatur wird das Reichardtfeld vollständig vom Kainit- und Leonitgebiet abgetrennt (Fig. 110), um schließlich bei 31° vollständig zu verschwinden (Fig. 111).

Berücksichtigen wir jetzt noch, daß an der Peripherie der Figur, wo Systeme dargestellt sind, die nur aus je zwei Komponenten neben

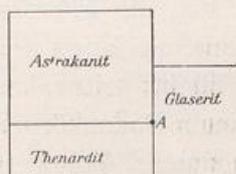


Fig. 104.

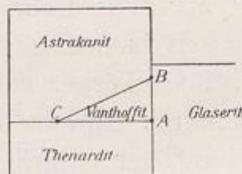


Fig. 105.



Fig. 106.

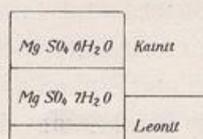


Fig. 107.

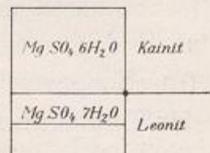


Fig. 108.

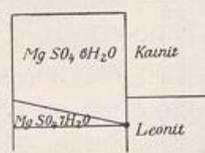


Fig. 109.

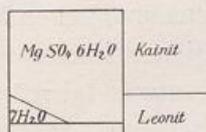


Fig. 110.

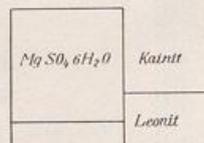


Fig. 111.

Fig. 104. + 46° im Punkte A tritt Vanthoffit auf.

Fig. 105. Oberhalb 46°: der Vanthoffit trennt den Astrakanit vom Koexistenzpunkt A ab.

Fig. 106. Oberhalb 49°: Astrakanit ist neben Thenardit nicht mehr existenzfähig.

Fig. 107. Unterhalb 27° Koexistenz von Reichardt, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und Kainit.

Fig. 108. 27° Koexistenz der drei obigen Salze mit Leonit. Invarianter Punkt.

Fig. 109. 27,5° Reichardt neben Kainit nicht mehr beständig, dagegen neben Leonit, Astrakanit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Invarianter Punkt.

Fig. 110. Oberhalb 27,5° Reichardt auch neben Leonit nicht mehr beständig.

Fig. 111. Oberhalb 31° Reichardt neben Chlornatrium nicht mehr beständig, das Reichardtfeld ist verschwunden.

Chlornatrium und Wasser bestehen, der Punkt invariant ist, wenn je drei Felder in einem Punkt zusammenstoßen; das was oben für im Innern der Figur gelegene Punkte bei Gegenwart von drei resp. vier Feldern gesagt worden ist, gilt demnach an der Peripherie ohne weiteres für Punkte bei Gegenwart von zwei bzw. drei Feldern.

Nach diesen Erörterungen werden wir ohne weiteres die nachstehenden Betrachtungen verstehen können.

Nur noch einige Worte über die Methoden, die zur Bestimmung der Umwandlungsvorgänge angewendet wurden. Es kommen im wesentlichen zwei Methoden in Betracht, die dilatometrische und die tensimetrische.

Das Dilatometer ist ein nach Art eines großen Thermometers geformtes Rohr (Fig. 112). In der Regel befindet sich der Bodenkörper in Berührung mit seiner gesättigten Lösung, die auch noch bis zu einer bestimmten Höhe in dem kalibrierten Dilatometerrohre reicht. Das Dilatometer wird nach der Füllung beiderseits geschlossen. Erwärmt man das Rohr, so dehnt sich die Flüssigkeit in demselben stetig aus, so lange der Bodenkörper der gleiche bleibt; tritt aber durch Umwandlung ein neuer Bodenkörper auf, der natürlich auch ein anderes Volumen besitzt, so findet eine sprungweise Änderung im Volumen des Bodenkörpers und mithin auch des ganzen Dilatometerinhaltes statt. Durch mehrfaches Steigern und Sinkenlassen der Temperatur kann der Punkt, wo eben die Änderung im Bodenkörper stattfindet, die Umwandlungstemperatur, festgelegt werden.

