

ÜBER DIE
ENTSTEHUNG DER DOLOMITE.

VON

G. LINCK

IN JENA.

SONDER-ABDRUCK AUS DEN MONATSBERICHTEN DER
DEUTSCHEN GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT, BAND 61, JAHRGANG 1909, No. 5.

Herr G. LINCK sprach über die Entstehung der Dolomite.

Es würde wohl kaum in den Rahmen meines Vortrages passen, auch in Ihrem Kreise nicht wohl angebracht sein, wenn ich Ihnen zunächst eine Übersicht über das Vorkommen des Dolomits oder der Dolomite geben wollte. Sie sind in der Natur so weitverbreitet und kommen als Mineral und Gestein so außerordentlich häufig vor, daß die Zeit nicht ausreichen würde, auch nur die Hauptvorkommnisse zu besprechen. Nur auf einige für die Beurteilung des mit so viel Eifer und so wenig Erfolg experimentell bearbeiteten Problems wichtige Momente, sei es mir erlaubt, aufmerksam zu machen.

1. Dolomit kommt in den heutigen Meeren vor und bildet sich dort noch heute in geringer Tiefe.
2. Er tritt bald nester-, bald zonenweise auf, bald in kleineren, bald in größeren zusammenhängenden Massen.
3. Bald ist es ein Normaldolomit, öfter ein mehr oder weniger dolomitischer Kalkstein.
4. Nicht alle Dolomite weisen in ihrem Vorkommen auf eine unmittelbare Entstehung aus dem Meere, sondern manche auch auf Diagenese.
5. Manche Dolomite sind zweifellos durch Kontakt- oder Dynamometamorphose verändert.
6. Vielfach erscheinen die Dolomite in der Nähe oder in der Begleitung von Salzlagerstätten.
7. Die rezenten oder subrezenten Dolomite treten nur in sehr organismenreichen Meeren auf.
8. Auch die fossilen Dolomite sind, abgesehen von den metamorphisch veränderten Gesteinen, vielfach organismenreich oder reich an Bitumen.

Diese 8 Sätze umschreiben, so will es mir scheinen, das Wichtigste, was über das Vorkommen und die Paragenesis der Dolomitgesteine in geologischer Hinsicht zu sagen ist. Über den Dolomit als Mineral will ich zunächst nichts vorbringen, denn was ich sonst noch auszuführen habe, wird auf ihn leicht sinngemäße Anwendung finden können.

Die bis heute völlig ungelöste Frage ist nun die nach der Bildung dieses so wichtigen Gesteins bzw. seines integrierenden Bestandteils. Viele und vortreffliche Forscher haben mit Fleiß an der Lösung des Problems gearbeitet, aber, wie ich doch nicht ohne ein gewisses Vergnügen konstatieren kann, mit weniger Glück als ich selbst.

Viele Wege sind eingeschlagen worden: erhöhter Druck und erhöhte Temperatur, beides zugleich oder keins von beiden. Doch das Resultat ist nie so gewesen, daß man hätte sagen können, das Problem sei auch nur annähernd gelöst.

