

# SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEM

## CENTRALBLATT

FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.

Jahrg. 1910. No. 17.

(Seite 531—539.)

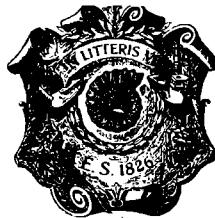
---

### Ueber die Borate der Kalisalzlagerstätten.

Von

H. E. Boeke in Leipzig.

Mit 1 Textfigur.



Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

Nägele & Dr. Sproesser.

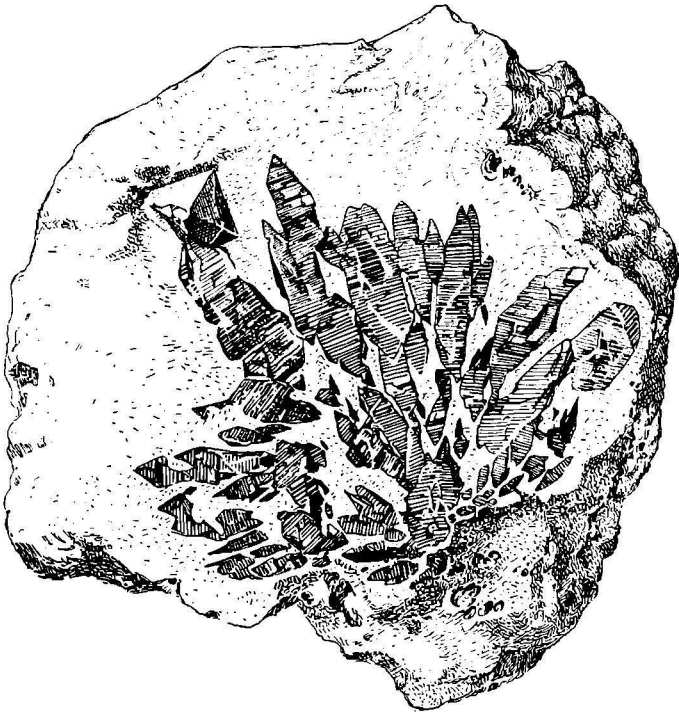
1910.

**Ueber die Borate der Kalisalzlagerstätten**

Von **H. E. Boeke** in Leipzig.

Mit 1 Textfigur.

1. Heintzit-Kaliborit. Dieses Mineral wurde 1886 von LUEDECKE zuerst erwähnt und als Heintzit bezeichnet<sup>1</sup>. Der von FEIT<sup>2</sup> 1889 gewählte Name Kaliborit ist durch VAN'T HOFF's Untersuchungen üblich geworden. Außer von den genannten Forschern wurde der Heintzit unabhängig auch von MILCH<sup>3</sup> unter-



Kaliborit in Pinnoit, Neustadt. Natürl. Größe.  
(Zeichnung von K. SCHEUMANN.)

sucht und Hintzeit genannt. Bei den optischen Messungen von LUEDECKE und MILCH sind einige Irrtümer untergelaufen, die eine neue Bearbeitung des Minerals erwünscht machten. Ich war dazu

<sup>1</sup> Nähere Untersuchung: LUEDECKE, Zeitschr. f. Krist. 1889. 18, 481—485. Vergl. besonders: Zeitschr. f. Naturw. Halle 1892, 64. 423—430.

<sup>2</sup> Chem. Zeit. 1889. 13. 1188.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Krist. 1889. 18. 478—480.

in der Lage durch einen neuen, von Prof. PRECHT gemachten reichhaltigen Fund aus dem oberen Kainit von Neustadtfurt; er wurde mir durch Vermittlung von F. RINNE, der das Mineral als Kaliborit erkannte, für die Untersuchung überlassen.