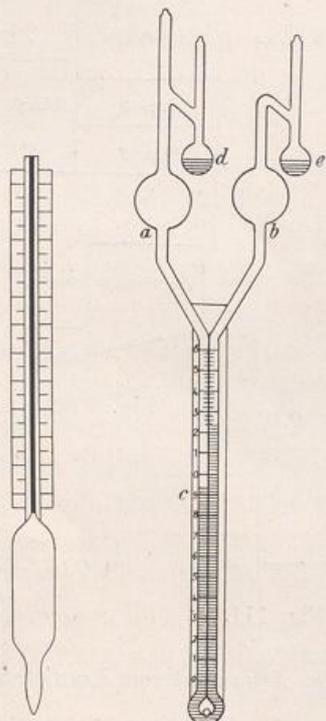


Fig. 112.

Fig. 113.

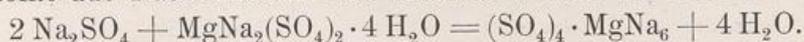
Zu den tensimetrischen Messungen dient das Differentialtensimeter von Bremer-Frowein in etwas abgeänderter Form¹⁾ (Fig. 113). Bringen wir in die Kugeln *d* und *e* zwei Stoffe mit meßbarem Dampfdruck, z. B. in die eine eine wäßrige Lösung, in die andere ein Hydrat, und halten wir beide Kugeln auf gleicher Temperatur, so können wir an dem Manometerrohr *c* direkt die Differenz der Dampfdrucke ablesen. Füllen wir in die eine der Kugeln einen Stoff, dessen Dampfdruck praktisch gleich Null ist, z. B. Phosphor-pentoxyd, so können wir mit dem Differentialtensimeter auch die absoluten Werte der Dampfdrucke bestimmen.

Die Verwendung des Differentialtensimeters zur Bestimmung von Umwandlungspunkten beruht nun auf folgenden Tatsachen: Die meisten der beobachteten Umwandlungen bestehen in der Abgabe von Wasser, indem entweder der betreffende Stoff in ein niederes Hydrat übergeht, oder mit einem anderen Stoff eine Verbindung bildet, die weniger Wasser enthält als die beiden Komponenten. Beispiele sind für den

Die Verwendung des Differentialtensimeters zur Bestimmung von Umwandlungspunkten beruht nun auf folgenden Tatsachen: Die meisten der beobachteten Umwandlungen bestehen in der Abgabe von Wasser, indem entweder der betreffende Stoff in ein niederes Hydrat übergeht, oder mit einem anderen Stoff eine Verbindung bildet, die weniger Wasser enthält als die beiden Komponenten. Beispiele sind für den

1) van't Hoff, Goldschmidt u. Jorissen, Zeitschr. f. phys. Ch. 17, 51.

ersteren Fall: Übergang des Reichardtits in Hexahydrat, oder des Hexahydrats in Monohydrat; für den letzteren Fall: die Bildung von Vanthoffit aus Natriumsulfat und Astrakanit nach der Formel:

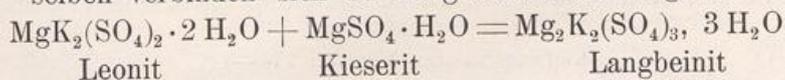


Wie wir in Kap. 8 gesehen hatten, wird ein Hydrat an der Luft unbeständig, wenn sein Wasserdampfdruck größer geworden ist als der Wasserdampfdruck der Atmosphäre. In Berührung mit einer Lösung wird ganz ebenso ein Hydrat unbeständig, wenn sein Wasserdampfdruck größer geworden ist als derjenige der betreffenden Lösung. So erwies sich z. B., daß eine an Magnesiumsulfathexahydrat, Carnallit, Magnesiumchlorid und Chlornatrium gesättigte Lösung, eine niedrigere Tension besitzt als das feste Magnesiumsulfathexahydrat, es kann daher das letztere mit einer solchen Lösung nicht im Gleichgewicht sein, sondern muß unter Bildung eines Entwässerungsproduktes zerfallen. Dies ist in diesem speziellen Fall der Kieserit. Der große Vorteil des Tensimeters besteht darin, daß die Umwandlungen garnicht einzutreten brauchen, um den Umwandlungspunkt zu bestimmen. Umwandlungspunkt wird eben diejenige Temperatur sein, wo die Dampfdrucke der Lösung und des betreffenden Hydrats eben gleich werden. Gerade bei den Entwässerungsvorgängen treten, wie van't Hoff gezeigt hat, außerordentlich leicht Verzögerungen ein und wir würden sie daher eventuell im Dilatometer garnicht auffinden können.