Es mag nun eine knappe Übersicht über die bisherigen experimentellen Untersuchungen gegeben werden¹⁾. Ich beginne mit den Versuchen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Da hat A. v. MORLOT durch längeres Erhitzen einer Mischung von Kalkspatpulver mit Bittersalz in zugeschmolzener Röhre bei 250° in geringer Menge etwas erhalten, was vielleicht Dolomit war. Ähnlich erging es zwei Jahre später MARIIGNAC, der ein Gemenge von Kalkspat und Magnesiumchlorid mit Wasser auf 200° erhitzte und daraus einen in Wasser unlöslichen Rückstand erhielt, über dessen Beziehungen zum Dolomit aber nichts auszusagen ist. DUROCHER ließ Dämpfe von Magnesiumchlorid in der Glühhitze auf Kalkstein einwirken und erhielt ein Produkt, das bei der Analyse Magnesiumcalciumcarbonat ergab. STERRY HUNT erhitzte eine Mischung von Magnesia alba mit Calciumcarbonat und Natriumbicarbonat in Wasser 10 Wochen lang auf 120° bis 130° und erhielt einen Rückstand mit 46,3 Proz. CaCO₃ und 53 Proz. MgCO₃. Andere Versuche desselben Forschers wurden mit dem bekannten krystallwasserhaltigen Magnesiumcalciumcarbonat bei 180° angestellt und sollen teilweise dolomitähnliche Produkte ergeben haben. Auch seine zahlreichen anderen Versuche hatten kein besseres Resultat. Glücklicher war HOPPE-SEYLER, der geringe Mengen Dolomit erhielt, wenn er mit Kohlensäure gesättigte Magnesiumbicarbonatlösung im geschlossenen Rohr bei 250° auf kohlensauren Kalk einwirken ließ, oder wenn er in derselben Weise mit Kohlensäure gesättigtes Seewasser und darin gelöstes Calciumbicarbonat mit überschüssigem Calciumcarbonat erhitzte. Ebenso gelang ihm ein Versuch, bei dem er das Wasser der Pyrmonter Stahlquelle oder auch eine wässrige Mischung von Bittersalzlösung mit Calciumcarbonat entsprechend hoher Temperatur aussetzte. Alle diese Versuche

¹⁾ Ich verzichte hier auf Literaturangaben und werde dies später in einer umfangreicheren Arbeit nachholen.

wurden, wie schon erwähnt, bei wesentlich erhöhtem Druck und wesentlich erhöhter Temperatur ausgeführt. Zu einigermaßen sicherem Erfolg haben nur HOPPE-SEYLERs Experimente geführt. Keines von allen aber entspricht den natürlichen Bedingungen im allgemeinen, wenn auch in einzelnen Fällen die Anwendungsmöglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen ist.

Eine andere Reihe von Versuchen ist bei Normaldruck, aber erhöhter Temperatur angestellt worden. Den Anfang damit machte im Jahre 1840 FORCHHAMMER, der eine Calciumcarbonatlösung in kochendes Seewasser einleitete und dabei einen nicht genau definierten Niederschlag mit 10—12 Proz. $MgCO_3$ erhielt. Auch bei der Zuführung von kohlensaurem Natron-Kalkwasser zu Seewasser bei Temperaturen bis zu 100° erlangte er ein ähnliches Resultat, indem sich Niederschläge bildeten, die bis zu 28 Proz. $MgCO_3$ enthielten. Ähnliches erreichte er, wenn er natürliche Mineralwässer (Pyrmont, Wildungen, Selters) in gleicher Weise mit Seewasser reagieren ließ. SAINTE CLAIRE DEVILLE erhitzte Kreidestücke, die mit Chlormagnesium getränkt waren, auf 125° , wusch aus, tränkte noch einmal, erhitzte und wiederholte diesen Prozeß öfter; dann erhielt er ein magnesiumreiches Produkt, dessen Beziehung zum Dolomit aber nicht festzustellen war. LÉON BOURGEOIS und HERMANN TRAUBE erhitzten eine Lösung von Chloriden des Calciums und Magnesiums mit der äquivalenten Menge cyansauren Kaliums und erhielten bei 130° neben Aragonit Rhomboeder, in denen sich Magnesiumcarbonat zu Calciumcarbonat wie 6 zu 5 verhielt. C. KLEMENT erwärmte fein gepulverten Aragonit mit einer dem Meerwasser entsprechenden Lösung und erhielt je nach der Dauer der Versuche und je nach der Höhe der angewandten Temperatur nicht genau zu bestimmende Produkte mit einem bis zu 41,5 Proz. steigenden Magnesiumcarbonatgehalt, von denen aber KLEMENT selbst nicht glaubt, daß sie mit dem Dolomit identisch seien. Auch die in diesen Versuchsreihen angewendeten Bedingungen lassen sich, abgesehen von der Unsicherheit der Resultate, nicht allgemein auf die Natur übertragen.