Die lange Zeit unsichere chemische Formel des Kaliborit wurde von VAN'T HOFF<sup>1</sup> endgültig festgelegt zu  $\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Im Nachfolgenden ist die Aufstellung von LUEDECKE angenommen, wobei die drei ungefähr gleichwertigen Spaltbarkeiten aus der Zone der Orthodiagonale als (100), (001) und ( $\bar{1}02$ ) bezeichnet werden. Die von mir untersuchten Kristalle waren bis 1 cm groß, in Pinnoit eingewachsen und zeigten die üblichen Formen (100), (001), ( $\bar{1}02$ ) (wohl nur als Spaltfläche) ( $\bar{1}11$ ) und (120). Die vorstehende Abbildung, nach einer Zeichnung von Herrn Assistent K. SCHEUMANN in Leipzig, zeigt in natürlicher Größe die strahlige Anordnung der Kaliboritkristalle im dichten Pinnoit, dessen charakteristische blumenkohlartige Außenfläche oben rechts hervortritt.

Für genaue Winkelmessungen eignete sich die Flächenbeschaffenheit nicht, und es konnte davon um so eher Abstand genommen werden, als die Messungen von LUEDECKE, MILCH und später BÜCKING<sup>2</sup> eine relativ gute Übereinstimmung, allerdings mit Abweichungen bis zu 30', ergaben. Außer den obengenannten Formen fanden LUEDECKE und MILCH untergeordnet noch (211) und MILCH allein überdies eine Form, die nach unserer Aufstellung das Zeichen ( $\bar{1}24$ ) besitzt.

In bezug auf die optischen Verhältnisse des Kaliborit herrscht in den bisherigen Angaben Verwirrung, weshalb ich auf die Festlegung dieser Daten mein besonderes Augenmerk richtete. LUEDECKE und MILCH geben übereinstimmend positive Doppelbrechung und Lage der Achsenebene  $\perp$  (010) an. Die Auslöschungsschiefe auf (010) beträgt nach LUEDECKE (korrigierter Wert<sup>3</sup>)  $25^\circ 16'$  im stumpfen Winkel  $\beta$ . MILCH gab an:  $7^\circ$  im spitzen Winkel  $\beta$  seiner Aufstellung (wohl durch Verwechslung von (001) und (100)). Ich fand in Übereinstimmung mit LUEDECKE: A. E.  $\perp$  010, im stumpfen Winkel  $\beta$  mit der c-Achse  $115\frac{1}{2}^\circ$  bildend; positive I. Mittellinie in 010.

Für  $\alpha_D$  gibt LUEDECKE die ungewöhnlich niedrige Zahl 1,354 an. Meine Untersuchung führte mich zu einem beträchtlich höheren Werte. Ich bestimmte die Hauptbrechungsindizes mittels des PULFRICH'schen Totalreflektometers an einer polierten Platte senk-

<sup>1</sup> Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1902. 1009.

<sup>2</sup> Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1895. 533.

<sup>3</sup> Zeitschr. Naturw. Halle 1892. 64. 429. Leider ist diese Korrektur im Referat Zeitschr. f. Krist. 1895. 24. 625 nicht aufgenommen und wird daher auch in den neuesten Handbüchern der falsche Wert erwähnt.

recht zur ersten Mittellinie, sowie an einem zweiten beliebigen Schlicke aus der Zone der b-Achse und einem solchen schief zur Symmetrieebene.

$$\alpha_D = 1,5081$$

$$\beta_D = 1,5255$$

$$\gamma_D = 1,5500$$

An einer Platte senkrecht zur J. Mittellinie ermittelte ich

$$2V_D = 80^\circ 38'$$

Berechnet aus  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$

$$2V_D = 81^\circ 24'$$

$2E_D = 161^\circ 30'$ , berechnet aus dem gemessenen Werte  $2V_D$ ,  $2V_{Li}$  und  $2V_{Na}$  innerhalb der Beobachtungsfehler gleich, also keine merkliche Dispersion der optischen Achsen. Die Polarisationstöne und der Winkel der optischen Achsen ändern sich bei Temperaturerhöhung nicht merklich bis zur Zersetzung infolge von Wasserverlust. Eine Umwandlung in eine andere Modifikation war daher nicht zu konstatieren.

