
SITZUNGSBERICHTE
DER
KÖNIGLICH PREUSSISCHEN
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ZU BERLIN.

1900.
XVIII.

Sitzung der physikalisch-mathematischen Classe vom 29. März.

**Einige Versuche über die Bildung des marinen
Anhydrites.**

Von Prof. Dr. HEINRICH VATER
in Tharandt.

Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrites.

Von Prof. Dr. HEINRICH VATER
in Tharandt.

(Vorgelegt von Hrn. VAN'T HOFF.)

a. Einleitung.

Die Versuche¹, über welche diese Mittheilung berichtet, beschäftigen sich zwar mit den Entstehungsbedingungen des marinen Anhydrites, die Anregung aber, sie auszuführen, gab mir das Bestreben, die Entstehungsbedingungen des Aragonites festzustellen.

Ein sehr charakteristisches Auftreten des Aragonites bilden jene Krystalle, welche sich in salz- und gipsführenden Thonen eingewachsen vorfinden und besonders von Molina in Aragonien und Bastennes im Departement Les Landes in den Sammlungen verbreitet sind. Diese Vorkommnisse wurden von C. BECQUEREL² in der Weise erklärt, dass die Ausscheidung des Calciumcarbonates als Aragonit durch die Gegenwart des Gipses bedingt worden sei. Im Jahre 1891 von mir begonnene Untersuchungen über den Einfluss des Calciumsulfates auf die Krystallisation des Calciumcarbonates wiesen jedoch darauf hin, dass der Gips nicht in der von BECQUEREL angenommenen Weise einwirkt. Somit war die Frage nach der Bildung jenes Aragonitvorkommnisses von neuem zu beantworten.

Die in den salzführenden Schichten von Bastennes auftretenden Mineralien hat M. FROSSARD³ beschrieben. Nach dessen Angaben finden sich daselbst u. a. kleine Quarzkrystalle, welche im allgemeinen zur Varietät der Hyacinthen von Compostella gehören und sich sowohl im Thon zerstreut, als auch eingewachsen im Aragonit und Gips,

¹ Die Versuche sind mit Nummern versehen, welche sich an jene meiner vorigen Veröffentlichung anschliessen.

² Compt. rend. 1852. 34. 573. — Vergl. VATER, Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates, Theil VIII, Zeitschr. f. Kryst. 1899. 31. 538.

³ Citirt nach S. 270 Anm. I.

selten im Dolomit vorfinden. Diese Quarzkrystalle von Bastennes und anderer entsprechender Örtlichkeiten führen nach BEAUGEY¹ äusserst zahlreiche Einschlüsse von Anhydrit. Es legt diess die Annahme nahe, dass sich der Aragonit der salzführenden Thone unter solchen Umständen gebildet habe, unter denen sich das Calciumsulfat statt als Gips als Anhydrit ausscheidet. Zur Prüfung der Möglichkeit dieser Annahme wurde zunächst versucht, die Umstände der Bildung des marinen Anhydrites durch Studium der sie betreffenden Litteratur festzustellen.

b. Die vor 1894 veröffentlichten Versuche und Ansichten über die Bildung des marinen Anhydrites.

Nachdem insbesondere durch die überzeugenden Darlegungen von BISCHOF² die weitaus meisten Anhydritvorkommnisse wie die Salzablagerungen überhaupt als marine Bildungen erkannt worden waren, kam es darauf an, die physikalisch-chemischen sowie die geomorphologischen Verhältnisse zu ermitteln, unter denen sich aus Meerwasser Anhydrit ausscheidet. Hier soll nur auf die zuerst genannten Verhältnisse eingegangen werden.

Im Jahre 1838 entdeckte JOHNSTON³ als Absatz des mit 2 Atmosphären Druck arbeitenden Kessels einer Dampfmaschine die Substanz $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Hieran knüpfte JOHNSTON die Ansicht, dass das Calciumsulfat bei noch höherem Druck wahrscheinlich als Anhydrit auskrystallisire.

BISCHOF schloss sich anfangs dieser Ansicht an und beabsichtigte ihre Richtigkeit experimentell zu prüfen.⁴ Zur Erläuterung führte er aus, dass, falls 10 Atmosphären zur Bildung von Anhydrit genügen sollten, dieses Mineral auf dem Boden eines 320 Fuss tiefen Meeres entstehen würde. Später erwähnt BISCHOF diese Ansicht nicht mehr.⁵

Gelegentlich einer Untersuchung des Krystallwassers in Doppelsalzen erhielt H. ROSE⁶ 1854 beim Eindampfen einer mit Calciumsulfat gesättigten Lösung von Natriumchlorid eine Ausscheidung, welche,

¹ M. BEAUGEY, Inclusions d'anhydrite dans les quartzs bipyramidés des argiles salifères pyrénéennes. Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie. 1889. 12. 396.

² GUSTAV BISCHOF, Lehrbuch der chem. u. phys. Geologie. 1847. I. 536 ff.

³ JAMES F. W. JOHNSTON, Über eine neue Verbindung von schwefelsaurem Kalk mit Wasser, im Auszuge aus Phil. Mag. Novbr. 1838 mitgeth. im Journ. f. prakt. Chemie. 1839. 16. 100.

⁴ A. a. O. S. 537.

⁵ Im betreffenden Capitel der zweiten Ausgabe des citirten Lehrbuches 1863. 2. 189 ist sie weggelassen.

⁶ HEINRICH ROSE, Über das Krystallwasser einiger Doppelsalze. III. Schwefelsaure Natron-Kalkerde (Glauberit) Pogg. Ann. 1854. 93. 606.

mit Filtrirpapier getrocknet, eine Zusammensetzung aufwies, die als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ nebst zurücktretendem wasserfreiem Natriumsulfat und etwas Natriumchlorid gedeutet wurde. Beim Trocknen bei 100° verlor diese Ausscheidung ein Drittel ihres Wassergehaltes. H. ROSE fand die Verringerung des Krystallwassergehaltes in Folge der Gegenwart von Natriumchlorid »auffallend«, verfolgte sie jedoch nicht weiter. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die von H. ROSE dargestellte Substanz mit der von anderen Autoren als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bestimmten Substanz identisch war.

Unter Anwendung von Glasröhren, welche nach ihrer Beschickung zugeschmolzen wurden, stellte HOPPE-SEYLER¹ fest, dass Gips in reinem Wasser bei 140° in $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ übergeht und dass diese Substanz darin bis 160° unverändert bleibt. $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bildet seiden-glänzende Nadelchen, welche sich in Berührung mit Wasser rasch in Gips verwandeln. Ferner zeigte HOPPE-SEYLER, dass Gipstafeln in gesättigter Natriumchloridlösung sich bereits bei $125\text{--}130^\circ$ zu diesem wasserärmern Salz umbilden, »aber dieses Stadium war nur von kurzer Dauer«, indem diese letztere Substanz in feinfaseriges wasserfreies Calciumsulfat vom spec. Gew. 2.937 übergeht und sich dann bei weiterm Erwärmen auf 160° nicht mehr änderte. Calciumchlorid wirkt in der gleichen Weise wie Natriumchlorid, jedoch schwächer ein. Dieses so erhaltene wasserfreie Calciumsulfat identificirte HOPPE-SEYLER mit dem Anhydrit. »Lässt man die mit gesättigter Kochsalzlösung und Anhydrit als Pseudomorphose des Gipses gefüllte Röhre bei gewöhnlicher Temperatur liegen, so regeneriren sich allmählich sehr schöne und ziemlich grosse Gipskrystalle.« Die gleiche Erscheinung zeigt auch jenes Product, welches durch Entwässern des Gipses bei 126° entsteht, wenn man es mit gesättigter Natriumchloridlösung zu einem Brei anrührt. Die Anhydritlager dachte sich HOPPE-SEYLER in dieser Abhandlung in der Weise entstanden, dass vom Meere abgesetzte Salz- und Gipsschichten »einmal zu einer Tiefe gesunken seien, wo die Temperatur $125\text{--}130^\circ$ mindestens beträgt«.

POŠEPNÝ² hielt jedoch 1869 den marinen Anhydrit für eine primäre Bildung und bemerkte bei der Besprechung eines Vorkommnisses bei Vizakna: »Der ursprünglich anhydre schwefelsaure Kalk kann sich nur dann bilden, wenn Salze zugegen sind, die ihm das Krystallwasser aufzunehmen nicht erlauben, wie Chlormagnesium und Chlorcalcium, und es musste sich somit der Salzsee, aus dem sich die

¹ F. HOPPE-SEYLER, Über das Verhalten des Gipses im Wasser bei höherer Temperatur und die Darstellung von Anhydrit auf nassem Wege. Pogg. Ann. 1866. 127. 161.

² FR. POŠEPNÝ, Anhydrit im Steinsalz von Vizakna in Siebenbürgen. Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1869. 140.

Vizakner Lagerstätte gebildet hatte, in einem vorgeschrittenen Zustande des Salzabsatzes befunden haben«.