Die wichtigsten Änderungen bei höheren Temperaturen:

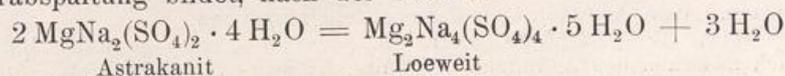
1. Bei 26° wird Schönit unbeständig, es treffen direkt zusammen Leonit und Glaserit.
2. Bei 31° wird der Reichardt tit unbeständig.
3. Bei 36° verschwindet auch das Magnesiumsulfat + 6 Wasser und das einzige beständige Hydrat des Magnesiumsulfats bleibt oberhalb dieser Temperatur der Kieserit.

4. Leonit wird oberhalb 37,5° neben Kieserit unbeständig, dieselben verbinden sich zu Langbeinit nach folgender Formel:

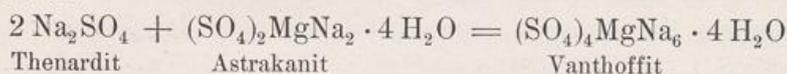


Das Langbeinitfeld schiebt sich also zwischen das Kieserit- und Leonitfeld.

5. Bei 43° tritt Loewit auf, der sich aus Astrakanit unter Wasserabspaltung bildet, nach der Formel:



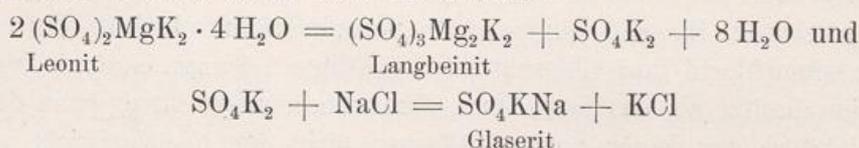
und bei 48° der Vanthoffit, der aus Thenardit und Astrakanit nach der Formel:



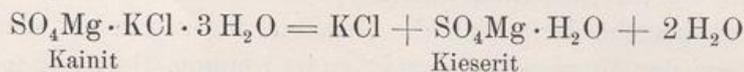
gebildet wird. Diese beiden Verbindungen trennen das Astrakanitfeld einerseits von dem Thenarditfeld, andererseits von dem Kieseritfeld ab.

6. Oberhalb 60° geht der Astrakanit vollständig in Loewit über.

7. Oberhalb 61,5° wird der Leonit unbeständig, indem er Langbeinit und Glaserit bildet nach der Formel:



8. Oberhalb 83° schließlich wird auch der Kainit nicht mehr existenzfähig, indem er in Chlorkalium und Kieserit zerfällt:



Bei dieser Temperatur sind nur noch Thenardit, Vanthoffit, Loewit, Kieserit, Glaserit, Langbeinit, Sylvit, Carnallit und Bischoffit beständig.

Die Änderungen, die das bei 25° studierte System in dem Temperaturintervall bis 83° erfährt, sind in den vereinfachten rechteckigen Diagrammen (Fig. 114—125) zur Darstellung gebracht. In diesen Figuren sind ohne wesentliche Rücksicht auf die tatsächliche Ausdehnung der Existenzfelder dieselben nur so angeordnet, daß die zwischen je zwei Stoffen bestehenden Abgrenzungen zum Ausdruck gebracht werden. Dadurch gestatten diese Figuren ohne weiteres die Frage zu erledigen, welche Paragenesen bei den verschiedenen Temperaturen möglich sind.

Prüfung der experimentellen Ergebnisse an den natürlichen Vorkommen.

In allen Fällen bis zur der obersten untersuchten Temperatur ist der Punkt, der dem Carnallit-, Bischoffit- und Kieseritfeld gemeinsam

Erklärung zu den Figuren 114—117.

Fig. 114. Temp. 26°. Das Schönitfeld ist verschwunden; Astrakanit-, Glaserit- und Leonitfeld stoßen zusammen.