2. Pinnoit. Der grünlichgelbe Pinnoit  $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ , in dem der oben beschriebene Kaliborit eingewachsen war, ist feinkörnig ausgebildet mit einer Korngröße von durchschnittlich  $100 \mu$ . Die Individuen sind verrundet und oft nach einer Richtung, der Vertikalachse, gestreckt.

Die tetragonal-pyramidale Kristallform wurde von LUEDECKE<sup>1</sup> an kleinen Kristallen von Staßfurt festgestellt. Von den optischen Daten ist nur die Angabe in den SCHROEDER VAN DER KOLK'schen Tabellen bekannt,  $\omega = 1,56$ , positive Doppelbrechung 0,02. Die letzte Zahl ist sicherlich zu hoch angegeben.

Ich bestimmte die Lichtbrechung in Natriumlicht nach der SCHROEDER VAN DER KOLK-Methode (mit der BECKE'schen Linie an Stelle der einseitigen Beleuchtung) in Mischungen von Nitrobenzol ( $n_D = 1,5525$ ) und Monobromnaphthalin (mit  $n_D = 1,6607$ ). Die Brechung der Mischungen wurde jedesmal mit dem Totalreflektometer festgestellt. In dieser Weise ist der Wert der Brechungsindizes, besonders des ordentlichen Strahles, in enge Grenzen einzuschließen (Fehlergrenze  $\pm 0,002$ )<sup>2</sup>.

Die Größe der Doppelbrechung bestimmte ich im Dünnschliff mittels des SIEDENTOPF'schen Kompensators, indem die höchsten

<sup>1</sup> Zeitschr. Naturw. Halle 1885. 58. 645—651.

<sup>2</sup> Diese Methode hat auch den Vorteil, daß man gleich abschätzen kann, inwieweit die Mischungen während des Arbeitens konstant bleiben. Mischungen von Nitrobenzol und Monobromnaphthalin ändern sich während langer Zeit nicht merklich, dagegen verschiebt sich z. B. der Brechungsexponent einer Mischung von Nitrobenzol und Xylol recht schnell durch Verdunstung des letzteren.

Polarisationstöne aufgesucht wurden. Eine scharfe Auslöschung verbürgte dafür, daß keine Überlagerung von Körnern im Spiele war. Die Dicke der Schlicke (150 resp. 90  $\mu$ ) wurde nach dem vorsichtigen beiderseitigen Freilegen mit Alkohol mittels des Sphärometers gemessen.

$$\omega = 1,565$$

$$\varepsilon = 1,575$$

$$\varepsilon - \omega = 0,010.$$

Pinnoit ändert sich ebenso wie Kaliborit optisch nicht merklich bei Temperaturerhöhung bis zur Zersetzung.

Auch war ich durch die Freundlichkeit des Herrn Geheimrat RINNE in der Lage, ein 1906 von VAN'T HOFF künstlich dargestelltes Pinnoitpräparat zu untersuchen. Es zeigte feine doppelbrechende Nadeln von einer durchschnittlichen Länge von 25  $\mu$ , oft in Büscheln verwachsen. Polarisationstöne nicht über Grau I. Ordnung. Gerade Auslöschung, Längsrichtung der Nadeln = c, in Übereinstimmung mit nach der Vertikalachse gestrecktem natürlichem Pinnoit.

Das spezifische Gewicht des Pinnoit wurde von STAUTE<sup>1</sup> zu 2,27, von LUEDECKE zu 2,37 angegeben. An mikroskopisch einwandfreien Splintern fand ich 2,292. Mit Wasser verriebenes und aufgeschlämmtes Pulver ergab nach dem Auswaschen (zuletzt mit Alkohol) und Trocknen bei 90° das spez. Gew. 2,28. Diese Zahl weicht nur wenig von der Dichte der festen Splintern ab, die letztere (2,292) dürfte dem richtigen Werte am nächsten kommen.