G. ROSE widmete 1871 der Bildung des marinen Anhydrites eine umfangreiche Untersuchung.¹ Er bestätigte im allgemeinen die von HOPPE-SEYLER aufgefundene Darstellung von Anhydrit in gesättigter Natriumchloridlösung. In Bezug auf die hierbei erforderliche Temperatur fand jedoch G. ROSE, dass bereits 100° genügen. Die erhaltenen Substanzen krystallisirten in rhombischen faserähnlichen Prismen. Ob wirklich wasserfreies Calciumsulfat oder $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, das ja ebenfalls rhombisch krystallisirt², vorlag, wurde nicht untersucht. Hiergegen prüfte G. ROSE seinen künstlichen sowie natürlichen Anhydrit auf ihr Verhalten in Natriumchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Zu diesem Zwecke mischte er kleine Mengen der Calciumsulfat-Substanzen auf einer Glasplatte mit Natriumchlorid, fügte Wasser bis zur Lösung des Chlorides hinzu und liess dann verdunsten. Der künstliche Anhydrit gieng hierbei wie bei den Versuchen von HOPPE-SEYLER vollkommen in Gips über. »Bei grösseren Anhydritkrystallen und bei gepulvertem natürlichen Anhydrit ändert sich nicht aller Anhydrit um, aber Gips bildet sich stets.« Seine Ergebnisse fasste G. ROSE in den Satz zusammen: »Gips ändert sich also mit Chlornatriumauflösung bei höherer Temperatur in Anhydrit um, wie Anhydrit bei niederer Temperatur in Gips«. Als Beleg dafür, dass sich auf Salzlagerstätten thatsächlich mitunter primär entstandener Gips in Anhydrit umwandelt, beschrieb G. ROSE Anhydritpseudomorphosen nach Gips von Sulz am Neckar. Doch vermuthete G. ROSE, abweichend von der ersten, bereits erwähnten Ansicht von HOPPE-SEYLER, keineswegs, dass aller mariner Anhydrit secundär entstanden sei, sondern »da es vielleicht nur von ganz geringen Unterschieden der Temperatur abhängt, ob sich Anhydrit oder Gips bildet, so mögen an den angegebenen Orten (Thiede, Segeberg, der Schildstein bei Lüneburg) beide wohl an der Grenze für die Bildung des einen oder des andern entstanden sein«. G. ROSE nahm demgemäss an, dass sich die Salzlager bei erhöhter Temperatur gebildet haben.

Im gleichen Jahre veröffentlichte PFAFF³ eine Reihe von Versuchen, aus denen er den Schluss zog, dass gebrannter Gips bei einem Drucke von 6 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser aufzunehmen vermöge.

¹ G. ROSE, Über die Bildung des mit dem Steinsalz vorkommenden Anhydrits. (Aus den Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin. 1871. Mit späteren Zusätzen.) Pogg. Ann. 1872. 145. 177.

² Vergl. unten S. 275 und S. 294.

³ FRIEDRICH PFAFF, Versuche über die Wirkungen des Druckes auf chemische und physikalische Vorgänge. Neues Jahrb. f. Min. u. s. w. 1871. 834.

In einer Abhandlung von HEIDENHAIN¹, die erst nach dessen Tode zur Veröffentlichung gelangte, wurde 1874 ohne Quellenangabe als das Ergebniss »neuerer Forschungen« mitgetheilt, dass sich bei einem Drucke von 10 Atmosphären Anhydrit bilde und daher in einem 320 Fuss tiefen Meere zur Ausscheidung gelange. Obgleich es sich hierbei offenbar nur um eine irrthümliche Auffassung der oben citirten Stelle aus BISCHOF's Lehrbuch handelte, erlangte diese Angabe in der geologischen Litteratur weite Verbreitung.

Währenddem hatte HOPPE-SEYLER seine petrogenetischen Studien auch auf den Dolomit² ausgedehnt und hierbei 1875 gefunden, dass sich derselbe gleich dem Anhydrit nur bei höherer Temperatur bilden könne. Seine Angaben über die Bildungstemperatur des Anhydrites hielt er den oben mitgetheilten Ermittlungen von G. ROSE gegenüber aufrecht. Seine Ansicht über die Bildungsweise dieses Minerals änderte HOPPE-SEYLER jedoch dahin ab, dass er nunmehr, wie G. ROSE, eine im allgemeinen primäre Entstehung des marinen Anhydrites annahm.

OCHSENIUS³ hat vorzugsweise die geomorphologischen Bedingungen der Bildung von Salzlagern festgestellt. Doch hat er ausserdem noch wesentlich dazu beigetragen, dass die marinen Anhydritvorkommnisse allgemein als primäre Bildungen anerkannt wurden.

In seinem Werke »Allgemeine und chemische Geologie« führt J. ROTH am betreffenden Orte⁴ zunächst aus: »Wo im Salzthon Karstenit von Salzsoole berührt wird, entsteht Gips«. Doch auf der folgenden Seite bemerkt ROTH: »Auch bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Chlornatrium kann sich Anhydrit bilden, wie unter anderem das von HAIDINGER beobachtete Vorkommen von Hall in Tyrol beweist, wo »Anhydrit in körniger Zusammensetzung die Räume ehemaliger Steinsalzwürfel erfüllt«. A. a. O. S. 203 werden noch einige andere Vorkommnisse von Anhydrit nach Steinsalz aufgeführt.⁵ Es ist bemerkenswerth, dass der nach Steinsalz pseudomorphe Anhydrit sehr häufig mit gleichzeitig entstandenem Dolomit verknüpft ist, der noch weit

¹ JOH. HEIDENHAIN, Chemisch-geologische Betrachtung der Gipsvorkommnisse in der Zechsteinformation. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 1874. 26. 275.

² F. HOPPE-SEYLER, Über die Bildung von Dolomit. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 1875. 27. 495.

³ CARL OCHSENIUS, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugen. Halle. 1877, sowie spätere Veröffentlichungen.

⁴ Band I. 1879. S. 89.

⁵ Die Abhandlung, in welcher HAIDINGER diess Vorkommnis anhangsweise beschrieben hat, führt den Titel: Über eine Pseudomorphose von Gips (v. HOLGER's Zeitschr. 4. 225) und ist auch abgedruckt in Pogg. Ann. 1841. 52. 622.

⁶ Die von ROTH, a. a. O. durch die Angabe »Naturw. Abhandl. I. 77. 1847« citirte Abhandlung von HAIDINGER ist betitelt: »Über die Pseudomorphosen nach Steinsalz« und findet sich auch abgedruckt in Pogg. Ann. 1847. 71. 247.

zahlreichere Pseudomorphosen nach Steinsalz bildende Gips¹ hingegen niemals.²

Die oben mitgetheilte Angabe HEIDENHAIN'S über die Entstehungsbedingungen des Anhydrites wurden 1886 von SPEZIA³ nachgeprüft. Hierzu liess der Letztere theils Lösungen von Sulfaten auf feste Kalksalze einwirken, theils das Calciumsulfat durch Diffusion geeigneter Salze entstehen. Im letztern Falle geschah die Diffusion bei einigen Versuchen in gesättigter Natriumchloridlösung, bei einem dieser Versuche unter gleichzeitiger Gegenwart von Magnesiumchlorid. Hierbei stellte sich heraus, dass sich selbst bei einem Drucke von 500 Atmosphären noch Gips bildet. — Es ist überhaupt sehr unwahrscheinlich, dass durch den Einfluss von Druck Anhydrit entsteht. Wie sogleich zu vermuthen ist und 1888 von SPRING⁴ hervorgehoben wurde, übt der Druck nur dann eine unmittelbare Wirkung auf eine physikalische oder chemische Zustandsänderung aus, wenn das Volumen der neu entstehenden Körper kleiner ist, als das Volumen der sich umändernden Körper. Nun nehmen aber die Mengen CaSO_4 und $2\text{H}_2\text{O}$ als Gips einen sehr nahezu ein Elftel kleinern Raum ein, denn als Anhydrit und Wasser. Es ist daher eine unmittelbare Verhinderung der Gipsbildung durch Druck nicht anzunehmen, und demgemäss ist wohl auch der Verlauf der oben erwähnten Versuche von PFAFF aus anderen Ursachen zu erklären.

Es bestanden daher anfangs der neunziger Jahre folgende Ansichten über die Bildung des marinen Anhydrites:

1. Der Anhydrit entsteht in einer zugleich mit Natriumchlorid gesättigten Lösung bei höherer Temperatur (HOPPE-SEYLER, G. ROSE).

2. Der Anhydrit entsteht in Gegenwart grösserer Mengen von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (POŠEPNÝ).

3. Der Anhydrit entsteht unter den zuerst genannten Bedingungen auch bei gewöhnlicher Temperatur (ROTH).

Bei diesem Widerstreite der Meinungen war es nothwendig, sie näher zu prüfen. Da nun die unter 1. behauptete Anhydritbildung von den betreffenden Autoren als möglich erwiesen ist, bez. damals erwiesen zu sein schien, so war zu untersuchen, ob die unter 2. und 3.

¹ Vergl. z. B. ROTH, a. a. O. S. 204.

² Vergl. die Beschreibung der einzelnen Vorkommnisse in der angegebenen Litteratur.

³ G. SPEZIA, Über die Druckwirkung bei der Anhydritbildung, citirt nach Zeitschrift für Krystallographie. 1888. 13. 302.

⁴ W. SPRING, The Compression of Powdered Solids, Amer. Journ. Sc. 1888. (3). 36. 286; Bull. Acad. roy. Belg. 1888. (3). 16. 43; citirt nach Neues Jahrb. f. Min. u. s. w. 1891. 1. 244.

erwähnten Bildungsweisen ebenfalls möglich sind. Wäre diess der Fall, dann würden diese letzteren, da sie eine geringere Abweichung der geophysischen Verhältnisse während der Anhydritbildung von denen der Gegenwart erfordern, als die erstere, für wahrscheinlicher zu gelten haben.

Die unter 3. angeführte Meinung konnte eigentlich bereits nach den Untersuchungen von HOPPE-SEYLER, G. ROSE und den Diffusionsversuchen von SPEZIA als widerlegt angesehen werden. Sie wurde jedoch der Vollständigkeit halber ebenfalls nachgeprüft.

c. Die Calciumsulfat-Substanzen und deren Löslichkeit in Wasser.

Bisher wurden 3 Calciumsulfat-Substanzen unterschieden:¹

1. Der Gips (spec. Gew. = 2.32).

2. $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Diese Substanz ist, wie bereits oben erwähnt, von JOHNSTON² als Absatz eines Dampfkessels aufgefunden worden. Sie stellt Fasern bez. Fäserchen dar, welche nach BROOKE³ rhombisch sind. JOHNSTON fand das spec. Gew. = 2.753 — 2.761, JOHNSON⁴, dessen Material ebenfalls einem Dampfkessel entstammte = 2.69. Die Darstellung von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ von H. ROSE und HOPPE-SEYLER ist oben S. 284 und 285 beschrieben worden. Insbesondere durch LE CHATELIER⁵, wurde die durch Entwässern des Gipses unter 160—170° entstandene Substanz als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erkannt.