Fig. 115. Temp. 31°. Das Reichardtiefeld (*Mg. 7* der Figur) ist verschwunden; das Hexahydrat (*Mg. 6* der Figur) stößt direkt mit dem Astrakanit- und Leonitfeld zusammen.

Fig. 116. Temp. 35,5°. Das Hexahydrat ist verschwunden; das Kieseritfeld stößt direkt mit dem Astrakanit- und Leonitfeld zusammen.

Fig. 117. Temp. 37,5°. Langbeinit (*Lb.* der Figur) wird beständig und schiebt sich zwischen das Astrakanit-, Kainit-, Kieserit- und Leonitfeld.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
Mg.6	Kainit	Sylvin
Mg.7	Leonit	
Astr.	Glas.	
Then.		

Fig. 114.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
Mg.6	Kainit	Sylvin
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 115.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
	Leonit	
Astr.	Glas.	
Then.		

Fig. 116.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
	Lb.	
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 117.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
	Lw.	Sylvin
	Lb.	
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 118.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
	Lw.	Sylvin
	Lb.	
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 119.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
	Lw.	Sylvin
	Lb.	
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 120.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
	Lb.	
Loew.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 121.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
	Langb.	
Loew.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 122.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
	Kain.	Sylvin
Loew.	Langb.	
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 123.

Bischoffit		
Kieserit	Carn.	
Loew.	Langb.	Sylvin
	Kn.	
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 124.

Bischoffit		
Kieserit	Carn.	
Loew.	Langb.	Sylvin
	Glas.	
Vnth.		
Then.		

Fig. 125.

Erklärung zu den Figuren 118—125.

Fig. 118, 119, 120, 121. Temp. 47°, 48,5°, 49°, 55°. Der bei 43° entstehende Loewit (*Lw.* der Figur) und der bei 46° entstehende Vanthoffit (*Vh.* der Figur) trennen allmählich das Astrakanitfeld vom Kieseritfeld bzw. vom Thenarditfeld. Das Langbeinitfeld dehnt sich aus und trennt das Kainitfeld vom Leonitfeld (Fig. 121 letztes Stadium).

Fig. 122. Temp. 60°. Der Astrakanit ist verschwunden, Loewit-, Vanthoffit- und Glaseritfeld stoßen direkt zusammen.

Fig. 123. Temp. 61,5°. Das Leonitfeld ist verschwunden, Langbeinit-, Loewit- und Glaseritfeld stoßen zusammen.

Fig. 124 u. 125. Temp. 72—83°. Das Kainitfeld verschwindet; Langbeinit-, Kieserit- und Sylvinitfeld stoßen zusammen.

An m. Die invarianten Punkte, in denen je vier Felder bzw. an der Peripherie je drei Felder zusammenstoßen, sind durch einen schwarzen Punkt ausgezeichnet.

ist, Kristallisationsendpunkt, bei allen diesen Temperaturen wird also das Hauptsalz letztes Abscheidungsprodukt sein.

In der älteren Ablagerungsperiode finden wir nun als primäre Bildungen in erster Linie, wie zu erwarten, das ältere Steinsalz, darüber lagernd die Kieseritregion; das ist also ein gemeinschaftliches Auftreten von Kieserit und Steinsalz und darauf aufliegend das sog. Hauptsalzmutterlager, bestehend aus Carnallit, Steinsalz und Kieserit.

Das Magnesiumsulfathepta- und hexahydrat, das wir bei einer bei 25° vorgenommenen Eindampfung auftreten sahen, findet sich allerdings in der Kristallisationsfolge nicht, doch sieht man, daß das Existenzgebiet des Heptahydrats bereits bei 31° verschwindet, während das des Hexahydrats bei 32° von der Kristallisationsbahn abgetrennt wird und bei $35,5^{\circ}$ überhaupt verschwindet (Fig. 115 und 116).

