

# Die Barytvorkommnisse von Mte. Calisio bei Trient und Darzo in Judikarien und die Genesis des Schwerspates.

Von Dr. Giov. Battista Trener.

Mit 4 Profilen und 11 Diagrammen im Text.

## I. Das Barytvorkommen am Mte. Calisio.

Wer heutzutage die althistorische „stille“ Stadt Trient besucht, hat gewiß keine Ahnung, daß sie im frühen Mittelalter eine der wichtigsten Bergstädte Europas war. Wohl findet man aber noch in ihrer unmittelbaren Nähe, am Mte. Calisio, die Spuren ihrer großartigen Silberbergwerke. Diese waren, wie auf Grund von Originalurkunden des Staatsarchivs beweisbar ist, vier ganze Jahrhunderte, vom Anfang des XII. bis Ende des XV. Jahrhunderts in vollem Betrieb; es ist aber wahrscheinlich, daß dieselben viel früher und sogar zur Zeit der Römer bekannt waren<sup>1)</sup>. Die Statuten der Trienter Silberbergwerke datieren teils vom Ende des XII. (1185), teils vom Anfang des XIII. Jahrhunderts (1208—1212) und werden als die ältesten Bergwerkstatuten Europas angesehen.

Die Bergwerke erstrecken sich über eine Oberfläche von 8—9  $km^2$  und das Terrain ist von Tausenden und Tausenden von Pinggen durchlöchert. Jeder Pinge entspricht erfahrungsgemäß ein Schacht, und jeder Schacht mündet in ein kompliziertes Stollensystem. Die Zahl der Schächte schätze ich auf mindestens 20—30.000 und die Gesantlänge der Stollen nicht weniger als 2—3000  $km$ . Die Schächte sind meist, und zwar viele erst vor einigen Dezennien, teils natürlicherweise, teils künstlich als gefährliche Löcher zugeschüttet. Die Stollen sind aber heute noch zugänglich und in einem ausgezeichneten Erhaltungszustande. Oft und tagelang bin ich in denselben herumgekrochen und habe manchmal alte eiserne Meißel und Schlegel und steinerne Öllampen mitgebracht. Die Begehung auch nur des

<sup>1)</sup> Trener G. Battista, Le antiche miniere di Trento. In: Annuario della Società degli alpinisti tridentini. V. XX, 1896—98, Trento 1899, pag. 27—90.

— Notizie sulle antiche miniere di Trento. In: Tridentum Rivista di studi scientifici. Trento 1901, Heft IX.

heute zugänglichen Teiles dieses labyrinthischen Stollennetzes nimmt wohl ein paar Wochen in Anspruch.

Das in Frage kommende Gebiet bildet ein kleines Plateau, welches N vom Avisio, W vom Etschtal, S von dem Rücken des Mte. Calisio und O von V. Silla begrenzt ist; die Landschaft ist hügelig und hängt innig von dem geologischen und tektonischen Bau ab, wie aus dem Profil der Fig. 1 ersichtlich ist. Den Sockel des Plateaus bildet die Quarzporphyrplatte, und zwar eines der jüngsten Eruptionsglieder<sup>1)</sup>, der Lagorai-Quarzporphyr, welcher die Quarzphyllite und die Quarzphyllitkonglomerate unmittelbar überlagert. Auf dem unregelmäßigen Relief der Porphyrplatte, die Unebenheit desselben ausfüllend, lagert sich ein grauer Sandstein, der nur selten Glimmer führt und eine schwankende Mächtigkeit, im Mittel etwa 50 m, besitzt. Auf diesem Grödner Sandstein liegt, und zwar zum Teil diskordant, ein Komplex von oolithischen, bald mergeligen, bald reineren Dolomiten und Kalken, welcher einen weithin konstant bleibenden, ausgezeichneten, petrographischen Horizont bildet. Typische, von den bekannten Leitfossilien gut charakterisierte Werfener Schichten repräsentieren auf unserem Plateau das jüngste Glied der Serie.

Der dolomitoolithische Komplex wurde von älteren Autoren dem Bellerophonkalk zugerechnet; da derselbe aber bis heute mit Ausnahme eines *Streptorhynchus* in Valsugana<sup>2)</sup> keine Fossilien geliefert hat, ist seine Stellung hier noch immer unsicher<sup>3)</sup>. Dieser fossillere Horizont erweist sich indessen oft als erzführend; in Primiero im Osten führt er bekanntlich hauptsächlich Eisenerze, hier bei Trient aber ausschließlich silberhaltigen Bleiglauz.

Die erzführende Zone erstreckt sich in der Umgebung von Trient bis Villazzano im Süden und bis Giovo und Faedo ringsum den Mte. Corona nach Norden; das Zentrum bildet eben das Calisio-plateau; sie bildet im ganzen und großen ein Ellipsoid von 15 km in der Länge und 7 km in der Breite.

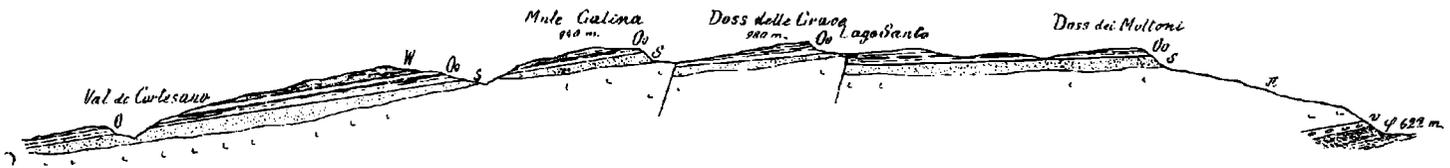
Der tektonische Bau des Calisio-plateaus ist sehr einfach; es bildet eine Platte, welche flach (ca. 10—15°) nach NW einfällt und in die Richtung der Hauptfaltenzüge der Etschbucht noch immer streicht. Die einzige Komplikation der Tektonik besteht in zwei untergeordneten Verwerfungslinien, welche die Platte in drei Schollen teilen (siehe Profil der Fig 1). Eine gewaltige Bruchlinie ist dagegen jene, welche das hügelige Plateau von dem Mte. Calisio abschneidet; der letzte ist mit seinem Vorland eine abgesunkene Scholle, welche die Fortsetzung der erzführenden Schichten in der Tiefe mitgerissen hat. Der oolithischdolomitische Komplex bildet nun das stratigraphische Niveau, an welches der erzführende Horizont eng gebunden ist. Die Erze treten nämlich konstant in den obersten Bänken der dolomitisch-oolithischen Kalke lagerartig auf. Sie

<sup>1)</sup> Trener Dr. G. B., Über die Gliederung der Quarzporphyrplatte im Lagorai-gebirge. Verhandl. d. k. k. geol. R.-A., Wien 1904, pag. 390.

<sup>2)</sup> Bittner A., Zur Kenntnis des Bellerophonkalkes Südtirols. Verhandl. d. k. k. geol. R.-A., Wien 1892, pag. 50.

<sup>3)</sup> Vacek M., Über die geologischen Verhältnisse der Umgebung von Trient. Verhandl. d. k. k. geol. R.-A., Wien 1895, pag. 467.

Fig. 1.



φ = Quarzphyllit. — v Verrucano. — π = Quarzporphyr. — s = Sandstein. — Oo = Oolithisch-dolomitischer Horizont.  
 W = Werfener Schichten.

bestehen aus Bleiglanz, der außerordentlich reich an Silber war, wie die zwei vorliegenden Analysen zeigen

	I. Aus dem Jahre 1852 <sup>1)</sup> . Prozent	II. Aus dem Jahre 1896 <sup>2)</sup> . Prozent
Blei	52.55	81.67
Schwefel	9.14	13.03
Silber	0.50	1.02
Kupfer	0.05	—
Gangart	} 37.76	3.91
Feuchtigkeit und Verlust		0.37
	100.00	100.00

Der Silbergehalt wäre also nach diesen Analysen 8 bis 10 *kg* pro Tonne, bezogen auf den reinen Bleiglanz.

Der Baryt kommt eben als Gangart des Bleiglanzes vor und bildet linsenförmige Körper, welche bloß stellenweise das edle Mittel umhüllen. Die Zahl dieser Barytlinsen ist im Vergleiche mit der Ausdehnung des Erzlagers eine sehr geringe, denn der Bleiglanz ist gewöhnlich im dolomitisch-oolithischen Kalk<sup>3)</sup> direkt eingebettet und führt überhaupt keine Gangart. Daß das ganze Vorkommen kein Gang oder Lagergang, sondern ein echtes Lager ist, konnte ich gelegentlich meiner langen unterirdischen Exkursionen sicher feststellen. Die Erzkörper sind an einen bestimmten stratigraphischen Horizont gebunden und lassen sich in einer und derselben Bank weithin verfolgen.

<sup>1)</sup> Perini, Statistica del Trentino. Trento 1852, pag. 33 u. f.

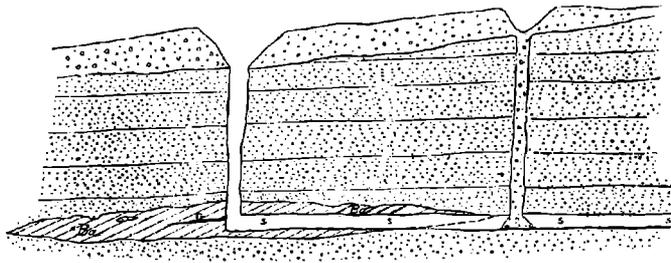
<sup>2)</sup> Trener Dr. G. B., Le antiche miniere di Trento, a. a. O., pag. 8g.

<sup>3)</sup> Über dessen chemische Zusammensetzung gibt folgende Analyse, welche von dem k. k. Generalproberamt in Wien im Jahre 1894 ausgeführt wurde, Aufschluß. Das analysierte Material bestand aus einer Erzader in dem dolomitisch-oolithischen Kalkstein des erzführenden Horizont. Der hohe Kieselsäuregehalt rührt größtenteils von Quarzsand, welcher oft in großer Menge an der Zusammensetzung des oolithischen Gesteins teilnimmt. Der Fundort dieser Erzstufe ist bei dem *km* 13.800 der Valsuganabahn.

Bei 100° C. getrocknet.	Prozent
Schwefelblei	3.42
Bleioxyd	2.13
Kupferoxyd	1.47
Antimonige Säure	0.28
Arsenige Säure	0.30
Silber	0.011
Gold	geringe Spuren
Eisenoxydul	5.31
Manganoxydul	0.93
Tonerde	0.35
Kalkerde	27.37
Magnesia	12.42
Quarz und gebundene Kieselsäure	8.02
Kohlensäure	37.77
Summe	99.781

Typisch und bezeichnend ist auch in dieser Beziehung die Art und Weise, wie der Bergbau auf Baryt in den vorigen Dezennien betrieben wurde. Die mittelalterlichen Bergknappen haben selbstverständlich den Baryt als unnützigen Ballast betrachtet und die Barytlinsen womöglich vermieden, um so mehr sie aus Erfahrung gelernt hatten, daß in ihrer Nähe der Bleiglanz an Mächtigkeit und Silberreichtum verliert<sup>1)</sup>; waren sie aber gezwungen, Baryt als Taube mitzunehmen, so haben sie ihn auf die Schutthalde geworfen. Einzelne Schutthalden bestehen fast ausschließlich aus Baryt und richtig schloß man daraus die Existenz von Barytlinsen im erzführenden Niveau. Man hat nun die alten Schächte aus dem Schutt befreit und so die alten Stollen wieder zugänglich gemacht. Diese Schächte sind verschieden tief, je nachdem sie bloß die dolomitisch-oolithischen Schichten oder auch die Werfener Schiefer durchbohren müssen; die Tiefe schwankt zwischen 5–150 *m*, im Mittel zwischen

Fig. 2.



Ba = Barytlinse. — G = Bleiglanzader. — s = Stollen.

30–40; die Breite ist zirka 2 *m* in der Nähe der Mündung, bloß aber 1–1.50 in der Tiefe. Die Förderung des Baryts geschah mit Hilfe von Handhaspeln und erst in ganz neuerer Zeit hat man bei dem Abbau einer größeren Linse einen Stollen angelegt.

Die Figur 2 zeigt uns im Detail das schematische Profil der Barytlinsen. Die Schächte liegen dicht nebeneinander und das Terrain ist von einer kontinuierlichen Schutthalde bedeckt. Der in der Tiefe sich verjüngende Schacht erreicht die alten Stollen, welche die Barytlinse möglichst geschont haben. Die letzte endet mehr oder minder spitzförmig und umhüllt leider nunmehr als große Seltenheit noch kleine Adern von Bleiglanz, die in der Regel 1–2 *cm*, manchmal aber auch 8–10 *cm* mächtig sind und rasch

<sup>1)</sup> Einige Silberbestimmungen des Bleiglanzes aus den Barytlinsen von verschiedenen Gruben des Mte. Calisio gaben mir nur 1.5, 2, 2.5, 3, 3.8 und 4.2 *kg* Silber pro Tonne, was immerhin für einen außerordentlichen Silberreichtum spricht, denn bekanntlich enthält Bleiglanz als Maximum 1 *kg* Ag pro Tonne und wird schon mit 0.5–0.8 *kg* pro Tonne silberreich genannt. Der Bleiglanz aus dem dolomitischen Kalkstein hat 8–11 *kg* Silber pro Tonne. Vgl. die Analysen auf pag. 390.

auskeilen. Die mittelalterlichen Bergknappen haben die ihnen leicht zugänglichen, aus mürben und gleichzeitig kompakten Gestein bestehenden erzführenden Schichten mit Hilfe ihrer 20—30.000 Schächte auf dem Plateau vollständig erschöpft.

Die Mächtigkeit der Barytlinsen schwankt sehr; sie bleibt aber in der Regel zwischen 0·50—2 *m*; der Baryt ist kristallinisch, blendend weiß, undurchsichtig und erst in dünnen Tafeln durchscheinend; ihr kristallographischer Habitus ist konstant tafelig. In chemischer Beziehung ist der Calisiobaryt sehr rein, wie aus folgender Analyse, die ich der Firma G. Benuzzi & Co. in Trient verdanke und welche von dem K. k. technologischen Gewerbemuseum in Wien ausgeführt wurde, zu ersehen ist.

#### Schwerspat von Mte. Gallina.

	Prozent
Kieselsäure	0·33
Eisenoxyd und Aluminiumoxyd	0·22
Baryumsulfat	98·97
Strontiumsulfat	0·15
Kalziumsulfat	0·29
Summe	99·96

Der Bergbau auf Baryt datiert in dieser Gegend aus der Hälfte des vorigen Jahrhunderts. Die Produktion stieg im Jahre 1870 bis auf 13.000 *q*, war nur 3000 *q* in 1880 und bloß 1000 *q* in 1890. Vor einigen Jahren war der Bergbau total eingegangen. Erst vor kurzer Zeit, nach Erneuerung des Zollvertrages mit Deutschland, scheinen die Barytbergbaue des Mte. Calisio wieder in Aufschwung gekommen zu sein.

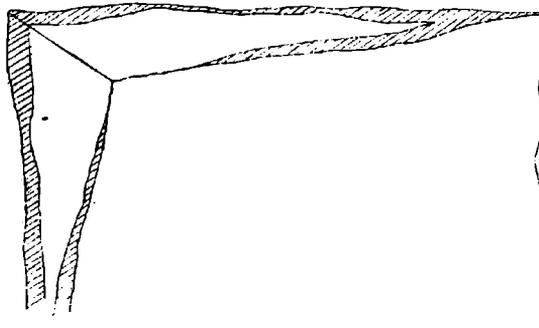
## II. Das Barytvorkommen in Judikarien.

Typische Gänge bildet der Baryt in Judikarien. Diese Gänge durchziehen den Quarzporphyr, welcher sich in Judikarien ebenfalls an der Basis des Grödner Sandsteines findet, aber keine kontinuierliche Tafel bildet und eventuell bloß genetisch mit der großen Bozener Quarzporphyrtafel in Zusammenhang stehen dürfte. Die einzelnen Eruptionsströme sind voneinander vollständig isoliert und auch ihre petrographische Beschaffenheit weist in bezug auf Farbe und Basizität große Differenzen auf. Aus diesem Grunde (der petrographischen Verschiedenheit) ist die Annahme von einzelnen isolierten Eruptionen vielleicht wahrscheinlicher als die Hypothese von Erosionsresten einer einzigen Tafel, obwohl das häufige Vorkommen von Konglomeratbänken in dem Grödner Sandstein (das nächstfolgende Sedimentärglied) auf eine rege und ausgedehnte Erosionstätigkeit hinweist.

Die Quarzporphyrvorkommen im unteren Judikarien sind vorläufig vier: in Val di Daone, in Val Giulis und N und S von der Mündung der Val Sorino. Nur in den drei letztgenannten Lokalitäten treten die Barytgänge im Quarzporphyr auf und mit denselben wollen wir uns ausschließlich beschäftigen. Die Barytbergbaue liegen zirka 1000 *m* hoch ü. d. M. und werden teils von reichsitalienischen, teils von trientinischen Firmen, meistens (vorläufig) als Tagbau, betrieben. Die Förderung des Baryts bis zum Tale erfolgt mittels ökonomischer Luftdrahtseilbahnen, welche 1500—2000 *m* lang sind und deren heutzutage drei in Betrieb stehen.

Die Gänge sind relativ kurz und einzelne als typische Lentikulargänge zu bezeichnen. Der Baryt tritt konstant in Begleitung von Quarz auf, der mehr oder minder regelmäßig die Salbänder des Ganges bildet. (Vgl. das schematische Bild der Fig. 3.) Am Kontakt des Salbandes sieht man unter dem Mikroskop ein inniges Gemenge von Quarz- und Barytkörnern. In der inneren Partie

Fig. 3.



des Ganges ist Quarz nur als seltener Einschluf zu finden, aber gegen den Salband zu tritt er immer häufiger auf. In dieser Mischzone bildet der Quarz in der Regel unregelmäßige Körner, welche sich von den großen, tafelig ausgebildeten, stark lichtbrechenden und durch vollkommene Spaltbarkeit ausgezeichneten Barytkristallen kräftig herausheben; sehr oft zeigen sie aber eine gute kristallographische Ausbildung, und Schnitte des Rhomboeders oder seiner Kombination mit dem Prisma heben sich scharf heraus. Baryt tritt in den Quarzkörnern als Einschluf in Form von kleinen, oft winzigen, insekteneierähnlichen Körnchen auf, welche aber ihrerseits nie Quarz als Einschluf bringen. Der Baryt dringt ferner gern in Form von Leisten oder Zapfen in die Quarzkörner ein. Aus dem gesamten Strukturbild lassen sich zwei Generationen von Baryt erkennen: die erste besteht aus den kleinen Einschlüssen in Quarz, die zweite aus den großen, tafelligen Individuen; die eine ist älter als Quarz, die andere zum größten Teil jünger, zum Teil aber gleichzeitig mit ihm fortgewachsen. Als eine Verdrängung des Baryts durch Quarz läßt sich aber das Strukturbild nicht deuten.

In der Tiefe scheint der Quarz den Baryt ganz zu ersetzen; tatsächlich kann man in der tieferen Partie des einzigen Ganges, welcher mit Stollen aufgeschlossen wurde, eine rasche Verjüngung der Barytmächtigkeit unter gleichzeitiger Zunahme des Quarzsalbandes wahrnehmen. Es scheinen also hier jene Verhältnisse zu herrschen, welche nach de Launay<sup>1)</sup> in der Regel für Barytgänge normal sind und die er mit Beispielen aus Sarrabus in Sardinien, Huanchaca in Bolivia, Aurouze in Haute-Loire, Milos in Griechenland u. a. m. festgestellt hat. Die Ursache dieser Erscheinung schreibt de Launay rezenten Umlagerungen in den oberen Partien der Gänge zu. Wir kommen dann später auf diese Frage, bei der Besprechung der Genesis unserer Barytvorkommnisse, zurück.

So wie die Lagerungsverhältnisse beider Vorkommnisse verschieden sind, so sind, wie aus dem Gesagten hervorgeht, auch die chemisch-genetischen Beziehungen des Baryts zu den begleitenden Mineralien ganz andere. Am Mte. Calisio kommt der Baryt mit einem Metallsulfid vor, in Judikarien ist er mit Kieselsäure eng verbunden.

Diese Betrachtung leitet uns gleich zur Frage der Genesis des Baryts.

### III. Bemerkungen über die Genesisfrage des Baryts.

#### 1. Historische Übersicht.

Die Frage der Entstehung des Baryts<sup>2)</sup> ist meines Wissens seit Bischof in ihrem vollen Umfange nicht mehr ausführlich behandelt worden. Dennoch haben mehrere Forscher wertvolle Beiträge geliefert. Ich erinnere nur an die Arbeiten von Dieulafait, an die Mitteilungen von Clarke über die Verbreitung des Baryums in kristallinen Gesteinen und an mehrere Aufsätze von Delkeskamp, dem wir auch eine gute Übersicht der betreffenden Literatur verdanken.

<sup>1)</sup> De Launay L., Contribution à l'étude des gîtes métallifères. — II. Sur les rôles des phénomènes d'altération superficielle et de remise en mouvement dans la constitution de ces gisements. Annales des Mines. Paris 1897, pag. 119—228.

— Beitrag zum Studium der Erzlagerstätten. Übersetzung von C. v. Ernst. Berg- und hüttenm. Jahrb. d. k. k. Bergakad. Wien 1898, Bd. XLVI, pag. 137 u. ff.

— Les variations des filons métallifères en profondeur. — Revue général des Sciences pures et appliquées. Paris 1900, 11<sup>ème</sup> Année, No. 8.

P. Krusch nach L. de Launay, Über Veränderungen der Erzgänge in der Tiefe. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1900, Bd. VIII, pag. 313, Berlin.

<sup>2)</sup> Bischof G., Chemische Geologie.

Dieulafait M., La strontiane, sa diffusion dans la nature minérale etc. Compt. Rend. Acad. Paris. V. 84, 1877, pag. 1303—1305.

— La baryte et la strontiane. Leur existence normale dans toutes les roches constitutives des terrains primordiaux; origine et mode de formation des combi-

Um die erzielten Resultate besser und kurz zu überblicken, können wir eine chemische und eine geologische Seite des Problems unterscheiden. Was die letzte betrifft, so haben sich die genannten Autoren die Lösung der Frage der Herkunft des Baryums als Ziel gestellt.

Bischof hat in dieser Richtung den Anschlag gegeben, indem er auf die relativ große Löslichkeit des Baryumsilikats und auf das mögliche Vorkommen barythaltiger Feldspäte in Eruptivgesteinen hingewiesen hat. Es hat nämlich bekanntlich die Unlöslichkeit des Baryts große Schwierigkeit für die Erklärung der Entstehung der Schwerspatlagerstätten gemacht und glücklicherweise aber verhindert, daß man sich mit einer einfachen aber dementsprechend einseitigen oder vielleicht gar unrichtigen Lösung der Frage begnügte. Als Stütze seiner Hypothese konnte Bischof nur einige Feldspatanalysen von Mitscherlich, welche den Barytgehalt bestätigen, anführen. Es ist aber ein Verdienst von Dieulafait, die große, ja die allgemeine Verbreitung von Baryum, Strontium und vielen anderen für die Bildung der Erzlagerstätten wichtigen Elementen in Eruptiv- und Sedimentärgesteinen analytisch nachgewiesen zu haben. Er hat nicht weniger als 900 kristallinische Gesteine geprüft und in sämtlichen, schon bei Anwendung von bloß wenigen Grammen Substanz, Baryum nachgewiesen. Nach Dieulafait soll das Quantum dieses Elements, welches in den kristallinischen Gesteinen enthalten ist, um eine Million höher sein als dasjenige sämtlicher bekannten Barytlagerstätten.

Die amerikanischen Chemiker, welche seit ein paar Dezennien bemüht sind, womöglichst vollständige Gesteinsanalysen zu liefern, haben auch Baryum quantitativ bestimmt. Nach den neuesten Be-

---

naisons de baryte et de strontiane dans leurs gisements actuels; conséquences relatives aux filons métallifères à gangue de baryte. *Compt. Rend. Paris.* V. 87, 1878, pag. 984—986. Ausführlicher in: *Annal. de Chimie et Phys.* V. 15, 1878, pag. 540—563.

Dieulafait M., Le zinc etc. 3ième groupe des mineraux à gangue de sulfate de baryte. *Compt. Rend. V. 90*, 1880, pag. 1573—1576, und ausführlicher in: *Ann. de Chim. et Phys.* V. 21, 1880, pag. 256—275.

— Gisements, association et mode probable de formation de la barytine, de la célestine et de l'anhydrite. *Compt. Rend. V. 97*, 1883, pag. 51—53.

— L'origine et la formation des mineraux métallifères. *Revue Scientifique. Paris.* 3ième Ser, 3ième Ann., 1883, pag. 610.

Clarke, Analyses of Rocks. *Bull. d. U. S. Geol. Survey.* No. 228, 1904, pag. 14—21.

Stelzner A. W., Beiträge zur Entstehung der Freiburger Bleierz- und der erzgebirgischen Zinnerzgänge. (Auf pag. 407 Baryt.) *Zeitschr. f. prakt. Geol.*, 1896.

Delkeskamp Rudolf, Schwerspatvorkommnisse in der Wetterau und Rheinessen und ihre Entstehung, zumal in den Manganerzlagertstätten. *Notizblatt des Vereines für Erdkunde. Darmstadt* 1900, IV. F., Heft 21, pag. 47—83.

— Die weite Verbreitung des Baryums in Gesteinen und Mineralquellen und die sich hieraus ergebenden Beweismittel für die Anwendbarkeit der Lateralsekretions- und Thermaltheorie auf die Genesis der Schwerspatgänge. *Zeitschr. f. prakt. Geol.* 1902, pag. 117—126.

— Über die Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips bei ungewöhnlich großer Menge eingeschlossenen Quarzsandes. *Zeitschrift für Naturwissenschaften.* Bd. 75, 1902, pag. 185—208.

rechnungen von Clarke<sup>1)</sup>, welche sich auf zirka 1800 Analysen stützen, ist der Baryumgehalt der kristallinischen Gesteine im Mittel 0·089 Prozent *Ba* = 0·11 Prozent *BaO*, jener des Strontiums 0·034 Prozent *Sr* = 0·04 Prozent *SrO*. Die Durchschnittszahl für Kalzium ist 3·43 Prozent = 4·79 Prozent *CaO*.

Sehr interessant ist schließlich die Zusammenstellung von baryumhaltigen Quellen, welche Deikeskamp mit Bienenfließ geliefert hat. Von den 235 verzeichneten Quellen enthalten bloß 102 Spuren, welche quantitativ nicht bestimmt werden konnten oder die man nicht bestimmen wollte. Von den anderen enthalten:

Nr.	3	weniger als	0·00001	<i>g Ba</i>	in 1 Liter
"	16	0·00001 bis	0·0001	" "	" "
"	52	0·0001	0·001	" "	" "
"	21	0·001	0·01	" "	" "
"	22	0·01	0·1	" "	" "
"	8	0·1	1·0	" "	" "
"	4	1	10	" "	" "
"	2	10	12	" "	" "

Man geht von einem quantitativ festgestellten Minimum von 0·000006 *g Ba* in 1 Liter (Schützenhofbrunnen in Wiesbaden nach Fresenius) bis zu einem Maximum von 1·2289 Prozent.

Was die anderen geologischen Fragen betrifft, so sind es zuerst die Arbeiten von Bischof, Sandberger und Dieulafait, welche zwei große Etappen in dem Studium dieses Gegenstandes bilden.

Bischof tritt ganz entschieden der Ansicht Leonhards, welcher manche Barytgänge für eruptiv hält, entgegen. Er selbst ist Anhänger der Thermaltheorie und faßt die Barytlager als Quellenabsätze auf. Der Absatz des Schwerspatates in Spalten läßt sich aber nach ihm aus aufsteigenden warmen Quellen (Aszensionstheorie) nicht erklären; man könnte sich daher nur denken, daß die abgekühlten Quellen bei ihrem Laufe auf der Oberfläche an den Wänden von Spalten herabgesickert wären (Deszensionstheorie). Die Erklärung, warum sich der Barytspat erst an der Oberfläche ausscheidet, hält er mit Rose für schwierig.

Dieulafait ist neben Sandberger als Begründer der Lateralsekretionsstheorie zu betrachten und nimmt in Frankreich eine ähnliche Stellung wie der letztgenannte in Deutschland ein. Seine Arbeit über die allgemeine Verbreitung von Strontium erschien sogar einige Monate früher als die berühmte Abhandlung von Sandberger<sup>2)</sup>, welche letztere allerdings schon die fertige Theorie in ihrem vollen Umfange aufrollt. Beide erklären bekanntlich die

<sup>1)</sup> Clarke F. W., Analyses of Rocks from the Lab. of the U. S. Geolog. Surv. 1880—1903. Bulletin No. 228 of the U. S. Geol. Surv. Washington 1904, pag. 14—21.

<sup>2)</sup> Sandberger Fridolin, Zur Theorie der Bildung der Erzgänge. Berg- und hüttenmännische Zeitung, Leipzig 1877, Bd. 31, Nr. 44, November, pag. 377.

Bildung von Erzen und ihren Gangarten als eine Auslaugung der Silikate der kristallinen Gesteine. In neuerer Zeit hat auch Delkeskamp darauf hingewiesen, daß hinsichtlich der Genesis der Schwerspatvorkommnisse die Lateralsekretionstheorie keineswegs zu verwerfen wäre, ja sie ließe sich in einigen Fällen mit ziemlicher Bestimmtheit nachweisen.

Eine besondere Stellung nimmt endlich Hornung<sup>1)</sup> ein, welcher eine Erklärung im Sinne seiner halurgometamorphischen Theorie gibt; er will von „Thermenerzeugnissen“ nichts wissen und spricht sich für eine Extraktion des Baryums aus Geröllmassen und eventuell aus anstehendem Gestein durch Salzlaugen und eine Abscheidung aus derselben konzentrierten Lösung aus. Indessen scheint diese Theorie, welche hauptsächlich das Harzgebiet ins Auge faßt, keinen Anklang gefunden zu haben.