3. Der Anhydrit (spec. Gew. = 2.96). Mit ihm wird allgemein das bis auf Rothgluth (unzersetzt) erhitzt gewesene Calciumsulfat identificirt. Ausserdem, wie oben berichtet, hält HOPPE-SEYLER das von ihm auf wässrigem Wege dargestellte wasserfreie Calciumsulfat (spec. Gew. = 2.937) mit Anhydrit für identisch, und nimmt G. ROSE diess auch für auf gleiche Weise bei 100° erhaltene rhombische Kryställchen an.

Die Löslichkeit des Gipses beträgt bekanntlich⁶ bei 18°C. 0.0151 Mol⁷ im Liter und zeigt zwischen 32° und 38° ein schwaches Maximum. Über-

¹ Vergl. jedoch S. 293 ff.

² Siehe oben S. 270 Anmerkung 3.

³ Mitgetheilt von JOHNSTON, a. a. O.

⁴ JOHNSON, Proceed. of the Assoc. of American Geologists, etc., Americ. Journ. of Science and Arts, 1848, (2) 5, 112.

⁵ H. LE CHATELIER, Sur la cuisson du plâtre, Compt. rend. 1883. 96. 1668.

⁶ In den Angaben folge ich C. MARIGNAC, N. Arch. ph. nat. 48. 120, citirt nach NAUMANN, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. s. w. für 1873, S. 44. Die Angaben anderer Autoren stimmen meist mit jenen von MARIGNAC nahezu überein.

⁷ Damit die Löslichkeitsangaben unmittelbar mit einander verglichen werden können, habe ich sie sämmtlich auf die in 1 Liter Lösung enthaltenen Mol umgerechnet. (1 Mol = 1 Gramm-Molekulargewicht).

sättigte Lösungen bildet der Gips sehr leicht. Bei einem Gehalte von 0.0490 Mol und mehr geben sie sogleich eine Krystallisation von Gips, Lösungen mit einem Gehalte von 0.0210 Mol und weniger krystallisiren nicht mehr freiwillig aus.

Die Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welches auf nassem Wege dargestellt worden wäre, ist noch nicht näher untersucht worden. Da sich jedoch diese Substanz bei Berührung mit Wasser rasch in Gips umwandelt, so ist ihre Löslichkeit sicher relativ beträchtlich. Für $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welches durch Erwärmen von Gips in Luft entstanden war, fand MARIGNAC (a. a. O.) bei einer Entwässerungstemperatur von $135-140^\circ$ 0.0663, ERLNMEYER¹ bei $120-130^\circ$ sogar 0.0886 Mol im Liter.

Von der Löslichkeit des Anhydrites wurde früher angenommen, dass sie jener des Gipses äquivalent sei.² Untersucht haben diese Löslichkeit nur TIPP³ und MARIGNAC (a. a. O.). Nach TIPP hat vor ihm bereits POGGIALE die Löslichkeit des Anhydrites untersucht. Die betreffende Veröffentlichung hat TIPP nicht angegeben. Aus den Beiträgen der von TIPP citirten Temperaturen und Löslichkeiten ist zu erschen, dass sich TIPP's Angaben auf die Abhandlung: »Mémoire sur la solubilité des sels dans l'eau«⁴ beziehen. In den Tabellen dieser Abhandlung findet sich u. a. die bei 13 verschiedenen Temperaturen bestimmte Löslichkeit von »sulfate de chaux anhydre«. Hierbei werden die gelösten Mengen in Procenten des in der Lösung vorhandenen Wassers ausgedrückt. Welche Calciumsulfat-Substanz POGGIALE bei seinen Löslichkeitsversuchen angewendet hat, wird nicht angegeben, aber es lässt sich aus den Umständen mit grösster Wahrscheinlichkeit entnehmen, dass die angegebenen Werthe die als wasserfreie Substanz bestimmte Löslichkeit des Gipses darstellen. In diesem Sinne pflegt auch POGGIALE citirt zu werden. TIPP charakterisirt die Löslichkeit durch die Angabe, wie viel Theile Wasser nöthig sind, um 1 Theil der betreffenden Substanz zu lösen. Die von ihm als von POGGIALE herrührenden Angaben über die Löslichkeit des Gipses sind unter Hinzufügung der wirklich dazu gehörigen Temperaturen eine Auswahl der Werthe von POGGIALE, jedoch ungerechnet ohne Rücksicht darauf, dass letztere wasserfreie Substanz angeben. Die nach TIPP von POGGIALE herrührenden Angaben über die Löslichkeit

¹ E. ERLNMEYER, Verhandl. der math.-phys. Classe der königl. bayer. Academie 1872. 269, citirt nach NAUMANN, a. a. O. S. 254.

² Vergl. z. B. JUSTUS ROTH, allgem. u. chem. Geologie, 1879. I. 54.

³ J. JAC. TIPP, Über die Auflöslichkeit des wasserhaltigen und des wasserfreien schwefelsauren Kalkes in reinem Wasser, Vierteljahrsschrift f. pract. Pharmacie. 1854. 3. 506.

⁴ M. POGGIALE, Ann. de Chimie et de Physique 1843. (3). 8. 463.

des Anhydrites sind, abgesehen von der Umrechnung, die 13 von POGGIALE mitgetheilten Werthe. Sie sind demgemäss mit den betreffenden für Gips citirten Werthen identisch. Allein statt mit jenen Temperaturen verbunden zu werden, welche zum »sulfate de chaux anhydre« der Tabelle von POGGIALE gehören, werden sie mit den für das daselbst nebenstehend aufgeführte »chlorure de sodium anhydre« geltenden Temperaturen zusammengestellt. Auf diese Weise hat TIPP eine Löslichkeitstabelle nach POGGIALE für den Anhydrit mitgetheilt, welche von -15° bis $+80^{\circ}$ reicht und bei $+9^{\circ}$ das gleiche Maximum zeigt, wie der Gips bei $+35^{\circ}$. — Zur Bestimmung der Löslichkeit des Anhydrites setzte TIPP Gipspulver eine halbe Stunde lang der Glühhitze aus und liess dann unter häufigem Umschütteln diess Pulver 14 Tage lang mit Wasser in Berührung. Er fand auf diese Weise bei $15-20^{\circ}$ die Löslichkeit des Anhydrites zu 0.0149 Mol, und zwar ebenso gross, wie die von ihm bestimmte Löslichkeit des Gipses (0.0150 Mol), also, den Anschauungen seiner Zeit entsprechend, äquivalent. — Nach MARIIGNAC bleibt bei Lösungsversuchen bei etwa 18° die gelöste Menge des (Minerals) Anhydrit am ersten Tage stets hinter derjenigen des Gipses zurück, um nach einiger Zeit die Löslichkeit des Gipses zu übertreffen. Als Maximum wurde am 40. Tage des Versuches 0.0209 Mol beobachtet. Währenddem beginnt der Anhydrit sich in Gips umzuwandeln. Bei weiterm Fortschritt dieser Umwandlung verringert sich der Gehalt der Lösung auf jenen der gesättigten Gipslösung. Auf Rothgluth erhitzt gewesener Gips lieferte nahezu dieselben Werthe. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Löslichkeit des Anhydrites bei 18° 0.0209 Mol beträgt. Dass jene Concentration, unter welcher sich Gips nicht mehr freiwillig ausscheidet, den gleichen Werth (0.0210 Mol) aufweist, dürfte kaum zufällig sein. — Die grosse Langsamkeit, mit welcher Anhydrit in Lösung geht, ist auch durch Versuche von Mc CALEB¹ bestätigt worden, welcher fand, dass unter gleichen Umständen die Lösung des Anhydrites eine 3 bis 4 mal längere Zeit erfordert, wie jene des Gipses.

Die mitgetheilten Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur bedingen bei dieser den Übergang von Anhydrit und $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in Gips. Wie sich jedoch diese Substanzen in Gegenwart von Lösungsgenossen und bei höherer Temperatur zu einander verhalten, ist durch Versuche festzustellen.

¹ J. F. Mc CALEB, Vergleich der Löslichkeit von Gips und Anhydrit, Americ. Chem. Journ. 1889. 11. 31, citirt nach Zeitschr. f. Kryst. 1891. 18. 543.

d. Die Versuche 138—148.

a. Allgemeines.

Die Gegenwart des Bischofites unter den Abraumsalzen von Stassfurt lässt ohne weiteres erkennen, dass sich diese Salze unter Umständen ausgeschieden haben, unter denen eine gesättigte Magnesiumchloridlösung zu verdunsten vermag. Zu jeder Temperatur gehört ein Feuchtigkeitsgehalt der Luft, welcher nicht erreicht werden darf, und zu jedem Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Temperatur, welche überschritten werden muss, damit eine Lösung verdunstet. Leider sind die Dampfspannungen der gesättigten Magnesiumchloridlösung bei verschiedenen Temperaturen noch nicht untersucht. Unter unseren klimatischen Verhältnissen ist die Verdunstung einer gesättigten Magnesiumchloridlösung unmöglich. Festes $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zerfliesst bekanntlich bei uns an der Luft, d. h. es zieht Feuchtigkeit aus ihr an und bildet damit eine Lösung. Um einigen Aufschluss hierüber zu erhalten, stellte ich in einer Krystallisirschale etwa 500^g einer gesättigten Magnesiumchloridlösung auf.¹ Ihr Volumen nahm zu und wurde erst im vierten Monat (einem Juni) bei einem Gehalte von 30 Procent MgCl_2 constant. Es war demgemäss während der Entstehung der Abraumsalze entweder die Luft trockener, oder die Temperatur höher — oder in geringerem Grad beides — als gegenwärtig bei uns.

Der Feuchtigkeitsgehalt, den die Luft höchstens haben darf, damit bei gewöhnlicher Temperatur Magnesiumchloridlösung auskrystallisirt, ist noch unbekannt. Beim Krystallisations-Versuch ist der Exsiccator anzuwenden. Über die Temperatur, die mindestens nothwendig ist, damit gesättigte Magnesiumchloridlösung bei uns an der Luft verdunstet, hat PFEIFFER² Angaben gemacht. Nach ihm genügt hierzu eine Temperatur von 35–45°. Diese Temperatur weicht von gegenwärtigen Verhältnissen nicht sehr weit ab, da z. B. die Temperatur an

¹ In dem betreffenden Raume stand während dem nur noch eine Krystallisirschale, welche eine natrium- und magnesiumchloridhaltige Lösung enthielt.