Die seltenen Mineralien Pinnoit und Kaliborit kommen nach PRECHT<sup>2</sup> nur in den posthum umgebildeten Zonen der Kalisalz-lager, im Kainithut, vor. Nach der allgemeinen Ansicht, der sich auch VAN'T HOFF<sup>3</sup> anschließt, sind es Umwandlungsprodukte des Staßfurtit (= erdiger Borazit). Weil jedoch die Staßfurtitknollen auch in den obersten, am meisten den Sickerwässern ausgesetzten Partien des Kainit noch reichlich auftreten, ist nur in besonders günstigen Fällen der Angriff des sehr widerstandsfähigen Borazit möglich gewesen.

3. Ascharit. Der besonders in Aschersleben ziemlich reichlich auftretende Ascharit<sup>4</sup> MgBO<sub>3</sub>H wurde 1906 von PRECHT auch im Kainit von Neustaßfurt entdeckt. Von diesem durch VAN'T HOFF noch näher identifizierten Vorkommen stand mir eine Probe zur Verfügung.

Das grauweiße, erdig aussehende Mineral zeigt sich u. d. M. äußerst feinkörnig. In Canadabalsam verriebenes Pulver von mit Wasser aufgeweichtem und dann getrocknetem Ascharit läßt sich

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884. 17. 1584.

<sup>2</sup> Vergl. E. ERDMANN in Deutschl. Kalibergbau. 1907. 15.

<sup>3</sup> Oz. Salzablagerungen. II. 1909. 73.

<sup>4</sup> FEIT, Chem. Zeit. 1891. 15. 327.

auch mit starker Vergrößerung nicht oder kaum in einzelne Körner auflösen. Doppelbrechung deutlich, Lichtbrechung in weißem Lichte größer als von nicht entwässertem Canadabalsam ( $n_D = 1,5270$ ), kleiner als von Nitrobenzol ( $n_D = 1,5525$ ), sehr nahe bei derjenigen von Kreosot ( $n_D = 1,5382$ ). Mittlerer Brechungsindex daher = 1,54.

Für mit Wasser verriebenes, aufgeschlämmtes und wiederholt gewaschenes Ascharitpulver fand ich nach dem Trocknen bei  $90^\circ$  ein spez. Gew. 2,69. Dieser Wert stimmt mit der von VAN'T HOFF<sup>1</sup> angegebenen Zahl 2,7 überein und ist beträchtlich höher als die neuere Bestimmung von FEIT<sup>2</sup> (2,45).

Auch der Ascharit kommt nur in den Kainithüten einiger Salzlager vor und ist als Umbildungsprodukt des Borazit bzw. Pinnoit zu betrachten. Als primäres Borat hat sich nach allen bisherigen Erfahrungen nur Borazit (vielleicht auch der seltene Sulfoborit) bilden können, was auf den hohen Chlormagnesiumgehalt der Mutterlaugen zurückzuführen ist.

4. Borazit und Staßfurtit. Bekanntlich tritt die Verbindung  $Mg_7 Cl_2 B_{16} O_{30}$  in den deutschen Salzlagerstätten in sehr verschiedener Weise auf: teils als idiomorph entwickelte Einzelkristalle, teils in Form dichter erdiger Knollen bis zu etwa 30 cm Durchmesser.

Die Einzelkristalle kommen in kleinen Mengen, jedoch sehr verbreitet vor, gute Fundorte waren in letzter Zeit das Hartsalz von Solvayhall, Bernburg (vorwiegend würfeliges Borazit) und das Hartsalz (in geringerem Maße auch an einer Stelle das Carnallitgestein) von Hildesia, Diekholzen bei Hildesheim<sup>3</sup>. Das letztere Vorkommen wurde meines Wissens noch nicht beschrieben. Es ist hauptsächlich an eine 25 cm starke Hartsalzleitschicht gebunden. Die Farbe ist lichtblaugrün. An 31 Kristallen von 3—6 mm Durchmesser fand ich vorwiegend (110) und (111) (antiloger Pol), mehr zurücktretend (100), selten in einigen kleinen Flächen ( $1\bar{1}1$ ) und ( $2\bar{1}1$ ).