Die chemische Geologie des Baryts hatte zuerst die angebliche Unlöslichkeit des Schwerspates mit seiner großen Verbreitung in Einklang zu bringen. Bischof geht von der Löslichkeit des Baryumsilikats, Dieulafait von jener des Baryumsulfides aus.

Nach Bischof ist kieselsaurer Baryt in 20.000—27.590 Teilen (35—50 mg in 1 Liter) kaltem und 1000 Teilen (1 g in 1 Liter) siedendem Wasser löslich; er wird von schwefelsauren Alkalien und Erdalkalien zersetzt und in Schwerspat überführt. Die Einwirkung von schwefelsauren Salzen auf Baryumkarbonat erklärt die Umwandlung von Witherit in Baryt; das Vorkommen von Chlorbaryum in Solquellen zeigt ferner, daß auch dieses Salz Material zur Bildung von Barytspat liefert. Als eine Möglichkeit stellt er noch hin, daß Gewässer Schwefelbaryum enthalten könnten; organische Substanzen, die in Gewässern selten fehlen, würden den höchst schwerlöslichen schwefelsauren Baryt in das leichtlösliche, oxydierbare Schwefelbaryum überführen.

Dieulafait weist mit Recht auf das fast konstante Zusammenreffen von Baryt und Schwefelmetallen hin und läßt als Extraktionsmittel neben Wasser ein Prinzip sulfurant einwirken. Das Schwefelbaryum wird an der Luft zum Teil in schwefelsauren Baryt oxydiert, zum Teil in Karbonat überführt.

Aus dieser absichtlich ausführlich gehaltenen Übersicht sind leicht die Lücken, welche unsere Kenntnisse über die Bildung von Schwerspat aufweisen, zu erschen.

Die physikalische Chemie des Baryums wurde nicht in Betracht gezogen, die geologische Chemie ist jedenfalls veraltet, vom theoretischen Standpunkt herrscht noch Unsicherheit und in bezug auf die rein geologische Frage fehlen noch solche Vorarbeiten, welche einen Überblick über den ganzen Komplex der wichtigsten Vorkommnisse ermöglichen. Es kann nicht Zweck folgender Zeilen sein, die genetische Frage in ihrem vollen Umfange aufzurollen und alle diese Lücken auszufüllen. Meine Aufgabe ist viel einfacher; sie wird sich bloß darauf beschränken, die Genesis der beiden oben beschriebenen Vor-

<sup>1)</sup> Hornung Ferd., Ursprung und Alter des Schwerspates und der Erze im Harze. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. Berlin, Bd. 57, 1905, pag. 291.

kommen möglichst ausführlich zu erläutern. Aber auch nur die Erklärung eines einzelnen Falles setzt chemische und physikalische Kenntnisse voraus, die man sich aus der zerstreuten Literatur nur mit großem Zeitaufwand zusammenstellen kann. Es dürfte deshalb von allgemeinem Interesse sein, wenn ich eine Übersicht der für die geologische Chemie des Baryums wichtigsten Daten gebe, wenn auch somit die Symmetrie der Arbeit darunter leiden wird.

Zuerst wird also von den Löslichkeitsverhältnissen der Baryumsalze die Rede sein, über welche wir zum Teil erst in der neueren Literatur genaue Daten finden; die Schmelzbarkeit der Baryumsilikate und die Fähigkeit der Baryumsalze im festen Zustande zu diffundieren und chemisch zu reagieren werden auch besprochen. Am Schluß wird ein Resümee der für die Geologie wichtigen Reaktionen des Baryums und seiner Verbindungen gegeben. Erst dann, nachdem wir in der Weise eine breitere Grundlage gewonnen haben, soll die genetische Frage unserer Vorkommnisse, welche das eigentliche Thema unserer Aufgabe bildet, erörtert werden.

## 2. Physikalische Konstanten. Die Löslichkeit einiger Baryumsalze und des Quarzes.

Löslichkeit der Oxyde. Die Löslichkeit der Oxyde der Erdalkaligruppe wächst oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze mit dem steigenden Atomgewicht, so daß Baryumoxyd das löslichste ist. Eine Sonderstellung nimmt in anderer Beziehung  $Ca O$  ein, welches mit zunehmender Temperatur immer schwerer löslich wird.

Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
<i>Ba O</i> <sup>1)</sup>	1500	1750	2220	2890	3480	4190	5000	6170	7360	9120	11750
<i>Sr O</i> <sup>2)</sup>	350	410	480	570	680	820	1000	1220	1480	1780	2130
<i>Ca O</i> <sup>3)</sup>	[1362] <sup>4)</sup>	1350	1342	1320	1293	1254	1119	1161	1119	[996] <sup>4)</sup>	981

Milligramm in 1 Liter Wasser.

Temperatur	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
<i>Ba O</i>	14710	18760	24670	31900	56850	90770	—	—	—	—
<i>Sr O</i>	2540	3030	3620	4350	5300	6560	9000	12000	15150	18600
<i>Ca O</i>	—	879	—	781	—	740	—	696	—	597

Milligramm in 1 Liter Wasser.

<sup>1)</sup> Rosensthiel und Rühlmann, Jahresbericht 1870, pag. 314.

<sup>2)</sup> Scheibler, N. Z. für Rübenzuckerind. 1881, pag. 17, 149, 257, Z. f. anal. Chem. 1882, pag. 21, 561.

Bineau A., Sur la solubilité de divers oxydes métalliques et des carbonates terreux etc. Compt. Rendu. Ac. Sc. Paris 1858, V. 41. Siehe auch Mém. Acad. Lyon. 1857, pag. 225—236.

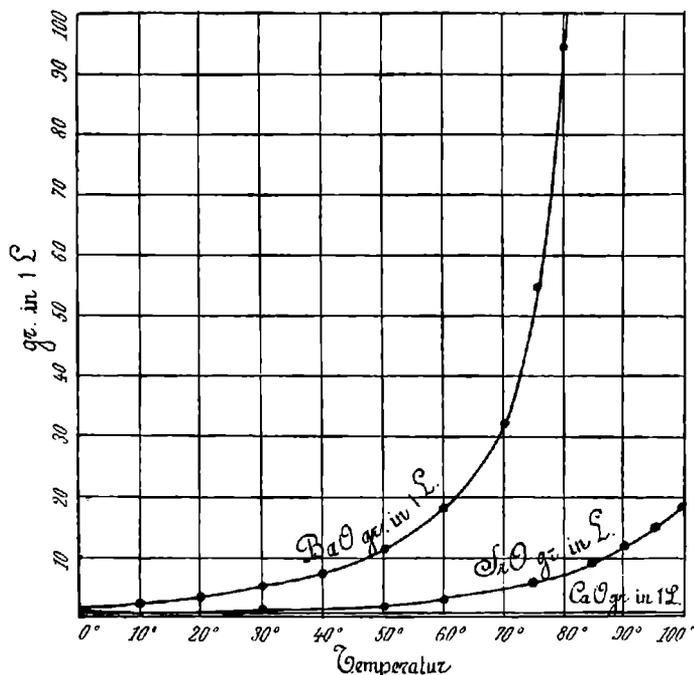
<sup>3)</sup> Guthrie A., Chem. Soc. Ind. J. 1901, V. 20, pag. 223—224; Jahresbericht 1901, pag. 414.

<sup>4)</sup> Shenstone W. and Cundall, Journ. Chemical. Soc. 1888, V. 53, pag. 550.

Lamy A., Mémoires sur la solubilité de la chaux dans l'eau. Paris. C. R. Acad. Sc. 1878, V. 86, pag. 333—337; Annales de Chimie u. Physik 1878, Vol. 14, pag. 145—190.

In Gegenwart von Natrium- und Kaliumchlorid <sup>1)</sup> ist die Löslichkeit des Kalkes größer als in reinem Wasser solange die Menge des Alkalisalzes nicht mehr als ein Fünftel des zur Sättigung nötigen Quantums beträgt; bei größerer Konzentration nimmt sie wieder ab

Fig. 4.



Löslichkeit der Oxyde in Wasser mit zunehmender Temperatur.

und ist in der gesättigten Lösung kleiner als in reinem Wasser. Chlornatrium erhöht die Löslichkeit mehr als Chlorkalium. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Kalkes auch in Salzlösungen ab.

Die Löslichkeit der Chloride. Die Löslichkeit der Erdalkalichloride nimmt mit der Größe des Atomgewichtes der Elemente zu. Mit steigender Temperatur wächst sie bei  $CaCl_2$  am raschesten. Das Diagramm wurde nach den Daten von Kremers <sup>2)</sup> konstruiert.

<sup>1)</sup> Cabot G. L., The Journal of the Soc. of Chemical Industrie. Vol. 16, pag. 417—419. Ref. in Jahresber. f. 1897, pag. 767.

<sup>2)</sup> Kremers P., Über die Modifikation der mittleren Volumina einiger Salzatome und deren Lösungen. Poggend. Annal. Chemie u. Phys. 1856, Bd. 99, pag. 444.

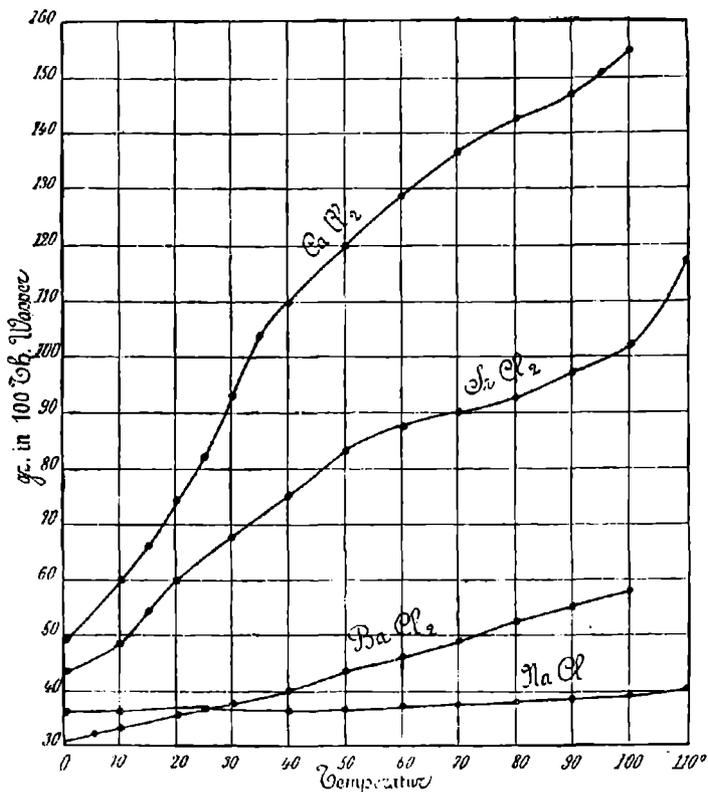
Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	30°	40°	50°
$BaCl_2$	—	32.2	33.3	34.5	35.7	38.2	40.8	43.6
$SrCl_2$	. 44.2	—	48.3	—	53.9	60.0	66.7	74.4
$CaCl_2$	. 49.6	54.0	60.0	60.0	74.0	93.0	110.0	120.0
$NaCl^1)$	. 35.52	35.63	35.74 (9°)	35.87 (14°)	36.13 (25°)	—	36.44	36.98

Gramm in 100 Teilen Wasser.

Temperatur	60°	70°	80°	90°	99°	100°	110°	118°
$BaCl_2$	46.4	49.4	52.4	55.6	—	57.8	—	—
$SrCl_2$	83.1	89.6	92.4	96.2	—	101.9	109.1	116.5
$CaCl_2$	129.0	136.0	142.0	147.0	154	—	—	—
$NaCl$	37.25	37.88	38.22	38.87	—	39.61	—	—

Gramm in 100 Teilen Wasser.

Fig. 5.



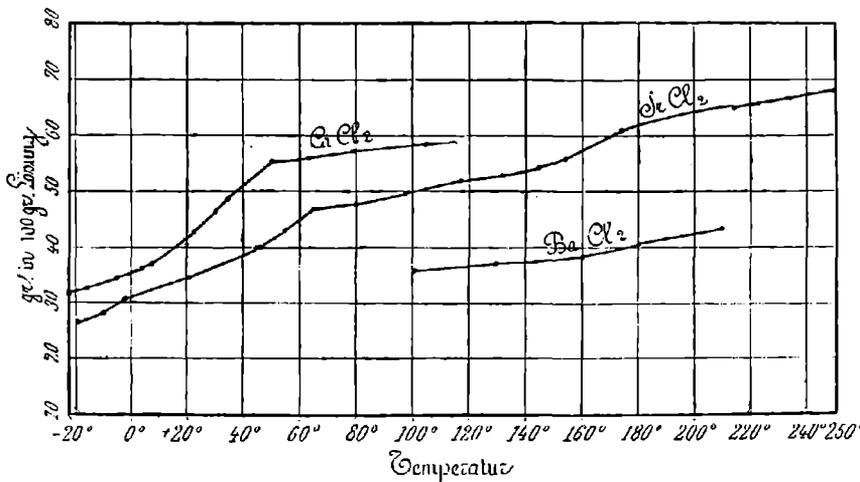
Löslichkeit der Chloride im Wasser mit steigender Temperatur

$$\left( y = 100 \frac{p}{\pi} \right)$$

<sup>1)</sup> Poggiale M., Mémoire sur la solubilité des sels dans l'eau. Ann. Chim. et Phys. Ser. 3, VIII, pag. 669, Paris.

Für Temperaturen oberhalb 100° liegen die neuen Daten von Étard<sup>1)</sup> vor. Es wird aufmerksam gemacht, daß dieselben sich auf 100 g Lösung statt auf 100 Teile Wasser beziehen; daher der auffallende Unterschied mit den älteren Bestimmungen. Étard setzt  $y = 100 \frac{p}{\pi + p}$ , statt wie gewöhnlich nach Gay-Lussac  $y = 100 \frac{p}{\pi}$ . Es folgt daraus, daß die Löslichkeit statt von einer Kurve, von geraden Linien graphisch wiedergegeben wird und das Verhältnis  $\frac{p}{p + \pi}$  des Gewichts des gelösten Salzes mit dem Gewicht der gesättigten Lösung proportional der Temperatur ist.

Fig. 6.



Löslichkeit der Chloride in Wasser mit zunehmender Temperatur.

(Nach Étard  $y = 100 \frac{p}{\pi + p}$ )

Temperatur	100°	130°	144°	160°	180°	215°	
Ba Cl <sub>2</sub> g in 100 g Lösung	36·0	37·3	37·5	38·9	40·7	43·1	
Temperatur	- 17°	- 11°	- 5°	- 1°	+ 2°	+ 7°	+ 18°
Sr Cl <sub>2</sub> g in 100 g Lösung	26·5	28·6	29·3	30·8	31·3	31·7	33·7
	21·5°	35°	44·5°	54°	55°	59°	64°
	34·7	37·8	39·8	42·8	43·8	47·7	46·4
	70°	80°	92°	98°	104°	105°	118°
	46·1	47·1	47·5	49·6	50·7	50·7	52·0
	132°	144°	153°	175°	215°	222°	250°
	52·5	54·7	55·7	60·5	64·4	65·4	67·3

<sup>1)</sup> Étard, Recherches expérimentales sur les solutions saturées. Annal. de Chimie et de Phys. Paris 1894, Serie 7, Vol. 2, pag. 503. Vergl. auch Comptes Rend. Ac. Sc. Paris. Vol. 98, 1884, pag. 993, 1278, 1432.

Temperatur .	— 22°	— 17°	— 5°	— 5°	+ 4°	8°	22°
$Ca Cl_2$ g in 100 g Lösung	31·5	32·4	35·1	35·2	36·5	37·9	42·1
	29°	35°	49°	63°	80°	104°	115°
	46·1	49·0	55·1	55·9	57·5	58·5	58·6

Die Löslichkeit der Fluoride<sup>1)</sup>. Nach Kohlrausch ist die Löslichkeit einiger Fluoride, nach dem elektrischen Leitungsvermögen ihrer Lösungen bestimmt und für eine Temperatur von 18°, folgende:

	$Ba F_2$	$Sr F_2$	$Ca F_2$	Flußspat	$Mg F_2$	$Pb F_2$
mg in 1 Liter Wasser	1630	117	16	15	76	640

Für die Erdalkalifluoride steigt die Löslichkeit mit Zunahme der Temperatur verhältnismäßig träge; und zwar sind die Leitungsvermögen für nachstehende Temperaturen folgende:

$Ba F_2$	Temperatur	—	9·5°	—	17·23°	18°	25·75°
	K. 10°	—	1241	—	1520	1530	1847
$Sr F_2$	Temperatur	0·26°	—	—	17·36°	18°	27·39°
	K. 10°	101·8	—	—	170·0	172	218·0
$Ca F_2$	Temperatur	— 0·07°	-  0·16°	16·08°	17·28°	18°	26·59°
	K. 10°	19·46	19·73	34·73	39·33	40°)	48·06

Natriumfluorid, das in vielen Mineralwässern enthalten sein dürfte, ist in 25 Teilen Wasser löslich.

Die kolloidalen Eigenschaften des Fluorkalziums wurden von Paternò und Mazzuchelli<sup>2)</sup> studiert. (Siehe weiter.)

Die Löslichkeit der Fluoride der Erdalkalien nimmt mit dem steigenden Atomvolumen zu, im Gegensatz zu den Sulfaten, welche sich umgekehrt verhalten. Die Löslichkeit des Fluorkalziums ist gleich jener des Baryumsulfats; andererseits liegt die des Fluorbaryums jener des Kalziumsulfats sehr nahe; der Mittelstellung des  $Sr$  gemäß sind Strontiumfluorid und Strontiumsulfat gleich löslich. (Vergl. Diagramm auf pag. 404.)

Die Löslichkeit der Sulfate<sup>4)</sup>. Die Bestimmung der Löslichkeit des Baryts auf gewichtsanalytischem Wege bietet bekanntlich große Schwierigkeit; denn im allgemeinen je geringer die Löslichkeit

<sup>1)</sup> Kohlrausch F., Über gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze. Zeitschr. f. phys. Chemie. 1903, Vol. 44, pag. 208.

<sup>2)</sup> Flußspat bei 18° 37 K. 10°.

<sup>3)</sup> Rendiconti Acc. dei Lincei. Roma. Vol. 12, II, pag. 420 u. 520.

<sup>4)</sup> Hollemann A. F., Bestimmung der Löslichkeit sogenannter unlöslicher Salze. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 12, 1893, pag. 125—139. — Kohlrausch und Rose, Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen. Sitzungsbericht der preuß. Akad. d. Wissenschaften 1893, 18. Mai, Zeitschrift für phys. Chemie. Bd. 12, 1893. — Fresenius und Hintze, Über das eigentümliche Löslichkeitsverhältnis des schwefelsauren Baryts. Zeitschr. f. angewandte Chemie 1896. — Küster F. W., Über die Löslichkeit des Baryumsulfats. Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. 12, 1896, pag. 261—71. — Buchner G., Über eine lösliche kolloidale Modifikation des

eines Körpers ist, um so unsicherer ist dessen Bestimmung. So schwanken zum Beispiel nach den Angaben verschiedener Autoren die Wassermengen, welche zur Lösung der Einheit notwendig sind, für Baryumsulfat von 50.000—800.000, für Strontiumsulfat von 4000—15.000, für Baryumkarbonat von 10.000—40.000.

Indessen scheinen die Zahlen, welche aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen berechnet wurden, die verlässlichsten zu sein. Im Jahre 1893 haben Kohlrausch und Rose für die uns näher interessierenden Substanzen folgende Zahlen gegeben.

Temperatur	2°	10°	18·2°	26°	34°
Baryumsulfat	1·07 <sup>1)</sup>	1·55	2·20	3·—	—
Schwerspat . .	1·27	(1·36) <sup>2)</sup>	2·55	3·4	4·5
Strontiumsulfat	76	95	116	139	162
Gips + <i>aq</i>	1081	1403	1770	2130	(2470)
Baryumkarbonat	—	17	24	—	—
Strontiumkarbonat	7·7	(11)	15·0	(20)	26
Kalziumkarbonat	(16)	21	27	34	—
Kalkspat .	14·6	(20)	26	(32)	39
Arragonit . . . . .	17·6	23·5	30·5	39	48
Kieselsäure (unlösliche) .	—	—	0·2	—	—
Kieselsäure + <i>aq</i> (lösliche) .	—	—	106	—	—

Nach den letzten Angaben von Kohlrausch (1904) betragen die richtiggestellten Zahlen für gesättigte Lösungen bei 18° für:

$BaSO_4$	Schwerspat	$SrSO_4$	Cölestin	Gips
2·3	2·7	114	114	2040
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$		$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	
86		46	56 mg in Liter.	

Aus der Tabelle läßt sich im allgemeinen folgendes bemerken.

Der Schwerspat ist um 16% <sup>3)</sup> leichter löslich als künstliches Baryumsulfat. Baryumsulfat ist ca. fünfzigmal schwerer löslich als Strontiumsulfat. Die Karbonate der alkalischen Erden zeigen nicht die Reihenfolge ihrer Löslichkeit nach dem Atomgewichte, wie sie sich bei den Sulfaten umgekehrt ausspricht. Am wenigsten löslich ist das Salz des Strontiums; die von Baryum und Kalzium nach Äquivalenten gerechnet sind voneinander wenig verschieden und durchschnittlich im Verhältnis 5:3 löslicher als jenes.

Baryumsulfats. Chemikerzeitung Bd. 17, 1893, pag 178.. — Hulett George A., Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit. Zeitschr. f. phys. Chemie 1901, Bd. 37, pag. 385—406. — Kohlrausch F., Über gesättigte wässerige Lösung schwerlöslicher Salze. Zeitschrift f. phys. Chemie 1903, Bd. 44, pag. 228. Kohlrausch F., Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18°. Zeitschr. f. phys. Chemie 1904, Bd. 50, pag. 355.

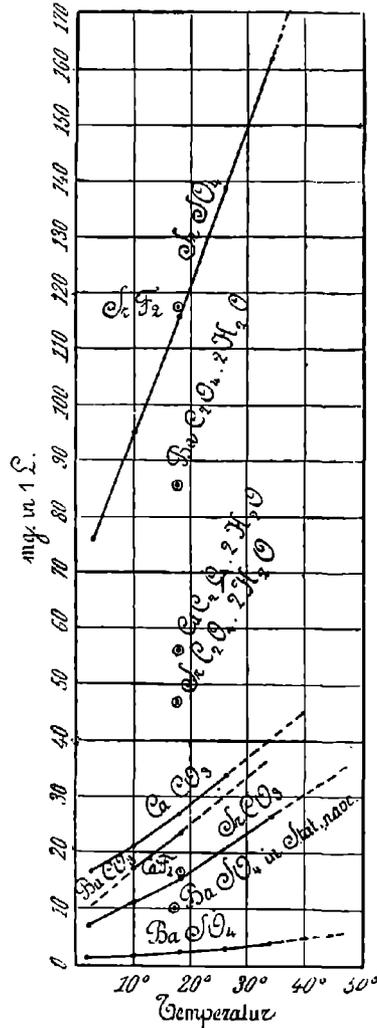
<sup>1)</sup> mg in einem Liter Wasser.

<sup>2)</sup> Eine Klammer bezeichnet Interpolation aus weiter abliegenden Beobachtungen.

<sup>3)</sup> Delkeskamp R. (Schwerspatvorkommnisse in der Wetterau etc. a. a. O.) gibt an, ebenfalls nach Kohlrausch und Rose, daß der natürliche Schwerspat sechszehnmal löslicher als der künstlich gefällte  $BaSO_4$  ist. Offenbar ein Lapsus calami.

Mit der Temperatur wächst anfangs die Löslichkeit; bei dem Strontiumkarbonat relativ am stärksten. Die Diagrammlinien weichen bei den verschiedenen Temperaturen sehr wenig von der Geraden,

Fig. 7.



Löslichkeitsbestimmungen der Fluoride, Karbonate und Sulfate in Wasser.  
(Nach Kohlrausch.)

deswegen ist aber nicht anzunehmen, daß die Löslichkeit auch nur für die nächstliegenden Temperaturen in demselben Maßstab zunehmen wird. Die Löslichkeit des Kalziumsulfats erreicht schon zwischen 35—70° ihr Maximum und sinkt dann so rasch, daß sie bei 250°

schon geringer als jene des Strontiumsulfats bei gewöhnlicher Temperatur ist.

Ich habe hier die Bestimmungen von Poggiale, Tilden und Shenstone aufgenommen.

Temperatur	0°	5°	20°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°
$CaSO_4$	2050	2190	2410	2410	2540	2520	2510	2480	2440	2390
	90°	100° <sup>2)</sup>	140°	160°—165°	175°—185° u.	178°—183°		240°	250° <sup>1)</sup>	
	2310	2170	780	560		270		180	180	

mg in 1 L.

Dieselbe Löslichkeitsverminderung des  $CaSO_4$  wurde auch in Natriumchloridlösungen<sup>2)</sup> und im Meereswasser<sup>3)</sup> bei steigender Temperatur beobachtet.

$NaCl$ g in 1 L.	190·0	199·3	199·5	199·0	200·8	199·2	200·4	200·5	201·0	210·0	
Temperatur		20°	44°	67°	85°	101°	130°	165°	169°	179°	225°
$CaSO_4$ mg in 1 L.	8230	8300	8320	8230	6820	3920	2500	2440	2290	1780	
Druck in Atm.			1	—	—	1 $\frac{1}{4}$	—	—	1 $\frac{1}{2}$		
Temperatur			103°	103·8°	105·15°	108·6°	111·0°	113·2°	115·8°		
$CaSO_4$ mg in 1 L. Meereswasser			5000	4770	4320	3950	3550	3100	2670		
Druck in Atm.			—	—	2	—	2 $\frac{1}{2}$	—			
Temperatur			118·5°	121·2°	124°	127°	130°	133·3°			
$CaSO_4$ mg in 1 L. Meereswasser <sup>3)</sup>			2360	1830	1400	970	600	230			

Kalziumsulfat verhält sich bei steigenden hohen Temperaturen ähnlich wie sein Oxyd. Die Löslichkeitsverminderung sollte nach Fresenius auch beim  $SrSO_4$  stattfinden; nach ihm lösen sich bei 15° 145 mg, bei 100° nur 104 mg im Liter. (Ann. de Chem. et Phys. Poggend. 59, 1846, pag. 120.) Daß dies aber indessen nicht der Fall sein dürfte, ist schon aus dem Verhalten der Oxyde (pag. 398) zu entnehmen. Tatsächlich wird diese Vermutung von der neuen Bestimmung Wolfmanns<sup>4)</sup> bestätigt, die Löslichkeit steigt kontinuierlich wenigstens bis 100°.

Temperatur	0°—5°	10°—12°	20°	30°	50°	80°	90°	95°—100°
$SrSO_4$ mg in 1 L.	98·3	99·4	147·9	160	162·9	168·8	172·7	178·9

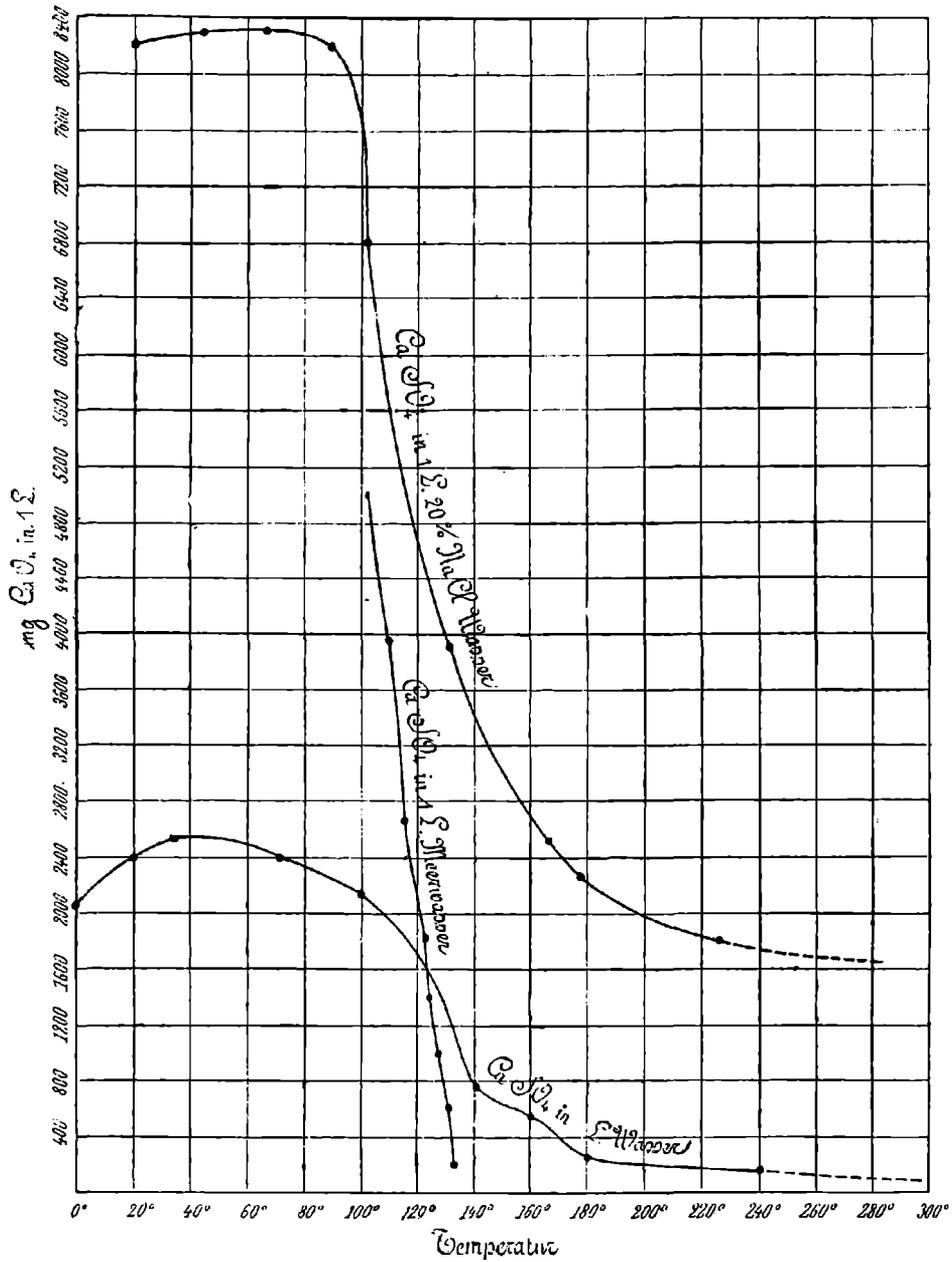
<sup>1)</sup> Poggiale M., Note sur la solubilité du sulfate de chaux. Journ. de Pharm., V. 1867, pag. 86—87, u. Annales de Chim. et Phys., Paris, Ser. 3, V. VIII, pag. 463—78.