² Die betreffenden Angaben von E. PFEIFFER lauten etwas verschieden. Im Arch. der Pharm., 1877. (3). 11. 296 heisst es unter Berufung auf Versuche, »35–45°«. (Citirt nach FRICA, Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie u. s. w. 1877. 1285). In »Die Bildung der Salzlager u. s. w.«, Arch. der Pharm. 1884. 63. 81 steht auf S. 87 an Stelle der Temperaturangabe »Tropenklima«; in der zweiten Bearbeitung desselben Aufsatzes in Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Berlin. 1885. 30. 71 wird auf S. 74 unter Hinweis auf die ersterwähnten Versuche »40–50°« berichtet. In seinem Handbuch der Kali-Industrie u. s. w., 1887, (Theil von BOLLEY's Handbuch der chemischen Technologie) finden sich S. 34 an Stelle der Temperaturangabe die Worte: »heisse Julitage«.

der Oberfläche des Rothen Meeres bis auf 30° steigt.¹ Da nun bei einem zur Carnallit- bez. Bischoffit-Ausscheidung vorschreitenden Meeresbecken die Verdunstung sich allmählich verlangsamten muss, so würde unter solchen Umständen durch Verringerung des Wärmeverbrauches zur Verdunstung auch bei der gegenwärtigen Zufuhr von Sonnenwärme eine Erhöhung der Temperatur über ihren jetzigen Stand eintreten. Da ferner derartige Salzlager, wie das Stassfurter, nur durch »Barrenwirkung« erklärt werden können, und die Oberflächentemperatur von Meerestheilen, welche durch Barren aufgeschlossen sind, im Gegensatz zum offenen Meere, allmählich bis in die Tiefe vordringt, so bedingt die Annahme, dass bei der Bildung der Abraumsalze die Mutterlauge in Folge höherer Temperatur verdunstete, die fernere Annahme, dass die gesammte Bildung des Lagers bei nahezu dieser Temperatur von sich gegangen ist.

Da es nun an sich nicht unmöglich schien, dass Anhydrit bereits unter Umständen zu entstehen vermag, unter denen Bischoffitbildung noch unmöglich ist, ferner um die obenerwähnten Annahmen von РОТН (und von ПОШЕПНЫ) zu prüfen, sowie überhaupt die niedrigste Temperatur aufzufinden, welche zur Bildung des Anhydrites nothwendig ist, stellte ich zunächst eine Reihe von Versuchen bei Zimmertemperatur an. Das betreffende Zimmer wurde während der kalten Jahreszeit täglich geheizt und dessen Temperatur schwankte zwischen 10–25°.

Etlliche Salze, besonders Vitriole, haben die Eigenschaft, aus derselben Lösung je nach dem Wassergehalt eines hineingebrachten »Keimes« mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren. Um diese vielleicht auch beim Calciumsulfat vorhandene Erscheinung nicht zu übersehen, wurde beabsichtigt, jeden Versuch unter Hinzufügung von Stückchen jenes Calciumsulfat-Minerales, welches sich nicht gebildet hatte, zu wiederholen. Hierbei machten sich jedoch nur Stückchen von Anhydrit nothwendig.

Diese Stückchen wurden einem grosskörnigen Anhydrit von Berchtesgaden entnommen. Sie waren ausschliesslich von Spaltflächen umgrenzt und massen in jeder Richtung ein paar Millimeter. Ihre Substanz war an sich wasserklar und für das blosse Auge nicht getrübt. Unter dem Mikroskope zeigten sich jedoch Flüssigkeitseinschlüsse und Gasporen. Die Kanten und Ecken der Spaltungsgestalten waren auch unter dem Mikroskope merklich vollkommen scharf, die ebene Beschaffenheit der Flächen jedoch stellenweise dadurch unterbrochen, dass die Spaltflächen durch Flüssigkeitseinschlüsse oder Gasporen hindurchgegangen waren. Die hierdurch bedingten kleinen

¹ GEORG VON BOGUSLAWSKI, Handbuch der Oceanographie, 1884. I. 316.

Vertiefungen auf den Flächen hatten theilweise das Aussehen von Ätzfiguren.

Die Versuche bei 10° bis 25° C. entsprechen hinsichtlich der Temperatur den Vorgängen bei der Einwirkung der Sickerwässer auf die Salzlager. Sollte sich herausstellen, dass sich bei 10° bis 25° Anhydrit nicht bildet, so beabsichtigte ich im Anschluss an die Angaben von PFEIFFER eine zweite Versuchsreihe bei 40° auszuführen. Die Versuche 147 und 148 bilden den Anfang dieser Reihe.

Da bei schwer löslichen Substanzen die Krystallzucht durch Diffusion mit höherer Wahrscheinlichkeit grössere und somit goniometrisch messbare Krystalle liefert, als die Krystallzucht durch Verdunstung des Lösungsmittels, so wurde besonders die erstgenannte Methode angewendet. Hierbei hatten je ein leicht lösliches Calciumsalz und ein ebensolches Sulfat in Reaction zu treten. Die möglichst concentrirte Lösung von je 0.1 Mol Calciumsalz wurde in einer Krystallisirschale von 87^{mm} Durchmesser und 40^{mm} Höhe, jene von je 0.1 Mol Sulfat in einer Krystallisirschale von 135^{mm} Durchmesser und 60^{mm} Höhe bereitet. Dann wurde die kleinere Krystallisirschale in die Mitte der grösseren gestellt und über die beiden erwähnten Lösungen die fernere, calcium- und sulfatfreie Lösung vorsichtig bis nahe an den Rand der grösseren Schale aufgeschichtet. Die Gesamtmenge der Lösungen betrug stets 750^{ccm} . Hierauf wurde beim Einfüllen nicht erwärmter Lösungen sogleich, beim Einfüllen erwärmter Lösungen am nächsten Tage der ebengeschliffene und eingefettete Rand der grösseren Krystallisirschale mit einer ebengeschliffenen Glasplatte bedeckt. 10–14 Tage nach dem Aufstellen der Versuche wurden die entstehenden Krystallisationen für das unbewaffnete Auge sichtbar. Als nach 4–6 Monaten die Krystallisirschalen geöffnet wurden, war in allen Fällen die Diffusion vollendet. Die Krystalle hatten sich über die gesammten von den Lösungen bedeckten Glasflächen ungefähr gleichmässig vertheilt, nur der Rand der kleineren Schale zeichnete sich durch eine reichere Krystallisation aus. An der Oberfläche der Lösungen hatten sich keine Krystalle gebildet. Da bei den Diffusionsversuchen nur solche Lösungen angewendet wurden, welche nahezu oder völlig mit Natrium bez. Magnesiumchlorid gesättigt waren, und da die Gegenwart dieser Salze die Löslichkeit des Calciumsulfates beträchtlich erhöht, so betrug die Menge des als Krystalle ausgeschiedenen Calciumsulfates nur ungefähr 0.035 Mol., während ungefähr 0.065 Mol., bez. deren Jonon theils im freien, theils auch anderweitig gebundenem Zustande gelöst blieben.

Nur der Diffusionsversuch 148 zeigt Abweichungen von dem eben geschilderten allgemeinen Verhalten.

Einige der Mutterlaugen der Diffusionsversuche wurden nachträglich zur Verdunstung hingestellt. Als Gefässe dienten die oben beschriebenen grösseren Krystallisirschalen, deren Seitenwände gegen das sog. Klettern der Lösungen schwach eingefettet wurden. Der Raum, in welchem die Schalen zur Verdunstung standen, war ungeheizt. Seine Temperatur betrug je nach der Jahreszeit 0° bis 25° C.

Der Wassergehalt der angewendeten Praeparate wurde beim Glaubersalz und Bittersalz durch Entwässerung bei höherer Temperatur bestimmt. Von den Calciumchlorid- und Magnesiumchlorid-Praeparaten wurde jedoch aus einer grösseren abgewogenen Menge eine Lösung von bestimmten Volumen hergestellt, und aus dem specifischen Gewichte dieser Lösung der Wassergehalt des Praeparates indirect ermittelt.

β. Krystallisationen von Calciumsulfat aus natriumchloridhaltigen Lösungen (Versuche 138–140).

Um die oben S. 273 angegebene Ansicht von ROTH unmittelbar zu prüfen, wurde die Krystallisation von Calciumsulfat aus Lösungen untersucht, die nahezu oder völlig mit Natriumchlorid gesättigt waren. Als Reagentien dienten hierbei Calciumchlorid und Natriumsulfat.