Das erdig ausgebildete Borat dagegen, das von ROSE<sup>4</sup> als Staßfurtit bezeichnet wurde, ist besonders in den primären Ablagerungen des Magdeburg—Halberstädter Bezirks und ihren Hutazonen häufig, selten kommt es auch in kleiner Menge in der Südharzprovinz vor, wo mir z. B. Funde von Glückauf Sondershausen bekannt sind. Im Thüringer und im Hannoverschen Bezirke (mit Ausnahme von der Herzynia, Vienenburg) ist es meines Wissens nicht gefunden.

<sup>1</sup> Oz. Salzablagerungen. II. 60.

<sup>2</sup> Vergl. E. ERDMANN in Deutschl. Kalibergbau. 31.

<sup>3</sup> Für die Überlassung reichlicher Borazitmengen bin ich Herrn Direktor KÜSEL, Bernburg und Herrn Direktor GRAEFFE, Diekholzen zu herzlichem Dank verbunden.

<sup>4</sup> Pogg. Ann. 1856. 97. 632—637.

Die chemische Identität des Staßfurtit und Borazit wurde schon in den sechziger Jahren festgestellt<sup>1</sup>, die beim Staßfurtit beobachtete Wasserführung rührt von Chlormagnesium her<sup>2</sup>; das ausgewaschene Borat ist wasserfrei<sup>3</sup>. Auch stimmen dann der Magnesium- und Chlorgehalt nach näheren Feststellungen von PRECHT und WITTJEN (l. c.) beim Borazit und Staßfurtit überein.

Die Frage, ob die beiden sehr verschieden ausgebildeten Mineralien derselben Modifikation angehören, war bisher noch nicht entschieden. Das spezifische Gewicht des Borazit beträgt 2,9—3,0, während PRECHT und WITTJEN für den Staßfurtit 2,57—2,67 angeben. Bei ihrer Bestimmung wurden jedoch frische Bruchstücke untersucht, also der rund 20 % betragende Gehalt an Chlormagnesium, Steinsalz usw. nicht in Betracht gezogen. Dagegen erwähnt SCHULZE<sup>4</sup> beiläufig für den Staßfurtit ein spez. Gew. von 2,91. Zur näheren Entscheidung untersuchte ich den mit Wasser und Alkohol ausgewaschenen und bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Rückstand des Staßfurtit von Staßfurt in Mischungen von Tetrabromazetylen und Xylol und fand das spezifische Gewicht zwischen 2,89 und 2,91. Der Mittelwert 2,90 stimmt mit dem des eisenfreien Borazit überein. Der Staßfurtitrückstand erwies sich als nur sehr schwach eisenführend.

U. d. M. zeigt sich das ausgewaschene Staßfurtitpulver als ein Haufwerk feinsten Nadeln, wie schon ROSE (l. c.) u. a. beobachteten. Beim Einbetten des Pulvers in Monobromnaphthalin fand ich bei der Verwendung starker Vergrößerung und Immersion, daß die Nadeln oft zu Büscheln oder fiederig verwachsen sind und besonders in diesem Falle eine deutliche Doppelbrechung aufweisen. Die Individuen löschen gerade aus; Längsrichtung immer = c. Die mittlere Lichtbrechung in weißem Lichte (eine Natriumflamme erwies sich als zu lichtschwach) bestimmte ich, wie oben beim Pinnoit beschrieben ist, durch Kombination der Einbettungs- und der Totalreflektometermethode; als Flüssigkeiten kamen Mischungen von Monobromnaphthalin und Methylenjodid zur Verwendung. Lichtbrechung bei eingeschaltetem Polarisator in jeder Lage größer als 1,661 und kleiner als 1,676. Diese Zahlen stimmen mit denen beim Borazit überein ( $\alpha_D = 1,662$ ,  $\gamma_D = 1,673$ ). Die Längsrichtung der Nadeln entspricht der positiven Mittellinie beim Borazit, die jedesmal auf einer Rhombendodekaederfläche senkrecht steht.