<sup>2)</sup> Tilden W. A. und Shenstone W. A., On the Solubility of Salts in Water at high Temperatures. — Philos. Transact. London, Vol. 175, 1884, pag. 30—31.

<sup>3)</sup> Coustè, Sur l'incrust. des chaudières à vapeur. Ann. d. Mines, Paris 1854, Ser. 5, Vol. V, pag. 80—81.

<sup>4)</sup> Wolfmann J., Studium über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Strontiumsalze, besonders des Strontiumsulfats. Österr.-ung. Zeitschrift für Zuckerindustrie, Bd. 25, 1897, pag. 986—997, Chem. Zentralbl. Bd. 68, pag. 632.

Fig. 8.

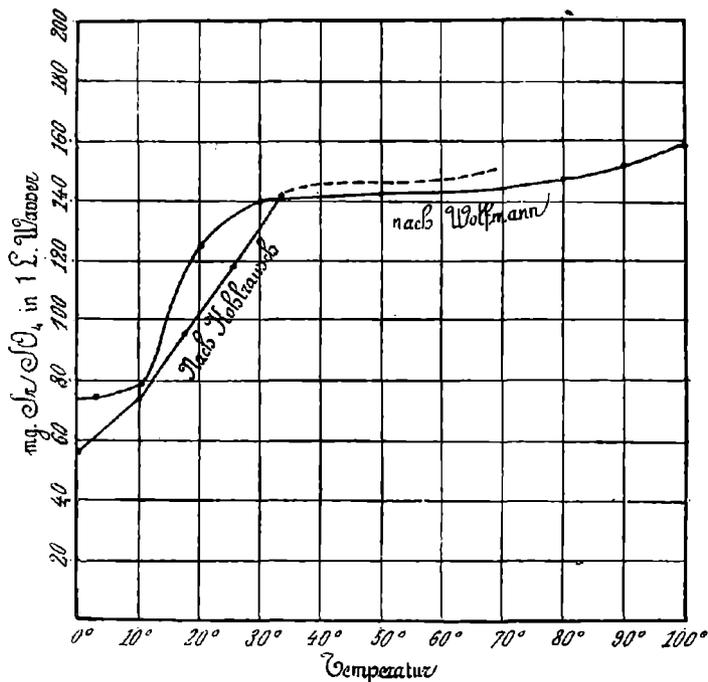


Löslichkeit des Kalziumsulfats (mg  $\text{CaSO}_4$  in 1 L.) in Wasser und Salzlösungen mit zunehmender Temperatur.

Bei höherem Druck scheint Abspaltung von Schwefelstrontium aus dem  $Sr SO_4$  einzutreten. In dem Diagramm wurden auch die für niedere Temperaturen zuverlässigeren Zahlen nach Kohlrausch aufgenommen.

Ein ähnlicher Verlauf der Kurve ist wohl auch für Baryumsulfat zu erwarten, also keine große Zunahme der Löslichkeit oberhalb 50°.

Fig. 9.



Löslichkeit des Strontiumsulfats im Wasser mit zunehmender Temperatur.

Nicht weniger interessant, namentlich für die Beziehungen der Schwerspatbildung mit Solquellen, sind die Zahlen, welche die Löslichkeit des Baryumsulfats in Chloridlösungen angeben.

Für Lösungen von Magnesium-, Aluminium- und Eisenchlorid hat Fraps<sup>1)</sup> folgendes Diagramm konstruiert, in welches ich auch die Resultate von Fresenius und Hintz<sup>2)</sup> für Ammonium- und Natriumchlorid eingetragen habe.

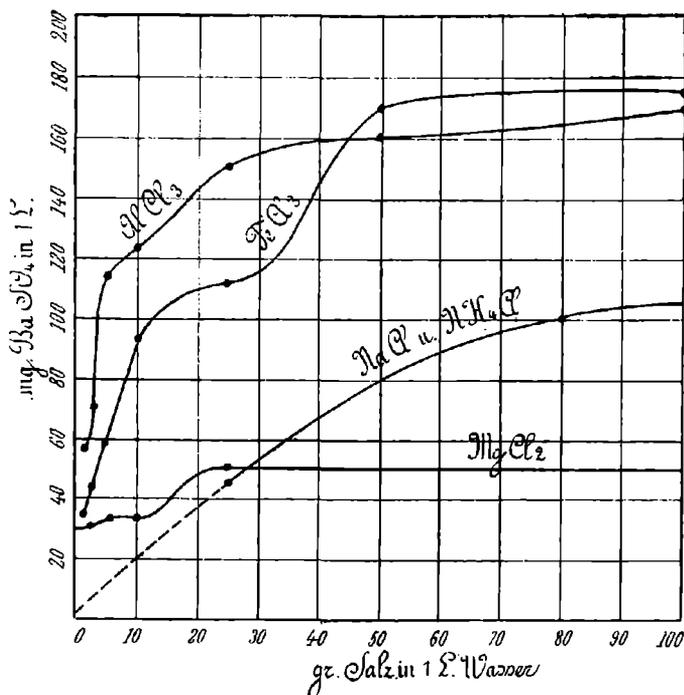
<sup>1)</sup> Fraps G. S., The solubility of Baryum sulfate in ferric chloride, aluminium chloride and magnesium chloride. — American chemical Journal, Baltimore 1902, Vol. 27, Nr. 4, pag. 288.

<sup>2)</sup> Fresenius und Hintz, Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, Bd. 35, pag. 170 Über eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts.

Das Maximum der Löslichkeit scheint also wenigstens annähernd schon bei relativ sehr verdünnten Chloridlösungen erreicht zu werden.

Die Anwesenheit von Baryumchlorid und freier Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit des Baryumsulfats wesentlich. Nach Fresenius und Hintz löst sich ein Teil Baryumsulfat in „statu nascendi“ in 100.000 Teile reines Wasser (gleich 10 mg im Liter); in Gegenwart von Chlorbaryum oder Schwefelsäure nur in 400.000 Teile

Fig. 10.



Löslichkeit des Baryumsulfats in Salzlösungen mit zunehmender Konzentration.

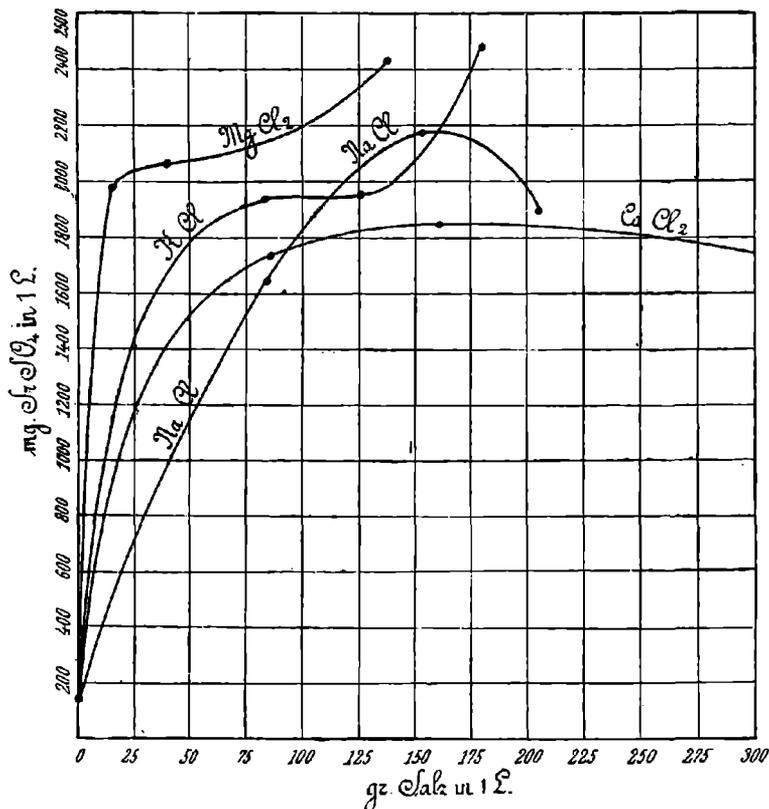
Wasser (2·5 mg im Liter). Es sind weiter die Verhältnisse: 1:10.000 (100 mg im Liter) in einer 8%igen Chlorammoniumlösung und 1:22.000 (45·4 mg im Liter) in einer 2·3%igen Chlorammonium- oder Chlornatriumlösung, aber nur 1:400.000 (2·5 mg im Liter) bei Anwesenheit einer mäßigen Menge von Schwefelsäure und 1:50.000, respektive 1:80.000 (20 mg und 12·5 mg im Liter) bei Gegenwart von Baryumchlorid.

Zu ähnlichen Resultaten ist auch Fraps gekommen: in Gegenwart von Baryumchlorid ist Baryumsulfat in den bewußten Lösungen weniger löslich.

Eine Löslichkeitszunahme wurde ferner auch in Natriumthiosulfatlösungen beobachtet<sup>1)</sup>.

Nach Hulett<sup>2)</sup> ist die Löslichkeit von Baryumsulfat von der Korngröße abhängig; eine Lösung, welche durch große Kristalle gesättigt war, wird bis auf 100 Prozent der normalen Löslichkeit konzentrierter, wenn sehr feines Pulver eingetragen wird. Um

Fig. 11.



Löslichkeit des Strontiumsulfats in Salzlösungen mit zunehmender Konzentration.

20 Prozent steigt die Löslichkeit, wenn  $Ba SO_4$  mit Quarz gerieben wird. Mit dieser von Hulett festgestellten Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit steht offenbar auch die größere Löslichkeit des  $Ba SO_4$  (vgl. Diagramm auf pag. 404) in statu nascendi in Zusammenhang. Über die kolloidale Modifikation des  $Ba SO_4$  vgl. weiter in dem chemischen Abschnitt.

<sup>1)</sup> Dobbin L., Chem. Soc. Ind. J. Vol. 20, 1901, pag. 218—219.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, Bd. 37, pag. 385.

Auch Strontium-<sup>1)</sup> und Kalziumsulfat sind viel löslicher in Chloridlösung als in reinem Wasser.

<i>Na Cl</i> g in 1 Liter . . . . .	221·7	155·4	84·4
<i>Sr SO<sub>4</sub></i> mg löslich in obiger Lösung	1811	2186 (?)	1653
<i>K Cl</i> g in 1 Liter . . . . .	180·8	125·4	82·2
<i>Sr SO<sub>4</sub></i> mg . . . . .	2513	1933	1925
<i>Mg Cl<sub>2</sub></i> g in 1 Liter . . . . .	186·3	40·3	15·9
<i>Sr SO<sub>4</sub></i> mg . . . . .	2419	2057	1986
<i>Ca Cl<sub>2</sub></i> g in 1 Liter . . . . .	337	165·1	86·7
<i>Sr SO<sub>4</sub></i> mg . . . . .	1706	1853	1756

Für Kalziumsulfat gebe ich hier die Resultate von Tilden-Shenstone<sup>2)</sup> und die neueren von Cloez<sup>3)</sup> wieder.

<i>Na Cl</i> g bei 20° in 1 L. . . . .	0	5·2	20·3	50·2	50·5	100	200	244	351	358·6
<i>Ca SO<sub>4</sub></i> mg in 1 L. . . . .	2250	3010	4440	6150	6340	7380	8230	7200	7340	7090
Nach Tilden-Shenstone										
<i>Na Cl</i> g bei 14° in 1 L. . . . .	24	47·7	95·—	142·2	231·5	313				
<i>Ca SO<sub>4</sub></i> mg in 1 L. . . . .	6350	8260	10560	11930	12750	15830				
Nach Cloez										

Das Verhalten der Löslichkeit des *Ca SO<sub>4</sub>* in Chloridlösung bei steigender Temperatur wurde schon früher erläutert (pag. 405.)

In säurehaltigem Wasser nimmt die Löslichkeit der Erdalkalisulfate mit wachsender Konzentration rasch zu. Nach Ostwald<sup>4)</sup> wird eben die Löslichkeit solcher Salze, welche in reinem Wasser schwer löslich sind, von anwesenden Säuren proportional deren Affinitätskonstanten gesteigert. Die von Bantisch gefundenen Zahlen sind für Salzsäurelösungen folgende:

Konzentration (Zahl der *cm<sup>3</sup>*, welche 1 Milligrammäquivalent enthalten):

	0·2	0·5	1	2	10	} <i>mg</i> Salz berechnet auf 1 Milligrammäquivalent der Säure
<i>Ba SO<sub>4</sub></i>	0·017	0·056	0·089	0·133	—	
<i>Sr SO<sub>4</sub></i>	0·322	1·038	1·88	2·52	4·85	
<i>Ca SO<sub>4</sub></i>	—	8·64	13·57	19·87	43·58	

In mit Kohlensäure gesättigtem Wasser ist Kalziumsulfat im Verhältnis 1:218 löslich, was 4587 *mg* in 1 Liter entspricht; die Löslichkeit ist somit zirka doppelt so groß wie in reinem Wasser<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Virck Aug., Versuche über die Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in einigen Salzlösungen. Chem. Zentralblatt VII, 1862, pag. 402—404.

<sup>2)</sup> William A. Tilden und Shenstone W. A., Solubility of Calcium Sulfate in Water. Proceed. Roy. Soc. London 1884—1885, V. 38, pag. 333.

<sup>3)</sup> Cloez Ch., Sur la solubilité du gypse dans les dissolutions de sel marin. Bull. Soc. Chimie, Paris, Ser (3), Vol. 29, 1903, pag. 167.

Vergl. auch: Frank C. Cameron, J. physico. Chemistry, 1901, Vol. 5, pag. 556 und 643, und Jahresbericht 1901, pag. 418.

<sup>4)</sup> Ostwald W., Chemische Affinitätsbestimmungen VII. Die Löslichkeit der Sulfate von Baryum, Strontium und Kalzium in Säuren. Nach Versuchen von Wassily, Bantisch. Journal f. prakt. Chem. Leipzig 1884, Bd. 29, pag. 52—57.

<sup>5)</sup> Moissan, Traité.

In Magnesiumchloridlösung ist die Löslichkeit des Gipses mehr als viermal so groß als in Wasser; das Maximum wird in einer Lösung von 105 g  $MgCl_2$  in 1 Liter mit 11.129 mg erreicht; in konzentrierteren Lösungen nimmt die Löslichkeit ab, und zwar rascher als in  $NaCl$ -Lösungen; ebenfalls rasch fällt sie in  $CaCl_2$ -Lösungen bis zu einer Lösung von 20 g  $CaCl_2$  in 1 Liter; eine Lösung von 357 g in 1 Liter löst nur Spuren von  $CaSO_4$ . In verdünnter Lösung des  $Na_2SO_4$  ist die Löslichkeit des Gipses kleiner als in Wasser; erst bei 250 g in 1 Liter wird sie größer.

In Gegenwart von  $CaCO_3$  steigt die Löslichkeit von Gips in  $NaCl$ -Lösungen weniger rascher als in der reinen  $NaCl$ -Lösung<sup>1)</sup>.

Aus den Bestimmungen von Wolfmann<sup>2)</sup> ist gleichzeitig der Einfluß der Lösungsmittel und der Temperatur auf Strontiumsulfat zu überblicken. Die Zahlen stimmen mit jenen von Virck (vergl. pag. 410) nicht überein; man sieht jedenfalls, daß die Temperatur hier einen geringeren Einfluß als auf die Löslichkeit in reinem Wasser hat.

In 1000 g einer zehnpromzentigen Lösung von	Bei 20° <i>SrSO<sub>4</sub></i> , mg	Bei 98° <i>SrSO<sub>4</sub></i> , mg
<i>NaNO<sub>3</sub></i>	7032	8422
<i>HNO<sub>3</sub></i>	7000	8744
<i>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></i>	7011	8094
<i>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	4021	4398
<i>NaCl</i>	6302	6913
<i>HCl</i>	6003	6694
<i>NH<sub>4</sub>Cl</i>	6394	6902
<i>SrCl<sub>2</sub></i>	1499	2096
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	3134	3579

Auffallend ist die vermehrte Löslichkeit selbst in Strontiumsalz-lösungen für  $Sr(NO_3)_2$ ; mit zunehmender Konzentration ist sie:

<i>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i> Prozent	1	5	10	20	30	40
<i>SrSO<sub>4</sub></i> mg in 1 Liter obiger Lösung bei 20°	1573	1776	1984	1896	1903	1800

Die Löslichkeit der Karbonate. Die Zahlen von Kohlrausch wurden schon in der Tabelle auf pag. 403 wiedergegeben; mit diesen stimmen diejenigen, welche von Hollemann ermittelt wurden, gut überein: 1 : 64.070 (16.6 mg in 1 Liter) bei 8.8°, 1 : 45.566 (21.9 mg in 1 Liter) bei 24.2° für Baryumkarbonat. Das  $BaCO_3$  ist leichter als in reinem Wasser in Lösungen von Ammoniumsalzen,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$  löslich, nicht aber in jener von  $NaCl$  und  $ZnCl_2$ <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Cameron u. Seidell, J. physic. Chemistry, 1901, Vol. 5, pag. 643 bis 655. Jahresbericht 1901, pag. 418.

<sup>2)</sup> Wolfmann, Z. Zuckerind. 1897, Bd. 25, pag. 986—997.

<sup>3)</sup> Karsten, Philosophie der Chemie. Berlin 1849, pag. 190. — Vogel, Journal f. prakt. Chemie 1836, Bd. 7, pag. 483. — Wackenroder, Liebigs Annalen 1837, Bd. 24, 30; 1842, Bd. 41, pag. 315. — Drechsel E., Journal f. prakt. Chemie 1877 (2) 16, pag. 169.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Erdalkal karbonate von einer Säure angegriffen werden, ist umgekehrt proportional dem Atomgewichte <sup>1)</sup>.

In einer gesättigten Kohlensäurelösung vermehrt sich die Löslichkeit des Baryumkarbonats bedeutend und übertrifft sogar, zumal bei wachsendem Druck, jene des Kalziums Salzes. Nach Wagner <sup>2)</sup> haben wir:

Tension des $CO_2$ in Hg cm	0·05	0·08	0·33	1·38	2·86	5·00				
Ba $CO_3$ mg in 1 Liter	118·6	144·6	233·1	387·3	503	615·6				
Tension des $CO_2$ in Hg cm	14·17	25·29	42·17	55·29	98·16	72·92				
Ba $CO_3$ mg in 1 Liter	916·4	1139·6	1301·1	1511·8	1663·7	1856·6				
Tension des $CO_2$ in Hg cm	0·05	0·08	0·33	1·38	2·82	5·00	25·30	41·60	55·30	72·90 <sup>3)</sup>
Ca $CO_3$ mg in 1 L.	74·6	85	137·2	223·1	296·5	360	663·4	787·5	885·5	972
	1 Atm.	2 Atm.	4 Atm.	6 Atm. <sup>4)</sup>						
	1071	1403	1820	2109						

Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit des Ca  $CO_3$  ziemlich rasch; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur 1 : 16.600 oder 1 : 50.000 (Bineau <sup>5)</sup>); bei 8·7° 1 : 99.500 (10 mg in 1 Liter) und bei 23·8° 1 : 80.000 (12 mg in 1 Liter) nach Hollemann <sup>6)</sup>); bei 100° 1 : 9000 (110 mg in 1 Liter) nach Fresenius und 1 : 7000 (140 mg in 1 Liter) nach Pollacci <sup>7)</sup>); über 100° soll sie aber sehr rasch fallen, denn schon bei 150° erreicht sie nach Coustè <sup>8)</sup> die Null. Bei dieser Temperatur wird aus einer wässerigen Lösung das ganze Kalziumkarbonat gefällt und der entstandene Niederschlag soll sich nach der Erkältung nicht mehr lösen (Coustè).

In wässriger Lösung ist Ca  $CO_3$  in Hydrat und Bikarbonat dissoziiert, da Phthalein schwach rötlich wird.

In einer 10% Kochsalzlösung lösen sich 0·332 g pro Liter bei 15° (Freadwell und Reuter <sup>9)</sup>), während in reinem Wasser in Abwesenheit von freier Kohlensäure die Löslichkeit bei der gleichen Temperatur 0·385 g in 1 Liter beträgt.

<sup>1)</sup> Pawlesky, Über die Geschwindigkeit der Reaktionen. Bericht d. deutsch. Chem. Ges. 1880, Bd. 13, pag. 334.

<sup>2)</sup> Wagner R., Über die Löslichkeit einiger Erd- und Metallkarbonate in kohlenensäurehaltigem Wasser. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1867. Bd. 6, pag. 167—172.

<sup>3)</sup> Schloesing Th., Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. Compt. Rend. Ac. Sc. Paris 1872, Vol. 74, pag. 1552—6; Vol. 75, pag. 70—73. — Bodlaender G., Über die Löslichkeit der Alkalikarbonate in kohlenensäurehaltigem Wasser. Zeitschrift f. physik. Chemie 1900. Bd. 35, pag. 23.

<sup>4)</sup> Engel, Ann. Ch. Ph. (6) 13, 346, 1888.

<sup>5)</sup> Bineau A., Sur la solubilité des divers oxydes métallique et des carbonates terreux etc. Compt. Rend. Ac. Sc. Paris 1859, Vol. 49, pag. 799—814.

<sup>6)</sup> Hollemann, a. a. O. Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. 12, 1893, pag. 125—139.

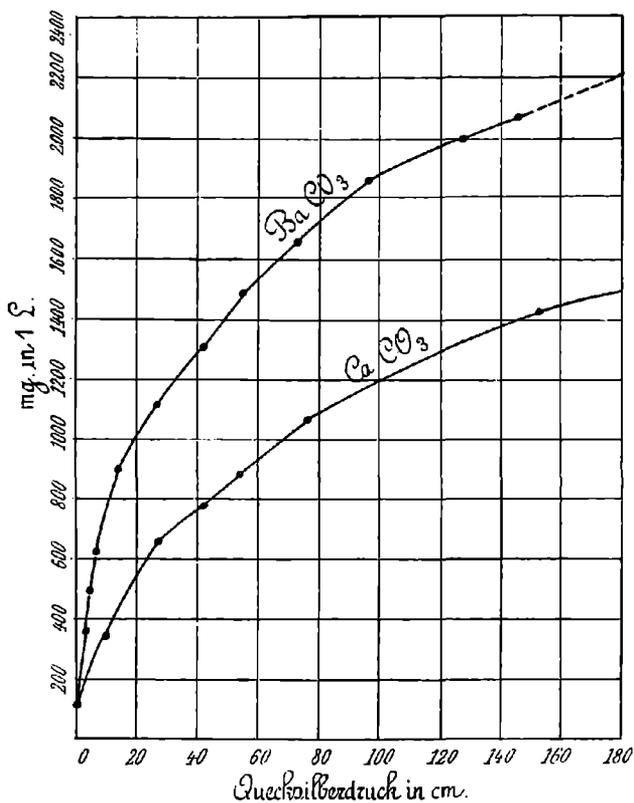
<sup>7)</sup> Pollacci, L'Orosi 19, 217, 1896.

<sup>8)</sup> Coustè, Sur l'incrustation de chaudières à vapeur. Ann. des Mines., Paris 1854, Vol. 5, pag. 80—81.

<sup>9)</sup> Freadwell F. P. und Reuter M., Über die Löslichkeit der Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums. Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. 17, 1898, pag. 170—204.

Nach Anderson<sup>1)</sup> lösen sich von amorphem Kalziumkarbonat 0·248 g in 1 Liter destillierten Wassers und 0·610 g in 1 Liter Meerwassers bei 10—15°. Kalkstein ist bedeutend weniger löslich.

Fig. 12.



Löslichkeit der Karbonate in CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser mit zunehmenden Druck.

Die Diffusion von Baryumsulfat im festen Zustande. Die Reaktion von BaSO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Druck. Der Einfluß des Druckes auf chemische Reaktionen ist verschieden, je nachdem das Reaktionsprodukt ein größeres oder kleineres spezifisches Gewicht als die reagierenden Substanzen hat. In dem ersten Falle haben Cailletet<sup>2)</sup> und Pfaff<sup>3)</sup> die Aufhebung der Reaktionsfähigkeit nachgewiesen, zum Beispiel reagieren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und

<sup>1)</sup> Anderson W. S., The solubility of Carbonate of Lime in Fresh and Sea Water. Proceedings of the royal Soc. of Edinburg, Vol. 16, 1890, pag. 319—324.

<sup>2)</sup> Cailletet, De l'influence de la pression sur les phénomènes chimiques. Compt. Rend. Acad. d. Sc. Paris, Tome 68, 1869.

<sup>3)</sup> Pfaff, Versuche über die Wirkung des Druckes auf chemische und physikalische Vorgänge. Neues Jahrbuch f. Min. 1871, pag. 824—889.

Zn schon bei einem Druck von 80 Atmosphären nicht mehr. Im zweiten Falle wird die Reaktion beschleunigt und auch für Substanzen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur nicht reagieren, hervorgerufen. Zum Beispiel ist bei 5000 Atmosphären die Reaktion zwischen Kupfer und Schwefel eine vollständige, indessen geben 130 Vol.  $Cu + S$  100 Vol.  $Cu_2 S$  (Spring<sup>1</sup>).

Von speziellem Interesse sind für uns die Versuche von Spring über die Reaktion von Baryumsulfat mit Kaliumkarbonat. Die Salze wurden im vollkommen trockenen Zustande im Verhältnis wie 1:3 gemischt und einem Drucke von 6000<sup>0</sup> Atmosphären ausgesetzt. Nach dieser Operation wird analytisch nachgewiesen, daß ein Teil des Baryumsulfats in Baryumkarbonat umgewandelt wurde. Bei Anwendung von einem Teil Baryumkarbonat und drei Teilen Kaliumsulfat tritt die umgekehrte Reaktion ein. Die chemische Wirkung läuft aber weiter fort, auch wenn die gepreßten Zylinder aus dem Apparat genommen wurden und im Exikator liegen und scheint erst nach 14—30 Tagen aufzuhören. Die Erklärung dieser letzteren Erscheinung findet Spring<sup>2</sup>) in der Diffusion der Salze in festem Zustande. Der Verlauf der Reaktion wird von folgender Tabelle illustriert.

Prozente von Natriumkarbonat nach

Zahl der Druckversuche	0 Tagen	7 Tagen	14 Tagen
0	49·79 <sup>3</sup> )	48·95	49·47
1 bis 6000 Atm.	59·6	63·91	64·66
3	69·25	74·98	77·38
6	73·31	80·68	80·31

<sup>1</sup>) Spring Walt., Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression. Bull. d. Acad. roy. de Belgique Bruxelles. 1880, Tome 49, pag. 323—379.

— Formation de quelques arséniures métalliques par l'action de la pression. Bull. Ac. Belg. 1883, pag. 229, 3<sup>icm</sup> S., T. V.

— Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression etc. Ib. pag. 492, 1883.

— De l'action de la pression sur les corps solides en poudre. Bull. Soc. Chim. Paris, V. 40, 1883, pag. 520—526, und Ber. d. deutsch. Chem. Ges. Berlin 1883, pag. 2833—2835.

<sup>2</sup>) Spring W., Réaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium sous l'influence de la pression. Bulletins de l'académie royale de sciences de Belgique, 55<sup>icm</sup> Année, 3<sup>icm</sup> Série, T. X, 1885, pag. 204.

— Réaction du carbonate de baryum avec le sulfate de sodium sous l'influence de la pression. Bulletin de la Société chimique de Paris 1886, T. XLVI, pag. 299.

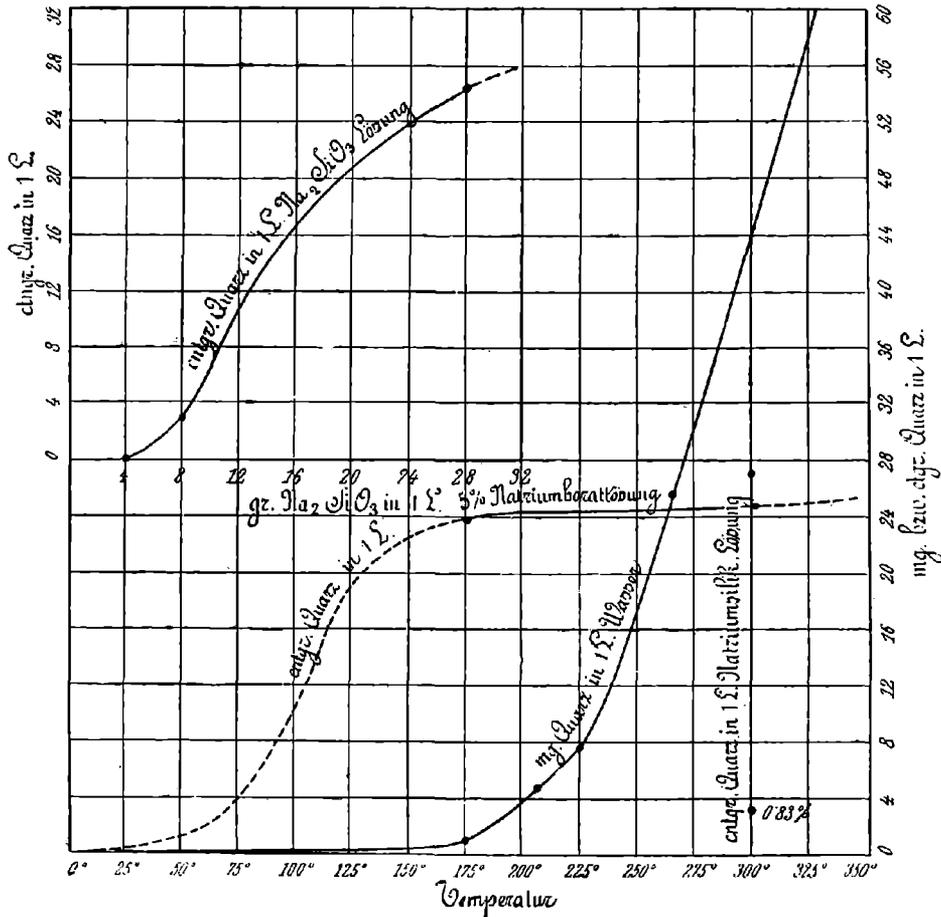
— Sur la réaction chimique des corps à l'état solide. Bull. acad. Belg. 1888, pag. 43.