Versuch 138. Krystallisation von Calciumsulfat durch Diffusion in einer mit Natriumchlorid nahezu gesättigten Lösung. — Die Reagentien wurden in je 100^{ccm} einer Natriumchloridlösung von 25 Procent unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schieden sich in beiden Lösungen Krystalle aus. Als diese Lösungen auf Zimmertemperatur abgekühlt waren, wurde Natriumchloridlösung von 25 Procent unerwärmt aufgeschichtet. 2 Tage nach der Aufstellung des Versuches hatten sich die eben erwähnten Krystalle wieder aufgelöst. Durch die Reagentien wurden der Lösung nicht nur die Bestandtheile des Calciumsulfates, sondern auch eine sich allmählich bildende Menge von Natriumchlorid und auch Wasser (durch das Krystallwasser) zugeführt. Diesen Mengen entspricht bei normalem Krystallwassergehalt eine Lösung von 28.7 Procent Natriumchlorid. Es wurde daher durch die Reagentien der Natriumchloridgehalt der angewendeten Lösung wohl etwas, aber nur unwesentlich erhöht. — Die entstandenen Krystalle bildeten zahlreiche, aus wenigen Individuen bestehende Gruppen und liessen sich ausschliesslich ohne weiteres als Gips erkennen. Sie zeigten vollkommen gleichmässig die Formen $\{010\}\infty P\infty \cdot \{110\}\infty P \cdot \{111\} - P$, und ihre Abmessungen betrug in den Richtungen *a*, *b*, *c*, im Maximum

etwa 4, 2 und 8 mm. Auch einige Zwillinge nach (100) waren entstanden, von denen etliche durcheinander gewachsen waren.¹ Die Untersuchung der Spaltbarkeit und der Auslöschungsrichtungen standen mit diesen Bestimmungen in Einklang. Die angegebenen Flächen glänzten lebhaft. Auf dem Reflexionsgoniometer erwiesen sie sich jedoch mehr oder minder gerieft. Es wurde gefunden: $(110):(1\bar{1}0) = 68^{\circ}40'$, $(111):(1\bar{1}1) = 36^{\circ}28'$, wodurch obige Bestimmung bestätigt wird. Ausser den erwähnten Flächen fanden sich zwischen den oberen Flächen von $\{111\}$ und den hinteren Flächen von $\{110\}$, sowie hierzu diametral gegenüber, noch einige gekrümmte hemipyramidale bez. domatische Formen von sehr geringer Ausdehnung, welche sogar keine brauchbaren Schimmerreflexe lieferten. Der Versuch, diese Formen durch Messung der Winkel ihrer Schnittlinien mit den Spaltrissen auf den Spaltblättchen nach (010) zu bestimmen, ergab zu unsichere Werthe, um sie mitzuthellen.²

Versuch 139. Krystallisation von Calciumsulfat durch Verdunstung einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung. — Zu diesem Versuche wurde die Mutterlauge des Versuches 138 verwendet. Nach 4 Monaten war die Lösung grösstentheils verdunstet. — Zwischen den bedeutend vorwaltenden Würfeln von Natriumchlorid war das Calciumsulfat ausschliesslich als Gips auskrystallisirt. Die Gipskrystalle waren im Maximum nur 2^{mm} lang und nur sehr selten verzwilligt, im übrigen mit jenen von Versuch 138 identisch.

Versuch 140. Krystallisation von Calciumsulfat durch Diffusion in einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung in Gegenwart von Anhydrit. — Es wurde im allgemeinen wie bei Versuch 138 verfahren. Als Natriumchloridlösung diente jedoch eine solche von 30° C., welche bei dieser Temperatur gesättigt war, und auf dem Rande der kleineren Schale wurden vor dem Einfüllen der Lösung etliche Spaltungsstückchen von Anhydrit mittelst Canadabalsams befestigt. Da nach dem Aufschieben der Lösung sich in Folge der Abkühlung Natriumchlorid ausgeschieden und u. a. die Anhydritstückchen überkrustet hatte, so wurden etliche fernere Anhydritstückchen vorsichtig auf den Rand der kleineren Schale gelegt. Die Lösung trübte sich hierbei nicht im geringsten. Die letzterwähnten Spaltungsstückchen blieben von Natriumchlorid unbedeckt. — Bei Abschluss des Versuches zeigten sich die eingebrachten Anhydritstückchen sämmtlich unverändert (siehe den nächsten Absatz). Das neuentstandene Calciumsulfat hatte sich

¹ Sie entsprachen der Abbildung in NAUMANN-ZIRKEL, Elemente d. Min. 13. Aufl. 1898. S. 551. Fig. 6.

² Den Vergleich der Formen dieser Gipskrystalle mit den annäherungsweise entsprechend entstandenen natürlichen Gipskrystallen siehe unten S. 286.

ausschliesslich als Gips ausgeschieden. Dieser stimmte mit jenem von Versuch 138 in jeder Hinsicht überein.

Da nach der Deutung, welche HOPPE-SEYLER und G. ROSE ihren Versuchen gegeben haben, sich Anhydrit bei gewöhnlicher Temperatur in gesättigter Natriumchloridlösung in Gips verwandelt, so ist auffällig, dass der natürliche Anhydrit bei Versuch 140 sich nicht verändert hat.¹ In hochconcentrirten Lösungen von Natriumchlorid mit Magnesiumchlorid oder von letzterm Salze allein ist das Gleiche bei den unten zu beschreibenden Versuchen 142, 143, 145 und 146 zur Beobachtung gelangt. Um nicht dasselbe wiederholt berichten zu müssen, sei diess nur hier näher beschrieben. Bei den genannten Versuchen sind die Anhydritstückchen, abgesehen von mitunter an ihnen auftretenden sehr losen Krustchen von unorientirt aufgewachsenem Gips, für das blosser Auge völlig unverändert geblieben. Die Prüfung mit dem Mikroskop bestätigte diess insofern, als die Stückchen sicher weder weiter gewachsen waren, noch Wasser aufgenommen hatten. Durch Lösung hatten die Stückchen keine merkbaren Verluste erlitten: die Ecken und Kanten waren unverändert scharf; die von Anfang an auf den Spaltflächen vorhandenen ätzfigurengleichen Vertiefungen² machten es jedoch unmöglich, zu entscheiden, ob sich eine Spur Anhydrit gelöst habe, oder nicht. Eine Vermehrung der erwähnten Vertiefungen konnte weder bewiesen, noch in Abrede gestellt werden. Bei Versuch 146 wurden die Anhydritstückchen vor und nach der Einwirkung der Lösung gewogen: ihr Gewicht war unverändert geblieben. Da nun bei den angegebenen Versuchen Lösungen verwendet worden sind, welche, wie bei 140, sich durch Diffusion rasch mit Calciumsulfat sättigten, oder, wie bei 146, von Anfang an damit gesättigt waren, so zeigen diese Versuche, dass in Gegenwart der bei ihnen angewendeten Lösungsgenossen sich Anhydrit in einer mit Calciumsulfat gesättigten Lösung zum mindesten während einiger Monate nicht merklich ändert. Dass der Anhydrit, falls diese Sättigung nicht von Anfang an vorhanden ist, bis zu deren Eintritt theilweise in Lösung geht, ist mit Sicherheit anzunehmen. Deshalb hat G. ROSE bei seinen Versuchen mit Anhydrit und Natriumchloridlösung³ etwas Gips erhalten. Bei meinen entsprechenden Versuchen war die gelöste Menge nicht hinreichend, um unter den geschilderten Umständen als Volumensabnahme der Anhydritstückchen wahrgenommen werden zu können.

¹ Eine Erklärung dieses Widerspruches wird S. 294 versucht.

² Siehe oben S. 280.

³ Siehe oben S. 272.

Es fragt sich, ob in hochconcentrirten Natriumchlorid und Magnesiumchloridlösungen die Umwandlung des Anhydrites in Gips überhaupt nicht stattfindet, oder ob sie so langsam erfolgt, dass sie nach einigen Monaten noch keinen merkbaren Betrag erreicht hat, sondern erst nach längeren Zeiträumen bemerkbar wird. Einem Anhydrit führenden Steinsalzlager entstammende Natriumchloridkrystalle mit Mutterlaugeinschlüssen und Anhydrit bez. Gipskryställchen darin würden hierüber Aufschluss geben. In der Beschreibung der Mikrostructur des Steinsalzes berichtet ZIRKEL¹: »Das Steinsalz von Stassfurt enthält in solchen liquiden Einschlüssen kleine würfelähnliche Kryställchen oder lockere Krystallgruppen von Anhydrit. . . . Im allgemeinen scheint es, dass die Flüssigkeitseinschlüsse hier mehr einem Kohlenwasserstoff, als der NaCl-Mutterlauge angehören.« Die bisherigen Funde erlauben daher noch keine Entscheidung der vorliegenden Frage, doch lässt das Fehlen von Gips in den Einschlüssen die Ansicht zu, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur in hochconcentrirter Soole eine Umwandlung von Anhydrit in Gips nicht stattfindet. Wahrscheinlich vermag diese Umwandlung nur unterhalb einer noch zu ermittelnden geringeren Concentration vor sich zu gehen.²

Die Versuche 138–140 beweisen aufs neue, dass das Calciumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur auch aus einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung als Gips und nicht als Anhydrit auskrystallisirt. Es ist daher die Annahme von ROHR über die Bildung des Anhydrites unzulässig.

γ. Krystallisationen von Calciumsulfat aus natriumchlorid- und magnesiumchloridhaltigen Lösungen. (Versuche 141–143.)

Da das Meerwasser neben Natriumchlorid noch andere Salze gelöst enthält, so ist die Möglichkeit zu untersuchen, ob vielleicht diese letzteren die Wirkung des Natriumchlorides so verstärken, dass sich bei der Verdampfung des Meerwassers bei gewöhnlicher Temperatur von einer gewissen Concentration an Anhydrit ausscheidet. Hiergegen

¹ FERDINAND ZIRKEL, Lehrbuch der Petrographie, 2. Aufl., 1894. 3. 431; ausführlicher in: Mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, 1873. 232.

² Dass unter Umständen, welche den Bedingungen der Anhydritbildung (wahrscheinlich) nahe liegen, aber doch noch Gips entstehen lassen, Anhydrit nicht in Gips übergeht, entspricht nicht den Vorgängen, die in Fällen mit ausgesprochenen Umwandlungspunkten beobachtet worden sind. Die oben beschriebenen Verhältnisse erinnern jedoch daran, dass die Reibung beim Übergang aus der Ruhe in Bewegung grösser ist, als während der Bewegung.

sprechen die Erfahrungen in den sog. Salzgärten; allein es erscheint zweckmässig, diess nachzuprüfen.

Um den Krystallwassergehalt eines auskrystallisirenden Lösungsgenossen zu beeinflussen, bedarf es der Gegenwart einer grösseren Menge des beeinflussenden Salzes. Da sich nun der Anhydrit bereits im Liegenden von Steinsalzlageren vorfindet, so kann nur ein Salz, dessen Menge bereits beim Beginn der Ausscheidung von Natriumchlorid sich in Folge der Verdampfung des Meerwassers merklich anreichert hat, neben dem Natriumchlorid in Betracht kommen. Diess trifft ausschliesslich für das Magnesiumchlorid zu. Deshalb stellte ich zur Prüfung der eben angegebenen Möglichkeit Krystallisationen von Calciumsulfat aus Lösungen her, welche annäherungsweise Natrium- und Magnesiumchlorid in jenen Mengen enthielten, wie sie in verdampfendem Meerwasser von der gegenwärtigen Beschaffenheit bei Beginn der Ausscheidung von Natriumchlorid angenommen werden müssen.