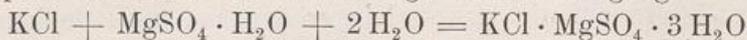
Schwerwiegender ist das fast gänzliche Fehlen des Kainits in dem sog. Mutterlager. Allerdings wird das Kainitfeld bei 43° fast ganz von der Kristallisationsbahn durch den Langbeinit abgetrennt (Fig. 118), da aber zweifellos diese erhöhte Temperatur nicht dauernd bestanden haben dürfte, so müßten wir auch Kainit unter den primären Produkten finden. Hier zeigt es sich, daß wir noch eine Anzahl von Einflüssen und Komponenten nicht berücksichtigt haben, es sind dies zunächst die Kalksalze, die mit dem Kaliumsulfat zusammen bereits vor der Kieseritabscheidung als Polyhalit auftreten. Dadurch aber ist das tatsächlich zur Verdampfung gelangende Meerwasser kaliumsulfatärmer als angenommen. Der Punkt α würde weiter nach oben rücken und so die Möglichkeit des Kainitauftretens noch mehr beschränken.

Hierfür scheint auch zu sprechen, daß die Komponente Leonit, an deren Existenzfeld die Kristallisation bei 25° nahe vorüberschreitet, in dem Salzlager nicht aufgefunden wird, ebensowenig wie der an der Stelle des Leonits vielfach auftretende Schönit; bei einfachen direkten Verdampfungsversuchen dagegen wurden diese beiden Salze gefunden¹⁾, wohl aber finden wir gelegentlich in der Natur den Langbeinit als primäres Abscheidungsprodukt, der, wie wir gesehen haben, das Kainitfeld oberhalb 37° vom Kieseritfeld abtrennt (Fig. 117).

Einige Schwierigkeit bietet die Erklärung des Vorkommens der Hartsalze. Das Hartsalz soll im allgemeinen deszendenter Bildung sein, d. h. es soll durch Auflösung primär abgeschiedenen Hauptsalzes und ein Wiederauskristallisieren in den Niederungen der Erosionsbecken entstanden sein. Die durch Auflösung erhaltenen Laugen dürften

1) Usiglio, Ann. de Chim. et de Phys. 27, 92 und 172 (1849).

magnesiarmer als das ursprüngliche Meerwasser sein. Das Hartsalz besteht nun aus einem Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit. Wie bereits erwähnt, kann aber bei 25° Kieserit nicht neben Sylvin auftreten und eine Berührung der beiden Gebiete findet erst oberhalb 72°, ein Zusammenkristallisieren über ein beträchtliches Intervall erst oberhalb 83° statt (Fig. 124 und 125). Es ist nun, wie Everding mit Recht bemerkt, äußerst unwahrscheinlich, daß eine solche Temperatur durch eine ganze, gewiß nach Jahrhunderten zählende Periode geherrscht haben möge. Wenn aber diese Temperatur nur eine äußerste Grenze gebildet haben sollte, so müßte neben Sylvin Kainit auftreten, der sich in den Hartsalzlagerungen nicht findet. Dieser Einwand erscheint durchaus berechtigt, der Widerspruch verschwindet jedoch, wenn man die Hartsalzbecken als Einwirkungsgebiete einer zum Lösen ungenügenden Menge Wassers auf ein Kieserit-Carnallitgemenge betrachtet, eine Auffassung, die auch in dem natürlichen Vorkommen ihre Bestätigung zu finden scheint. Wenn nämlich diese Einwirkung von relativ kurzer Dauer ist, so ist es durchaus möglich, daß das Wasser nur den leichtzersetzlichen Carnallit unter Sylvinabscheidung zersetzt, während der bei Temperaturen unter 72° notwendige weitere Vorgang:



infolge von Verzögerung ausbleibt.

Andererseits ist von Precht gelegentlich die Mischung von Kieserit und Sylvin neben Carnallit und Polyhalit auch als primäres Vorkommen aufgefunden worden. Dieses Vorkommen deutet unzweifelhaft darauf hin, daß Temperaturen bis zu 83° in den eintrocknenden Meereslaugen zeitweilig geherrscht haben dürften. Diese Temperatur weicht nicht wesentlich ab von den höchsten Temperaturen, die an eintrocknenden Salinen direkt gemessen worden sind und die bis zu 70° betragen haben¹⁾. Diese hohe Temperatur ist eine Folge der Aufspeicherung von Sonnenwärme in den tieferen salzreichen Schichten der Lösung.