Nur gesteigerten Druck ohne Erhöhung der Temperatur wandte PFAFF an. Er will unter Verwendung von Sulfaten des Magnesiums und Calciums mit Natriumcarbonat und Kochsalz einige Male Spuren von Dolomit erhalten haben, und ebenso war es, wenn er zu jenen Lösungen noch Calciumcarbonat zusetzte. Besser schienen die Resultate, wenn er Calciumcarbonat mit einer Magnesiumsulfat-Kochsalzlösung bei ca. 100°

Atmosphären Druck behandelte. Es entstanden dabei Bodenkörper, die bis zu 46 Proz. Magnesiumcarbonat enthielten, aber nicht sicher mit Dolomit identifiziert werden konnten. Auch diese Versuche entsprechen, abgesehen von den unsicheren Erfolgen, nicht den natürlichen Verhältnissen.

Gewöhnliche Temperatur und normaler Druck wurden zuerst von SCHEERER im Jahre 1866 zur Anwendung gebracht. Er mischte Lösungen von Magnesium- und Calciumbicarbonat und erhielt daraus Dolomit neben Calcit. Wenn er ferner Kreide mit Magnesiumbicarbonat und Kohlensäure behandelte, so fand sich nach einiger Zeit fast die ganze Magnesia in dem Bodenkörper; aber es konnte nicht nachgewiesen werden in welcher Form. Zahlreich sind die Versuche, welche PFAFF angestellt hat. Sie sind fast alle unter Verwendung von Schwefelwasserstoff beziehungsweise Schwefelammon und bei einer Temperatur bis ca. 60° durchgeführt. Es ergab das Eindampfen einer Lösung von Magnesia alba in Schwefelammon mit in Schwefelwasserstoff gelöstem kohlensauren Kalk bei Gegenwart von Kochsalz und Kohlensäure bei etwa 50—60° Rhomboeder mit einem Gehalt von 86 Proz. Magnesiumcarbonat. Ein anderer Versuch, dem vorigen analog, aber unter Verwendung von Schwefelwasserstoff statt des Schwefelammons, ergab ein nicht genau definiertes Produkt mit 80 Proz. Magnesiumcarbonat. Ein Versuch gleich dem ersten, aber bei etwas niedrigerer Temperatur eingedampft, hatte den Erfolg, daß im Bodenkörper ca. 67 Proz. Magnesiicarbonat war, und wenn man bei Zimmertemperatur eindampfte, waren in dem ebenfalls nicht genau definierten Bodenkörper 45,5 Proz. Magnesiumcarbonat und 54,5 Proz. Calciumcarbonat enthalten. Auch diese Versuche haben eine lebhaftere Kritik erfahren, und ihre Anwendung auf die natürlichen Vorkommnisse hat sich nicht als tunlich erwiesen.

Erwähnenswert sind noch zwei Beobachtungen über zufällige Entstehungsweise von Dolomit in natürlichen Mineralwässern. Die erste derselben stammt aus dem Jahre 1863 und rührt von MOTTESSIER her, welcher beobachtete, daß in einer Flasche mit dem die Bicarbonate enthaltenden Wasser von Lamalou sich Rhomboeder von Dolomit gebildet hatten. Die andere Beobachtung machte im Jahre 1866 FERREL, der in den geschlossenen Röhren, in denen das Thermalwasser von Lartet in der Umgegend des Toten Meeres nach Paris verschickt wurde, ebenfalls Rhomboeder von Dolomit vorfand. Leider wurde in diesen beiden Fällen nicht untersucht, in welchem Verhältnis der Bodenkörper zur Lösung stand, so daß

diese Beobachtungen für die Erklärung der Entstehung des Dolomits nichts aussagen.