Als eine auffallende Tatsache sei erwähnt, daß das für gewöhnlich schneeweiße Staßfurtitpulver in Bromnaphthalin eingebettet

<sup>1</sup> Vergl. REICHARDT, N. Jahrb. f. Min. etc. 1866. p. 333—335.

<sup>2</sup> Vergl. die Analysen bei PRECHT und WITTJEN. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881. 2134—2138.

<sup>3</sup> STEINBECK, Pogg. Ann. 1865. 125. 68—74.

<sup>4</sup> N. Jahrb. f. Min. etc. 1871. p. 849.

in auffallendem Lichte eine tiefblaue Farbe besitzt, dagegen in der Durchsicht gelb erscheint. Diese auf Lichtbeugung zurückzuführende Eigentümlichkeit wurde auch z. B. an gewissen einschlußreichen Edelopalen von Queensland aus der hiesigen Institutsammlung beobachtet.

Um die Identität des Staßfurtit und Borazit näher zu begründen, suchte ich die bekannte, bei  $265^{\circ}$  (für grünen, eisenhaltigen Borazit bei ca.  $285^{\circ}$ <sup>1</sup>) liegende Umwandlung des Borazit auch beim Staßfurtit nachzuweisen und zwar optisch, thermisch und dilatometrisch. Nach den beiden ersten Methoden hat sich die Umwandlung mit befriedigender Deutlichkeit gezeigt.

Zur Beobachtung der Doppelbrechung des Staßfurtit ist die Einbettung in ein gleichbrechendes Medium erforderlich. Das dazu passende  $\alpha$ -Monobromnaphthalin siedet bei  $277^{\circ}$  und ist daher auch beim Erhitzungsversuch noch gerade zu verwenden. Vom käuflichen Produkt wurde die oberhalb  $275^{\circ}$  überdestillierende Fraktion benutzt. Bei der Erhitzung u. d. M. in einem geschlossenen Nöpfchen (mittels eines elektrischen Öfchens nach F. RINNE) war das Verschwinden der Doppelbrechung wahrzunehmen und die Rückkehr derselben bei der Abkühlung, jedoch mehr allmählich, nicht ruckweise wie bei Platten aus Borazitkristallen.

Die Abkühlungskurven von 19,5 g möglichst angestampftem Staßfurtitpulver zeigten jedesmal eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Verzögerung der Abkühlung zwischen ca.  $260$  und  $230^{\circ}$ . Die Abkühlungsgeschwindigkeit war in diesem Intervall  $3^{\circ}$  pro  $15''$  und wuchs unterhalb  $230^{\circ}$  über ein Temperaturbereich von ca.  $30^{\circ}$  auf  $3,5^{\circ}$  pro  $15''$  an, während bei kontinuierlich verlaufenden Abkühlungen die Geschwindigkeit immer kleiner wird. Auch beim farblosen Borazit fand MEYERHOFFER<sup>2</sup> eine über  $24^{\circ}$  (von  $273$ — $249^{\circ}$ ) verteilte Verzögerung der Abkühlung, obgleich die Umwandlung hier bei einer ganz bestimmten Temperatur stattfindet. Die Ursache ist in der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Substanz zu suchen, welcher Umstand beim Staßfurtitpulver mit seiner eingeschlossenen Luftmasse noch mehr ins Gewicht fällt. So ist auch das etwas tiefer liegende Verzögerungsintervall beim Staßfurtit nicht notwendigerweise auf eine tiefere Gleichgewichtstemperatur im Vergleich zum Borazit zurückzuführen. Für eine Wiederholung der Versuche mit farblosem Borazit stand mir kein Material zur Verfügung. Beim eisenhaltigen Borazit von Solvayhall und von der Hildesia fand ich mit 14 g Einwage (besonders bei Wiederholungen mit derselben Substanzmenge) ähnliche Verzögerungen der Abkühlung zwischen ca.  $280$  und  $260^{\circ}$  beim Solvayhall-Vorkommen, um ca.  $10^{\circ}$  niedriger beim weniger grün gefärbten von der Hildesia.