Im Meerwasser ist im Durchschnitt etwa 2.69 Procent Natriumchlorid und 0.32 Procent Magnesiumchlorid gelöst. Es verhalten sich somit die Mengen dieser Salze, so lange sich noch kein Natriumchlorid ausgeschieden hat, wie 1:0.12. Um Lösungen von der eben angegebenen Eigenschaft zu erhalten, wurden je 333^{gr} Natriumchlorid zusammen mit einer Menge Magnesiumchlorid, welche 40^{gr} wasserfreien Salzes entsprach, unter geringer Erwärmung in so viel Wasser gelöst, dass 1 Liter Lösung entstand. Ihr Gehalt an Magnesiumchlorid betrug daher sehr nahezu 3 Procent. Als Reagentien dienten bei den Versuchen mit diesen Lösungen wiederum Calciumchlorid und Natriumsulfat.

Versuch 141. Krystallisation von Calciumsulfat durch Diffusion in einer mit Natriumchlorid gesättigten und nahezu 3 Procent Magnesiumchlorid enthaltenden Lösung. — Es wurde wie bei Versuch 138 verfahren, nur trat an Stelle der dort erwähnten die eben beschriebene schwach erwärmte Lösung. Beim Abkühlen der Lösungen der Reagentien krystallisirte viel Natriumchlorid aus, eine geringe Menge auch aus der später aufgeschichteten Lösung. — Das entstehende Calciumsulfat schied sich ausschliesslich als Gips aus. Dessen Krystalle stimmten für das blosse Auge in der Form völlig mit jenem von Versuch 138 überein; nur waren sie etwas kleiner, höchstens 5^{mm} lang. Bei genauer Untersuchung fand sich der unwesentliche Unterschied, dass nur die Flächen von {110} ∞ P und {010} ∞ P ∞ Reflexsignale geben, während die Flächen von {111} — P matt waren und kaum Schimmernmessungen gestatteten. (110):(11̄0) wurde zu 68° 25' gefunden. Die bei den Krystallen von Nr. 138 erwähnten gekrümmten, nicht näher bestimmbarbaren Flächen fehlten theils völlig, theils waren sie nur sehr gering entwickelt.

Versuch 142. Wiederholung von Versuch 141 unter Einbringung von Anhydritstückchen, wie bei Versuch 140 geschildert. — Die Anhydritstückchen blieben völlig unverändert. Das neu entstehende Calciumsulfat verhielt sich ebenso wie bei Versuch 141.

Versuch 143. Krystallisation von Calciumsulfat durch Verdunstung in einer mit Natriumchlorid gesättigten und anfangs 3 Procent Magnesiumchlorid enthaltenden Lösung in Gegenwart von Anhydrit. — Die Mutterlauge vom Versuch 142 wurde zur Entfernung von bereits ausgeschiedenem Gips filtrirt und zur Verdunstung gestellt. In die Lösung wurden zwei kleine Krystallisirschalen mit je 2 Spaltungsstückchen von Anhydrit eingebracht. Es begann sogleich Natriumchlorid auszukrystallisiren, und zwar in trüben und in klaren Würfeln. Die trüben Würfel wuchsen etwa zehnmal so rasch, wie die klaren. Nach 5 Monaten war ein Fortschritt in der Verdunstung der Lösung nicht mehr wahrzunehmen. Aus dem oben S. 278 erwähnten gleichzeitig aufgestellt gewesenen Versuche geht hervor, dass dieser Zustand bei einem sich 30 Procent näherndem Gehalte der Lösung an Magnesiumchlorid eintritt. — Die Anhydritstückchen waren theilweise von Natriumchlorid bedeckt, theilweise davon frei geblieben und völlig unverändert. Das ausgeschiedene Calciumsulfat bildete ausschliesslich Gips, dessen sehr zahlreiche Krystalle bis auf ihre unter 2^{mm} bleibende Grösse mit jenen von Versuch 141 identisch waren.

Die Ergebnisse der Versuche 141–143 stimmen mit jenem des entsprechenden Diffusionsversuches von SPEZIA überein und lassen die Annahme РОТН's, dass die Gegenwart von Natriumchlorid auch bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Anhydrit herbeiführen könne, selbst für den Fall unzulässig erscheinen, dass gleichzeitig 3 Procent Magnesiumchlorid zugegen ist. Der Versuch 143 insbesondere dehnt dieses Ergebniss sogar auf die gleichzeitige Gegenwart von weit grösseren Mengen dieses Salzes aus, denn anderenfalls hätten die Anhydritstückchen des Versuchs 143 den Beginn von Wachsthum zeigen müssen. Es haben sich daher die meist mit Dolomitausscheidungen verknüpften Pseudomorphosen von Anhydrit nach Steinsalz unter Verhältnissen gebildet, welche von den gegenwärtig an ihren Fundorten herrschenden abweichen.

In Bezug auf ihre Form sind die bei den Versuchen 138–143 erhaltenen Krystalle von den natürlichen, in marinen Gipslagern eingewachsenen Krystallen sehr verschieden. Während die bei den Versuchen entstandenen Krystalle das Prisma $\{110\} \infty P$ als vorherrschende Krystallform zeigen und ab und zu Zwillinge nach

{100}∞P∞ bilden, sind die natürlichen in marinen Gipslagern eingewachsenen Krystalle durch das Fehlen oder wenigstens durch äusserst geringe Entwicklung der Prismenzone charakterisirt und liefern Zwillinge nach {101}—P∞. Letztere zeigen z. B. die Krystalle der Umgegend von Paris¹ und jene von Wasenweiler². Als Ursache dieser Verschiedenheit kommt zur Zeit zweierlei in Betracht: in verdunstendem Meerwasser befinden sich ausser Natriumchlorid und Magnesiumchlorid noch zahlreiche andere Lösungsgenossen, welche möglicherweise die Krystallisation des Gipses beeinflussen, und die Ausscheidung des Gipses aus dem Meerwasser erfolgt wahrscheinlich viel langsamer als bei den Versuchen, wodurch der Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation bedeutend verstärkt werden würde.³ Die in den sog. Salzgärten entstehenden Gipskrystalle bilden nach der Schilderung von LACROIX⁴ den Übergang von den oben beschriebenen zu den natürlichen Krystallen.

δ. Krystallisationen von Calciumsulfat aus magnesiumchloridhaltigen Lösungen (Versuche 144–148).

Wie oben S. 271 berichtet, entsteht nach POŠERNÝ der Anhydrit unter dem Einfluss grösserer Mengen von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid. Da nun nach HOPPE-SEYLER⁵ das Calciumchlorid in seinem Einflusse auf den Wassergehalt der Calciumsulfatkrystalle dem Natriumchlorid nachsteht, so ist beim Suchen nach dem zur Anhydritbildung hinreichenden Temperaturminimum nur das Magnesiumchlorid in Betracht zu ziehen. Das gleiche gilt auch deshalb, weil in den Abraumsalzen neben grossen Mengen von Magnesiumchlorid nur verschwindende Mengen von Calciumchlorid auftreten. Da in hochconcentrirten Magnesiumchloridlösungen Natriumchlorid nur noch unwesentlich löslich ist, so wurden neben den Versuchen mit grossen Mengen von Magnesiumchlorid als einzigen Lösungsgenossen des Calciumsulfates keine Versuche mit beigemengten Natriumchlorid angestellt.

Als Reagentien dienten bei den Versuchen über den Einfluss von Magnesiumchlorid Calciumchlorid und Magnesiumsulfat. Dem Plane gemäss wurden zunächst Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

¹ Neuerdings wiederum beschrieben von A. LACROIX, Les formes du gypse des environs de Paris, Bull. de la Soc. Française de Min. 1898. 31. 39.

² Vergl. FRIEDRICH HESSENBERG, Über den Gipsspath von Wasenweiler. Miner. Notizen Nr. 10, citirt nach N. Jahrb. f. Min. u. s. w. 1871. 512.

³ Vergl. H. VATER, Über den Einfluss der Lösungsgenossen u. s. w., Zeitschr. f. Kryst. Theil VII. 1899. 30. 485 auf S. 500 u. 504.

⁴ A. a. O.

⁵ Siehe oben S. 271.

Versuch 144. Krystallisation von Calciumsulfat durch Diffusion aus einer mit Magnesiumchlorid nahezu gesättigten Lösung. — Es wurde eine Lösung mit 35 Procent $MgCl_2$ angewendet. Das Calciumchlorid wurde in 50^{ccm} , das Magnesiumsulfat in 150^{ccm} dieser Lösung unter Erwärmen gelöst und im übrigen wie bei Versuch 138 verfahren. Durch die Reagentien wurde der Lösung nicht nur eine sich allmählich bildende Menge von Magnesiumchlorid, sondern durch das Krystallwasser auch Wasser zugeführt. Bei theoretischem Wassergehalte würde diesen Stoffen eine Lösung von nahezu 30 Procent Magnesiumchlorid entsprechen. In Folge des Auflörens der Reagentien wird daher die Lösung in Bezug auf Magnesiumchlorid wohl etwas, aber nicht wesentlich verdünnt. — Das entstandene Calciumsulfat bildete eine einheitliche Krystallisation von zahlreichen Krystallgruppen, welche aus sehr vielen Individuen bestanden, deren kleine Dimensionen eine krystallographische Bestimmung mit blossen Augen nicht erlaubten. Unter dem Mikroskope erwiesen sich die Krystalle als Gips. Sie waren wie bei Versuch 138 ebenfalls umgrenzt von $\{110\} \infty P \cdot \{010\} \infty P \infty \cdot \{111\} - P$, sie erreichten aber im Maximum in der Reihenfolge der Axen nur die Dimensionen von etwa 0.3, 0.1 und 2 mm. Diese Krystalle waren aber noch ausgesprochener prismatisch, als jene von Versuch 138. Die Bestimmung der Formen wurde durch ihre Lage zu den drei Spaltungsrichtungen und zu den Auslöschungsrichtungen bestätigt. Messungen mit dem Reflexionsgoniometer liessen sich wegen der schlechten Beschaffenheit der Flächen nicht ausführen. Die bei Versuch 138 erwähnten gekrümmten unbestimmbaren Flächen traten auch hier mitunter auf.