De l'action de la pression sur les corps solides en poudre. Bull. Soc. Chim. Paris, V. 40, 1883, pag. 520—526.

<sup>3</sup>) Beziehungsweise 9·5 Prozent von Baryumsulfat.

Die Löslichkeit einiger natürlicher Silikate. Steiger<sup>1)</sup> hat die Löslichkeit einiger Mineralien im Wasser, im pulverförmigen Zustande bei einer Temperatur, welche nie über 70° F gestiegen war während einer Zeitdauer eines Monats bestimmt.

Fig. 13.



Löslichkeit des Quarzes.

Um die Vergleiche zu ermöglichen, sind die Resultate der bestimmten Alkalinität der Lösung immer auf den Äquivalent von Natriumoxyd bezogen.

<sup>1)</sup> Steiger George, The Solubility in Water of certain natural Silicates Bull. of, the U. S. Geol. Survey Nr. 167, 1900, pag. 159. — Clarke F. W., The alkaline Reaction of some natural Silicates. Ibidem pag. 156.

	Gehalt an gebundenen Alkalien nach der Analyse des Minerals	Äquivalent von $\text{Na}_2\text{O}$ in der Lösung
Muskovit	10·00	0·82
Orthoklas	16·00	0·11
Oligoklas	9·18	0·90
Albite .	12·10	0·70

Die älteren Löslichkeitsbestimmungen von Dölter, Hoffmann, Rogers, Müller wurden von Brauns<sup>1)</sup> (Chemische Mineralogie pag. 396) zusammengestellt.

Nach Pfaff sind von einem Orthoklas bei 18° und 160 Atmosphärendruck 5·5 mg löslich (275 mg in einem Liter).

Löslichkeit der Kieselsäure. Gelatinöse, amorphe und kristallisierte Kieselsäure sind in verschiedenem Grade im Wasser löslich.

Gelatinöse Kieselsäure wird nach jahrelangem Aufbewahren unter Wasser immer schwerer löslich in einer Kaliumhydratlösung; wird sie im Wasser einer Temperatur von 200° bis 300° ausgesetzt, so ist der Unterschied der Löslichkeit schon nach einigen Tagen merklich<sup>2)</sup>. Amorphe Kieselsäure (Opal) wird bei einer Temperatur von 280° bis 290° in natriumsilikathaltigem Wasser und unter dem zugehörigen Dampfdruck nach sieben Tagen vollständig in ein kristallinisches Quarzaggregat umgewandelt<sup>3)</sup>.

Die Löslichkeit des Quarzes im Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur bedeutend zu, wie von Spezia experimentell festgestellt wurde<sup>4)</sup>. Leider sind seine Resultate, welche eigentlich ein anderes Ziel angestrebt haben, nur relative Werte, denn offenbar wurde die Sättigung nicht immer erreicht, die Quantität der Lösungsmittel nicht immer angegeben wird. Immerhin sind seine Daten (vgl. das Diagramm auf pag. 415) auch in dieser Beziehung sehr interessant und sie sollen auf nachstehender Seite wiedergegeben werden:

<sup>1)</sup> Allgemeine Geologie, pag. 311.

<sup>2)</sup> Spezia G., Sopra un deposito di quarzo e di silice gelatinosa trovato nel traforo del Sempione. Atti d. Acc. delle Scienze di Torino. Vol. 34, 1898—99, pag. 713. — Chrustschoff K. v., Künstliche Darstellung kristallisierter Kieselsäure. Tschermaks Min. Mitt. 1882, pag. 536.

<sup>3)</sup> Spezia G., Contribuzioni di geologia chimica. Esperienze sul quarzo e sull' opale. In: Atti Acc. Sc. di Torino, Vol. 33, 1897—98, pag. 881.

<sup>4)</sup> Spezia G., Contrib. di geol. chim. Esperienze sul quarzo. Atti dell' Acc. Sc. Torino, Vol. 33, 1897—98, pag. 292.

	Gewicht des Quarzes in g	Oberfläche in mm <sup>2</sup>	Tem- peratur (Grade)	Druck in Atmo- sphären	Dauer des Versuches in Tagen	Gewichts- verlust in mg	Gewichts- verlust in mg für 30 Tage und 100 mm <sup>2</sup>
I	11·6641	2206	25	1750	156	—	—
II	0·8540	371	153	1161	60	0·5	0·067
III	0·8521	365	175	8·8	60	0·8	0·11
IV	0·7079	390	207	18	30	5·1	1·31
V	0·4340	282	224	24	32	7·0	2·32
VI	0·4664	289	231	28	30	7·6	2·63
VII	0·8266	346	268	52	30	26·8	7·74
VIII	0·7312	420	323	122	11	18·3	11·87
IX <sup>1)</sup>	0·4346	284	182	1322	28	4·3	1·62
X	0·6999	385	207	18	30	13·6	3·53
XI	0·4676	287	231	28	30	14·5	5·05

Pfaff<sup>2)</sup> glaubte nach einem allerdings sehr summarischem Versuche festgestellt zu haben, daß Quarz unter einem Druck von 290 Atmosphären seine Löslichkeit vermehrt; der Gewichtsverlust wäre von 4 mg gewesen.

Spezia<sup>3)</sup> hat aber mit zahlreichen Präzisionsversuchen die Unlöslichkeit des Quarzes bei der gewöhnlichen Temperatur selbst bei viel höherem (1750 Atm.) Drucke bewiesen und auf die möglichen Fehlerursachen des unter Anwendung eines Papierfilters ausgeführten Experiments von F. Pfaff aufmerksam gemacht.

Viel leichter als in reinem Wasser ist Quarz selbst in verdünnten Lösungen von Natriumsilikat und Natriumborat löslich<sup>4)</sup>. (Siehe die folgende Tabelle und jene auf pag. 418.

Löslichkeit des Quarzes in Natriumborat bis 316° und 6000 Atm. Druck.

	Lösungs- mittel	Gewicht des Quarzes (Gramm)	Oberfläche	Temperatur (Grade)	Druck	Dauer (Stunden)	Gewichtsverlust
I	Natrium- borat 5%	1·0678	165   219	290 315	76—106	96	0·257 g = 66·9 mg pro cm <sup>2</sup>
II	"	1·0666	—	12—16	6000	480	—
III	"	—	—	160—194	—	96	0·62 mg pro cm <sup>2</sup>
IV	"	—	—	160	—	96	—
V	"	—	—	109	—	96	—

<sup>1)</sup> Die Versuche IX—XI wurden mit Quarzplättchen, welche parallel der Symmetrieachse, in II—VIII aber normal derselben, geschnitten wurden, ausgeführt. Diese zwei Richtungen zeigen, wie auch in anderer Weise festgestellt wurde, das Maximum und das Minimum der Löslichkeit des Quarzkristalles.

<sup>2)</sup> Pfaff F., Allg. Geologie als exakte Wissenschaft. Leipzig 1873, pag. 311.

<sup>3)</sup> Spezia G., La pressione nell'azione dell'acqua sul quarzo. Att. Acc. Scienze Torino, Vol. XXXI, 1895—96, pag. 246.

<sup>4)</sup> Spezia G., Contrib. di geol. chimica. Solubilità del quarzo nelle soluzioni di silicato sodico. Atti Acc. Sc. Torino, Vol. XXXV, 1899—1900, pag. 750. — Spezia G., Contrib. etc. Solubilità del quarzo nelle soluzioni di tetraborato sodico. Att. Acc. Sc. Torino, Vol. XXXVI, 1900—1901, pag. 631.

Löslichkeit des Quarzes in Natriumsilikat bis 310° und 6000 Atm. Druck.

[32]

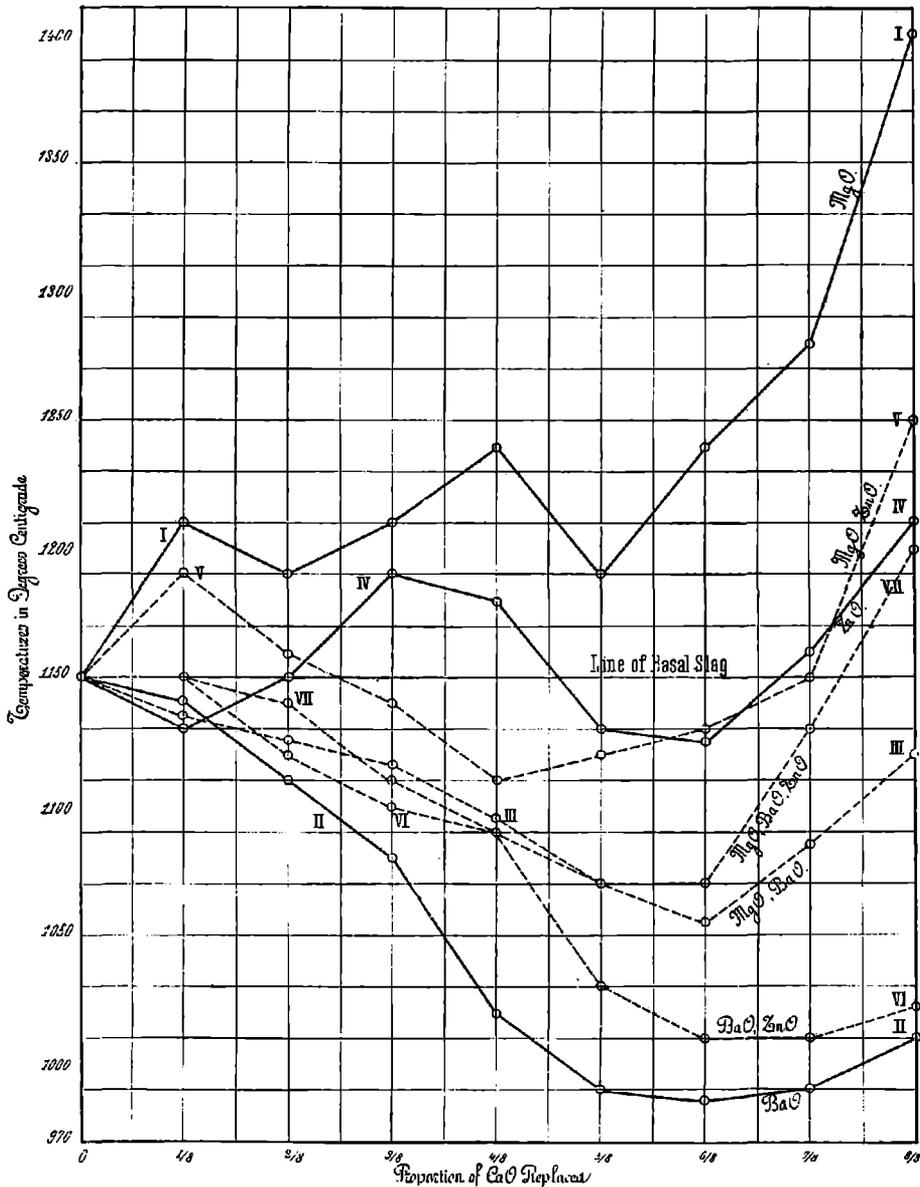
Dr. Giov. Battista Trener.

418

	Zusammensetzung der Lösung	Gewicht des Quarzes (Gramm)	Oberfläche	Temperatur (Grade)	Druck	Dauer (Stunden)	Gewichtsverlust (Gramm)
I	$Na_2 Si O_3$ . 2·82% {	0·8320	298 $mm^2$    42 $mm^2$	290—310	76—106 (ca.)	24	0·2012
II	$Na_2 Si O_3$ 2·82% {	0·8332	281 $mm^2$   60 $mm^2$	290—310	76—106 (ca.)	24	0·2714
III	$Na_2 Si O_3$ . 0·83% {	1·6218	495 $mm^2$    72 $mm^2$	290—310	76—106 (ca.)	38	0·0346
IV	$Na_2 Si O_3$ 0·43% {	0·8476	vorwiegend	145—160	—	168	0·004
V	{ $Si O_2$ 0·65% } { $Na_2 O$ 0·27% }	2·7286	—	290—310	76—106 (ca.)	120	-- Gewichtszunahme 0·0093
VI	{ $Si O_2$ 0·53% } { $Na_2 O$ 0·34% }	2·7379	—	290—310	76—106 (ca.)	40	0·004
VII	{ $Si O_2$ 0·42% } { $Na_2 O$ 0·41% } (22 $cm^3$ )	0·8742	halb   und halb	290—310	76—106 (ca.)	24	0·0588
VIII	{ $Si O_2$ 0·42% } { $Na_2 O$ 0·41% } (11 $cm^3$ )	0·8768	halb   und halb	18—20	2600	120	—
	{ $Si O_2$ 0·41% } { $Na_2 O$ 0·41% } (6 $cm^3$ )	0·8768	halb   und halb	18—20	6000	192	

Ein Zusatz von Borsäure vermindert die Löslichkeit; eine Lösung von 10 Prozent Kaliumborat und 10 Prozent Borsäure löst schon weniger als eine fünfprozentige Natriumboratlösung. In Borsäure allein ist Quarz bei 300—320° schwerlöslicher als in Wasser.

Fig. 14.



Die Schmelzbarkeit von Baryumsilikaten, verglichen mit jener von Kalziumsilikaten. H. O. Hofman<sup>1)</sup> hat eine interessante Reihe von Schmelzpunktbestimmungen von Eisen und Kalziumsilikaten gemacht. Für unsere Aufgabe ist von speziellem Interesse der Vergleich mit jener Kieselsäureverbindung, wo  $CaO$  ganz oder teilweise durch  $BaO$  ersetzt wurde. Eine bedeutende Temperaturerniedrigung des Schmelzpunktes ist die Folge dieser Substitution, auch in Begleitung mit  $ZnO$ ,  $MgO$  und der Mischung  $MgO ZnO$ , wie aus dem Diagramm (pag. 419) ersichtlich ist. Aus demselben kann man ferner den Schluß ziehen, daß die Schmelztemperatur dieser Silikate in keinem Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt der betreffenden Elemente, wohl aber vielleicht mit jenem ihrer Oxyde steht. Kalzium: Schmp.  $760^{\circ}$ , ist leichter flüchtig als  $Ba$  und  $Sr$ . Strontium: schwerer schmelzbar als  $Ba$ . Baryum: Schmp.  $850^{\circ}$  ca., schon bei  $950^{\circ}$  flüchtig, sehr rasch bei  $1150^{\circ}$  im Vakuum. Magnesium: Schmp.  $633^{\circ}$ . Kalziumoxyd schmilzt bei  $3000^{\circ}$  im elektrischen Ofen und verflüchtigt, Magnesiumoxyd ist bei dieser Temperatur unschmelzbar. (Mallet, B. Soc. Chim. 1876, T. 30, pag. 354; Guntz, Id. (3), T. 29, 1903, pag. 483; Moissan, Traité de chim. mineral.)

### 3. Zur geologischen Chemie des Baryums.

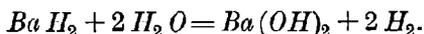
#### Die für die chemische Geologie wichtigsten Reaktionen des Baryums.

Die Originalarbeiten über die Chemie des Baryums enthalten eine Fülle von detaillierten Angaben, die man gewöhnlich in den Handbüchern vermißt, welche aber für die geologische Chemie von großer Wichtigkeit sind. Hätten wir ein modernes Lehr- oder Handbuch der chemischen Geologie, so wäre die folgende Zusammenstellung gewiß hier nicht am Platz; wenn man aber bedenkt, daß die letzte Auflage von Bischof, Chem. u. phys. Geol., aus den Jahren 1863—1866, und jene von Roth aus dem Jahre 1879 datiert, so wird man kaum die nun folgende Übersicht als überflüssig betrachten können. In gedrängter Form habe ich versucht, das Material für die chemische Geologie des Baryums, welches in der mir bekanntgewordenen und zum Teil nicht leicht zugänglichen Literatur enthalten ist, darin zusammenzustellen. Auf Vollständigkeit wird es selbstverständlich keinen Anspruch erheben, denn dieser allgemeine Teil hat bloß den Zweck, eine breite Basis für die darauffolgende Diskussion über die Genesis der zwei oben beschriebenen Barytvorkommnisse zu gewinnen.

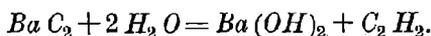
Baryumhydrür.  $BaH_2$ . — Es schmilzt bei  $1200^{\circ}$  unter teilweiser Verflüchtigung; bei  $1400^{\circ}$  verflüchtigt es unter teilweiser Zersetzung, ist also viel beständiger als  $CaH_2$ , das schon bei  $600^{\circ}$  im Vakuum dissoziiert wird und von dem noch kein Lösungsmittel be-

<sup>1)</sup> Hofman H. O., The Temperatures at which certain ferrous and calcic Silicates are formed in Fusion, and the Effect upon these Temperatures of the Presence of certain Metallic Oxides. — Transaction of the American Institute of Mining Engineers. Vol. 29, New York 1900, pag. 682—720.

kannt ist. Absorbiert Wasserstoff wie  $SrH_2$ , im Gegensatz zu  $CaH_2$ . Das Wasser wird von ihm unter Wasserstoffentwicklung zersetzt



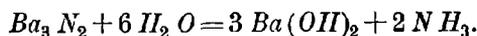
Baryumkarbid<sup>1)</sup>.  $BaC_2$ . Zersetzt sich wie  $CaC_2$  und  $SrC_2$  leicht mit Wasser nach der Gleichung



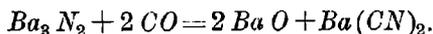
Es ist von den Erdalkalikalcarbiden am leichtesten schmelzbar.

Baryumsilizid<sup>2)</sup>.  $BaSi_2$ . Es wird rascher als  $CaSi_2$  und  $SrSi_2$  vom Wasser angegriffen und bildet mit verdünnter Säure kein Silikozetylen ( $Si_2H_2$ ) wie  $CaSi_2$ .

Baryumnitrid.  $Ba_3N_2$ . Schmilzt bei 1000° unter teilweiser Verflüchtigung. Der Schmelzpunkt von  $Ca_3N_2$  liegt bei 1200°. Von Wasser wird es leicht zersetzt<sup>3)</sup>

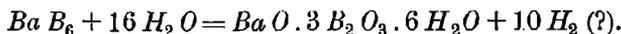


Kohlenoxyd wird bei Rotglut heftig absorbiert

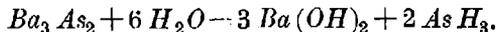


Baryumphosphid.  $Ba_3P_2$ . Zersetzt das Wasser heftig schon in der Kälte unter Bildung von Baryumhydrat und  $PH_3$ <sup>4)</sup>.

Baryumborid.  $BaB_6$ . Wird vom Wasser zersetzt im Gegensatz zu  $SrB_6$  und  $CaB_6$ , welche sehr stabile Verbindungen sind und von  $H_2O$  nicht angegriffen werden.  $CaB_6$  reagiert nur langsam mit Hydrosäuren<sup>5)</sup>. Der Verlauf der Reaktion wurde noch nicht näher untersucht. Vielleicht



Baryumarsenid.  $Ba_3As_2$ . Zersetzt Wasser schon in der Kälte; es bildet sich Baryumhydrat und Arsenwasserstoff wird frei. Auch  $Sr_3As_2$  wird vom Wasser schon in der Kälte zersetzt, und zwar rascher als  $Ca_3As_2$ .



Baryumsulfat. Es wird erst beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur (Schmelzungstemperatur des Eisens) in  $H_2SO_4$  und  $BaO$  zersetzt. Der Dissoziationsdruck des freien Schwefeltrioxids ist also geringer als in Kalzium- und Strontiumsulfat. In dem elektrischen Lichtbogen verflüchtigt es scheinbar unzersetzt (Jeremin, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1881, pag. 244).

<sup>1)</sup> Lebeau, Ann. Chim. et Phys. 1902 (7), V. 25, pag. 470.

<sup>2)</sup> Moissan, Compt. Rend. Paris 1898, V. 127. — Bradley, Chem. News 1900, V. 82. — Moissan et Dilthey, Ann. Chim. et Phys. Paris 1902, V. 26 (7), pag. 289.

<sup>3)</sup> Maqueme, C. R. 1892, V. 114.

<sup>4)</sup> Jaboin, Compt. Rend. 1899, Vol. 129. — Fabre, C. R. 1886, V. 102.

<sup>5)</sup> Moissan et William, C. R. 1897, V. 125.

Wasserstoff, Kohlenstoff und Kohlenoxyd reduzieren es bei hoher Temperatur zu Baryumsulfid und zwar erst bei Weißglut; ähnlich wirken Eisen und Zink. Im elektrischen Ofen geben die Erdalkalisulfate für sich erhitzt eine Mischung von Sulfid und Oxyd; mit Kohle entweder kristallisierte Sulfide oder Karbide <sup>1)</sup>.

Die Reaktion, welche vom chemischgeologischen Standpunkte das größte Interesse beanspruchen kann, ist jene von Baryumkarbonat mit Alkalisulfaten.  $Ba CO_3 + K_2 SO_4$  ist ein stabiles reziprokes Salzpaar. Baryumkarbonat wird von Alkalisulfaten in Baryumsulfat umgewandelt, aber auch umgekehrt bilden Baryumsulfat und Alkalikarbonate Baryumkarbonat und Alkalisulfate:



Während aber Alkalisulfate auf Baryumkarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig einwirken, ist die umgekehrte Reaktion nur in lauen und in heißen Lösungen durchführbar und auch erst dann eine unvollständige. Es ist somit die Möglichkeit der Bildung von Baryumsulfat viel größer als jene von Baryumkarbonat.

Schwefelsaures Baryum wird in einer kalten, verdünnten oder konzentrierten Lösung von kohlen-saurem Alkali selbst nach zwei Tagen nicht zersetzt; erst bei einer Temperatur von 30° beginnt, manchmal schon nach 12 Stunden, eine Spur von Zersetzung. Aber selbst beim Kochen ist die Reaktion erst dann vollständig, wenn 15 oder mehr Atomgewichte von Alkalikarbonat auf 1 Atomgewicht Baryumsulfat angewendet werden; sonst wirkt das gebildete schwefelsaure Alkalisalz auf die Reaktion hemmend und es genügt die Gegenwart einer sehr kleinen Menge davon, um die Vollständigkeit der Zersetzung zu hindern. Erst wenn (zum Beispiel im Laboratoriumsversuch) die alkalisulfathältige Lösung abgegossen und frische Karbonatlösung zugesetzt wird, kann man nach mehrmaliger Wiederholung der Operation die ganze Menge von Baryumsulfat in Karbonat überführen. Auch Einleiten von Kohlensäure oder Anwendung von Alkalibikarbonaten unter hohem Druck erleichtern die Umwandlung.

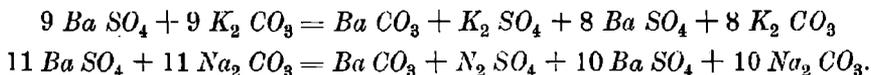
Im Gegensatze zu diesem Verhalten wird kohlen-saures Baryum schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkalisulfaten rasch zersetzt. In diesem Falle wirkt also die kleine Menge des entstandenen kohlen-sauren Alkali bei Anwesenheit von größeren Mengen von schwefelsaurem Alkali nicht hindernd. Ein Gemenge aber, welches aus gleichen Teilen von Alkalisulfat und Alkalikarbonat besteht, hat auch nach längerem Kochen keine Wirkung auf Baryumkarbonat <sup>2)</sup>.

Mischungen von Alkalisulfat und Alkalikarbonat wirken also in der Weise, daß bei vorwaltendem Karbonat das Baryumsulfat mehr oder minder vollständig in Baryumkarbonat verwandelt wird, während umgekehrt dieses wiederum zu Baryumsulfat wird, wenn man es mit einer derartig gemischten Lösung, in welcher mehr Alkalisulfat als

<sup>1)</sup> Mourlot, Ann. chim. phys. Vol. 17, pag. 510—574.

<sup>2)</sup> Rose H., Über die Zersetzung unlöslicher Salze vermittelst der Lösungen auflöslicher Salze. Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 94, 1855, pag. 481—493; Bd. 95, pag. 284—304. Vergl. auch: Smith, Chem. New., Vol. 27, 1873, pag. 316.

Karbonat vorhanden ist, zusammenbringt<sup>1)</sup>. Die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Alkalikarbonate auf Baryumsulfat ist nicht eine und dieselbe. Kaliumkarbonat wirkt energischer als kohlen-saures Natron, wie aus folgendem Versuche (Rose) hervorgeht:



Unter den pyrochemischen Reaktionen dürften noch folgende für die chemische Geologie in Betracht kommen.

Baryumsulfat gibt beim Glühen mit Wasserdampf und Kohlenoxyd freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Baryumoxyd<sup>2)</sup>; mit Chlorwasserstoff wird es vollständig, mit Chlorammonium unvollständig schon bei dunkler Rotglut unter Freiwerden von Schwefelsäure in Chlorbaryum verwandelt. Mit Eisensequioxyd erhitzt, wird  $Ba SO_4$  in Baryumferrit  $Fe_2 O_3 \cdot Ba O$  umgewandelt unter Entwicklung von  $SO_2$  und  $O^3$ .

Der Niederschlag von Baryumsulfat besitzt die Eigenschaft kleine Mengen von fremden Salzen aus der Lösung mitzureißen und hartnäckig zurückzuhalten, wie für *Ca* und *Sr* aus der analytischen Chemie wohl allgemein bekannt ist. Selbst  $Ba Cl_2$  enthält das  $Ba SO_4$ , welches aus einer Baryumchloridlösung gefällt wurde; waren in der Lösung Eisensalze vorhanden, so fehlt in dem Niederschlag nie Eisensequioxyd<sup>4)</sup>; nach Küster<sup>5)</sup> geht aus heißen Lösungen das Baryumsalz der komplexen Ferrischwefelsäure  $Ba [Fe(SO_4)_2]_2$  in den Niederschlag oder nach Wyruboff<sup>6)</sup> ein unlösliches Sulfat von polymerisiertem Eisenoxyd hervor; nach Schneider soll hier vielmehr ein Fall „fester Lösung“ vorliegen. (Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, Bd. 10, pag. 426.) Auch Kobalt- und Kupfersalze, Kalium- und Lithiumsulfat, Natrium- und Baryumnitrat verunreinigen den  $Ba SO_4$ -Niederschlag.

<sup>1)</sup> Mit dem Gleichgewichtszustande zwischen Baryumbikarbonat und löslichen Sulfaten in Gegenwart von Kohlensäure unter Druck erklärt Carles (Journ. de Pharm. et de Chemie, Paris 1901, Ser. 6, Vol. 13, pag. 562) den anormalen Gehalt von Baryum in Gegenwart von Schwefelsäure im Wasser des Nérís. Über das Gleichgewicht von Baryumkarbonat und Baryumsulfat vergl.: F. W. Küster, Über die Trennung von Baryum, Strontium und Kalzium durch gemischte Sulfat- und Karbonatlösungen wechselnder Konzentration, Verh. d. Vers. Deutscher Naturf. und Ärzte 1899, II, pag. 123—130; ferner: Jahresber. f. 1900, pag. 392, J. Livingstone u. R. Morgan, Amer. Chem. Soc., Vol. 21, pag. 522—527, und Jahresber. für 1899, pag. 639.

<sup>2)</sup> Jacquelin E., Note sur l'action de la vapeur d'eau et de l'oxyde de carbone sur quelques sulfates. Compt. Rend. Acc. Sc. Paris 1858, Vol. 46, pag. 1164

<sup>3)</sup> Maumené, Polyt. Dinglers Journ., Bd. 244, 1882, pag. 254.

<sup>4)</sup> Jannasch P. und Th. W. Richards, Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen. Journ. f. prakt. Chem., Serie 2, Bd. 39, 1889, pag. 321.

<sup>5)</sup> Küster F. W. u. A. Thiel, Über Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen. Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 22, 1899, pag. 424.

<sup>6)</sup> Wyruboff, Bull. Soc. Chim. (4) 21, 1046, 1899.

Die große Absorptionsfähigkeit des Baryumsulfats für Metallsalze erklärt<sup>1)</sup> wohl die von Vanino<sup>2)</sup> gemachte Beobachtung, daß  $BaSO_4$  Kolloide aus ihren Lösungen sehr leicht ausfällt.

Eine kolloidale Modifikation des Schwerspates hat Buchner<sup>3)</sup> als eine dickliche, kleisterartige, durchscheinende Flüssigkeit, die ein klares Filtrat gab, beim Mischen einer konzentrierten Baryumazetat- mit Aluminiumsulfatlösung erhalten. Nach Schiff<sup>4)</sup> werden aus alkoholischen Lösungen von Baryumazetat durch Schwefelsäure kleisterartige Massen gefällt; aus einer solchen Lösung wird das Baryumsulfat durch einen Tropfen Schwefelsäure als durchsichtige Gallerte am Boden abgeschieden.