<sup>1</sup> RINNE, N. Jahrb. f. Min. etc. 1900. II. 108—116.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie. 1899. 29. 661.



Die Methode der Abkühlungskurven ist bei Umwandlungen wie diejenige des Borazit mit schwacher Wärmetönung<sup>1</sup> für eine genaue Messung der Umwandlungstemperatur nicht brauchbar. Dagegen kann man bei übereinstimmender Versuchsanordnung die relative Höhe der gesuchten Temperaturen für die verschiedenen Varietäten mit großer Annäherung aus den Kurven ableiten. Die gegenüber denen des eisenfreien Borazit höheren Temperaturzahlen der Umwandlung der eisenhaltigen Verbindung entsprechen den Angaben bezüglich der optischen Änderung des rhombischen in regulären Borazit.

Was die dilatometrische Methode der Umwandlungsbestimmung anlangt, so zeigten eine Reihe von Vorversuchen, daß organische Füllflüssigkeiten, wie Paraffin und Diphenylamin bei der hier nötigen hohen Temperatur und zu erwartenden sehr geringen Volumänderung nicht brauchbar waren. Es bleibt dann noch Quecksilber übrig, das auch von MEYERHOFFER beim Borazit verwendet wurde. Das Quecksilber, als nicht benetzende Flüssigkeit, ließ sich jedoch auch bei drei Atmosphären Überdruck nicht durch das etwas angepreßte Staßfurtitpulver hindurchführen. Bei lockerer Füllung und entsprechend großer Menge Füllflüssigkeit war aber keine Aussicht vorhanden, positive Resultate zu erzielen, weshalb ich von dieser Bestätigung der optischen und thermischen Ergebnisse Abstand nahm.

Dagegen führte ich den Versuch mit 13,2 g Borazit von der Hildesia durch. Die Quecksilberfüllung läßt sich unschwer ausführen, indem man das Dilatometer oben mit einer guten Luftpumpe verbindet und die unten zugeschmolzene Spitze nach dem Evakuieren unter Quecksilber abbricht. Die Spitze wird wieder zugeschmolzen, das überflüssige Quecksilber durch Erhitzen ausgetrieben und die Kapillare nach dem Erkalten des Dilatometers zugeschmolzen. Dadurch entsteht bei der Verwendung des Dilatometers ein Überdruck in der Kapillare, was Dampfbildung auch bei 300° ausschließt. — Als Heizbad benutzte ich einen Kupferzylinder mit einer eutektischen Mischung von Kalium- und Natriumnitrat (54,5 Gew.-%  $\text{KNO}_3$ , Schmelzpunkt 218°<sup>2</sup>). Diese Schmelze ist dünnflüssig und völlig geruchlos; sie läßt sich bis etwa 500° anwenden<sup>3</sup>.

Bei den Mischkristallen von reinem Magnesiumborazit und Eisenborazit, wie sie in der grünen Varietät vorliegen, ist nicht eine Umwandlungstemperatur, sondern ein Umwandlungsintervall zu erwarten. Bei den optischen Untersuchungen von RINNE

<sup>1</sup> Nach den Messungen von K. KROEKER (N. Jahrb. f. Min. etc. 1892. II. p. 137) beträgt die Umwandlungswärme des farblosen Borazit nur 1,80 cal. — Auch die sehr empfindliche Quarzumwandlung bei 575° mit einer Wärmetönung von  $4,3 \pm 1$  cal zeigt sich in den Erhitzungs- und Abkühlungskurven durch eine über 20° ausgedehnte Verzögerung. (F. E. WRIGHT und E. LARSEN, Am. Journ. of Science. 1909. 27. 435.)