Versuch 145. Krystallisation von Calciumsulfat durch Diffusion aus einer mit Magnesiumchlorid gesättigten Lösung in Gegenwart von Anhydrit. — Es wurde unter gelinden Erwärmen eine Magnesiumchloridlösung von 40 Procent $MgCl_2$ hergestellt. In 150 bez. 200^{ccm} davon wurden die Reagentien unter Erwärmen gelöst. Die so erhaltenen Lösungen wurden erkalten gelassen. Auf diese letzteren, von Krystallausscheidungen durchsetzten Lösungen wurde die etwas erwärmte Magnesiumchloridlösung von 40 Procent aufgeschichtet. Als sie abgekühlt war, hatte sich in ihr eine schwebende Krystallisation von Magnesiumchlorid gebildet. Vor der Aufschichtung und nach der Erkaltung der letzteren Lösung wurde in der bei Versuch 140 beschriebenen Weise Anhydrit eingebracht. — Beim Abschluss des Versuches waren die Anhydritstückchen unverändert geblieben. Das neu ausgeschiedene Calciumsulfat bildete ausschliesslich Gips, welcher mit jenem von Versuch 144 übereinstimmte.

Versuch 146. Krystallisation von Calciumsulfat durch Verdunstung aus einer mit Magnesiumchlorid gesättigten Lösung in Gegen-

wart von Anhydrit. — Die Mutterlauge von Versuch 144 wurde in einer grossen Krystallisirschale in einem mit sehr viel wasserfreiem Calciumchlorid beschickten Exsiccator zur Verdunstung gestellt. Nach ein paar Tagen begann das Magnesiumchlorid auszukrystallisiren. Nach einer Verdunstungszeit von 4 Monaten besichtigte ich ein wenig von dieser Krystallisation mit dem Mikroskop und fand, dass sich neben dem Magnesiumchlorid auch Gips in kleinen Krystallen ausgeschieden hatte. In eine kleine Krystallisirschale wurden nunmehr abgewogene Anhydritstückchen gelegt und diese Schale in die verdunstende Magnesiumchloridlösung hinein gestellt. Nach ferneren 5 Monaten wurde der Versuch abgebrochen. — Die Anhydritstückchen zeigten sich völlig unverändert und hatten genau dasselbe Gewicht wie vorher. Alle neugebildeten Calciumsulfatkrystalle waren Gips. Sie stimmten mit den bei Versuch 144 entstandenen der Form nach überein, hatten jedoch nur halb so grosse Dimensionen.

Die Versuche 144–146 beweisen, dass das Calciumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen, die mit Magnesiumchlorid gesättigt sind, ebenfalls als Gips auskrystallisirt. Deshalb gieng ich aus dem oben S. 280 angegebenen Grunde dazu über, die Krystallisation bei 40°C. zu untersuchen. Da nun das Natriumchlorid für sich allein nach HOPPE-SEYLER und G. ROSE erst bei 100° oder noch höherer Temperatur die Ausscheidung von Anhydrit bedingt, so empfiehlt sich, zunächst den Einfluss des Magnesiumchlorides für sich allein bei höherer Temperatur zu ermitteln. Nur dann, wenn der Einfluss des Magnesiumchlorides auf das Krystallwasser jenen des Natriumchlorides übertrifft, ist anzunehmen, dass in einer Lösung, welche neben Natriumchlorid noch Magnesiumchlorid enthält, Anhydrit bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur entsteht, wie in Gegenwart von Natriumchlorid allein.

Versuch 147. Niederschlag von Calciumsulfat in einer mit Magnesiumchlorid gesättigten Lösung bei 40°. — Je 0.05 Mol der Reagentien wurden in je 200^{ccm} heissen Wasser gelöst. Diese Lösungen wurden bei einer 40° etwas übersteigenden Temperatur mit Magnesiumchlorid gesättigt. Als beide Lösungen unter Ausscheidung von etwas Magnesiumchlorid die Temperatur von 40° angenommen hatten wurden sie gut vermischt. Es entstand hierdurch eine weisse Trübung. Die Trennung dieser Trübung von der unverdünnten Mutterlauge war nicht thunlich. Es wurde daher das Aussehen der die Trübung verursachenden Kryställchen mit dem Mikroskope festgestellt und dann die Lösung nach erfolgter Abkühlung mit absolutem Alkohol von gewöhnlicher Temperatur

so weit verdünnt, dass Filtration möglich war. Der Filtrerrückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Diese so isolirte Substanz bestand bei Betrachtung mit dem Mikroskope aus genau den gleichen Kryställchen, wie die Trübung bei 40° . Es war also in Folge der Anwendung von Alkohol keine Änderung der Ausscheidung erfolgt und somit höchst wahrscheinlich überhaupt keine fernere Neubildung. Um diess indirect zu prüfen, wurden zwei Lösungen, wie oben bei diesem Versuche beschrieben, aber in geringerer Menge hergestellt, auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit etwa der fünffachen Menge absoluten Alkoholes verdünnt und dann erst vermischt. Hierdurch entstand eine milchige Trübung. Sie wurde, wie das Mikroskop erkennen liess, von kleinsten, etwas ausgebuchteten Stäbchen gebildet, welche sehr gleichmässig $0^{\text{mm}}003$ lang und ein Drittel bis halb so breit waren (sowie das Licht doppelt brachen). Da nun derartige Körperchen der eben erwähnten Substanz gänzlich fehlten, so ist erwiesen, dass sie ausschliesslich das Product der Umsetzung bei 40° darstellt. — Diese Substanz bildet $0^{\text{mm}}01-0^{\text{mm}}05$ lange, etwas faserige Stäbchen, deren Breite nur etwa ein Zwanzigstel ihrer Länge beträgt, und welche niemals ausgebuchtet, hingegen häufig unregelmässig zugespitzt sind. Zwischen gekreuzten Nicols löschen die Stäbchen in allen Lagen gerade aus. Bei Dunkelrothgluth verliert die Substanz 6.0 Procent ihres Gewichts. Mit Wasser gibt sie eine Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit Gips ausscheidet. In Wasser liegend ist die Substanz am anderen Morgen zu Gips umkrystallisirt, während Anhydritpulver unter gleichen Umständen noch nicht den Beginn der Umwandlung erkennen lässt. Da sich Niederschläge mitunter frisch bereitet anders verhalten als ausgetrocknet¹, so wurden diese Umwandlungsversuche mit Substanz wiederholt, welche andauernd im Exsiccator gelegen hatte. Der Erfolg war der gleiche. Es stimmen demnach alle Eigenschaften der bei 40° entstandenen Substanz mit den von verschiedenen Autoren angegebenen Eigenschaften von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (mit 6.2 Procent H_2O) überein.²

Da nach HOPPE-SEYLER $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ bei denselben Bedingungen, unter denen er es erhielt, allmählich in wasserfreies Calciumsulfat übergieng, so wurde, um eventuell gleiches zu finden, der Versuch 147 als lange andauernder Diffusionsversuch wiederholt. Sollte jene Umwande-

¹ So verwandelt sich z. B. frisch gefällter Aragonit in der Mutterlauge und auch in reinem Wasser in Kalkspath, ausgetrockneter und natürlicher Aragonit, in entsprechende Länge oder in Wasser gebracht, nicht. Vergl. G. ROSE, Über die Bildung des Kalkspaths und Aragonits. Pogg. Ann. 1837. 42. 353.

² Vergl. S. 289 die Zusammenstellung unter c. — Die gerade Auslöschung steht mit der Angabe von BROOKE, dass $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ rhombisch krystallisire, im Einklang.

lung bei der von mir angewandten Temperatur noch nicht eintreten, so hoffte ich, dass sich $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in besseren Krystallen bilden würde.

Versuch 148. Krystallisation von Calciumsulfat durch Diffusion aus einer mit Magnesiumchlorid gesättigten Lösung bei 45° .¹ — In 200^{ccm} bez. 300^{ccm} einer bei nahezu 60° gesättigten Magnesiumchloridlösung wurden je 0.05 Mol der Reagentien² unter Erwärmen gelöst. Diese Lösungen wurden im Thermostaten auf 45° abkühlen gelassen. Hierauf wurde fernere bei nahezu 60° gesättigte Magnesiumchloridlösung bei etwas höherer Temperatur auf die Reagentienlösungen aufgeschichtet. Beim Verschliessen der Krystallisirschale wurde statt des sonst gebrauchten Fettes Kitt verwendet. Am andern Morgen war die Temperatur des Thermostaten wieder auf die constante Höhe von 45° gesunken, und war die gesammte Lösung von einem lockern Gewirre von Magnesiumchloridkrystallen erfüllt. Der Beginn der Calciumsulfatausscheidung konnte nicht beobachtet werden. Nach fünf Monaten wurde der Versuch beendet. Das Reactionsproduct wurde wie bei Versuch 147 isolirt. — Auf den Glasflächen der Krystallisirschalen waren nirgends Krystalle aufgewachsen, aber die gesammte Magnesiumchloridlösung war völlig durchsetzt von $0^{\text{mm}}.04$ – $0^{\text{mm}}.08$ langen Kryställchen, welche sich von jenen des Versuches 147 nur durch ihre ein wenig beträchtlicheren und viel gleichmässigeren Dimensionen unterschieden. Die Entwicklung dieser Kryställchen war jedoch nicht besser, als bei Versuch 147. Ihr Verhalten in Berührung mit Wasser sowohl unmittelbar nach ihrer Isolirung als auch ausgetrocknet war ebenso, wie jenes der bei Versuch 147 erhaltenen Substanz. Ein paar Wasserbestimmungen ergaben 5.8 Procent statt 6.2 Procent.³ Die Umwandlung von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in wasserfreies Calciumsulfat war somit bei Versuch 148 nicht eingetreten und erfordert demnach eine 45° übersteigende Temperatur.