Der Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats wurde von Rohland<sup>5)</sup> verfolgt. Wird fein verteilter Schwerspat mit einer zehnprozentigen Lösung jener Salze, welche seine Löslichkeit erhöhen (nach Fraps pag. 407), angerührt, so tritt Erhärtung ein.

Strontiumsulfat. Schmilzt bei hoher Temperatur in einer glasigen Masse. In der Rotglut wird die Schwefelsäure von Arsensäure und Chlorwasserstoff<sup>6)</sup> vertrieben. Interessant ist sein Verhalten mit Chlorbarium: eine Lösung von  $BaCl_2$  verwandelt ein Strontiumsulfat schon nach wenigen Stunden vollständig in  $SrCl_2$ <sup>7)</sup>.

Wegen der wenn auch nur geringen Löslichkeit des Strontiumsulfats verhält sich dasselbe ganz anders wie das entsprechende Barytsalz. Alkalikarbonat- und Bikarbonatlösungen zersetzen das Baryumsulfat auch bei der gewöhnlichen Temperatur vollständig. In dem Maße, als sich  $SrSO_4$  in Wasser löst, wird es sofort zersetzt, so daß die Flüssigkeit dadurch sogleich fähig ist, neue Mengen des schwerlöslichen Sulfats zu lösen. Auch bedeutende Mengen von Alkalisulfat hemmen obige Umwandlung nicht.

Eine natürliche Folge der vollständigen Zersetzung des Strontiumsulfats durch Kohlensäurealkalien ist die, daß Strontiumkarbonat weder in der Kälte noch durch längeres Kochen von Alkalisulfaten umgewandelt wird (Rose<sup>8)</sup>). Nach Kouklin<sup>9)</sup> findet doch eine partielle Umsetzung beim Kochen mit Kaliumsulfat statt.

Kalziumsulfat. Entsprechend seiner größeren Löslichkeit wird Kalziumsulfat noch rascher als Strontiumsulfat durch Alkalikarbonate und Bikarbonate, auch bei gewöhnlicher Temperatur und auch in Gegenwart von Alkalisulfaten zersetzt. Die umgekehrte

<sup>1)</sup> Abbe Dr. R., Handb. der anorg. Chemie.

<sup>2)</sup> Vanino L., Über Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metallösungen. Ber. der Chem. Ges. Berlin 1902, J. 35, pag. 662—663.

<sup>3)</sup> Buchner G., Über eine lösliche kolloidale Modifikation des Baryumsulfats. Chemikerzeit. Bd. 17, 1893, pag. 878.

<sup>4)</sup> Schiff H., Über kolloidale Modifikationen kristallisierbarer Salze. Chemikerzeit. Bd. 17, 1893, pag. 1000.

<sup>5)</sup> Rohland P., Über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats. Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 38, 1904, pag. 311—318. Jahresb. 1904, pag. 653.

<sup>6)</sup> Moretti, Ann. Ph. Ch. Schweiz, 9, pag. 169, 1813.

<sup>7)</sup> Chroustchhoff et Martinoff, Des coefficients d'affinité chimique. Compt. Rend. Acc. Sc. Paris 1887, V. 104, pag. 573.

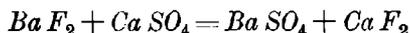
<sup>8)</sup> Rose, l. c. pag. 284.

<sup>9)</sup> Kouklin, J. Soc. Ph. Ch. russ. 1890, V. 22, pag. 322.

Reaktion ist ebensowenig wie beim Strontiumkarbonat möglich. Schwefelsaures Ammoniak macht aber eine Ausnahme und zersetzt, spurenweise in der Kälte und vollständig beim Kochen, das Strontiumkarbonat.

Wegen der nicht geringen Verwandtschaft des Baryums mit Kalzium im kohlen-sauren Zustande gelingt aber eine teilweise Zersetzung des Kalziumkarbonats, wenn es mit einem Gemisch von Baryumkarbonat in einer Lösung von Kalziumsulfat gekocht wird.

Diese Verwandtschaft zeigt sich auch in folgender Reaktion:

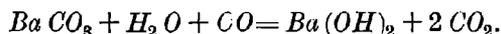


welche stattfindet, wenn Fluorbaryum einige Wochen mit einer Gips-lösung in Berührung bleibt.

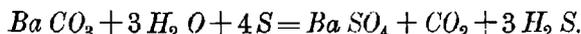
Von größtem Interesse ist die Wirkung von Infusorien<sup>1)</sup> und der anärobischen Fermentation<sup>2)</sup>, die das  $Ca SO_4$  in Sulfid umwandeln, welches von dem gleichzeitig gebildeten Ammoniumkarbonat in Kalziumkarbonat und Ammoniumsulfid umgesetzt wird. Diese Reaktion vollzieht sich in den Sümpfen und Torfmooren<sup>3)</sup>. Die durch Organismen bewirkte Reduktion des Kalziumsulfats kann so weit gehen, daß Schwefel entsteht<sup>4)</sup>.

Baryumkarbonat. Schmilzt schon bei 795<sup>0</sup><sup>5)</sup> und zersetzt sich viel schwerer als Kalziumkarbonat, vollständig erst bei 1600<sup>0</sup>; es verflüchtigt im Knallgebläse.

Wasser und  $CO$  zersetzen es in der Rotglut in Baryumoxyd und  $CO_2$



Überhitzter Wasserdampf und Schwefel wandeln das Karbonat in Sulfat<sup>6)</sup> um



Eine Schwefelwasserstofflösung wirkt auf Baryumkarbonat desto rascher, je verdünnter die Lösung ist und bildet Schwefelbaryum<sup>7)</sup>



<sup>1)</sup> Manceau, J. Pharm. Chem. (5), 29, 1894, pag. 98.

<sup>2)</sup> Quantin, An. agronomiques, Vol. 12, pag. 80.

Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 10, 1886, pag. 4.

Irvine R. and Woodhead G., Secretion of carbonate of Limes by Animals. Proceedings of Royal Society of Edinburg, Vol. 16, 1890, pag. 324.

Baumann, Über Schalen- und Kalksteinbildung. Ber. der naturf. Ges. zu Freiburg, 1889, Bd. 4.

<sup>3)</sup> Moissan, Traité.

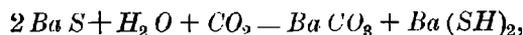
<sup>4)</sup> Stanisl. Meunier, Production actuelle de soufre nativ dans le sous-sol de la place de la Republique à Paris. Compt. Rend. Acc. Sc. Paris, V. 135, pag. 951—952. 1902.

<sup>5)</sup> H. Le Chatelier, Bull. Soc. Chim. Paris (2), Vol. 47, 1887, pag. 300. Vergl. aber auch: Bocke H. E., Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1906, Bd. 50, pag. 244—248, und Finkelstein A., Ber. d. deutschen Chem. Ges. 1906, Bd. 39, pag. 1586—1592.

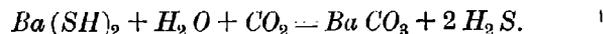
<sup>6)</sup> Pollani, In Gazzetta chimica italiana. V. 4, 177, 1874.

<sup>7)</sup> Naudin et de Monthelon, C. R. Acc. Sc. Paris 1876, V. 83, pag. 58.

Aber auch umgekehrt wird Schwefelbaryum in Karbonat umgewandelt, wenn in die Lösung Kohlensäure eingeleitet wird

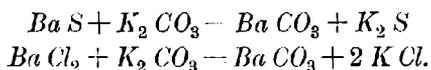


beim weiteren Einleiten entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas



Auch von einer Kaliumkarbonatlösung wird  $Ba S$  in kohlen-saures Baryum überführt<sup>1)</sup>.

Eine Mischung von Kalzium- und Baryumchlorid wird durch eine sehr kleine Menge verdünnter Natriumkarbonatlösung gefällt, und zwar in der Weise, daß bei einem gewissen Verhältnis der Niederschlag fast nur aus Kalziumkarbonat besteht; wie aber dieses Verhältnis zugunsten des Chlorbaryums geändert wird und die Lösung nur etwas mehr von diesem enthält, so werden Mischungen beider kohlen-saurer Erden gefällt.



Bei 0° bildet sich ein Hydrat  $Ca CO_3 \cdot 5 H_2 O$  oder  $6 H_2 O$  (Pelouze, C. R. 60, pag. 424, 1865).

Chlorkalzium wird langsam von Baryumkarbonat zersetzt. Kochendes Wasser zersetzt das Baryumkarbonat nicht, während Kohlen-säurealkalien kleine Mengen Kohlensäure verlieren.

Nach Jacquelin<sup>2)</sup> wirkt Wasser schon unter 100° auf Baryumkarbonat zersetzend unter Ausscheidung von Kohlensäure. Auch Magnesiumkarbonat wirkt auf Baryumchlorid wie Alkalikarbonate<sup>3)</sup>. Kohlensäure verbindet sich mit Baryumoxyd bei 550°.

Wässerige Lösung von Chlor löst das  $Ba CO_3$  unter Bildung von Chlorat und Chlorid<sup>4)</sup>.

Eine für die Bildung der Erzlagerstätten sehr wichtige Eigenschaft des Baryumkarbonats ist die, die Metalloxyde aus ihren Lösungen zu fällen<sup>5)</sup>. Die meisten oder fast alle stärksten Oxyde, welche nicht schon in der Kälte gefällt werden, werden durch Kochen niedergeschlagen. In der Kälte scheiden sich durch  $Ba CO_3$ : Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Uranoxyd und Kobalt-superoxyd aus. Strontium- und Kalziumerde, Magnesia, Manganoxydul, Zink-, Kobalt-, Nickel-, Blei-, Silberoxyd und Eisenoxydul werden erst durch Kochen einer Auflösung ihrer Salze in einem Überschuß von  $Ba CO_3$  gefällt. Für  $Mn$ -,  $Sr$ -,  $Mg$ - und  $Ag$ -Oxyd ist die Fällung aus vielen ihrer Lösungen keine vollständige. Kadmiumkupfer- und Quecksilberoxyd werden wohl

<sup>1)</sup> Scheurer-Kestner, Bull. Soc. Mulhouse 1866, Vol. 36, pag. 448.

<sup>2)</sup> Jacquelin V. A., Production de l'hydrate de baryte pur, par le carbonate de baryte sous l'influence de la vapeur surchauffée. Ann. de Chimie et Phys. Vol. 32, 1851, pag. 421—427. Siehe auch: Annalen der Chemie und Pharmazie, Heidelberg 1851, Bd. 80, pag. 241.

<sup>3)</sup> Moissan, Traité.

<sup>4)</sup> Bolley, Schweiz. Polyt. Ztg. 4, pag. 82.

<sup>5)</sup> Rose, Über den Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen. Pogg. Ann. der Chem. u. Phys. 1851, pag. 137—139.

schon in der Kälte, aber nur aus Sauerstoffsalzen, nicht aus Chlorverbindungen niedergeschlagen.

H. Vater<sup>1)</sup> erhielt unter Anwendung der Diffusion durch Einwirken von Kaliumkarbonat auf Kalzium- und Baryumchlorid Kalzitkristalle, die bis 16·47% Baryumkarbonat enthielten.

Chlorbaryum. Das Baryumsulfat wird in der Rotglut in einem Chlorwasserstoffstrom allmählich in Chlorbaryum umgewandelt. Das letztere wird auch durch Zersetzung von Baryumsulfid mit Salzsäure dargestellt. Setzt man zu einer Chlorbaryumlösung kieselsaures Natrium in Überschuß, so wird Baryumsilikat ausgefällt. Beim Glühen in Wasserdampf wird Salzsäure schon unter dem Schmelzpunkt frei. Mit Alkalichlorid und Baryumkarbonat findet eine Umsetzung statt. Kohlensaures Baryum und Chlorammonium gibt Chlorbaryum und kohlensaures Ammoniak. Andererseits werden Alkali- und Erdalkalichloride in wässrigen Lösungen durch Kohlensäure angegriffen; die Reihe der abnehmenden Zersetzungsfähigkeit ist  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$ ; Chlorbaryum ist also die gegenüber  $CO_2$  beständige Verbindung<sup>2)</sup>.

Zwischen Alkalichlorid und Erdalkalikkarbonat in Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure findet eine Wechselwirkung statt<sup>3)</sup>. Die gleiche Umsetzung wurde von Hilgard für Alkalisulfate und Erdalkalikkarbonate beobachtet; die Bildung von Alkalikarbonat ist in einer verdünnten Lösung begünstigt; für Kaliumsulfat ist die Umwandlung bis zur Menge von 1 g pro Liter noch vollständig; bei dem Natriumsalz hört die vollständige Umsetzung schon bei 0·80 g pro Liter auf. Bei Abdampfen der Lösung kann man den Rückgang der Umsetzung beobachten; sie ist aber nie vollständig, zumal in nicht allzu verdünnten Lösungen.

Die Wirkung von Alkalichloriden auf Erdalkalisulfate wurde für Kalziumsulfat von H. Warth<sup>4)</sup> studiert. Beim Kochen von Gips mit einer überschüssigen Menge von Natriumchloridlösung findet eine teilweise Umsetzung in Chlorkalzium und Natriumsulfat statt. Auch Chlorbaryum wirkt auf Gips zersetzend<sup>5)</sup>.

Kalziumchlorid. Baryumsulfid und Baryumkarbonat werden bei hoher Temperatur von  $CaCl_2$  zersetzt<sup>6)</sup>; es findet eine doppelte Umsetzung statt, wie auch mit  $CaS$  und Magnesiumkarbonat<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Vater H., Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Kalziumkarbonats. Grothes Zeitschr. f. Kristall. 1893, Bd. 24, pag. 462, 465, 470.

<sup>2)</sup> Schulz H., Die Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure. Pflüger, Archiv. Physiol. Bd. 27, 1872, pag. 454—484.

<sup>3)</sup> Hilgard E. W., Die Bildungsweise der Alkalikarbonate in der Natur. Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. Berlin 1892, pag. 3625. Siehe auch: S. Tatanar in J. russ. phys. chem. Ges. 28, I, pag. 376—384, und Jos. Melikoff, pag. 307 bis 311, zitiert im Jahresbericht für 1897, pag. 745.

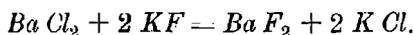
<sup>4)</sup> Warth Dr. H. zu Birmingham, Der schwefelsaure Kalk im Salzsiedeprozess. Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staate, Berlin 1899, Bd. 47, pag. 269—271.

<sup>5)</sup> Graham Otto, Handbuch der Chemie.

<sup>6)</sup> Rosensthiel A., Bull. Soc. ind. 1870, Vol. 40, pag. 134.

<sup>7)</sup> Borsche G. u. Brönjes F., Patentblatt (Deutsches) 1889; 46, pag. 727, zit. in Moissan: Traité.

Fluorbaryum. Aus einer Baryumchloridlösung wird  $BaF_2$  von Kaliumfluorid niedergeschlagen, und zwar im amorphen Zustande, wenn die Lösung kalt und konzentriert ist, kristallinisch, wenn sie warm und verdünnt war:



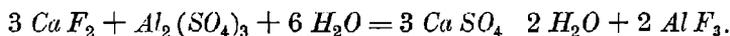
Gasförmige  $HF$  verwandelt das  $BaO$  oder das  $BaCl_2$ , wässrige das  $BaCO_3$  in Fluorbaryum<sup>1)</sup>. In wässriger Lösung wird  $BaF_2$  mit Kalziumsalz in Flußspat umsetzt. Eine Gipslösung verwandelt es nach wochenlanger Berührung in Baryumsulfat. Bei einer Temperatur von  $230^\circ$  und unter Druck wird das amorphe Fluorbaryum durch  $HCl$  und  $HNO_3$  in einer Mischung von Fluorid und Chlorid, beziehungsweise Nitrat umgewandelt. Damit steht wahrscheinlich seine höhere Löslichkeit in angesäuertem Wasser in Zusammenhang.

Baryumfluorchlorid.  $BaF_2 \cdot BaCl_2$  wird von kaltem Wasser langsam und rascher in der Wärme zersetzt; es bildet sich amorphes  $BaF_2$ <sup>2)</sup>.

Fluorstrontium. Es wird aus der  $SrCl_2$ -Lösung durch  $KF$  niedergeschlagen. Gasförmige  $HF$  wirkt auf  $SrO$  in der Rotglut, auf  $SrCl_2$  schon bei niedriger Temperatur.

Fluorkalzium. Die Wirkung von Alkalifluorid und Fluorwasserstoff auf Kalziumsalze ist durchaus dieselbe wie bei Baryum.  $CaCl_2$  in wässriger Lösung bei  $250^\circ$  und unter Druck wird von Kieselfluorkalzium in  $CaF_2$  umsetzt<sup>3)</sup>. Das amorphe Salz wird kristallinisch a) durch Einwirkung von  $HCl$  bei  $240^\circ$  in 10 Stunden<sup>4)</sup>, b) bei  $250^\circ$  unter Druck von einer Alkalibikarbonatlösung, welche von  $HCl$  zersetzt wird, nach 60 Stunden<sup>5)</sup>.

Von Kaliumkarbonat wird es zersetzt. Aluminiumsulfat umwandelt  $CaF_2$  schon in kalter, aber rascher in warmer Lösung in Gips und Fluoraluminium<sup>6)</sup>



Ein Fluorhydrat von der Formel  $CaF_2 \cdot 2HF \cdot 6H_2O$  ist bekannt.

Nach Paternò und Mazzuchelli<sup>7)</sup> besitzt Fluorkalzium kolloidale Eigenschaften. Durch Einwirkung von Alkalifluorid auf  $BaCl_2$

<sup>1)</sup> Poulenc C., Sur les fluorures alcalino-terreux. Compt. Rend. Acc. Sc. Paris, Vol. 116, pag. 987—989.

Poulenc C., Contribution à l'étude des fluorures anhydres et cristallisés. Ann. Chim. et Phys. (7), Vol. 2, 1894, pag. 1—27.

<sup>2)</sup> Defacqz Ed., Sur les fluochlorures, les fluobromures, les fluoiodures des métaux alcalino terre. Compt. Rend. Acc. Sc. Paris, Vol. 138, 1904, pag. 197—200.

<sup>3)</sup> Scheerer Th. und Drechsel E., Künstliche Darstellung von Flußspat und Schwefelspat. Journ. f. prakt. Chem. (2), Bd. 7, 1878, pag. 63—75.

<sup>4)</sup> Sénarmont H., Expériences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés. Compt. Rend. Paris, Vol. 32, 1851, u. Ann. Chimie et Phys. (3), Vol. 32, pag. 156, 1851.

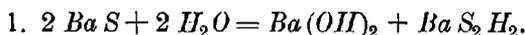
<sup>5)</sup> Wilson, On the solubility of Fluoride of Calcium in water etc. Edinb. Roy. Soc. Trans. 1849, pag. 145. Vergl. auch: Rep. of Brit. Assoc., Vol. 38, 1846.

<sup>6)</sup> Friedel, Bull. Soc. Chim. Paris (1), Vol. 21, 1874, pag. 241.

<sup>7)</sup> Paternò E. u. Mazzuchelli E., Le proprietà colloidali del fluoruro di calcio. Rendiconti della r. Accad. dei Lincei. Roma 1903, Vol. 12, II, pag. 420—428 u. 520—528.

kann man mit Leichtigkeit, bei bloß geringer Änderung der Konzentrationsverhältnisse, entweder eine Fällung von Kalziumfluorid oder (1 Grammatom in 15 Litern) eine kolloidale Lösung erhalten. Aus der kolloidalen Lösung wird  $CaFl_2$  durch Elektroliten ausgefällt; sehr stark ist die Wirkung der schweren Metallsalze (z. B.: *Pb, Zn, Cr*), sehr träge jene der Erdalkalien. Bemerkenswert sind die Löslichkeitsverhältnisse der Erdalkalifluoride, welche auf pag. 402 besprochen wurden.

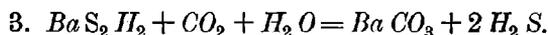
Baryumsulfid. Das Schwefelbaryum ist in Wasser unter gleichzeitiger Zersetzung und Bildung von Barythydrat und Schwefelwasserstoffbaryum löslich:



In Anwesenheit von Schwefelwasserstoff bildet sich in der wässrigen Lösung nur  $Ba S_2 H_2$ :

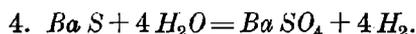


Baryumsulfhydrat wird in einem Kohlensäurestrom zersetzt unter Entweichung von  $H_2 S$ :



Auch Baryumsulfid wird beim Liegen an feuchter, kohlenensäurehaltiger Luft in Baryumkarbonat und Baryumsulfhydrat zersetzt nach Gleichung 1. und 2.

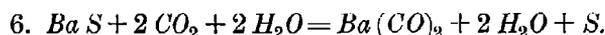
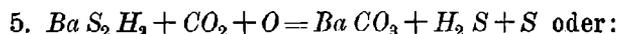
Oxydation von  $Ba S$ . Bei hoher Temperatur wird  $Ba S$  von überhitztem Wasserdampf zersetzt in Baryumsulfat und Wasserstoff<sup>1)</sup>:



Auch Sulfhydrat verliert über 100° das Kristallwasser und zugleich  $H_2 S$ ; mit steigender Temperatur ist die Zersetzung eine vollständige und der Rückstand besteht aus Schwefelbaryum und schwefelsaurem Baryt.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint der Oxydationsprozeß etwas komplizierter zu sein.  $Ba S_2 H_2$  verwittert an der Luft zuerst unter Bildung von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Baryt. Sowohl das unterschwefligsaure als das schwefligsaure Baryum werden aber weiter oxydiert, und zwar bei unzureichender Luft, zunächst als Polythionsäure, deren wässrige Lösung sich beim Aufbewahren trübt, unter Ausscheidung von Schwefel und schwefelsaurem Baryt.

In der kohlenensäurehaltigen Luft wird die Sulfhydratlösung unter Ausscheidung von  $Ba CO_3$  und Schwefel gelb.



Nach Dieulafait bildet der freigewordene Schwefel mit dem Rest des  $Ba S$  ein Polyschwefelbaryum, aus welchem auch weiter Baryumkarbonat und schwefelsaures Baryt (als Endprodukt) ausfällt.

<sup>1)</sup> Lauth Ch., Action de la vapeur d'eau sur le sulfure de baryum. Bull. Soc. Chim. Paris, 5, pag. 249, 1863.

Baryumkarbonat wird aber umgekehrt in einer Schwefelwasserstofflösung wieder in  $BaS$  umgewandelt. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich wenn  $BaCO_3$  mit Schwefel und Wasser einer Temperatur über  $150^\circ$  ausgesetzt wird; die erkaltete Lösung enthält mehrfach Schwefelbaryum. Bei  $120-130^\circ$  bildet sich schwefligsaures Baryum. Die erste Reaktion beruht offenbar auf dem Umstand, daß Schwefel schon bei  $100^\circ$  auf Wasser zersetzend wirkt unter Bildung von Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup>.

Kalziumsulfid ist schwerer löslich, beziehungsweise zersetzbar als  $BaS$ ; die Wirkung des Wassers, welche anfangs schwach ist, nimmt aber mit der Zeit und erhöhter Temperatur zu<sup>2)</sup>; auch die Gegenwart von  $CaCl_2$  fördert die Zersetzung<sup>3)</sup>. In wässriger Lösung wird  $CaS$  durch Schwefel in  $CaS_4$  umgewandelt. Die Lösung von  $CaS_2 \cdot H_2O$  mit Schwefel gekocht entwickelt  $H_2S$  unter Bildung von  $CaS_5$ ; sie wird von  $CO_2$  und Zinksalz gefällt.

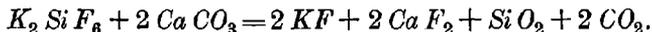
Bei hoher Temperatur wird  $CaS$  in Gegenwart von Wasser zersetzt in Kalziumoxyd und Schwefelwasserstoff.

Fluorsiliziumbaryum. Nachdem Kieselfluorkalium in Vulkanfumarolen häufig ist<sup>4)</sup>, so dürfte vielleicht auch  $BaSiF_6$ , trotz seiner angeblichen Zersetzbarkeit in der Hitze, dortselbst vorkommen.

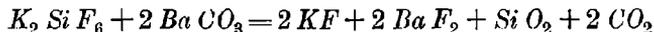
Mit Alkalikarbonatlösungen gibt es Baryumkarbonat



Analog der bekannten Reaktion:

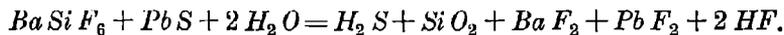


Es wäre übrigens auch:



als möglich zu denken. Wie das Fluorbaryum in Sulfat umgewandelt werden kann, war schon bei Fluorbaryum die Rede.

Kieselfluorbaryum sowie die analogen Alkaliverbindungen werden durch Kochen mit Schwefelmetallen zersetzt<sup>5)</sup>;  $H_2S$  und  $SiO_2$  werden frei. Fluoralkalimetalle sind in Lösung und können durch Zusatz von Kalkhydrat oder Kalziumkarbonat in Hydrate, beziehungsweise in Karbonate verwandelt werden. Die erste Reaktion dürfte sich nach folgender Gleichung vollziehen:



<sup>1)</sup> Geitner C., Über das Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur. Annalen d. Chem. u. Pharm., Leipzig 1864, Bd. 109, pag. 351 u. 362.

<sup>2)</sup> Pelouze, Mémoire sur les sulfures. Compt. Rend. Acad. Sc. Paris 1866, Vol. 62, Ann. de Chim. et Phys. (4), 1866, Vol. 7, pag. 197.

Clermont et Frommel, Ann. de Chim. et Phys. (5), 1879, Vol. 18, pag. 205, und Compt. Rend. Ac. Sc., Vol. 87, pag. 330.

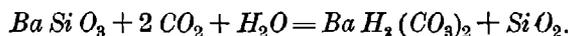
<sup>3)</sup> Rickmann R., Chem. Zeitschr. 1880, I, pag. 254.

<sup>4)</sup> Cossa A., Sur la Hiératite, espèce minérale nouvelle. Bull. d. la Soc. Miner. de France. Paris 1882, Vol. 5, pag. 61.

<sup>5)</sup> Tessié du Mothay, Darstellung der freien Basen aus Schwefelkalium, Natrium oder Baryum. Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 1872, pag. 741. Techn. Jahresber. 1872, pag. 979.

**Baryumborate.** Die Baryumborate werden nach Laurent<sup>1)</sup> im Wasser dissoziiert. Nach Morse und Horn<sup>2)</sup> wird eine Baryummetaboratlösung von  $CO_2$  zersetzt; die umgekehrte Reaktion gelingt erst bei hoher Temperatur (bei halber Rotglut).

**Kieselsaures Baryum.** Quarz löst sich leicht in weißglühendem Baryt unter Wärmeentwicklung auf. Ein Überschuß von kieselsaurem Natron fällt aus einer kalten Chlorbaryumlösung kieselsaures Baryum. Barytwasser zersetzt die Silikate des Glases und geglühte Kieselsäure unter Bildung von  $BaSiO_3$  mit 6 oder 7 Atome  $H_2O$ , von dem kochendes Wasser zirka die Hälfte auflöst. Kieselsaures Baryum zieht beim Trocknen leicht Kohlensäure an; in kohlensäurehaltigem Wasser vollzieht sich die Zersetzung nach der Reaktion:



Bei andauerndem Kochen von  $BaSiO_3$  mit Wasser entstehen Silikate mit mehr  $SiO_2$  als der Formel  $BaSiO_3$  entspricht, was offenbar mit einer Zersetzung unter Ausscheidung von Baryumhydrat verbunden ist.

Von  $BaSiO_3$  lösen sich in 1 Liter Wasser 1·5 g. (Abbegg's Handbuch.)

**Kieselsaures Baryt-Kali.** Enthält gleiche Atome Baryt und Kali.

**Kieselsaure Baryt-Tonerde.** Barylith (46—49%  $BaO$ )  $Ba_4Al_4Si_7O_{24}$ . Ist wahrscheinlich auch in Barytglimmer (Barytbiotit bis 7%  $BaO$ ) und in Edingtonit  $BaAl_2Si_3O_{10} + H_2O$  (25—31%  $BaO$ ) enthalten. Barytharmotom  $BaAl_2Si_3O_{14} + 5H_2O$  (15—21%  $BaO$ ); Celsian  $BaAl_2Si_2O_8$  16·5—39·5%  $BaO$ .

**Kieselsaure Kali-Baryt-Tonerde.** Hyalophan ( $K_2Ba$ )  $Al_2Si_4O_{12}$  7·5—16·4%  $BaO$ .

**Kieselsaure Natron-Baryt-Tonerde.** Dem Anorthit<sup>3)</sup> Labrador, Oligoklas entsprechend.

**Kieselsaure Baryt-Strontian-Kalk-Tonerde.** Brewsterit.  $H_4(SrBaCa)Al_2Si_6O_{16} + 3H_2O$  (5—6%  $BaO^3$ ).

**Baryumplumbat.**  $Ba_2PbO_4$  entsteht beim Erhitzen von Barythydrat mit Bleioxyd; es wird durch Säuren und Alkalien sowie

<sup>1)</sup> Laurent, Compt. Rend. Ac. Sc. Paris, Vol. 29, 1849, pag. 5.

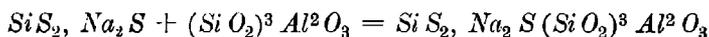
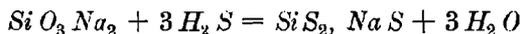
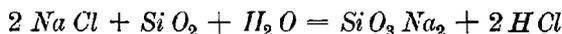
<sup>2)</sup> Morse H. N. und Horn D. W., The Action of Carbon Dioxide on the Borates of Baryum. Amer. Chem. Journal 1900, Vol. 24, pag. 105—137.

