



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

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

**Marc, Robert**

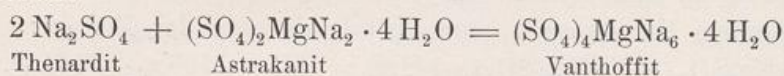
**Jena, 1911**

d) Prüfung der experimentellen Ergebnisse an den natürlichen  
Vorkommen

---

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

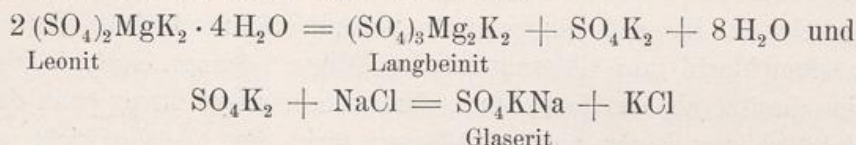
und bei 48° der Vanthoffit, der aus Thenardit und Astrakanit nach der Formel:



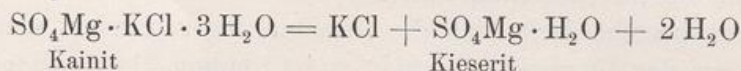
gebildet wird. Diese beiden Verbindungen trennen das Astrakanitfeld einerseits von dem Thenarditfeld, andererseits von dem Kieseritfeld ab.

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 Reichardtinfeld (*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.

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

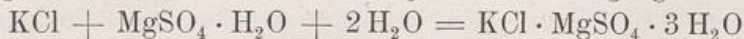
Schwerwiegender ist das fast gänzliche Fehlen des Kainits in dem sog. Mutterlager. Allerdings wird das Kainitfeld bei  $43^{\circ}$  fast ganz von der Kristallisationsbahn durch den Langbeinit abgetrennt (Fig. 118), da aber zweifellos diese erhöhte Temperatur nicht dauernd bestanden haben dürfte, so 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  $\alpha$  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  $25^{\circ}$  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 gefunden<sup>1)</sup>, wohl aber finden wir gelegentlich in der Natur den Langbeinit als primäres Abscheidungsprodukt, der, wie wir gesehen haben, das Kainitfeld oberhalb  $37^{\circ}$  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 haben<sup>1)</sup>. 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 Kőzöni 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  $25^{\circ}$  unmöglich; bei höherer Temperatur entfernen sich die Existenzgebiete noch weiter voneinander und ebenso erwies sich ein Zusammentreffen unterhalb  $25^{\circ}$  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.