Dieser naturgemäß gedrungene Überblick über die Experimente zur Erklärung der Entstehung der Dolomite wird Ihnen nun ein skizzenhaftes Bild der zahlreichen Bemühungen, der Schwierigkeit des Problems und der prinzipiellen Erfolglosigkeit jener Experimente gegeben haben. Ich müßte nun eigentlich einen gleichen Überblick geben über die hypothetischen Anschauungen, welche im Laufe der Jahrzehnte seit LEOPOLD v. BUCH bis auf unsere Tage aufgestellt worden sind. Das will ich aber im Interesse der Kürze unterlassen, denn was ich auszuführen habe und meines Erachtens einer prinzipiellen Lösung der Frage gleichkommt, werden Sie selbst leicht mit den Ihnen bekannten Hypothesen vergleichen und dann deren Übereinstimmung mit den Tatsachen ermessen können. Ich selbst behalte mir einen solchen Vergleich für eine spätere ausführliche Publikation vor. Nur das eine will ich bemerken, daß ich mich in dieser Hinsicht im wesentlichen in Übereinstimmung befinde mit den neuesten und besten Anschauungen, wie sie von PHILIPPI ausgesprochen oder von JUDD bei den Untersuchungen von Funafuti gewonnen worden sind.

Bevor wir in die Betrachtung meiner Experimente eintreten, noch eine kleine Abschweifung zu machen, ist im Interesse des Verständnisses der folgenden Ausführungen dringend erforderlich. Sie betrifft die verschiedenen Modifikationen des kohlensauren Kalkes. Man kennt schon lange den Aragonit mit dem spez. Gew. 2,95 und den Kalkspat mit dem spez. Gew. 2,72, von deren Eigenschaften ich nur die hervorheben will, daß der Kalkspat die stabile, der Aragonit die metastabile Modifikation ist. Außer diesen beiden Modifikationen kennt man aber noch zwei andere, von denen die eine krystallisiert ist. Es ist VATERS Verdienst, zuerst auf sie aufmerksam gemacht zu haben, und ziemlich sicher festgelegt erscheint sie durch die neuesten, schönen Versuche von BÜTSCHLI. Diese Modifikation ist viel weniger stark doppelbrechend als Aragonit und Kalkspat, hat ein spez. Gew. von etwa 2,6 und wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Kalkspat um. Es ist also die instabilste Modifikation des kohlensauren Kalkes. Alle drei Modifikationen können in Sphärolithen auftreten, aber die von Calcit sind optisch negativ, die von Aragonit im ganzen positiv (nach BÜTSCHLI aus negativen und positiven Zonen gebaut), die von VATERS III. Modifikation positiv. Die beiden letzteren geben die MEIGENSche Reaktion. Außer diesen krystallisierten Modifikationen gibt es

noch, wie ebenfalls von BÜTSCHLI sicher nachgewiesen ist, eine „amorphe“, ich möchte lieber sagen gallertige, eine isotrope Phase, die aber nicht leicht herzustellen und sehr wenig haltbar ist. Ihr spez. Gew. dürfte etwa 2,2—2,4 betragen. Sie ist in Wasser am leichtesten löslich, bzw. sie wandelt sich darin in Calcit um.

Nun nach diesen Erörterungen können wir dazu übergehen, die Ideen zu verfolgen, von denen ich bei meinen Versuchen ausging. Vor Jahren habe ich mich mit der Entstehung der Oolithe und Rogensteine befaßt, ihnen damals anorganogenen Ursprung zugeschrieben, und angenommen, sie seien alle als Aragonit abgeschieden. Ich halte heute noch und mehr wie je an dieser Ansicht fest trotz der Arbeit KALKOWSKYS, denn ich werde in einer im Druck befindlichen Arbeit¹⁾ zeigen, daß alle jene strukturellen Eigentümlichkeiten, welche KALKOWSKY als Beweis für die organogene Natur der Rogensteine anführt, auch am Karlsbader Sprudel- und Erbsenstein vorkommen, und damit ist KALKOWSKY aller Beweismittel beraubt. Nur eines muß ich vielleicht nach weiteren, im Gange befindlichen Untersuchungen abändern, das ist die Angabe, es sei Aragonit gewesen. Vielleicht war es VATERS III. Modifikation. Also damals bei jenen Untersuchungen bin ich davon ausgegangen, daß die Ursache jener Bildungen in den Produkten tierischen oder pflanzlichen Faulschlammes, in dem kohlen-sauren Ammon oder kohlen-sauren Natron liege. Bald danach kam ich zu der Überzeugung, daß auch der Dolomitbildung keine andere Ursache zugrunde liegen könne, und seit der Zeit, seit mehreren Jahren, bin ich mit durch Mutlosigkeit begründeten Unterbrechungen mit der Lösung des Problems beschäftigt. Erst die letzten Monate haben zum Ziel geführt. Daß ich's nur gleich sage, ich glaube, die Sache ist prinzipiell gelöst: Der Dolomit ist das Produkt der Bildung eines chemischen Gleichgewichts.