<sup>3)</sup> Andere Barytminerale: Witherit 77·68%  $BaO$ ; Barytsalpeter; Barytokalzit 66%  $BaO$ ; Barytocölestin; Psilomelan bis 17%  $BaO$ ; Chabasit bis 1·89%  $BaO$ ; Cappelinit 8%  $BaO$ ; Bröggerit 1%  $BaO$ ; Uranocirit 15%  $BaO$ ; Barylith 2·4%  $BaO$ ; Pyrochlor 0·3%  $BaO$ ; Uranophan 0·30%  $BaO$ ; Vollborthit 4·6%  $BaO$ ; Gummit und Uranpecherz; Heulandit; Cordylit (Barymparazit). Vergl. Hintze, Handb. d. Miner.; Delkeskamp, a. a. O.; Strandmark J. E., Bidrag till Kännedomen om Celsian och andra barytfältpater. Geol. Fören. i Stockholm Förhandlingar. 1903, Vol. 15, 1904, Vol. 26; Lovisato, Notizia sopra un Heulandite baritica. Rend. Acc. Lincei 1897, Vol. 6, pag. 260—264; Über die Mineralien von Narsarsuk am Meeresbusen von Tunngdliafik im südl. Grönland; Meddelser om Grönland, Vol. 24, Kopenhagen 1899, Ref. in N. J. für Min. 102, Vol. 1, pag. 19.

durch kohlen saure Alkalien zerlegt unter Abscheidung von Bleisuperoxyd<sup>1)</sup>.

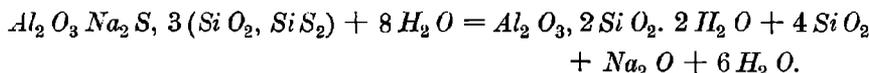
**Baryumferrat.**  $Ba Fe O_4 H_2 O$ . Wird es im Wasser suspendiert und leitet man Kohlensäure ein, so tritt Zersetzung ein unter Bildung von Baryumkarbonat, Eisenhydroxyd und Sauerstoff; mit Alkalikarbonat oder -sulfat digeriert bildet es Natriumferrat und das entsprechende Baryumsalz<sup>2)</sup>.

**Sulfosilikate.** Gautier<sup>3)</sup> erhielt sie aus den Silikaten durch Überleiten von  $H_2 S$  oder Schwefeldämpfen mit  $CH_4$  oder  $CS_2$  in der Rotglut. Mit dieser Methode stellte er die Sulfosilikate  $Al_2 O_3, Na_2 S, 3 (Si O_2, Si S_2)$ , entsprechend dem Albit, und  $Al_2 O_3, K_2 S (Si O, Si S_2)$  entsprechend dem Orthoklas, her, wo der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Die Analyse gab 30% S, statt der berechneten 32% S. Die Bildungsformeln sind nach Gautier:



Sulfosilikat      Aluminiumsilikat      Dopp. Oxysulfosilikat entspr. d. Albit.

Diese Sulfosilikate werden vom Wasser zersetzt, zum Beispiel



Analoge Verbindungen dürften auch für die Erdalkaligruppen existenzfähig sein.

Am Schlusse sollen noch die chemischen Reaktionen, welche für die Schwerspatbildung in Betracht kommen, gruppenweise angeführt werden. Die erste Gruppe (1—8) umfaßt die Baryumverbindungen, welche aus pyrochemischen Reaktionen entstehen und vom Wasser leicht angegriffen werden: die Zersetzungsprodukte sind meistens Oxyhydrat des Baryums und Gase. Die nächste Gruppe, welche den Übergang von der ersten zur dritten bildet, umfaßt die Reaktionen des Baryumsulfids mit Wasser, Gasen und Salzen; die dritte besteht hauptsächlich aus chemischen Umsetzungen zweier Salzlösungen. Am Ende sind die Reaktionen, welche das schwerlösliche Baryumsulfat in lösliche Verbindungen überführen können; mit einer einzigen Ausnahme sind sie alle pyrochemischer Natur.

Zur Bildung des Baryumsulfats allein werden in diesem Verzeichnis mehr als fünfzig Reaktionen angeführt, welche neben anderen weniger wichtigen für die Genesisfrage des Schwerspates in Betracht gezogen werden müssen.

<sup>1)</sup> Kassner G., Dingl. Polyt. J. 274, 136, Jahresber. 1889, pag. 2661.

<sup>2)</sup> Claude A. O. Rosell, Amer. Chem. Soc. J. 17, 1895, pag. 760—769, Jahresbericht 1895, pag. 812.

<sup>3)</sup> C. Rend. Ac. Sc. Paris, Vol. 107, pag. 911, et Vol. 108, pag. 1111.

## Übersicht der Reaktionen.

1.  $Ba H_2 + 2 H_2O = Ba (OH)_2 + 2 H_2$ .
2.  $Ba C_2 + 2 H_2O = Ba (OH)_2 + C_2 H_2$ .
3.  $Ba Si_2 + 2 H_2O = Ba (OH)_2 + ?$  (kein Silikoazetylen  $Si_2 H_2$ ).
4.  $Ba_3 N_2 + 6 H_2O = 3 Ba (OH)_2 + 2 NH_3$ .
5.  $Ba_3 N_2 + 2 CO = 2 Ba O + Ba (CN)_2$   
 $Ba (CN)_2 + CO_2 + H_2O = Ba CO_3 + 2 NCH$ .
6.  $Ba B_6 + 16 H_2O = Ba O + 3 B_2 O_3 + 6 H_2O + 10 H_2 (?)$ .
7.  $Ba_3 P_2 + 6 H_2O = 3 Ba (OH)_2 + 2 PH_3$ .
8.  $Ba_3 As_2 + 6 H_2O = 3 Ba (OH)_2 + 2 As H_3$ .
  
9.  $2 Ba S + 2 H_2O = Ba (OH)_2 + Ba S_2 H_2$ .
10.  $Ba S + H_2S = Ba S_2 H_2$ .
11.  $Ba S_2 H_2 + CO_2 + H_2O = Ba CO_3 + 2 H_2S$ .
12.  $Ba S + 4 H_2O = Ba SO_4 + 8 H$
13.  $2 Ba S_2 H_2 + O_4 = Ba SO_4 + Ba S + 2 H_2S$  } pyrochem. Reakt.
14.  $3 Ba S_2 H_2 + O_{12} = Ba S_2 O_8 + 2 Ba SO_3 + 3 H_2O$   
 $Ba S_2 O_3 + 2 Ba SO_3 + O_3 = 3 Ba SO_4 + S$ .
15.  $Ba S_2 H_2 = CO_2 + O - Ba CO_3 + H_2S + S$  oder:
16.  $Ba S + 2 CO_2 + 2 H_2O = Ba (CO)_2 + 2 H_2O + S$ .
17.  $Ba S + 2 H Cl = Ba Cl_2 + H_2S$ .
18.  $Ba S + 2 Na Cl = Ba Cl_2 + Na_2 S$ .
19.  $Ba S + 2 K Cl = Ba Cl_2 + K_2S$ .
20.  $Ba S + Ca Cl_2 = Ba Cl_2 + Ca S$ .
21.  $Ba S + Na_2 CO_3 = Ba CO_3 + K_2S$ .
  
22.  $Ba Cl_2 + K_2 SO_4 = Ba SO_4 + 2 K Cl$ .
23.  $Ba Cl_2 + Sr SO_4 = Ba SO_4 + Sr Cl_2$ .
24.  $Ba Cl_2 + Ca SO_4 = Ba SO_4 + Ca Cl_2$ .
25.  $Ba Cl_2 + K_2 CO_3 = Ba CO_3 + 2 K Cl$ .
26.  $Ba F_2 + Ca SO_4 = Ba SO_4 + Ca F_2$ .
27.  $Ba B_2 O_4 + CO_2 + H_2O = Ba CO_3 + 2 H BO_2$ .
  
28.  $Ba CO_3 + H_2O + CO = Ba (OH)_2 + 2 CO_2$  (in der Rotglut).
29.  $Ba CO_3 + 3 H_2O + 4 S = Ba SO_4 + CO_2 + 3 H_2S$ .
30.  $Ba CO_3 + H_2S = Ba S + H_2O + CO_2$ .
31.  $Ba CO_3 + 2 K_2 SO_4 = Ba SO_4 + K_2 CO_3 + K_2 SO_4$ .
32.  $Ba CO_3 + 3 K_2 SO_4 + K CO_3 = Ba SO_4 + 2 K_2 SO_4 + 2 K_2 CO_3$ .
33.  $Ba CO_3 + Ca Cl_2 = Ba Cl_2 + Ca CO_3$ .
34.  $Ba H_2 (CO_3)_2 + 2 K Cl = Ba Cl_2 + 2 K H CO_3$ .
  
35.  $Ba Si O_3 + K_2 SO_4 = Ba SO_4 + K_2 Si O_3$   
 $K_2 Si O_3 + CO_2 = K_2 CO_3 + Si O_2$   
 $K_2 Si O_3 + Ba Cl_2 = Ba O + 2 K Cl + Si O_2$   
 $K_2 Si O_3 + K_2 SO_4$  oder  $K Cl$  scheiden  $Si O_2$  aus, und zwar  
 desto mehr, als die Lösung verdünnt wurde.
  
36.  $Ba Si O_3 + 2 K Cl = Ba Cl_2 + K_2 Si O_3$ .
37.  $Ba Si O_3 + 2 CO_2 + H_2O = Ba H_2 (CO_3)_2 + Si O_2$ .

38.  $Ba Si F_6 + 2 K_2 CO_3 = Ba F_2 + 4 KF + Si O_2 + 2 CO_2$ .  
 39.  $Ba Si F_6 + Pb S + 2 H_2O = Si O_2 + H_2S + Ba F_2 + Pb F_2 + 2 HF$ .  
 40.  $Ba SO_4 + 15 K_2 CO_3 = Ba CO_3 + K_2 SO_4 + 14 K_2 CO_3$ .  
 41.  $Ba SO_4 + 3 K_2 SO_4 + K CO_3 = Ba CO_3 + 2 K_2 SO_4 + K_2 CO_3$ .  
 42.  $Ba_2 Pb O_4 + 2 K_2 CO_3 = 2 Ba CO_3 + Pb O_2 + 2 H_2O$ .  
 43.  $Ba Fe_2 O_4 \cdot H_2O + CO_2 + H_2O = Ba CO_3 + 2 Fe(OH)_2 + O$ .  
 44.  $Ba Fe_2 O_4 \cdot H_2O + K_2 CO_3 = Ba CO_3 + K_2 Fe_2 O_4 \cdot H_2O$ .  
 45.  $Ba Fe_2 O_4 \cdot H_2O + K_2 SO_4 = Ba SO_4 + K_2 Fe_2 O_4 \cdot H_2O$ .

#### Pyrochemische Reaktionen.

46.  $Ba SO_4 + 4 H_2 = Ba S + 4 H_2O$ .  
 47.  $Ba SO_4 + 4 CO = Ba S + 4 CO_2$ .  
 48.  $Ba SO_4 + 2 C = Ba S + 2 CO_2$ .  
 49.  $Ba SO_4 + 8 Fe = 3 Ba S + 4 Fe_2 O_3$ .  
 50.  $Ba SO_4 + 4 Zn = Ba O + Zn S + 3 Zn O$ .  
 51.  $Ba SO_4 + H_2O + 4 CO = Ba O + 4 CO_2 + H_2S$ .  
 52.  $Ba SO_4 + 2 HCl = Ba Cl_2 + H_2 SO_4$ .  
 53.  $Ba SO_4 + 2 NH_4 Cl = Ba Cl_2 + (NH_4)_2 SO_4$

#### 4. Zur Theorie der Barytgenese.

Nachdem wir uns so mit dem physikalischen und chemischen Kapitel den Weg geebnet haben, können wir ohne weiteres zur genetischen Frage schreiten.

Es soll zuerst im allgemeinen die Frage der Herkunft des Baryums und die Bildung der Barytlagerstätte besprochen werden, und zwar als Einleitung zu dem Versuche einer Erklärung der Bildungsweise unserer Barytvorkommen; daneben werden zur Diskussion einige Spezialfragen, welche mit unserem tridentinischen Baryt im Zusammenhang stehen, aber auch von allgemeinem Interesse sind, herangezogen, zum Beispiel das Problem des Verschwindens des Baryts in der Tiefe.

##### a) Die Herkunft des Baryums.

Als Urquelle der Baryumverbindungen wurden seit Bischof ausschließlich die Silikate betrachtet. Auch Dieulafait, der doch die vom chemischen Standpunkte wichtige Oxydation des Sulfides hervorgehoben hat, leitet diese Verbindung aus den Silikaten unter Einwirkung eines agent sulfurant ab.

Wie aus dem chemischen Kapitel hervorgeht, kommen aber eine ganze Reihe von chemischen Verbindungen des Baryums in Betracht, besonders wenn auch die tieferen, heißen, mehr oder minder wasserfreien Regionen unserer Erdkruste herangezogen werden.

Solange man nicht wenigstens eine oberflächliche, eine heiße oder thermale und eine wasserfreie oder fast wasserfreie Region der festen Erdkruste unterscheidet, wird es schwer sein, die uns beschäftigende Frage mit befriedigender Klarheit zu überblicken. Die Berechtigung und Zweckmäßigkeit einer solchen Einteilung ist, auch

abgesehen von geologischen Kriterien, von dem chemischen und physikalischen Standpunkte allein zu rechtfertigen.

In der äußeren kalten, wasserreichen Region der Erdkruste vollziehen sich nämlich hauptsächlich und massenhaft jene Reaktionen, welche von wässrigen Lösungen ausgehen; indessen sind jene chemischen Umwandlungen, welche unter bedeutender Wärmeabsorption erfolgen, im allgemeinen ausgeschlossen, so daß hier die stabilsten Verbindungen diejenigen sind, welche die größte Bildungswärme aufweisen. Dissoziationsfähig sind bloß Körper mit exothermer Zerlegung. In Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse sind jene Verbindungen begünstigt, deren Lösungswärme über Null liegt.

In der Thermalzone sind zuerst die veränderten Löslichkeitsbedingungen zu berücksichtigen. Die Löslichkeit der meisten Körper nimmt mit der Temperaturerhöhung zu, da sie unter Wärmeabsorption im Wasser löslich sind, also eine unter Null liegende Lösungswärme besitzen. Verbindungen aber, welche unter Wärmeentwicklung sich auflösen, sind in dieser warmen Zone nicht begünstigt und werden bei zunehmender Temperatur immer schwerer löslich. Indifferent gegenüber der Temperatur verhalten sich bekanntlich Körper, deren Lösungswärme gleich oder fast gleich Null ist.

Mit zunehmender Temperatur verlaufen die endothermischen Doppelzersetzungen immer vollständiger und die Zahl der umkehrbaren Reaktionen wird immer größer. In der oberen kalten Zone hat man in der großen Mehrheit der chemischgeologischen Prozesse mit Ein- und Zweiphasensystemen zu tun; hier spielen die Dreiphasensysteme eine immer an Wichtigkeit zunehmende Rolle. Der Einfluß des Druckes wurde schon früher besprochen.

Wir kommen schließlich in die tiefere, immer wasserärmere Region, wo die Wasserlöslichkeit nach und nach an Wichtigkeit verliert, während die Diffusionsgeschwindigkeit gewissermaßen sie ersetzt und eine analoge Rolle spielt. Das System wird wieder hauptsächlich zweiphasig, indem die Gasphase die flüssige ersetzt. Hier sind auf einmal eine ganze Reihe von chemischen Verbindungen zu Hause, deren Darstellung zum größten Teil erst in neuerer Zeit in dem elektrischen Ofen gelungen ist und welche neben Wasser nicht existenzfähig sind; es sind dies die Hydrüre, Karbide, Silizide, Nitride und Boride vieler Elemente neben einigen Phosphiden und Sulfiden. Auch ganz allgemein hat übrigens jede Tiefzone der Erdkruste ihre eigenen chemischen Verbindungen, welche in einer anderen Zone entweder nur ausnahmsweise oder überhaupt nicht existenzfähig sind.

Betrachten wir mit der festen Kruste auch den flüssigen, beziehungsweise gasförmigen Teil der Erde, so ist neben dem geänderten chemischen Gleichgewicht, welches von den physikalischen Faktoren abhängt, auch die verschiedene Verteilung der Elemente zu berücksichtigen. Dieser letztere Satz geht aus einer einfachen Betrachtung des spezifischen Gewichtes der Erde hervor. Wenn sämtliche bisher bekannten Elemente in ihrem Atomgewichtsverhältnisse vorkommen sollten, so hätte unsere Erde ein spezifisches Gewicht von zirka 7·3 statt 5·7; die Elemente kommen also in einem anderen Ver-

hältnisse vor. Immerhin nachdem der uns bekannten Erdkruste ein spezifisches Gewicht von nur 2·7 zukommt, so müssen die schweren Elemente, welche mit einer einzigen Ausnahme (Eisen) nur spurenweise in derselben enthalten sind, eine größere Verbreitung in dem Kern als in der Hülle der Erde haben.

Wir wären somit gewissermaßen berechtigt anzunehmen, daß auch Baryum an der Zusammensetzung des Erdinnerns mit mehr als 0·089% beteiligt ist. Diese theoretische Schlußfolgerung hat jedenfalls für geologische Prozesse einen geringen Wert, insofern wir die Tiefe, wo dieser Wechsel der chemischen Zusammensetzung der Erde beginnt, nicht ermitteln können.

Fassen wir deshalb nur die feste Erdkruste ins Auge und die drei darin unterschiedenen Zonen, ohne doch zu vergessen, daß Krustenbewegungen, Intrusionen von Eruptivgesteinen und vulkanische Erscheinungen die Tiefenverhältnisse derselben plötzlich verschieben können.

In der tieferen wasserarmen oder wasserfreien <sup>1)</sup> Zone der Erdkruste sind, wie soeben gesagt wurde, neben den Silikaten des Baryums noch seine Hydrüre, Karbide, Silizide, Nitride, Boride, Phosphide und Sulfide zu berücksichtigen.

Die Existenz der meisten dieser Verbindungen ist nicht bloß hypothetisch. In der Tat haben die Versuche über das Vorkommen von gasförmigen Elementen gezeigt, daß in den gewöhnlichen Eruptivgesteinen viele der obigen Verbindungen vertreten sind. Da sie in minimalen Spuren vorkommen und meistens keine eigenen Mineralien bilden, sondern in der ganzen Masse diffundiert sind, so widerstehen sie der Wirkung des Wassers hartnäckig und werden von derselben erst unter Anwendung von dissolvierenden Mitteln ganz zersetzt <sup>2)</sup>. Der Prozentgehalt der Eruptivgesteine in solchen Verbindungen ist an der Oberfläche der Erdkruste noch immer ein relativ großer. So sammelte Gautier aus 1 kg Granit 12 cm<sup>3</sup> Azetylen, welche 0·0608 g Kalziumkarbid oder 0·13985 Baryumkarbid, beziehungsweise 0·006% Ca

<sup>1)</sup> Vergl. Winkler Klemens, Über die Entdeckung neuer Elemente etc. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, Vortrag, pag. 8.

<sup>2)</sup> Erdmann Hugo, Über das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein. Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1896, Jahrg. 29, pag. 1710.

Ramsay W. and Travers Morris W., The Gaseous Constituents of certain Mineral Substances and Natural Waters. Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 60, 1897, pag. 442—448.

Tilden W. A., On the Gases enclosed in crystalline Rocks and Minerals. Ibidem, pag. 453.

Travers M. W., The Origin of the Gases evolved on heating Mineral Substances, Meteorites etc. Proceedings of the Roy. Soc. London, Vol. 64, 1899, pag. 130—142.

Gautier Armand, Produits gazeux dégagés par la chaleur de quelque roches ignées. Comptes Rendus de l'Ac. de France. Paris, Vol. 132, pag. 58—64.

— Production de l'hydrogène dans les roches ignées. Action de la vapeur d'eau sur les sels ferreux. Compt. Rend., Vol. 132, pag. 189—194.

— Sur l'existence d'azotures, argonures, arsénures et jodures dans les roches cristalliniennes. Compt. Rend. 132, pag. 932—938.

Boussignault, Sur la presence de l'azote dans un fer météorique. C. R. d. Ac. Paris, Vol. 53, pag. 77.

oder 0·0139% *Ba* entsprechen. Stickstoffbestimmungen an verschiedenen Eruptivgesteinen ein und derselben Masse (C. d'Asta) gaben mir zum Beispiel folgende Werte: Granit 0·015%, basische Ausscheidungen desselben Handstückes 0·0096%, Aplit 0·026%, Pegmatit desselben gemischten Ganges 0·018% *N*<sup>1)</sup>. Daß wenigstens ein Teil dieses Stickstoffes als Nitrid gebunden ist, geht aus der Tatsache heraus, daß seine Entwicklung einfach mit destilliertem Wasser gelingt und sein Prozentgehalt, wie Erdmann an norwegischen Mineralien gefunden hat, beim Aufbewahren an feuchter Luft geringer wird.

Es liegt auf der Hand, daß, in der wasserfreien oder sehr wasserarmen Zone der Erdkruste, der Prozentgehalt dieser vom Wasser heftig angegriffenen Verbindungen größer als in der oberen feuchten Zone sein muß. Kommt das Wasser infolge einer Krustenbewegung, einer Abkühlung, oder irgendeines anderen geologischen Vorganges mit einem Eruptivgestein das erstmal in Berührung, so wird es, der Heftigkeit der Reaktion gemäß, zuerst die bewußten Verbindungen angreifen. Wie aus den chemischen Gleichungen 1—8 ersichtlich ist, sind die Zersetzungsprodukte Basen und gasförmige Verbindungen. Auch Schwefelwasserstoff dürfte nach den Versuchen von Gautier neben  $CH_4$ ,  $CH_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N$ ,  $H$ ,  $HCl$ ,  $SiF_4$  unter günstigen Bedingungen entweichen.

In der Thermalzone wird die Lösungsfähigkeit des Wassers eine große Rolle spielen, denn meistens wird sie, durch erhöhte Temperatur<sup>2)</sup> und in einzelnen Fällen auch durch hohen Druck, bedeutend größer. Kommt, wie bei geologischen Prozessen, der Faktor Zeit in den Vordergrund, so genügen auch relativ kleine Temperaturen um große Effekte zu erzielen. In bezug auf Silikate, welche hier in erster Linie zu berücksichtigen sind, haben die Experimente von Spezia<sup>3)</sup> gezeigt, daß schon bei Temperaturen von 150°, 139° und sogar 118° das Glas nach einigen Tagen sehr deutliche Spuren der Zersetzungswirkung des Wassers zeigt; der Druck soll dabei im Vergleich mit der Temperatur eine untergeordnete Rolle spielen.

Je mehr wir uns endlich aber der Oberfläche der Erdkruste nähern, um so mehr kommen neben den kristallinen Gesteinen auch sämtliche Sedimentärbildungen<sup>4)</sup> als Quelle des Baryums in den Vordergrund und schließlich muß auch die Hydrosphäre zur Besprechung kommen. Daß es sich hier fast ausnahmslos um keine primäre Baryumquelle handelt, liegt wohl auf der Hand. Nach den Berechnungen von Clarke<sup>5)</sup> ist der Baryumgehalt der Kalksteine, Sandsteine und Ton-

<sup>1)</sup> Aus einer noch unveröffentlichten Arbeit, welche ich in einem Vortrage in der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien mitgeteilt habe. Vergl. Verhandl. d. k. k. geol. R.-A. 1904, pag. 117.

<sup>2)</sup> Über den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit, vergl. pag. 435.

<sup>3)</sup> Spezia G., La pressione nell' azione dell' acqua sull' apofillite e sul vetro. Atti Acc. Torino. 1894—95, Vol. 33, pag. 461.

Vergl. auch: Barus C. in Phil. Mag. 27, pag. 104—109, 461—479.

<sup>4)</sup> Dieulaufait, a. a. O. — Collot L., Diffusion du barium et de strontium dans les terrains sedimentaires epigéiques; druses d'apparence organique. Compt. Rend. Acc. Sienc. Paris, Vol. 141, 1905, pag. 832—834.

<sup>5)</sup> Bull. of the United St. Geol. Surv. Washington 1904, Nr. 228, pag. 21.

schiefer noch immer die Hälfte jenes der kristallinischen Gesteine, und zwar fand er als Mittel für:

mesozoische und känozoische Tonschiefer	0·06 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> BaO
paläozoische Tonschiefer	0·04 „ „
Sandsteine	0·05 „ u. 0·01 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> BaO

Kalksteine enthalten nach Clarke kein Baryum, doch scheint es neben Strontium auch dort, jedenfalls meistens bloß in minimalen Spuren, welche erst spektroskopisch nachgewiesen werden können, verbreitet<sup>1)</sup>. In einzelnen Fällen dürfte aber der Gehalt dieser zwei Elemente nicht zu unterschätzen sein, wenn Engelbach bei Anwendung von großer Menge Substanz in einem Stringocephalenkalk von Gießen 0·012<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, in dem Jurakalk von Salzbergen 0·083<sup>0</sup>/<sub>10</sub> und im Tertiärkalk von Mainz 0·173<sup>0</sup>/<sub>10</sub> an kohlen-saurem Strontium nachweisen konnte. Nach Fresenius<sup>2)</sup> enthält der Kalk im Krähchen von Ems 0·1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Baryum- und Strontiumsalzen. Baryumhaltig sollen ferner die devonischen Kalke von Castelnau (Ariège) und die liassischen Kalkschiefer von Gaujac, bei Chaumont (Ariège), sein<sup>3)</sup>. Bis 2·8<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Baryumgehalt fand Kretschmer in den tonig-dolomitischen Kalksteinen der Kwitteiner Erzlager in Mähren<sup>4)</sup>. Baryumspuren fand Phipson in einem silurischen Kalkstein in Herefordshire<sup>5)</sup>. Eine ausgiebigere Quelle für Baryum sind aber die Sandsteine, welche nicht nur sehr oft Barytknollen, sondern nicht selten Baryumsulfat<sup>6)</sup> und sogar Baryumkarbonat als Bindemittel aufweisen. Einige englische Sandsteine enthalten nach Clowes<sup>7)</sup> 28—50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Schwerspat (Hemlock Stone 33·33—46·03<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, Stapleford Hill 46·92—49·95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, Bramcote Hill 28·2—50·06<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) als Zement. Neben Schwerspat wurde in dem Sandstein der Gegend von Göttingen von H. Lutterkorth<sup>8)</sup> auch kohlen-saurer Baryt nachgewiesen<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> Kirchhoff u. Bunsen R., Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Poggendorf, Annalen der Physik und Chemie. Bd. CX, pag. 179, 181, 182.

Engelbach, Zur Nachweisung des Baryts und Strontians in Kalksteinen. Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. CXXIII, 1862, pag. 255—261.

<sup>2)</sup> Zu: Bischof, Chemische Geologie, II. Aufl., pag. 208, Fußnote.

<sup>3)</sup> Mussy, Baryte sulfatée (Ariège). Annales des Mines. Memoires 1868. II. Ser., VI. Tom. XIV., pag. 579.

<sup>4)</sup> Kretschmer F., Die nutzbaren Minerallagerstätten der archaischen und devonischen Inseln Westmährens. Jahrb. d. k. k. geol. R.-A. in Wien 1892.

<sup>5)</sup> Delkeskamp, Schwerspatvorkommnisse in der Wetterau usw. A. a. O., pag. 53—54.

<sup>6)</sup> Clowes Frank, Bariumsulfate as a Cement in Sandstone. Proceedings of the Royal Society of London 1889, Vol. 46, pag. 365.

— Deposition of Barium Sulfate as a Cementing Material of Sandstone. Proceeding of the R. Soc. London 1899, Vol. 64, pag. 374.

<sup>7)</sup> Lutterkorth H., Kohlen-saurer Baryt, ein Bestandteil des Sandsteins in der Gegend von Göttingen. Annalen der Chem. u. Pharm. 1856, Bd. 100, pag. 296.

<sup>8)</sup> Phipson T. L., Chem. News, Vol. 84, pag. 283, und Jahresber. f. 1901, pag. 420.

<sup>9)</sup> Der Sandstein von North Staffordshire enthält kein Barytokalzit wie in Delkeskamp (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1902, pag. 119) unrichtig zitiert ist. „Barytocelestite“ heißt es in der Originalarbeit. Wedd C. B., Note on Baryum Sulfate in the Bunter Sandstone of North Staffordshire. Geol. Magaz. London 1899, pag. 508.

Im Meere wurde Baryum von Forchhammer<sup>1)</sup> gefunden, und zwar sowohl in dem Wasser selbst als in der Kesselkruste der transatlantischen Dampfer und sogar, was nach der giftigen Eigenschaft der Baryumsalze nicht vorauszusehen war, in der Asche von Meerestangen (*Fucus vesiculosus*), in Korallen und Muschelschalen.

### b) Die Bildung der Barytlagerstätten.

Die absichtliche Beschränkung, welche in dieser Arbeit die Behandlung des Problems der Genesis der Schwerspatlagerstätten erfahren soll, gestattet uns die verschiedenen Theorien hier fast nur von einem rein chemisch-physikalischen Standpunkte zu betrachten. Die Begründung der beabsichtigten Beschränkung liegt wohl auf der Hand. Jede dieser Theorien hat eine chemisch-physikalische und eine geologische Seite. Eine Theorie kann zum Beispiel vom ersten Standpunkte vollkommen begründet, geologisch dagegen nicht aufrecht zu erhalten sein und umgekehrt. Im allgemeinen sind ja, wie schon aus den chemisch-physikalischen Kapiteln zu ersehen ist, mehrere Theorien möglich; bei einem allgemeinen Studium des Problems würde es demnach in erster Linie darauf ankommen zu erwägen, welche Theorie oder welche Theorien auf eine fast allgemeine oder richtiger gesagt auf eine häufigere Anwendung Anspruch erheben könnten. In diesem Falle sollte man naturgemäß jede Theorie an möglichst vielen Vorkommnissen ausprobieren, eine Aufgabe die außerhalb des Rahmens unserer Arbeit liegt.

Indessen sollen die vom chemisch-physikalischen Standpunkte gerechtfertigten Theorien nur in bezug auf unsere Trientiner Barytvorkommnisse weiter diskutiert werden, während die allgemeinere Frage nur en passant berücksichtigt werden soll.