¹ Beabsichtigt war die Einstellung von 40° . Da sich aber beim Ausprobiren zeigte, dass bei 40° leicht die Heizlampe verlöschte, während diess bei 45° nicht mehr eintrat, und es für die vorliegende Untersuchung belanglos war, welche von beiden Temperaturen angewandt wurde, so liess ich es bei 45° .

² Wegen der beträchtlichen Verringerung der Löslichkeit der Reagentien durch das Magnesiumchlorid wurde bei diesem Versuche (wie bei 147) nur die Hälfte der sonst angewandten Menge der Reagentien eingeführt.

³ Der Grund dieser geringen Übereinstimmung des gefundenen Wassergehaltes mit dem berechneten liess sich vielleicht in etlichen der Substanz beigemengten, gänzlich unregelmässig geformten Körperchen erblicken, welche das Aussehen von Staub hatten. Die hochconcentrirten Magnesiumchloridlösungen konnten vor ihrer Anwendung nicht filtrirt werden, und so hatte sich der gesammte Staub von ungefähr 800^{gr} $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ der nur ein paar Gramm betragenden Ausbeute von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beigemengt. Allein andererseits schien die Menge dieser Körperchen keineswegs so bedeutend, um das Analysenergebniss erklären zu können. Wegen dieses Umstandes gedachte ich den Versuch zu wiederholen.

d. Schluss.

Aus den mitgetheilten Versuchen folgerte ich, dass der Anhydrit, wie bereits HOPPE-SEYLER und G. ROSE annahmen, zu seiner Bildung einer höheren Temperatur bedarf. Dieses Ergebniss hielt ich um so mehr für richtig, als ich bei der Untersuchung des Einflusses des Magnesiumcarbonates auf die Krystallisation des Calciumcarbonates¹ in Übereinstimmung mit HOPPE-SEYLER und späteren Autoren gefunden hatte, dass sich Dolomit ebenfalls nur bei höherer Temperatur zu bilden vermag.² Da nun bei einer 30° C. übersteigenden Temperatur sich das Calciumcarbonat vielfach als Aragonit ausscheidet³, so glaubte ich in der Bedingung einer höheren Temperatur die Ursache der Paragenesis von Anhydrit, Dolomit und Aragonit gefunden zu haben. Durch fernere Versuche gedachte ich das zur Anhydritbildung in Gegenwart von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid nothwendige Temperaturminimum festzustellen und dann diese Versuche zu veröffentlichen.

Da erschien 1894 die Abhandlung »Über Nachbildung von Anhydrit« von R. BRAUNS.⁴ In ihr wird berichtet, dass unter dem Mikroskope durch Diffusion von Calciumchlorid- und Magnesiumsulfatlösung in einem Tropfen von gesättigter Natriumchlorid- oder Kaliumchloridlösung oder noch besser in einem Tropfen der Lösung beider Salze Anhydrit entstehe. Diese überraschende Mittheilung liess mir meine bisherigen Ergebnisse, auch jene über den Einfluss des Calciumsulfates auf die Krystallisation des Calciumcarbonates, zweifelhaft erscheinen, und ich beschloss, zunächst die letztgenannten Versuche vollständig zu Ende zu führen und dann nachzusehen, wodurch die Verschiedenheit des Ergebnisses von R. BRAUNS und mir bedingt wird. Seitdem hat der fernere Verlauf meiner Untersuchungen über den Einfluss des Calciumsulfates meine damaligen Ergebnisse bestätigt.⁵ Meiner ursprünglichen

¹ Diese Untersuchung beabsichtige ich in einer besonderen Abhandlung zu beschreiben.

² Einen vorzüglichen Beweis dafür, dass Anhydrit und Dolomit in der Natur unter den gleichen Bedingungen entstehen, liefert die ursprüngliche Beschaffenheit der Rauhacke. W. FRANZSEN hat in der Abhandlung: »Der Zechstein in seiner ursprünglichen Zusammensetzung und der untere Buntsandstein in den Bohrlöchern bei Kaiseroda (Jahrb. d. Königl. Preuss. geol. Landesanstalt u. Bergak. f. 1894. 65) nachgewiesen, dass die jetzigen Hohlräume der Rauhacke ursprünglich mit Anhydrit erfüllt waren.

³ GUSTAV ROSE, am Schlusse der Abhandlung: Über die heteromorphen Zustände der kohlen sauren Kalkerde. Anfang des dritten Theiles. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1860. 365. Auch abgedruckt in Pogg. Ann. 1860. 111. 156. — Vergl. auch VATER, Lösungsgenossen IV. Zeitschr. f. Kryst. 1895. 24. 378.

⁴ Neues Jahrbuch f. Min. u. s. w. 1894. 2. 257.

⁵ VATER, Lösungsgenossen VII, Zeitschrift für Krystallographie. 1899. 30. 485 und Lösungsgenossen VIII, a. a. O. 1899. 31. 538.

Absicht zufolge hätte ich nunmehr die Versuche über die Bildung des Anhydrites wieder aufzunehmen. Da jedoch gegenwärtig die Bildung der oceanischen Salzablagerungen eine umfassende Untersuchung durch VAN 'T HOFF und seine Mitarbeiter erfährt, so beschränke ich mich darauf, wie im vorliegenden geschehen, meine damaligen Ergebnisse mitzutheilen.

Nur zweierlei möchte ich auf Grund von inzwischen erschienenen Abhandlungen von anderer Seite noch erörtern.

LACROIX¹ ist durch zweimalige Untersuchung der Entwässerung des Gipses durch Erhitzen zu dem Ergebniss gelangt, dass sich hierbei unter 125° hexagonale Krystalle bilden, die sich bei höherer Temperatur² in trikline verwandeln und dass diese bei Kirschrothgluth in eine Substanz übergehen, die mit dem Minerale Anhydrit identisch ist. — In der ersten Abhandlung hierüber wirft LACROIX die Frage auf, ob die hexagonalen Krystalle mit dem von LE CHATELIER auf nassem Wege dargestellten $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ identisch seien. In der zweiten erklärt er sie jedoch für eine vom natürlichen Anhydrit verschiedene wasserfreie Modification. Die oben S. 245 citirte Abhandlung von LE CHATELIER wird von LACROIX nicht erwähnt. In ihr berichtet LE CHATELIER über das Ansteigen der Temperatur von 10^{gr} Gips bei constanter Wärmezufuhr. Hierbei treten zwei Stillstandszeiten ein, die eine zwischen 120° und 130°, die andere zwischen 160° und 170°. Nach der ersteren hat das Calciumsulfat $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verloren, nach der zweiten ist es wasserfrei. LACROIX gibt nicht an, wie sich die von ihm beschriebene hexagonale Substanz in Berührung mit Wasser verhält. Es entstehen daher die nur durch fernere Versuche zu lösenden Fragen: Ist die von den oben erwähnten Autoren und von mir als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beschriebene Substanz mit der von LACROIX beschriebenen hexagonalen Modification identisch oder liegen zwei verschiedene Substanzen vor? Und, falls nur eine Substanz vorliegt, was mir wahrscheinlicher vorkommt, welches ist deren wahre Zusammensetzung? Die gerade Auslöschung der Prismen der bei den Versuchen 147 und 148 beschriebenen Substanz ist auch mit der Annahme, dass sie hexagonal krystallisirt, vereinbar. — Die von LACROIX dargestellte trikline Modification ist nach ihm ebenfalls eine vom Anhydrit verschiedene Modification des wasserfreien Calciumsulfates, welche sich, im Gegensatz zum Anhydrit, bei Berührung mit Wasser rasch in Gips verwandelt.

Durch diese Feststellungen von LACROIX, nach denen es neben dem Anhydrit mindestens eine heteromorphe Modification des wasserfreien

¹ A. LACROIX, Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation complète du gypse, Compt. rend. 1898. 126. 360 und Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température, a. a. O. 553.

² Die unbestimmten Angaben über diese Temperatur vergleiche im Originale.

Calciumsulfates gibt, wird der Widerspruch erklärt, dass HOPPE-SEYLER's künstlicher »Anhydrit« sich in gesättigter Natriumchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur in Gips verwandelt, während das nach meinen Versuchen beim natürlichen Anhydrit nicht der Fall ist.¹ Das von HOPPE-SEYLER dargestellte wasserfreie Calciumsulfat war eine vom Anhydrit abweichende, sich unter Umständen rasch in Gips verwandelnde Modification. Da nun sowohl das wasserfreie Calciumsulfat von HOPPE-SEYLER als auch die trikline Modification von LACROIX nach diesen Autoren als das zweite Umwandlungsproduct des Gipses auftreten, so sind diese Substanzen mit grösster Wahrscheinlichkeit identisch. Die von G. ROSE erhaltene »rhombische« Substanz ist als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bez. als die »hexagonale« Modification von LACROIX aufzufassen. Für die Identität mit $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ spricht auch die Angabe von H. ROSE², dessen Versuch im wesentlichen mit einem der Versuche von G. ROSE übereinstimmt.

Letzthin hat FOCK³ nachgewiesen, dass $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dimorph ist. Die eine Modification ist isomorph mit Gips, die andere ist rhombisch-holoëdrisch. Daher ist unter der Annahme einer gleichen Dimorphie von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Versuche von R. BRAUNS und mir dadurch zu erklären, dass R. BRAUNS keinen Anhydrit, sondern die voraussichtlich labile rhombische Modification von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten hat. Mit dieser Annahme stimmt die von R. BRAUNS näher beschriebene Art der Umwandlung der von ihm dargestellten Substanz in Gips vollkommen überein.

¹ Vergl. oben S. 283. Vor dem Erscheinen der Abhandlung von LACROIX dachte ich daran, ob vielleicht der erwähnte Widerspruch dadurch hervorgerufen wurde, dass HOPPE-SEYLER so eben entstandene Krystalle untersucht habe, während ich »ausgetrocknete« anwendete, und hier ein Analogon zu dem S. 290 mitgetheilten Beispiel von G. ROSE vorliege. Es gelang jedoch nicht, diese Auffassung befriedigend durchzuführen.

² Siehe oben S. 270.

³ A. Fock, Chemisch-krystallographische Notizen, Zeitschr. f. Kryst. 1900. 32. 250.