Die ausschlaggebenden Versuche sind folgende:

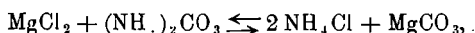
1. Man löst 1 Molekül (2,4 g) $MgCl_2$ und 1 Molekül $MgSO_4$ in 50 ccm Wasser und vermischt diese Lösung mit einer anderen, welche $1\frac{1}{2}$ Moleküle Ammoniums-sesquicarbonat in ca. 150 ccm Wasser enthält. Die Mischung bleibt klar. Hierauf setzt man eine Lösung von 1 Molekül $CaCl_2$ in ca. 100 ccm Wasser zu und schüttelt um.

¹⁾ Inzwischen erschienen in der Jenaischen Zeitschr. f. Naturwissenschaft 45, 1909, 267 ff.

- Es entweicht hierbei ein Teil freier Kohlensäure, während ein dicker, gallertartiger Niederschlag entsteht. Erwärmt man nun die Flüssigkeit auf etwa 30° C, so beginnt er schon mit erheblicher Schnelligkeit krystallinisch zu werden. Bei Temperaturen von 50 bis 60° wird die Schnelligkeit der Umwandlung schon beinahe unendlich groß. Filtriert man nun ab und betrachtet den Niederschlag unter dem Mikroskop, dann erkennt man seine Einheitlichkeit. Er besteht ausschließlich aus runden oder ovalen Sphärolithen, die oft zwillingsartig verwachsen sind, und aus hantelartigen Körperchen, die unvollkommen ausgebildete Sphärolithe darstellen. Die Doppelbrechung der nur etwa 5 bis 6 tausendstel Millimeter großen Sphärolithe ist nur schwach, und zwar positiv. Ihr spez. Gew. ist ca. 2,6 bis 2,7. Trocknen bei 110° bringt in dem Niederschlag keinerlei Veränderung hervor. Die Ausbeute entspricht 1 Mol. kohlensaurem Kalk und 1 Mol. kohlensaurer Magnesia, innerhalb der durch die Unreinheit der Ausgangsmaterialien bedingten Fehlergrenzen. Die Analyse ergab fast genau die Zusammensetzung des Dolomits.
2. Diese Reaktion verläuft in gleicher Weise, wenn man nur 2 Mol. MgCl₂, oder nur 2 Mol. MgSO₄ verwendet.
 3. Verändert man in den Versuchen das Mengenverhältnis von Kalksalz zu Magnesiumsalzen, so tritt mit der Vermehrung des ersteren eine Verminderung des Magnesiumgehaltes, mit der Vermehrung der Magnesiumsalze eine Vermehrung des Magnesiumgehaltes im Niederschlag ein. In gleicher Weise wirkt aber auch eine Veränderung im Zusatz des Ammoniumcarbonats; setzt man zu wenig zu, dann vermindert sich der Gehalt an Magnesiumcarbonat im Niederschlag.
 4. Gibt man bei dem erstgenannten Versuch außer den erwähnten Bestandteilen noch Kochsalz zu, etwa im Verhältnis, wie es neben den Magnesiumsalzen im Meerwasser vorhanden ist, dann vermindert sich der Magnesiumcarbonatgehalt des Niederschlags auf ca. 12 Proz.
 5. Setzt man aber der Kochsalzlösung zuvor wieder 1 Mol. kohlensaures Natron zu, dann erhöht sich der Magnesiumcarbonatgehalt des Niederschlags wieder auf 49 Proz. oder das Molekularverhältnis Magnesium- zu Calciumcarbonat wird 5 : 4.