#### Magmatische Ausscheidung. — Sublimationstheorie. — Injektionstheorie.

Bei der Frage der Herkunft des Baryums haben wir uns auf die feste Erdkruste beschränkt, es wurde aber dort hervorgehoben, daß selbst innerhalb der drei unterschiedenen Zonen, sei es infolge von Krustenbewegungen (Senkungen) oder Eruptionen (Intrusionen, vulkanische Ausbrüche) geologische Erscheinungen vorkommen können, welche die physikalischen und chemischen Verhältnisse jeder Zone lokal tief verändern können. Deswegen müssen auch die drei obigen Theorien zur Diskussion herangezogen werden. Dieselben setzen die Existenz von flüchtigen und bei hoher Temperatur unzersetzbar schmelzenden Verbindungen des in Rede stehenden Elementes voraus.

Solche Verbindungen existieren tatsächlich auch für Baryum. Hydrüre und Nitride kommen als gewichtsanalytisch noch bestimmbare Mengen in Eruptivgesteinen vor, waren also unzweifelhaft auch in dem

<sup>1)</sup> Forchhammer Georg, Om Söevandets bestanddele og deras Fordeling. — On the Composition of Sea-water in the different parts of the Ocean. Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Vol. 155, London 1865, pag. 213.

Bunsen u. Kirchhoff konnten nur Sr bestimmen. Kirchhoff G. und Bunsen R., Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Annalen der Physik und Chemie, Bd. 90, 1860, pag. 179.

Magma selbst, in den relativ noch trockenen Eruptivgesteinen, und zwar bestimmt in größeren Mengen, vorhanden. Baryumhydrür schmilzt bei 1200° (also bei einer Temperatur, welche jener des Schmelzpunktes der Granite sehr nahe liegt) unter teilweiser Verflüchtigung und erleidet (unter normalem Atmosphärendruck) eine teilweise Zersetzung erst bei 1400°, bei welchem Wärmegrade es aber ganz flüchtig ist. Der Nitrid schmilzt schon bei 1000° ebenfalls unter teilweiser Verflüchtigung. Auch Baryumkarbonat (Schmelzpunkt 795°, Zersetzungspunkt 1400°), Baryumsulfid und Baryumsulfat sind bei hohen Temperaturen stabile Verbindungen, welche flüchtig sind<sup>1)</sup>. Fluorsiliziumbaryum ist ebenso wie das Kaliumsalz in der Hitze zersetzbar, trotzdem, ebenso wie Kieselfluorkalium in Vulkanfumarolen häufig ist, so könnte auch die Baryumverbindung dort vorkommen.

Zur Stütze eines magmatischen Differentiationsprozesses könnte die leichte Schmelzbarkeit der Baryumsilikate (siehe pag. 420) angeführt werden. Würde aber tatsächlich ein solches in der Natur stattfinden, so sollte eine gewisse Korrelation zwischen Basizität, beziehungsweise Schmelzbarkeit der Eruptivgesteine und ihrem Baryumgehalt konstatierbar sein. Man sucht aber nach dieser vergebens, in jeder Richtung, bei der Prüfung der vollständigen Gesteinsanalysen der U. S. Geol. Survey.

Es existieren also für Baryum derartige Verbindungen, welche die magmatische Ausscheidung, die Sublimationstheorie und sogar die alte in jedem Abschnitt der Lagerstättenlehre verworfene Injektionstheorie vom chemisch-physikalischen Standpunkte als theoretisch möglich erscheinen lassen. Indessen dürfte in der Literatur kaum ein einziges Barytvorkommen beschrieben sein, wo selbst die zwei ersten Theorien Anwendung finden sollten.

#### Thermaltheorie.

Der Thermaltheorie steht die Chemie des Baryums mit einem großen Apparat von Reaktionen zur Verfügung, welche den speziellen physikalischen Verhältnissen, die eine Therme voraussetzt, so gut angepaßt erscheinen, wie es sonst bei keinem anderen Erzvorkommen in ähnlichem Maßstab kaum der Fall sein dürfte.

Woher eine Therme, besonders eine solche, die aus juvenilem Wasser<sup>2)</sup> ganz oder teilweise besteht, ihren Baryumgehalt entnehmen kann, wurde schon oben dargelegt. In der tieferen Zone kann also das Wasser Hydrüre, Karbide, Nitride, Silizide und Phosphide des Baryums zersetzen und das entstandene Hydrat in beliebiger Menge auflösen, denn mit der Temperatur steigt seine Löslichkeit erheblich, während zum Beispiel jene des Kalziumoxyd rasch sinkt. Man kann übrigens wohl ruhig annehmen, daß das Baryumhydrat sich sofort mit den gleichzeitig entstandenen Gasen binden wird: die Bildung von

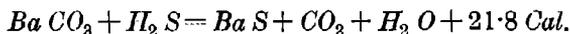
<sup>1)</sup> Traube H. (Über künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation. Zentralblatt f. min. Geol. 1901, pag. 682) erhielt Barytkristalle durch Sublimation bei Erhitzung bis zirka 1400° C einer Mischung von Baryumsulfat mit einem Gemenge von NaC und KC.

<sup>2)</sup> Im Sinne von Suess E. — Über heiße Quellen. Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. und Ärzte, Leipzig 1902.

Chloriden, Fluoriden, Sulfiden (Sulfhydraten) und Karbonaten ist in erster Linie denkbar. Das Karbonat ist aber trotz seiner in kohlen-säurehaltigem Wasser und bei hohem Druck großen Löslichkeit in Anwesenheit von überschüssigem  $H_2S$  nicht existenzfähig, denn es würde nach Gleichung (24) in Sulfhydrat umgewandelt werden, und zwar gerade in verdünnten Lösungen besonders rasch. Ist aber die Kohlensäure in Überschuß, so wird das Sulfid in Karbonat umgesetzt. Es handelt sich also um die umkehrbare Reaktion



also



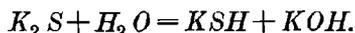
In Worten ausgedrückt: die Bildung von Baryumkarbonat erfolgt unter Wärmeabsorption und wird von steigender Temperatur begünstigt. Auch von Kalziumchlorid wird das Baryumkarbonat langsam zersetzt. Andererseits wird aus Baryumsulfid durch Alkalikarbonate Baryumkarbonat niedergeschlagen, ebenfalls unter Wärmeabsorption.

In Begleitung von überschüssigen Kalziumsalzen ist Baryumfluorid nicht beständig, wohl aber wenn diese schon ganz in Flußspat umgesetzt wurden und noch Alkalifluoride in der Lösung bleiben (vergl. pag. 428).

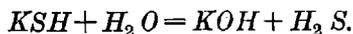
Die Lösungen von Baryumsilikaten werden von Alkalisalzen, welche in großem Überschuß mit in Lösung gegangen sein müssen, leicht zersetzt und in Chloride, Fluoride usw., wenn nicht direkt in Sulfate, umgewandelt. Ein  $CO_2$ - oder  $H_2S$ -Gehalt des Wassers kann den Verlauf der Schlußreaktion noch weiter verändern. Das Baryumsulfat ist aber in warmem Wasser nicht beständig (40—41), wenn in der Lösung auch Kohlensäurealkalien in Überschuß vorhanden sind.

Der Verlauf der einzelnen möglichen Reaktionen in Thermen verschiedener Zusammensetzung ist also genug kompliziert und hängt von physikalischen Verhältnissen (Temperatur, Verdünnung usw.) über deren Einfluß auf die chemische Affinität noch keine oder nur ungenügende Daten vorliegen, ab.

Ein Beispiel, das mit unserer speziellen Aufgabe in enger Beziehung stehen kann, soll diese Vorgänge illustrieren. Es ist nämlich mehr als wahrscheinlich, daß eine Therme, welche metallische Sulfide in Lösung führt, auch Alkalisulfide reichlich enthält.  $K_2S$  löst sich bekanntlich im Wasser unter teilweiser Zersetzung, welche um so vollständiger ist, je verdünnter die Lösung, nach der Gleichung



Wird die Lösung noch weiter verdünnt, so findet eine Schwefelwasserstoffentwicklung statt



Beide Reaktionen sind aber auch umkehrbar. Das Gleichgewicht hängt von der Konzentration, der Temperatur und dem Drucke ab; von dem letzten insofern  $H_2S$  entweichen kann oder nicht. Von der

Möglichkeit einer  $H_2S$ -Entweichung hängt ferner die Aufnahmefähigkeit der Lösung von Kohlensäure und Sauerstoff, also die Bildung von Polysulfiden, Karbonaten und Sulfosalzen ab. Man sieht daraus, welchen großen Einfluß Verdünnung, Temperatur und Druck nur auf einen einzigen Bestandteil einer Therme ausüben kann und wie infolgedessen das chemische Gleichgewicht vielfach und mehrmals während des Laufes der Therme gestört werden kann.

Bezüglich der Rolle, welche die gasförmigen Verbindungen spielen, wäre es hier am Platze, noch an eine Regelmäßigkeit, welche bei Vulkanfumarolen beobachtet wurde, zu erinnern, zumal nachdem Gautier<sup>1)</sup> auf die große Ähnlichkeit der vulkanischen Gase mit jenen, welche aus den Eruptivgesteinen in der Rotglut ausgetrieben werden, hingewiesen hat. Bei der Entgasung eines Lavastromes soll die Gasentwicklung einer bestimmten Sukzession folgen: zuerst werden Salzsäuredämpfe, dann Schwefelwasserstoff und schließlich Kohlensäure und Kohlenwasserstoff frei. Thermen, welche ihre Gase aus einem solchen oder ähnlichen Prozeß ableiten, werden also im Laufe der Zeit unter Umständen ihren Gasgehalt wechseln; damit ist aber auch, in jeder einzelnen Phase der Entgasung eine Änderung der Zusammensetzung ihrer festen Bestandteile wie auch ihrer physikalischen Verhältnisse verbunden.

Das steht jedenfalls fest, daß die stabilsten Verbindungen des Baryums, welche in Thermen vorkommen können, in erster Linie die leicht löslichen Chloride und Sulhydrate neben Karbonat, dem in kohlenensäurehaltigem Wasser schon bei einem einzigen Atmosphären-druck eine Löslichkeit gleich jener des Gipses zukommt, sind. Weniger stabil ist unter Umständen das Baryumfluorid; mit Unrecht wurde es aber bisher nicht in Betracht gezogen, denn seine große Löslichkeit, welche jener des Gipses gleichkommt, und die Tatsache, daß Flußspat ein so häufiger Begleiter des Baryts auf Gängen ist, weisen wohl auf die große Rolle hin, welche diese Verbindung bei der Bildung des Schwerspates gespielt haben muß.

Fassen wir nun eine Therme, welche die oberste kalte Region der Erdkruste erreicht hat, ins Auge. Vor allem sind die veränderten physikalischen Verhältnisse maßgebend. Die Verminderung des Druckes und der Temperatur bedingen nicht nur eine Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse, sondern beeinflussen auch das chemische Gleichgewicht.

Was den Einfluß der Temperatur betrifft, so soll daran erinnert werden, daß eine Temperaturverminderung nicht immer eine Abnahme der Löslichkeit bedeutet (vergl. pag. 435). So nimmt zum Beispiel innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die Löslichkeit des Kalziumsulfats und des Karbonats mit fallender Temperatur zu (vergl. Diagramm auf pag. 406). Andererseits sind manche Verbindungen, wie Baryumchlorid und Baryumfluorid, gegenüber der Temperatur in bezug auf Löslichkeit wenig empfindlich (vergl. Diagramm auf pag. 400). Die Temperaturschwankungen einer Therme können aber so groß sein und

---

<sup>1)</sup> Gautier Armand, La genèse des eaux thermales et ses rapports avec le volcanisme. Annales des Mines, Paris 1906, XI<sup>ème</sup> Ser., Tome LX, pag. 333.

so rasch sich vollziehen<sup>1)</sup>, daß sie einer der wichtigsten Faktoren des Absetzungsprozesses sein müssen. So dürfte eine Abkühlung von 40° zu 20° genügen, um die Hälfte des Baryumsulfats, welches im Wasser gelöst ist, abzusetzen.

Eine relativ kleine Rolle spielt meistens der Druck nach den Versuchen von Spezia auf die Löslichkeit; ist aber sein direkter Einfluß kein großer, so kommt er doch indirekt zur vollen Geltung, indem er für die Absorptionsfähigkeit der Gase im Lösungsmittel maßgebend ist. Man wolle diesbezüglich die Löslichkeit des Baryumkarbonats zum Beispiel nehmen (vergl. pag. 412).

Wie nun außerdem die Änderung des Druckes und der Temperatur das chemische Gleichgewicht beeinflussen, wurde schon in dem allgemeinen chemischen Abschnitt wie auch auf pag. 441 mit Beispielen, welche sich auf unseren Gegenstand beziehen, zur Genüge klargestellt.

Wesentlich greift aber auch die Veränderung der geologischen Verhältnisse in die Chemie der Therme ein. Die in der Nähe der Oberfläche zirkulierenden Wasser sind in der Regel sehr reich an Sulfaten, wie aus jeder Zusammenstellung von Flußquellen- oder Grubenwasseranalysen zu ersehen ist. Eine Mischung derselben mit der Therme ist ein Vorgang, der nicht demonstriert werden braucht und in der Bildung des Schwerspathes eine große Rolle spielen muß. Aus Chloriden, Fluoriden, Karbonaten und Silikaten des Baryums wird von Alkalisulfaten und selbst von Strontium- und Kalziumsulfat schwefelsaures Baryum niedergeschlagen. Es kommt aber noch der Oxydationsprozeß ins Spiel. Vulkanische und Thermalgase sowie Granitgase enthalten in der Regel keinen freien Sauerstoff oder nur Spuren desselben, so daß dem Baryumsulfhydrat in der profunden Region einer Therme weniger Gelegenheit geboten werden dürfte, durch Oxydation in Sulfat zu übergehen. In der obersten Zone der Erdkruste ist dagegen eine Sauerstoffzufuhr, sei es direkt aus der Atmosphäre, welche in den Gesteinsporen und -spalten zirkuliert, sei es indirekt durch Tageswasser, leicht zu denken.

#### Sedimentationstheorie.

Die Herkunft des Baryums des Meerwassers und der marinen Sedimente ist zweifelsohne hauptsächlich auf die Zerstörung der kristallinen Gesteine zurückzuführen. Selbst gewöhnliche Trinkquellen zeigen, wie aus einigen Analysen von Fresenius hervorgeht, minimale Spuren von Baryumsalz, welches auch im Flußwasser nicht fehlen dürften, obwohl ich keine diesbezügliche Analyse anzuführen weiß<sup>2)</sup>. Auffallend ist jedenfalls der Umstand, daß der Baryumgehalt der Tonschiefer, Sandsteine und Kalke demjenigen der kristallinen Gesteine um zirka die Hälfte nachsteht. Schon um den

<sup>1)</sup> Man vergleiche zum Beispiel die Temperaturverhältnisse des Grand Geysir, wie sie von Bunsen festgestellt wurden. Den Tiefen von 22 5, 18, 13, 8-10, 3-30 m entsprechen die Temperaturen: 126°, 124°, 121·8°, 110°, 85·5°.

<sup>2)</sup> Dupré A. u. F. (Phil. Mag. Ser. IV, Bd. XX, pag. 373, London) konnten im Themsewasser Strontium spektroskopisch nachweisen, für Baryum ist die spektroskopische Bestimmung bekanntlich weniger empfindlich.

Fehler in der Baryumbilanz herauszubringen, muß man sich die Frage stellen, ob eine sedimentäre Bildung des Baryts aus gesättigtem Meerwasser möglich sei, das heißt es soll geprüft werden, ob bei Eintrocknen von Seewasser, ähnlich wie Gips, Kalziumkarbonat, Kochsalz und so weiter, auch das schwerlöslichste Salz, das Baryumsulfat, abgesetzt werden könnte.

Die Flüsse können wohl neben Baryumsulfat auch andere Baryumsalze ins Meer mitbringen, wenn sie keine Sulfate führen (Mississippi bei Carelton nach Avegnin, Jahresber. d. Chem. 1857, pag. 729), oder nur kleine Mengen davon enthalten (Nil nördlich von Kairo nach Popp, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 155, pag. 344). Besonders in solchen Fällen, wo es sich um tropische Flüsse handelt, ist es wohl möglich, daß deren Wasser noch Baryumkarbonat in Suspension oder in Lösung führt. Unter Umständen kann das Wasser leicht eine Temperatur zwischen 25—30° haben, so daß die überschüssigen Karbonate auf vorhandene Sulfate der Erdalkaligruppe wirken, beziehungsweise die Umwandlung des schon vorhandenen suspendierten (im Schlamm) oder gelösten Baryumkarbonats durch Alkali und Erdalkalisulfate verhindern können. Daß dieser Fall möglich ist, zeigen uns die Analysen vom Nilabsatz. Knop<sup>1)</sup> fand im Nilschlamm bei Minich 0·021<sup>0</sup>/<sub>100</sub> und bei Achmin 0·017<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Baryumkarbonat; bei Theben wurden nur qualitativ Ba-Spuren nachgewiesen.

Im Meerwasser, welches Sulfate in großem Überschusse enthält, ist nur Baryumsulfat anzunehmen. Die Frage wäre also ziemlich einfach, wenn wir den Baryumgehalt des Seewassers kennen würden. Das ist leider, nach meinem Wissen, nicht der Fall, so daß wir das Ziel auf Umwegen erreichen müssen<sup>2)</sup>.

Es sei vor allem daran erinnert, daß bei der Ausscheidung von Salzen aus einer Lösung, die eingeengt wird, die Löslichkeit der Salze nicht allein maßgebend ist, sondern man muß sich weiter fragen, wie weit jedes Salz von seinem Sättigungspunkt ist. Stellen wir uns die Frage, was geschieht mit dem Baryumsulfat des Meerwassers, wenn das letztere verdunstet.

In reinem Wasser und bei 18° ist der Sättigungsgrad für die zunächst ins Spiel kommenden Salze in folgenden Zahlen (nach Kohlrausch) ausgedrückt:

<sup>1)</sup> Knop W., Analysen vom Nilabsatz. In „Landwirtschaftliche Stationen“, Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft, Bd. 17, 1874, pag. 65—70.

<sup>2)</sup> Forchhammer hat Baryum im Seewasser nur qualitativ nachgewiesen; eine quantitative Bestimmung dürfte bisher nicht ausgeführt worden sein; ich habe sie vergebens sowohl in älteren als in den neuesten Meeresanalysen gesucht. Was die theoretische Seite anbelangt, so haben Van't Hoff, Meyerhoffer und ihre Mitarbeiter in den klassischen Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salze nur die Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Kalziumverbindungen berücksichtigt; die nur in Spuren vorkommenden Salze wurden nicht herangezogen. Vergl. Van't Hoff, Acht Vorträge über phys. Chemie. — Van't Hoff, Meyerhoffer (und andere Mitarbeiter), Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch., Berlin 1897, 1898, 1899, 1900.

		Prozent
Baryumsulfat	2·3 mg in 1 Liter	= 0·00023
Strontiumsulfat	114·0 " " 1 "	= 0·01140
Gips + <i>aq</i>	2040·0 " " 1 "	= 0·20400
Kalziumkarbonat	27·0 " " 1 "	= 0·00270
Kalziumbikarbonat .	56·0 " " 1 "	= 0·00560

Im Meerwasser aber ist die Löslichkeit der genannten Salze wegen der Anwesenheit von Alkalichloriden verschieden. Direkte Bestimmungen liegen nicht vor, so daß wir mit ganz rohen Zahlen uns begnügen müssen, welche schätzungsweise aus den auf pag. 405 und ff. wiedergegebenen Tabellen entnommen wurden.

Nehmen wir ein Seewasser von mittlerem Salzgehalt, und zwar der Einfachheit halber von derselben Zusammensetzung wie dasjenige, welches Usiglio <sup>1)</sup> für seine klassischen Versuche brauchte, also mit:

	Prozent
<i>Na Cl</i> , <i>K Cl</i> , <i>Na Br</i>	30·485 g in 1 Liter = 3·048
<i>Mg Cl</i> <sub>2</sub>	3·219 " 1 = 0·341

In demselben wäre der Sättigungsgrad obiger Verbindungen bei zirka 25° mehr oder minder annähernd mit folgenden Zahlen ausgedrückt:

(Aus dem Diagramm pag. 408 berechnet):

Baryumsulfat zirka 50—60 mg in 1 Liter = 0·0060%.

(Aus dem Diagramm pag. 409 berechnet):

Strontiumsulfat zirka 1200—1500 mg in 1 Liter = 0·1500%.

(Mittel von Tilden-Shenstone und Cloez für *Na Cl*):

Kalziumsulfat zirka 6000—7000 mg in 1 Liter = 0·7000%.

(Nach dem Versuche Usiglios):

Kalziumkarbonat zirka > 114 < 228 mg in 1 Liter = 0·0228%.

Lassen wir nun das Wasser, wie in dem Versuche Usiglios, abdampfen, bis die ursprünglichen 1000 Vol. nunmehr auf 533 reduziert sind.

Bei dieser Konzentration schied sich nach Usiglio Kalziumkarbonat aus; nachdem das Wasser ursprünglich 114 mg *Ca CO*<sub>3</sub> in 1 Liter enthielt, so entspricht der Sättigungsgrad für dieses Salz einem Gehalt von höchstens 114 mg in 0·533 Liter, also rund zirka 230 mg in 1 Liter als Maximum. Die Daten für die anderen Salze müssen wir wieder aus unseren Tabellen approximativ entnehmen.

In einem Wasser von doppelter Konzentration als ursprünglich Usiglios Wasser gehabt hat, würde für die bewußten Salze der Sättigungsgrad ungefähr bei folgenden Gehalten liegen:

<sup>1)</sup> Usiglio, Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France. Ann. de Chimie et Phys. (3) 27, 1849, pag. 92—107, 171—191.

			Prozent
$BaSO_4$	zirka 85 mg	in 1 Liter	= 0·0085
$SrSO_4$	" 1600 mg	" 1 "	= 0·1600
$CaSO_4$	" 7000—8000. mg	" 1 "	= 0·7000
$CaCO_3$	" < 230 mg	" 1 "	= 0·0228

Aus diesen Zahlen können wir leicht herausrechnen, wie viel Baryum- oder Strontiumsulfat in einem Meerwasser von derselben Zusammensetzung wie jene von Usiglio enthalten sein muß, damit diese zwei Salze früher als Kalziumkarbonat ausscheiden können. Man braucht nur die gefundenen Zahlen auf das doppelte Volumen Wasser beziehen, das heißt also: durch zwei zu dividieren.

Der Gehalt an Kalziumkarbonat (0·0114%) des Seewassers des Versuches Usiglios (bei Cetta 5 km von der Küste in einer Tiefe von 3000 m geschöpft) ist aber noch ein relativ hoher, er sinkt anderswo oft bis auf 0·001 und kann auch ganz fehlen. Deshalb kommt noch der Sättigungsgrad nach Verdunstung von vier Fünftel des Wassers, also bei dem Beginn der Gipsabscheidung, in Betracht. Als das ursprüngliche Volumen von 1000 auf 190 reduziert war, beobachtete Usiglio die letzte Kalziumkarbonat- und die erste Gipsabscheidung. Wir hätten also folgende Sättigungszahlen:

			Prozent
$BaSO_4$	zirka 140 mg	in 1 Liter	= 0·014
$SrSO_4$	1800—1900 mg	" 1 "	= 0·190

(Nach dem Versuche Usiglios):

$CaSO_4 + 2 aq$	zirka 8800 mg	in 1 Liter	= 0·880
-----------------	---------------	------------	---------

Baryumsulfat und Strontiumsulfat können also bei der Verdunstung eines Meerwassers mit

3·048%  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NaBr$ , 0·321%  $MgCl_2$ , 0·135%  $CaSO_4$

und 0·0114%  $CaCO_3$  nicht vor Kalziumkarbonat ausgeschieden werden, wenn der ursprüngliche Gehalt an  $BaSO_4$  nicht größer als zirka 43 mg in 1 Liter = 0·0043%, und jener von  $SrSO_4$  nicht größer als zirka 800 mg = 0·16% ist.

Vor dem Kalziumsulfat + 2 aq scheiden sich  $BaSO_4$  und  $SrSO_4$  erst dann, wenn ihr ursprünglicher Gehalt größer als 28 mg = 0·0028%, beziehungsweise 360 mg in 1 Liter = 0·036% ist.

Wir können aber ruhig sagen, daß diese Baryum- und Strontiumgehalte im Meerwasser von mittlerer Zusammensetzung nicht vorkommen, weil solche noch so hoch sind, daß sie quantitativ bestimmbar wären. Aus der Verdunstung von gewöhnlichem Seewasser dürften also keine selbständigen Baryt- oder Cölestinablagerungen entstehen; beide Salze würden sich erst gleichzeitig mit dem Kalziumkarbonat oder mit dem Gips absetzen.

Es ist noch ein extremer Fall zu berücksichtigen. Die Zusammensetzung des bis jetzt in Frage kommenden Wassers entspricht zwar dem Mittel vieler Analysen des Atlantischen und Pazifischen Ozeans, des Nördlichen und des Weißen Meeres; andererseits zeigen aber viele Analysen des Mittelmeeres, der Ostsee und des Toten Meeres nur

den zehnten Teil des Kalziumsulfats, welches die ersten aufweisen. Es ist deswegen noch der extreme Fall zu berücksichtigen, daß sich vor Chlornatrium kein Gips ausscheidet.

In dem Versuche Usiglios fand eine Chlornatriumausscheidung erst statt, nachdem neun Zehntel des Wassers verdunstet waren. Bei dieser Konzentration wäre die Sättigung erreicht mit:

	Prozent
$Ba SO_4$ zirka 70—100 mg in 1 Liter	= 0·01
$Sr SO_4$ „ 2000 „ „ 1 „	= 0·02

$Ca SO_4$  kommt nicht mehr in Betracht, denn wir nehmen an, daß sein Gehalt so klein wäre, daß es selbst bei dieser Konzentration den Sättigungsgrad nicht erreichen könnte.

Beziehen wir die für Baryum- und Strontiumsulfat bestimmten Zahlen auf das ursprüngliche zehnmal so große Volumen Wasser, so finden wir, daß der Gehalt an diesen zwei Salzen größer als 7—10 mg in 1 Liter = 0·001%, beziehungsweise 200 mg in 1 Liter = 0·02% sein muß, wenn ihre Ausscheidung vor jener des Kochsalzes stattfinden soll. Sollten auch diese rohe Zahlen zu groß ausgefallen sein, so handelt es sich noch immer um eine quantitativ bestimmbare Menge, welche von den hervorragenden Analytikern, welche mit Meeresanalysen beschäftigt waren, nicht übersehen worden sein dürfte, wenn das Meerwasser sie tatsächlich in solchen Quantitäten enthalten hätte.

Daß die gelieferte Beweisprobe viel an Genauigkeit zu wünschen übrig läßt, liegt wohl auf der Hand; eine direkte Lösung der Frage, welche erst durch eine Reihe von Baryum- und Strontiumgewichtsanalytischen Bestimmungen im Meerwasser herbeigeführt werden kann, ist wünschenswert.

Es ist mir jedenfalls aus der Literatur kein Barytvorkommen bekannt, dessen Lagerungsverhältnisse für eine Ausscheidung aus verdunstetem Meerwasser sprechen würden. Dafür können Beispiele angeführt werden, welche beweisen, daß die Baryum- und Strontiumsalze gleichzeitig mit Kalk, Gips und Alkalisalz abgesetzt wurden und in denselben spurenweise vorkommen.

Baryumhaltige Kalksteine wurden schon auf pag. 438 erwähnt. Im Gips scheinen Spuren von Baryum und Strontium fast nie zu fehlen, und zwar haben die Versuche von Dieulafait über die Gipsablagerungen von Bex in der Schweiz gezeigt, daß zum Beispiel Strontium in der ganzen Masse diffundiert ist<sup>1)</sup>. Doch erwähnt de Launay<sup>2)</sup> ein Cölestinvorkommen in der Umgebung von Girgenti (Favara bei Licata), wo dieses Mineral zwar mit Gips verbunden ist, doch in selbständigen Schnüren und Linsen auftritt, so daß die oben unter gewöhnlichen Verhältnissen als unmöglich aufgefaßte Genesis

<sup>1)</sup> Dieulafait, Recherches géologico-chimiques sur les terrains salifères des Alpes Suisses et en particulier sur celui de Bex. Compt. Rend. Acc. Sc. Paris 1893, Vol. 96, pag. 718—721. — Gisements assoc. et mode probable de formation de la barytine, de la celestine et de l'anhydrite. Paris, Compt. Rend. Acc. Sc. 1893, Vol. 97, pag. 51—53.

<sup>2)</sup> Fuchs und de Launay, Traité des gîtes métallifères, I. Vol., pag. 586.

hier wenigstens weiter diskussionsfähig wäre. Im Carnallit und Kainit von Westeregeln wurden Cölestinkristalle von Naupert und Wense<sup>1)</sup> gefunden<sup>2)</sup>.

Für die Annahme einer organischen Ausscheidung von Baryumsalz liegt kein Grund vor. Im Gegenteil sprechen die giftigen Eigenschaften fast aller Baryumverbindungen gegen eine solche Annahme, trotzdem, wie oben erwähnt wurde, Forchhammer Spuren von Baryum in Muschelschalen und Seetangen nachgewiesen hat. Die Baryumsalze sind schon in kleinen Mengen sowohl für tierische als für vegetabilische Organismen giftig.<sup>3)</sup>

Auch eine Zersetzung von Baryumsulfat durch Organismen nach einem ähnlichen Prozeß wie die letzteren das Kalziumsulfat des Meerwassers in Karbonat für ihre Schalenbildung umwandeln, ist, nach dem, was über die Umkehrbarkeit dieser Reaktion gesagt wurde, nicht denkbar; denn während bei dem gebildeten Kalziumkarbonat die umgekehrte Reaktion unmöglich wäre, würde Baryumkarbonat schon in der Kälte rasch wieder zersetzt werden, insofern die organische Substanz der Schale<sup>4)</sup>, wenigstens während des Lebens des Tieres, einen genügenden Schutz gegen die Zersetzung nicht darböte.