Auch sonst sind die ausgeführten Messungen geeignet, Aufschluß zu geben über die Temperaturen, die in der Zeit des Zustandekommens der Salzablagerungen in den Laugen geherrscht haben dürften.

So deutet Langbeinit auf Temperaturen über 37°, Loewinit auf solche über 43° und Vanthoffit auf Temperaturen über 46°. Letzteres Mineral ist äußerst selten und bisher nur zweimal von Kubierschky in Wilhelmshall und von Precht in Neustaßfurt gefunden worden. Diese Seltenheit ließe bereits darauf schließen, daß diese Temperatur

1) Kalescinsky, Über die ungarischen heißen und kalten Kochsalzseen. Földsanj Közlöni 31, S. 409—431 (1901).

zu den seltneren gehört haben mag. Immerhin deutet die Kombination, in der Kubierschky dieses Mineral auffand, auf eine noch wesentlich höhere Temperatur. Es fand sich nämlich vergesellschaftet mit Chlornatrium, Loewit und Glaserit, einer Kombination, die, wie wir der Fig. 122 entnehmen, erst oberhalb $59,5^{\circ}$ auftreten kann.

Schließlich sei noch ein interessanter Fall erwähnt: In der Staßfurter Sammlung fand sich eine Kombination von Astrakanit, Kainit und Chlornatrium vor. Das Zustandekommen dieser Mineralien erscheint bei 25° unmöglich; bei höherer Temperatur entfernen sich die Existenzgebiete noch weiter voneinander und ebenso erwies sich ein Zusammentreffen unterhalb 25° als ausgeschlossen. Eine nähere daraufhin veranlaßte Untersuchung ergab denn auch, daß die betreffende Stufe nicht der angegebenen Kombination entsprach und nach Mitteilungen von Precht soll eine solche auch nirgends beobachtet worden sein.

Wenn also danach die Abscheidung der primären Produkte eine recht befriedigende Erklärung in den Löslichkeitsbedingungen findet, so ist dies nicht weniger für die deszendente Bildungen der Fall. Als hauptsächlich deszendentes Gestein tritt bekanntlich der Kainit in der Hutzone der Salzlager auf. Der Kainit ist durch Einwirkung von Tagewässern auf die Hauptsalzlager entstanden zu denken.

Wie sich verschiedene Mineralkombinationen bei der Auflösung verhalten werden, findet man am besten, wenn man die Pfeilrichtungen und Kristallisationswege der Fig. 103 rückwärts verfolgt. Man darf hierbei allerdings nicht vergessen, daß bei der Auflösung Bodenkörper und Lösung in inniger Berührung zu denken sind. Wir werden also bei der Auflösung die Vorgänge beobachten, die dem Kristallisationsgang bei nichtentferntem Bodenkörper entgegengesetzt sind. Aus Hauptsalz, d. i. Chlornatrium, Kieserit und Carnallit, lösen sich, wie man sieht, die beiden Komponenten Kieserit und Carnallit heraus (Linie ZR Fig. 103), bis die Lösung die Zusammensetzung R erreicht hat. Nun tritt Kainit auf, während Bischoffit verschwindet und es besteht jetzt die Frage, ob nach erfolgter Kainitbildung Carnallit oder Magnesiumsulfat übrig bleibt. Im ersteren Fall würden wir uns auf der Linie RQ , in letzterem Fall auf der Linie RY weiterbewegen, unter gleichzeitiger Aufzehrung von Kainit und dem betreffenden übrigen Mineral, bis letzteres aufgebraucht ist, dann quer durch das Kainitfeld unter Aufzehrung des letzteren. Überwiegt Magnesiumsulfat, so kann auch noch Leonit und Schönit zur Bildung gelangen, die wir als sekundäre Produkte im Kainithut nesterweise eingesprengt finden und die wir bei um so geringerem Magnesiumsulfatüberschuß finden werden, je höher die Temperatur der Auflösung war. Aus Kainit

werden sich bei der Behandlung mit Wasser der Reihe nach Leonit, Schönit und zuletzt Glaserit und Astrakanit bilden, aus Kieserit und Chlornatrium desgleichen Reichardt, Astrakanit und schließlich Thenardit, die wir sämtlich als sekundäre Produkte vorfinden.