Ich habe noch eine sehr große Anzahl anderer Versuche ausgeführt, in anderer Weise und mit anderen Mengenverhältnissen, und immer einheitliche Niederschläge von gleichem Charakter mit wechselndem Mengenverhältnis zwischen den Carbonaten des Calciums und Magnesiums erhalten. Kalk bleibt nirgends in Lösung. Daraus geht zunächst hervor, daß ein wasserfreies Mischsalz von Calcium- und Magnesiumcarbonat existiert, das aber nicht mit dem Dolomit zu identifizieren ist, für dessen Bildung jedoch im Meere alle Bedingungen gegeben sind.

Vom physikalisch-chemischen Standpunkt¹⁾ aus scheint nun die Sache so zu liegen, daß sich ein gewisses Gleichgewicht bildet zwischen Lösung und Bodenkörper, d. h. daß eine gewisse Menge des Magnesiumcarbonats unter allen Umständen in der Lösung bleibt und sich nur die überschießende Menge als Mischsalz mit dem Calciumcarbonat vereinigt. Vor dem Hinzutreten des Calciumsalzes hat sich in der Lösung ein Gleichgewicht gebildet, das man bei Verwendung von nur Magnesiumchlorid etwa so ausdrücken könnte:



und dann wäre nach dem Massenwirkungsgesetz der Quotient

$$1. \quad \frac{C_{\text{MgCl}_2} \cdot C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^2 \cdot C_{\text{MgCO}_3}} = \text{konstant (K)}$$

Nun sind aber MgCl_2 und MgCO_3 dissoziiert, und dementsprechend besteht das Gleichgewicht

$$2. \quad \frac{C_{\text{Mg}} \cdot C_{\text{Cl}}^2}{C_{\text{MgCl}_2}} = K' \quad \text{und} \quad 3. \quad \frac{C_{\text{Mg}} \cdot C_{\text{CO}_3}}{C_{\text{MgCO}_3}} = K''.$$

Nach Zusatz des Calciumchlorids erhält man ein Gleichgewicht zwischen den Ionen des Calciums, Magnesiums, Dolomits und undissoziiertem Magnesiumcarbonat. An undissoziiertem Calciumcarbonat und Dolomit ist die Lösung gesättigt. Es wird also

$$4. \quad K = \frac{C_{\text{Mg}} \cdot C_{\text{Ca}}}{C_{\text{MgCO}_3} \cdot C_{\text{MgCa}}}.$$

Setzt man zu der Ausgangslösung größere Mengen Natriumchlorid, so wird die Konzentration des Chlorions in der Lösung stark erhöht, und es muß daher, damit die Beziehung

¹⁾ Die Anregung hierzu habe ich durch die Besprechung mit meinem Kollegen Dr. MARC erhalten.

der Gleichung 2 erhalten bleibt, die Dissoziation des Magnesiumchlorids zurückgedrängt werden. Es verschwindet Mg-Ion aus der Lösung. Ist dies der Fall, dann muß aber, damit die Beziehung der Gleichung 4 gewahrt bleibt, das Magnesiumcalciumcarbonat zerfallen und Magnesium in Lösung gehen.

Setzt man nun der eben besprochenen Kochsalzhaltigen Lösung Natriumcarbonat zu, so wird nach Gleichung 3 die Konzentration der CO_3 -Ionen stark erhöht, und es wird daher undissoziiertes MgCO_3 gebildet, das dann, da die Lösung an MgCO_3 schon ziemlich gesättigt ist, in festem Zustand abgeschieden wird.

Nach dieser mehr theoretischen Abschweifung kehren wir zu unserem Niederschlag zurück, der zweifellos ein wasserfreies Mischsalz von Magnesium- und Calciumcarbonat darstellt, aber ebenso zweifellos kein Dolomit ist. Es erwächst nun die Frage, welcher Modifikation des kohlensauren Kalkes entspricht er? Aus seinem spezifischen Gewicht ergibt sich zur Evidenz, daß nur die VATERsche III. Modifikation in Frage kommen kann. Während nun aber das entsprechende reine Kalksalz sich sehr leicht in Kalkspat umwandelt, schon im reinen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, scheint das Magnesium-Calcium-Mischsalz viel stabiler zu sein. Wohl habe ich nach längerem Erwärmen auf 130° beobachtet, daß ein Teil der Sphärolithe stärker doppelbrechend und optisch negativ wird, aber das Erhitzen in reinem Wasser führt zur Zersetzung des Salzes sowohl bei normalem als bei erhöhtem Druck. Vielleicht führt das Erhitzen in der ursprünglichen Lösung zum Resultat. Ich habe diesen Versuch noch nicht ausführen können. Jedenfalls entspricht das Verhalten gegenüber reinem Wasser durchaus den obigen theoretischen Auseinandersetzungen über Gleichgewichte.