<sup>2</sup> CARVETH, Journ. of phys. Chem. 1898. 2. 209.

<sup>3</sup> Zur bequemen späteren Benutzung gießt man die Schmelze auf eine Tiegel- oder Eisenplatte aus.

(l. c.) wurde dann auch ein solches Intervall nachgewiesen. Die schon kleine Kontraktion des farblosen Borazit muß daher bei dem eisenhaltigen über ein Temperaturintervall verteilt werden. Darauf ist es wahrscheinlich zurückzuführen, daß ich bei wiederholten Versuchen bis zu 295° keinen sicher erkennbaren Volumeneffekt beobachten konnte, obgleich die Umwandlung nach den optischen und thermischen Ergebnissen unterhalb dieser Temperatur vor sich geht. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß der Eisengehalt des Borazit die Kontraktion bei der Umwandlung verringert.

Nach obigem liegt im Borazit und Staßfurtit dieselbe Modifikation der Verbindung  $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$  vor, die sowohl in Gestalt der bekannten rundlichen tetraedrisch-hemiedrischen Kristalle als auch nadelförmig (senkrecht auf (110)) und dann sehr dicht wachsen kann. Ein Analogon bietet z. B. das Rotkupfererz als Kuprit und Kupferblüte. In dem Falle des Borats ist der verschiedene Habitus wohl auf einen Unterschied in der Geschwindigkeit des Wachstums zurückzuführen. Ein Einfluß verschiedener Lösungsgenossen ist kaum anzunehmen, weil die beiden Ausbildungsarten in sonst gleichen Salzgesteinen auftreten, die auf übereinstimmende Mutterlaugen hinweisen.

Es lag der Gedanke nahe zu versuchen, aus dem in großer Menge vorhandenen Staßfurtit den Borazit künstlich darzustellen, und zwar durch Umkristallisieren aus geschmolzenem Chlormagnesium. Ich brachte dazu Mischungen von wasserfreiem Chlormagnesium (von KAHLBAUM) und Staßfurtit im Salzsäurestrom über dem Bunsenbrenner zum Schmelzen. Nach dem langsamen Abkühlen wurde das Produkt mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand war z. T. grobkristallin geworden und deutlich doppelbrechend. Er bestand jedoch nicht aus Borazit, denn ein Verschwinden der Doppelbrechung war bis über 300° nicht zu konstatieren. Das wahrscheinlich hier neugebildete Magnesiumborat wurde nicht weiter untersucht.

Schließlich ist noch als letztes sicher bekanntes Borat aus den Kalisalzlagern der Sulfoborite  $\text{Mg}_6\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  zu erwähnen, der nicht im anstehenden Salze, sondern nur in Lösungsrückständen (von Westeregeln) angetroffen wurde. Durch die Untersuchungen von BÜCKING<sup>1</sup> und THADDEEFF<sup>2</sup> sind die kristallographischen Daten dieses Salzes in ihren Einzelheiten bereits bekannt geworden<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1893. 967—972.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Kristall. 1897. 28. 264—275.

<sup>3</sup> Im Hinblick auf die vorliegende Boratuntersuchung wurde mir von einem Kaliwerke nahezu farbloser Carnallit zugesandt, bei dem man aus der Flammenfärbung auf einen deutlichen Borgehalt geschlossen hatte. Es ist daher nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, daß auch Chloride nach der Behandlung mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure eine allerdings mehr blaugrün gefärbte Flamme geben infolge der Bildung von Chloräthyl. Der erwähnte Carnallit erwies sich als borfrei.