Nachdem auf diese Weise das Problem der Bildung der ozeanischen Ablagerungen in seinen Hauptbestandteilen gelöst war, haben sich van't Hoff und seine Schüler den übrigen Bestandteilen, die in Form von Leitmineralien die einzelnen Schichten der Lager begleiten, zugewandt. Es sind dies bekanntlich die Borate und Kalziumsalze. Im älteren Steinsalz finden wir z. B. das Kalziumsulfat in Form von Anhydrit. Die Anhydriteinlagerungen sind direkt typisch für das ältere Steinsalzvorkommen. Über der älteren Salzfolge findet sich häufig durch Einwirkung von Tagewassern aus dem Anhydrit gebildet in mehreren Metern Mächtigkeit Gips. Als wesentlich sekundäre Bildungen finden sich von Kalziumverbindungen der Krugit, Polyhalit, Glauberit, Syngenit und Tachhydrit, während das reine Kalziumchlorid mit sechs und vier Molekülen Wasser nicht auftritt. Die möglichen Paragenesen, auch mit Einbeziehung dieser Kalksalze und Borate, sind von van't Hoff festgestellt und in wesentlicher Übereinstimmung mit den natürlichen Vorkommen gefunden worden. Von den 22 auftretenden Mineralien der Salzlager sind nach der Permutationsregel insgesamt $\frac{22^2 - 22}{2} = 231$

paarweise Paragenesen denkbar. Von diesen 231 Paragenesen sind jedoch nach den geschilderten Untersuchungen 121 ausgeschlossen, 110 möglich. Von den möglichen 110 sind 70 tatsächlich gefunden worden, von den 121 unmöglichen angeblich 14. Mit diesen 14 muß man sich selbstverständlich besonders eingehend befassen: sie können in dreierlei Weise ihre Erklärung finden: entweder durch einen Irrtum in der Feststellung der betreffenden Existenzgebiete, also einen Fehler der chemischen Forschung, der bei den so komplizierten Verhältnissen sicherlich nicht ausgeschlossen erscheint, oder in einem Irrtum der mineralogischen Bestimmung, oder drittens in Verzögerungs- oder Überschreitungserscheinungen.

Einer dieser 14 Fälle ist die angebliche Paragenese von Astrakanit und Kainit, die sich, wie erwähnt, als irrtümlich erwiesen hat; eine weitere von Gips und Kieserit in Hartsalz legt die Möglichkeit nahe, daß hier eine Verwechslung mit dem Pentakalziumkaliumsulfat $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, das in Berührung mit Kieserit möglich, bisher aber als Mineral noch nicht aufgefunden worden ist. Dieses Salz sieht dem Gips außerordentlich ähnlich.

Die Paragenesen von Reichardtit und Kieserit sind durch Überspringen kleiner sie trennender Gebiete von Magnesiumsulfathexahydrat und Krugit erklärbar. Das Vorkommen von Anhydrit neben Loewit, von Polyhalit neben Carnallit deutet vielleicht auf noch vorhandene Irrtümer in der Bestimmung der Grenzen der einzelnen Gebiete. Auch für die übrigen sieben gefundenen, dem chemischen Experiment nicht entsprechenden Kombinationen, können ähnliche Erklärungsversuche gemacht werden. Auf sie müßte sich jetzt eine speziell gerichtete Untersuchung erstrecken; sind doch gerade solche Ausnahmen vielfach Hinweise auf Umstände ungewöhnlicher Art, die bisher außer acht gelassen worden sind. So erscheint es, um nur ein Beispiel zu nennen, auch keineswegs sicher, daß 83° die oberste Temperaturstufe gebildet haben sollte.

Mögen aber den Untersuchungen van't Hoff's noch experimentelle Fehler anhaften, eins dürfte wohl feststehen und ist Ihnen, wie ich hoffe, auch aus meiner Darlegung zum Bewußtsein geworden, daß in den geschilderten Untersuchungen ein glänzendes Beispiel dafür geschaffen worden ist, wie chemische Theorie und exakte chemische Forschung dem Geologen bei seiner schwierigen Aufgabe die Vorgänge der Vergangenheit aus ihren Spuren zu rekonstruieren, in nützlicher Weise an die Hand zu gehen vermag.