5. Ich habe nun aber den ersten der oben angeführten Versuche unter etwas anderen Bedingungen wiederholt mit dem gleichen Resultate ausgeführt. Dieses Resultat bestätigt meine Vermutung und klärt alles oder fast alles, was noch fehlt, mit einem Schlage auf.

Bringt man nämlich die oben zuerst (1) genannte Lösung nach dem Zusatz des Kalksalzes in Röhren, die man zuschmilzt, und erwärmt während mehrerer Stunden gelinde auf ca. $40-50^\circ$, so ist der gewonnene Niederschlag seiner Menge nach quantitativ fast genau dem geforderten entsprechend. Er ist einheitlich, besteht aus lauter sehr stark doppelbrechenden Sphärolithen von negativem Charakter der Doppelbrechung, ist in verdünnter Essigsäure trotz

seiner Feinheit in der Kälte fast unlöslich, während sich die früheren Niederschläge zwar langsam, aber doch auflösen. Die vorläufige Analyse ergab:

MgCO₃ 44,8 Proz.

CaCO₃ 49,5 -

Das spez. Gew. ist größer als 2,72 und bis jetzt noch nicht genauer bestimmt.

Es ist wohl keine Frage, daß hier Dolomit vorliegt, aber es entsteht die weitere Frage, ob er direkt entstanden ist oder sich erst aus der oben erwähnten Modifikation gebildet hat. Ich vermute vorläufig das letztere, denn die Sphärolithe haben eine ähnliche Größe und sind an der Oberfläche viel rauher. Auch ist hier eine Beobachtung zu registrieren, die vielleicht noch Licht in die Sache bringen wird. Eine von den zuletzt erwähnten Röhren wurde nicht gleich erwärmt, sondern blieb zugeschmolzen bei etwa 15° einige Stunden stehen, dann hatte sich schon ein krystallinischer Niederschlag gebildet. Leider wurde er nicht gleich untersucht, sondern die Röhre erst wie die andern erwärmt. Jedenfalls ergibt aber diese Beobachtung eines: Unter dem schwachen Kohlendruck — es entweicht nämlich aus den Röhren beim Öffnen etwas Kohlensäure, und aus der Flüssigkeit steigen Blasen auf — geht die Reaktion schon bei 15° vor sich, und es entsteht bei gelindem Erwärmen, vielleicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, Dolomit.

Alle hier angewendeten Bedingungen sind in der Natur verwirklicht, und darum ist es wohl berechtigt zu sagen, auf solche Weise sei der Dolomit in der Natur entstanden. Ob er nun gebildet ist in den heutigen Meeren, dort, wo die organischen Reste zahlloser Tiere und Pflanzen ihrer Auflösung entgegengehen, oder in bitumenreichen Kalksteinen, die ebenfalls Ammoniumcarbonat in reicher Menge zu liefern imstande und von Magnesiumsalzen durchtränkt worden sind, oder auf Gängen und Spalten, wo die Mineralwässer zirkulieren. Immer und überall ist er das Produkt eines chemischen Gleichgewichts zwischen der Lösung und dem Bodenkörper. Mit einem Schlage erhellt sich das kaleidoskopische Bild, welches die vielen früheren Experimente entwerfen, und nicht minder erscheinen uns die zufälligen Beobachtungen von der Bildung des Dolomits erklärt. Ich kann das nicht alles hier ausführen, sondern muß diese Arbeit zunächst Ihrem Geiste überlassen. Nur auf einiges, was ich eingangs erwähnt habe, will ich hinweisen. Wie verständlich wird uns das lokale Vorkommen des Dolomits, wie verständlich sein zonen- oder nesterweises

Auftreten; wie einfach erklärt sich das häufige Vorkommen von mehr oder minder dolomitreichem Kalkstein; wie lichtvoll wird uns das Vorkommen der Dolomite in Begleitung der Salzlager, und wie leicht verstehen wir den Organismen- und Bitumenreichtum so vieler Dolomite. Ich glaube mit gutem Gewissen behaupten zu können: das Problem der Dolomitbildung ist prinzipiell gelöst. Ein Gleichgewicht kann durch mancherlei Umstände verschoben werden, und deswegen wird im einzelnen noch mancherlei Arbeit übrigbleiben, um alle natürlichen Vorkommnisse aufzuklären. Darum ist aber auch die Arbeit der früheren Experimentatoren nicht vergeblich gewesen. Darum und nur darum kann ich meine heutige Mitteilung bescheiden nur eine vorläufige nennen.

Ängstliche Gemüter stoßen sich vielleicht daran, daß ich nur Sphärolithe und keine Rhomboeder erhalten habe. Das ist unrecht, denn es gibt ja reichlich oolithische Dolomite. Wir wissen auch aus Erfahrung, daß die Form der Krystalle und Krystallaggregate nur von äußeren Umständen abhängt, darum ist sie für unsere Frage irrelevant. Ich habe bis jetzt nur mit relativ konzentrierten Lösungen und in ganz kurzen Zeiträumen gearbeitet, eigentlich bei den ausschlaggebenden Versuchen nur nach einem Schema. Das soll nun anders werden¹⁾. Diese Frage wird auch bald ihre Lösung finden. Oder jene ängstlichen Kollegen könnten auch sagen, ich habe nur mit Chlorcalcium gearbeitet. Es wird aber mit Calciumsulfat ebenso gehen, und es wird auch gehen mit dem Kalke, der in den Organismenresten als Aragonit vorhanden ist, denn dieser ist ja metastabil und geht unter dem Einflusse der die Löslichkeit des kohlen-sauren Kalkes bekanntermaßen begünstigenden Ammonsalze relativ schnell durch die gelöste Phase in Kalkspat über.

Es eröffnet sich aber nun von meinem neuen Standpunkt aus meinem Blicke ein weites Feld voll reifer Frucht, die eingeheimst werden kann. Da ist die Frage nach der näheren Natur des Mischsalzes in VATERs III. Modifikation, ihr Verhältnis zum Dolomit; es taucht weiter die Frage auf, ob der Dolomit wirklich ein Doppelsalz ist. Es wird die Frage gelöst werden, warum hier der Dolomit, dort der Kalkspat aus einem dolomitischen Kalkstein ausgelöst wird. Aber damit ist die gewonnene Anregung noch nicht erschöpft. Vielleicht wird uns eine Aufklärung darüber, warum in manchen oolithi-

¹⁾ Inzwischen mit verdünnten Lösungen angestellte Versuche haben schon Rhomboeder ergeben.

schen Gesteinen die Oolithe ihre Struktur völlig verloren haben, während sie in anderen in wunderbarer Schönheit erhalten blieb. Vielleicht sind die Oolithe das eine Mal reiner Kalk in Form von VATER'S III. Modifikation, oder ein anderes Mal ein Magnesium-Calcium-Mischsalz der gleichen Modifikation, oder wieder ein anderes Mal Aragonit gewesen. Die ersten würden sich schnell, meist unter Strukturänderung, die letzteren erheblich langsamer, vielleicht unter Strukturhaltung, umlagern. Zeit und Arbeit werden Klarheit bringen.

Jede prinzipielle Lösung eines Problems birgt den Segen in sich, über ein Heer von anderen Fragen Licht zu verbreiten, zu ihrer Erforschung anzuregen. Auch diese Probe hat meine Ansicht von der Entstehung der anorganogenen Kalksteine bestanden, und ich kann Freude und Befriedigung darüber nicht verhehlen.