Der auffallende Gehaltsunterschied von Baryum in kristallinen und sedimentären Gesteinen, welche doch aus der Zerstörung der ersteren entstanden sind, kann also seine Erklärung nicht in selbständigen marinen Ablagerungen, sondern teils in der Konzentration der Baryumsalze in Gipslagern, teils in dem sehr verbreiteten Vorkommen von Barytknollen und -rosetten in Sandsteinen und tertiärem Meersande, wo Baryt auch direkt als Bindemittel auftritt<sup>5)</sup>, finden. In vielen Fällen ist der Kern dieser Konkretionen von Fossilien gebildet<sup>6)</sup>. Weinkauff<sup>7)</sup> zählt zum Beispiel nicht weniger als 64 Arten aus den Barytkonkretionen von Kreuznach auf. Offenbar ist hier die Bildung der Barytknollen auf einen Reduktionsprozeß, welcher

<sup>1)</sup> Naupert A. und Wense W., Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, Berlin 1893, Bd. 26, pag. 875.

<sup>2)</sup> Analysen einiger  $SrCl_2$ ,  $SrSO_4$  und  $Ba$ -haltiger Mutterlaugen sind in: Kirchhoff und Bunsen, Chemische Analysen durch Spektralbeobachtungen (Ann. d. Phys. u. Chem. 1861, pag. 358—360) wiedergegeben.

<sup>3)</sup> Suzuki U., In: Bulletin of the College of Agriculture Komaba Tokio Imp. Univ. V. 4, pag. 69—79, Refer. in: Chemisches Zentralblatt 1900, Bd. II, pag. 126. — Vergl. auch: Haselhoff E., Versuche über die schädliche Wirkung von baryumhaltigen Abwässern auf Pflanzen. Landwirtschaft. Jahrb., Bd. 24, 1895, pag. 962—966. — Das Vorhandensein von Baryum in Abwässern von Steinkohlengruben will er mit dem in den Klüften der Steinkohle eingelagerten Schwerspat erklären.

<sup>4)</sup> Bischof G., Chemische Geologie, Bd. I, pag. 587.

<sup>5)</sup> Siehe die von Delkeskamp beschriebenen Vorkommnisse dieser Art und die darin zitierten zahlreichen Beispiele aus der Literatur (Schwerspatvorkommnisse in der Wetterau usw., Notizblatt d. Ver. f. Erdkunde, Darmstadt 1900, IV. Folge, Heft 21, pag. 47 und 54).

<sup>6)</sup> Collot, Diffusion du barium et du strontium dans les Terrain sédimentaire épigénés. C. R. 141, 1905, 832—834.

<sup>7)</sup> Die tertiären Ablagerungen im Kreise Kreuznach. Verhandl. d. naturw. Vereines d. preuß. Rheinlande u. Westphalens 1859, pag. 65—77, zit. in Delkeskamp a. a. O.

durch organische Substanz<sup>1)</sup> eingeleitet wurde, zurückzuführen, ähnlich wie Schwefelkieskonkretionen. Delkeskamp zitiert nach Ludwig<sup>2)</sup> eben einen Fall, wo Baryt neben Schwefelkies (Bleiglanz), Braunstein und Brauneisen als Kittmittel von Tertiärgeröllen gefunden wurde. Das für die Bildung dieser Sandsteinknollen notwendige Baryum braucht man nicht ausschließlich von dem im Meerwasser gelösten Sulfat ableiten; es ist eher zu denken, daß die faulenden Organismen ihre Reduktionswirkung direkt auf baryumhaltigen Schlamm (siehe auf pag. 444 die Nilabsatzanalysen) ausüben. Das Endprodukt ist aber kein Schwefelbaryum, sondern Schwerspat (vergl. die Reaktionen auf pag. 429).

Die für das Meerwasser angewendeten Kriterien sind auch für Salzseen gültig. Nur sind wir diesmal an keine bestimmte Zusammensetzung des Salzwassers gebunden, so daß lediglich vom theoretischen Standpunkte die Möglichkeit von Schwerspatabsätzen erkannt werden muß. Die Bedingungen für diese Möglichkeit sind annähernd von obigen chemisch-physikalischen Betrachtungen abzuleiten.

In den mir zugänglichen Salzseeanalysen ist indessen nie von einem Baryumgehalt die Rede, so daß wohl anzunehmen ist, daß die Analytiker nur Spuren dieses Elements eventuell vernachlässigt hätten.

Im Meerwasser von normaler Zusammensetzung kann das Baryum nur als Sulfat angenommen werden. Anders ist es aber bei Salzseen. Wie es Quellen und Flüsse gibt, welche sehr arm oder sogar frei von Sulfaten sind, so sind, wenn auch ebenfalls in beschränkter Zahl, Salzseen ohne schwefelsaure Salze bekannt. Es sind dies zum Beispiel einige Salzseen der Krim und der kaspischen Niederung nach den von Roth<sup>3)</sup> zitierten Analysen. In solchen Seen kann Baryum als Chlorid oder Karbonat gelöst bleiben, beziehungsweise ausgeschieden werden. Das Karbonat ist aber unter bestimmten Bedingungen in Alkalichloridlösungen unbeständig (vergl. pag. 427), wovon später noch die Rede sein wird.

Aus dem Gesagten soll nun der Schluß gezogen werden, daß man für die Erklärung der Bildung von Barytlagern sedimentären Ursprungs wohl in den meisten Fällen gezwungen sein wird, unterseeische Baryumquellen heranzuziehen.

#### Deszensions- und Lateralsekretionstheorie.

Vom chemisch-geologischen Standpunkte darf man sie wohl gemeinsam besprechen, denn sie hängen beide mit der Frage der Zir-

<sup>1)</sup> Die Reduktionswirkung von organischen Substanzen darf aber nicht verallgemeinert werden. — Frechmann Ch. O. (Barytes from Addiewell West Colder in Midlothian. Miner. Mag., Vol. VII, Nr. 33, pag. 49—56, 1886) fand in einer und derselben Höhlung im Sandstein neben Schwerspat noch Kalkspat, Eisenkies, Salzwasser, Petroleum und Ozokerit. Leider wurde allerdings das Salzwasser nicht analysiert.

<sup>2)</sup> Ludwig, Blatt Friedberg, pag. 35 ff, zit. in Delkeskamp a. a. O., pag. 49.

<sup>3)</sup> Chem. Geol., I. Bd., pag. 468 u. ff. Vgl. auch: Ochsenius Karl, Bedeutung des orographischen Elements „Barre“ in Hinsicht auf Bildung und Veränderungen von Lagerstätten und Gesteinen. Zeitschrift für praktische Geologie, Berlin 1893, pag. 194 u. 195.

kulation des Schwerspates zusammen. Diese Theorien wurden auch in neuerer Zeit eben für die Erklärung von Schwerspatvorkommnissen von Krusch<sup>1)</sup> und Delkeskamp<sup>2)</sup> angewendet. Diese Autoren gehen von dem häufigen Vorkommen von baryumhaltigen Quellen aus, von denen der letztgenannte ein Verzeichnis von 235 zusammenstellte.

Diese Erscheinung soll auch der Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen sein. Das Vorkommen von Baryum in Thermalwässern wurde schon oben möglichst eingehend besprochen; die dort beschriebenen chemischen Prozesse haben zur Genüge die Anwendbarkeit der Thermaltheorie, welche die Erze und ihre begleitenden Mineralien aus den profunden Regionen der Erdkruste herkommen läßt, für die Erklärung der Baryumvorkommnisse illustriert.

Da wir aber unmöglich sämtliche Baryumquellen, welche eine niedrige Temperatur besitzen, als erkaltete Thermalwässer ansehen können, so muß noch die weitere Frage der Herkunft des Baryums in jenen kalten Quellen, deren Wasser nur aus der Erdoberfläche herrühren kann, erörtert werden.

Die baryumhaltigen Quellen lassen sich vom chemischen Standpunkte in zwei Hauptgruppen einteilen: die sulfathaltigen und die sulfatfreien. Die ersten weisen nur ausnahmsweise einen Baryumgehalt von mehr als 0.001 g in 1 Liter (= 0.0001%) auf. In den sulfatfreien, in der Regel dann nur Chloride enthaltenden Quellen steigt der Gehalt an Baryum bis auf 1 g pro Liter (= 0.1%) und mehr. Daß die Löslichkeit der verschiedenen Baryumsalze dabei die erste Rolle spielt, liegt wohl auf der Hand.

Es war aber eben der Mangel an genügenden Daten über die Löslichkeit des Schwerspates, welcher den älteren Autoren die größte Schwierigkeit bereitete, indem sie das Baryumsulfat für eines der schwerlöslichsten Salze halten mußten. Diese Schwierigkeit ist nun überwunden, denn wir haben in dem physikalischen Kapitel gesehen, daß der Schwerspat zwar in reinem Wasser außerordentlich schwer löslich ist, daß aber schon in sehr verdünnten Salzlösungen ihm eine Löslichkeit zuteil wird, welche jener des Kalziumkarbonats gleich steht. Berücksichtigt man ferner, daß die Löslichkeit des Baryumsulfats mit zunehmender Temperatur rasch wächst, während jene des Kalziumkarbonats anfangs sehr träge steigt und bei hoher Temperatur aber schnell abnimmt und in Alkalichloridlösungen nicht größer ist als in reinem Wasser, so wird es nunmehr klar sein, daß man mit Unrecht die Transportfähigkeit des Schwerspates nicht anerkannt und damit eine unnötige Schwierigkeit kreiert hat. Es steht also fest, daß Schwerspat im Quellenwasser von bestimmter Zusammensetzung relativ leicht löslich ist; ein Gehalt an Chloriden,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,

<sup>1)</sup> Krusch P., Die Zusammensetzung der westfälischen Spaltenwässer und ihre Beziehungen zur rezenten Schwerspatbildung. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., Berl. 1904, Bd. 56, pag. 36, der Monatsberichte.

<sup>2)</sup> Delkeskamp R., Die weite Verbreitung des Baryums in Gesteinen und Mineralquellen und die sich daraus ergebenden Beweismittel für die Anwendbarkeit der Lateralsekretions- und Thermaltheorie auf die Genesis der Schwerspatgänge. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1902, pag. 117—126.

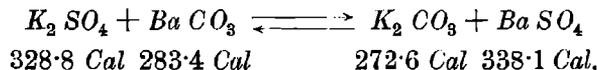
$Mg Cl_2$ ,  $Na Cl$ , von 1 g pro Liter (wie viele Quellen aufweisen) und auch weniger genügt, um die Löslichkeit des Baryumsulfats derjenigen des Kalziumbikarbonats gleichzustellen. So enthält zum Beispiel die *Hambacher* Quelle nicht weniger als 25 mg Baryumsulfat in Lösung <sup>1)</sup>.

Auf die unter Umständen leichte Löslichkeit des Baryts deutet ferner das häufige Vorkommen von Pseudomorphosen; bezeichnend ist in dieser Beziehung der Umstand, daß es sich, bei den meisten unter den bekannten Pseudomorphosen, um Eisenminerale handelt.

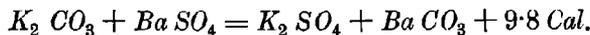
Aus dem Gesagten kann man nun schließen, daß die Herkunft des Baryumsulfats der Quellen nicht bloß auf chemische Prozesse, wie die Zersetzung von Silikaten, Karbiden, Sulfiden usw., welche bei den Thermen besprochen wurden, zurückzuführen ist, sondern auch auf direkte Lösung von Schwerspat.

Es läßt sich also auch in der einfachsten Weise das Vorkommen von kalten baryumhaltigen Quellen erklären. Besonders ins Gewicht fallen hier als Auslaugungsmaterial die barythältigen Sandsteine, welche, wie oben erwähnt wurde, aus vielen Gegenden entweder als barytknollenführende oder als mit Schwerspat zementierte bekannt sind. Neben diesen sind baryumhaltige Kalksteine und Mergel zu berücksichtigen.

Die Zirkulation des Schwerspates selbst ist aber nicht allein von seiner relativ leichten Löslichkeit in chloridhaltigen Quellen abhängig; die Wegführung und Wiederabsetzung von Schwerspat kann auch von chemischen Prozessen auf das kräftigste unterstützt werden. Von diesen ist der doppelten Umsetzung von Alkalikarbonaten und Baryumsulfat, welche auf pag. 422 besprochen wurde, vom chemischen Standpunkte aus, die größte Bedeutung zuzumessen.



Bringen wir die Wärmetönung in der Reaktionsgleichung zum Ausdruck, so haben wir:



Es liegt also eine endothermische Reaktion vor, welche nur unter Wärmezufuhr eintreten kann. Aus dem experimentellen Versuche von *Rose* kennen wir die Temperaturgrenze, bei welcher eine Wärmebindung in der obigen Reaktion stattfindet: die Alkalikarbonate wirken auf Baryumsulfat erst bei einer Temperatur von 25–30°. Stellen wir uns den Fall von zirkulierenden, alkalikarbonathaltigen Wässern vor, welche bei einer Temperatur oberhalb 25° mit barytführenden Sand-, Kalksteinen u. a. m. oder gar mit einem Barytgang oder -lager in Berührung kommen. Den thermochemischen und Massenwirkungsgesetzen gehorchend, wird ein solches Wasser das Baryumsulfat in Baryumkarbonat umwandeln und das letztere in Lösung mitführen, denn in dem gegebenen Falle ist das Alkalikarbonat, welches, wenn auch in verdünnter Lösung, doch kontinuierlich das feste, schwer-

<sup>1)</sup> *Delkeskamp R.*, Schwerspatvorkommnisse in der Wetterau, a. a. O.

lösliche Baryumsulfat durchspült, bei dem chemischen Vorgang wohl in Überschuß anzunehmen. Das baryumkarbonathaltige Wasser wird, wenn keine Mischung mit anderen chemisch verschiedenen Wässern stattfindet, unverändert weiter fließen, so lange die Temperatur oberhalb der bewußten Grenze bleibt. Findet aber eine Abkühlung unter derselben statt, so wird sich die Reaktion umkehren nach der Gleichung:



und das Wasser wird sich mit dem schwerlöslichen Baryumsulfat sättigen, indem der Überfluß abgesetzt wird. Das  $Ba SO_4$  der gesättigten oder ungesättigten wässerigen Lösung kann sowohl durch Verdunstung als durch Änderung der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittel weiter abgesetzt werden. Tritt eine Umwandlung der Chloride ( $Mg Cl_2$ ,  $Fe Cl_3$ ,  $Na Cl$  usw., siehe auf pag. 408), welche die Leichtlöslichkeit des Baryumsulfats bedingen, ein, so kann das eine Fällung von  $Ba SO_4$  zur Folge haben, wie schon Lemberg angedeutet hat<sup>1)</sup>; nicht aber durch Verdünnung, denn die Löslichkeitskurve, zum Beispiel in Chloridlösungen mit zunehmender Konzentration (wie aus dem Diagramm auf pag. 408 ersichtlich ist), zu wenig rasch steigt. Enthält das ursprüngliche Wasser Kohlensäure, so ist ferner zu berücksichtigen, daß Baryumkarbonat zwar in reinem Wasser um eine Kleinigkeit schwerer löslich als kohlensaurer Kalk, dafür aber bedeutend leichter löslich in Gegenwart von freier  $CO_2$  als der letztere ist (vergl. pag. 403 und 412). Somit ist die Bedingung von einer Baryumkarbonatabsetzung wegen Zersetzbarkeit des Bikarbonats noch günstiger als bei kohlensaurem Kalk und es liegt sogar die Möglichkeit einer Konzentration des Baryums in solchen Wässern, welche in baryumhaltigen Kalksteinen zirkulieren, vor.

Die Anwendbarkeit der beschriebenen umkehrbaren Reaktion in der Frage der Zirkulation des Schwerspates geht aus der Leichtigkeit, mit welcher Thermalwässer und noch häufiger Tageswässer den gegebenen Temperaturbedingungen entsprechen können, hervor.

Etwas schwieriger ist die Erklärung des Vorkommens von Chlorbaryum in Quellen, denn wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Baryumchlorid von löslichen Sulfaten zersetzt wird, ist seine Existenz nur in sulfatfreien Quellen möglich.

Der Leichtlöslichkeit von  $Ba Cl_2$  entsprechend, steht der Gehalt dieses Salzes in Quellen jenem des Baryumsulfats weit zurück. Die reichsten Baryumquellen dürften wohl, unter den bekannten, jene von Tarentum am Alleghani<sup>2)</sup> mit 1.1196%  $Ba$  und die Newcastle-Upon-Tine<sup>3)</sup> mit 1.2289%  $Ba$  (= 1.372%  $Ba Cl_2$ ), entsprechend 13.7 g in 1 Liter, sein. Es ist der Mühe wert, die Leistungsfähigkeit einer solchen Quelle zu veranschaulichen. Für jeden Se-

<sup>1)</sup> Lemberg J., Über Silikatumwandlungen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., Berlin 1876, Bd. XXVIII, pag. 534 und 535.

<sup>2)</sup> Bischoff, Chem. Geol., II. Bd., pag. 225, II. Aufl.; II. Bd., pag. 1699, I. Aufl.

<sup>3)</sup> Clowes Fr., Proc. Soc. roy. London 1899, pag. 374, und Dr. Bedson Ph., The Composition of certain colliery waters. The Journal Soc. Chem. Industry, Vol. 6, pag. 712—714. 1887.

kundenliter transportiert die Newcastle-Upon-Tine-Quelle in vierundzwanzig Stunden über eine Tonne Chlorbaryum, und zwar genauer 1183 *kg*  $BaCl_2$ , welche 2090 *kg*  $BaSO_4$  entsprechen. Unter günstigen Umständen könnte also eine solche Quelle in einem einzigen Jahre mehr als 700 Tonnen Schwerspat absetzen und in zirka 20 Jahren eine Spalte von 100 *m* Länge, 1 *m* mittlerer Breite und 30 *m* Tiefe, welche einem Gesamtvolumen von etwa 3000 *m*<sup>3</sup> entspricht, ausfüllen; alles nur pro Sekundenliter berechnet. Alle günstigen Bedingungen scheinen in der Lautentaler Solquelle<sup>1)</sup> im Harz erfüllt zu werden. Dort kommt eine Quelle, welche nur Chloride enthält, und zwar pro Liter:

	Gramm
Chlorbaryum	0·318
Chlorstrontium	0·899
Chlorkalzium	10·120
Chlormagnesium	4·360
Chlornatrium	68·168
Chlorkalium	0·458

mit Grubenwässern, welche  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl_2$  gelöst führen, in Berührung. Im Mittel enthalten die sieben verschiedenen Wasserzuffüsse, welche analysiert wurden, 0·6 *g* gebundenes Schwefelsäureanhydrid. Die Bildung von Schwerspat konnte hier schrittweise auf Grund von zahlreichen Analysen verfolgt werden. Das Quantum  $BaSO_4$ , welches sich in einer Periode von drei bis fünf Jahren bloß in den Pumpröhren als 2 *cm* dicke Kruste absetzt, beträgt über 2000 *kg*. Geht man von einem durchschnittlich fließenden Solquantum von 40 Litern pro Minute aus, so ergibt sich, daß die Sole 6·5 Tonnen Chlorbaryum, entsprechend 7·3 Tonnen Schwerspat und 17·8 Tonnen Chlorstrontium oder 20·7 Tonnen Cölestin, in einem Jahre transportiert.

Darum erscheint die Frage der Herkunft des Chlorbaryums in Quellen von großem Interesse. Handelt es sich um Thermen, welche ihre Mineralisation aus den profunden Regionen der Erdkruste ableiten, so wurde schon die Bildung von Chlorbaryum in dem betreffenden Abschnitt erklärt. Es kann nämlich entweder Salzsäure (welche zum Beispiel aus der Entgasung eines Magmas herrühren kann) direkt in die Quelle kommen oder sind es Alkalichloride, welche Baryumsilikate zersetzen. Besonders im letzteren Falle sollen sich aber lediglich sehr verdünnte Baryumchloridlösungen bilden. Wie es auch sei, dürften solche Prozesse in der Bildung von reichen kalten Baryumsolen beschränkte Anwendung finden. Es ist hier eher an Auslaugungen von salzhaltigen Schichten, wenn nicht direkt von Salzlagern, zu denken.

Wir können unsere Betrachtungen an jene über die Sedimentationstheorie anknüpfen. Es war dort die Rede, daß aus dem Meerwasser mittlerer Zusammensetzung das Baryumsulfat, weil es in minimalen Spuren darin vorkommt, den physikalischen Gesetzen nach, nicht selbständig (bei der Verdunstung des Wassers) ausgeschieden

<sup>1)</sup> Lattermann Georg, Die Lautentaler Solquelle und ihre Absätze. Jahrbuch der k. preuß. geol. Landesanstalt, Berlin 1868, pag. 259—283.

werden kann, sondern sich gleichzeitig entweder mit Gips oder gar erst mit Kochsalz absetzen wird. Stellen wir uns nun die Aufgabe, die chemischen Prozesse, welche sich zwischen Erdalkalisulfat und Kochsalz mit seinen Begleitsalzen abspielen können, zu studieren. In dem Kochsalz sind oft, mitunter in großer Menge, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgase nachgewiesen worden (zum Beispiel in Wieliczka). Die Anwesenheit von  $H_2S$  deutet wohl auf Reduktionsprozesse, hervorgerufen von organischen Substanzen auf Kosten der Erdalkalisulfate. In der Karabugas-Bucht<sup>1)</sup> finden zum Beispiel besonders im Frühjahr nach H. Maksimowitsch ganze Herden von Häringen und anderen Fischen, ja sogar jungen Seehunden, in dem zu stark salzigen Wasser (22—23° Beaumé an der Oberfläche) und infolge der Schwefelwasserstoffemanationen den Tod. Unter solchen Umständen kann sich der Reduktionsprozeß sogar im großen Maßstab vollziehen. Die Reduktion führt nun die Erdalkalisulfate in Sulfide, beziehungsweise in Sulfhydrate über. Eine Umsetzung zwischen Bariumsulfid und einer konzentrierten Kochsalzlösung findet nach Withe<sup>2)</sup> statt. Bekannt ist die Zersetzung der Erdalkalisulfate durch Wasser, Kohlensäure und Alkalikarbonate. Wasser, zumal in Überschuß, zersetzt das Sulfid in Sulfhydrat und Hydrat; Kohlensäure führt es in Karbonat über, ebenso Alkalikarbonate, besonders wenn die wässrige Lösung verdünnt ist. Zwischen Erdalkalibicarbonaten und Alkalichloriden findet nun eine Wechselwirkung statt, welche in dem uns beschäftigenden Falle zur Bildung von Baryumchlorid führen kann.

Ist in dem Kochsalz freie Kohlensäure vorhanden, so kann dieselbe auf Alkalichloride bei sonst günstigen physikalischen Bedingungen<sup>3)</sup> einwirken, unter Bildung von Alkalikarbonaten. Wird in dieser Weise Alkalikarbonat oder Alkalibicarbonat gebildet oder waren sie schon im Kochsalz, so kann Baryumsulfat bei den bekannten Verhältnissen direkt in Baryumkarbonat überführt werden und das letztere seinerseits mit Alkalichloriden reagieren. Die Schlußreaktion kann, günstige physikalische Bedingungen vorausgesetzt, auch in diesem Fall zur Bildung von Baryumchlorid führen. Daß diese Prozesse sowohl bei der Bildung der Sole als auch später sich abspielen können, liegt

<sup>1)</sup> Arbeiten der Karabugas-Expedition. Chemie des Kaspischen Meeres (russisch). Mem. hydrolog. St. Petersburg. Livr. XXII, pag. 266—307, 1903. Ausgabe des Akerbaudepartements. Siehe Referat in Zeitschr. f. prakt. Geol. — Fürer, Salzbergbau und Salinenkunde.

<sup>2)</sup> Withe J., The occurrence of barium compounds in Artesian well Water. In Analyst, Vol. 24, pag. 67—71. Jahresber. f. 1899, pag. 633—34.

<sup>3)</sup> Kohlensäure ist in *Na Cl*-haltigem Wasser leichter löslich als in reinem Wasser; das Natriumchlorid wird von  $CO_2$  zersetzt mit Bildung von *HCl*. (Müller H., Ber. der deutsch. chem. Ges. 1870, pag. 40.) Die Umsetzung findet unter Druck noch leichter statt. (Schulz II., Die Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure. Pflügers Archiv 1882, Bd. 27, pag. 454—484.) Eine gleiche Wirkung auf Natriumchlorid haben Alkalibicarbonate, ferner Karbonate von *Mg*, *NH<sub>3</sub>* und *Ca*. (Schlüsing et Roland, Memoire sur la fabrication du carbonate de soude. Ann. de Chim. et Phys. [4], 1868.) Über die ähnliche Umsetzung von Erdalkalichloriden vergleiche pag. 427. Auch in Gegenwart von Kalziumsulfat kann aus *Na Cl* ein Karbonat entstehen. (Anthon E. F., Chem. Zentralblatt, 1864, pag. 969; Bull. Soc. Chim., Paris 1864 [2], I., pag. 347.) Über die Temperaturverhältnisse der Steinsalzlager vergleiche Doelter C., Petrogenesis. Braunschweig, 1906. pag. 245.

es wohl auf der Hand. Man braucht also nicht Baryumsalze und Alkaliverbindungen in einem und demselben Lager schon ursprünglich anzunehmen, sondern kann die Sole erst in ihrem unterirdischen Verlauf Kohlensäure und Baryumsulfat aufnehmen. Der letztere Fall dürfte bei geologischen Prozessen sogar wichtiger sein, denn Barytsalze sollten sich nur ausnahmsweise anders als in Spuren in Salzablagerungen finden. Doch muß auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, daß die Auflösung einer salzigen Schicht unter gegebenen Temperaturverhältnissen zu einer Anreicherung der Baryumsalze führen kann. Diese beruht auf der verschiedenen Löslichkeit des Baryumchlorids und des Chlornatriums. Beide sind gleich löslich bei zirka  $25^{\circ}$ , mit zunehmender Temperatur steigt aber die Löslichkeit des  $BaCl_2$  viel rascher als jene des Kochsalzes (wie aus dem Diagramm auf pag. 400 ersichtlich ist), während unter  $25^{\circ}$  Natriumchlorid löslicher als Baryumchlorid ist. Findet die Auslaugung bei Temperaturen, welche oberhalb oder unterhalb  $25^{\circ}$  liegen, statt, so ist eine Anreicherung möglich. Im ersten Falle wird nämlich die Sole ein Salzgemisch enthalten, in welchem die relative Menge von  $NaCl$  und  $BaCl_2$  im Vergleich mit jener des Salzlagers, beziehungsweise der salzigen Schichten zugunsten des Baryumchlorids geändert wurde, im zweiten Falle wird die progressive Auslaugung einen an  $BaCl_2$  immer reicheren Rest zurücklassen, der etwas später in Lösung geht und zu einer temporär reichen Baryumquelle Ursprung gibt. Man kann schließlich auch den Fall einer Mischung von Baryumkarbonat- und Alkalichloridlösungen berücksichtigen. Ein  $BaCO_3$ -haltiges Wasser ist aus einem artesischen Brunnen in Derbyshire bekannt<sup>1)</sup>; es enthält 1.77  $BaCO_3$  auf 100.000 Teile.

Nicht alle Salzlager und salzigen Schichten sind aber aus dem Meere entstanden, sondern auch aus Salzseen, Salzstümpfen und Salzlagern; diese können auch sulfatfrei sein, ebenso wie in vielen Solen die Sulfate vollständig fehlen. Eine interessante Rolle dürfte übrigens in dieser Beziehung auch die in den argentinischen Pampas, in der Umgebung des Aralsees und in den großen Depressionen des nordamerikanischen Westens beobachtete Trennung von Sulfaten und Chloriden in den Salzlagern und an den Rändern der Depressionen spielen<sup>2)</sup>. Es ist also auch die Möglichkeit von einer einfachen Auslaugung des Chlorbaryums aus sulfatfreien Salzlagern vorhanden.

<sup>1)</sup> Withe J., Analyst 24, pag. 67--71. In größerer Tiefe wechselte die Zusammensetzung des Wassers, welches bis 40-70 Teile Baryumchlorid in 100.000 Teilen Wasser enthielt. White nimmt eine Reduktion des Sulfats durch Kohle und eine Umwandlung des entstandenen Sulfids durch konzentrierte Kochsalzlösung in Chlorid vor. Die Reduktion mit Kohle erfordert aber eine sehr hohe Temperatur; viel einfacher, sowohl vom chemischen als auch vom geologischen Standpunkt, erscheint mir unter den von Withe beschriebenen Verhältnissen eine direkte Umwandlung des Baryumkarbonats in Chlorid eben durch Alkalichloride. Über die Reduktion von Baryumsulfat vergl. pag. 423; die Mitwirkung von Kohle ist nicht notwendig.

<sup>2)</sup> Ochsenius C., Barrenwirkungen. Zeitschr. f. prakt. Geologie 1893, pag. 194--195. — Führer F. A., Salzbergbau und Salinenkunde. Braunschweig 1900, pag. 19. — Groth P. fand natürlichen Barytsalpeter in einer älteren chilenischen Mineraliensammlung (in Zeitschr. f. Kristallogr., Bd. VI, pag. 195).

Soviel über den Ursprung baryumhaltiger Solen. Was ferner die Bildung von  $Ba SO_4$  betrifft, so wurde schon die chemische Wirkung der Sulfaten auf eine Baryumchloridquelle bei der Thermaltheorie (pag. 83) und in dem chemischen Abschnitt besprochen; es soll aber hier noch an eine Reaktion erinnert werden, welche vom geologischen Standpunkt nicht wenig wichtiger sein sollte, indem sie über das so oft beobachtete Zusammenvorkommen von Quarz und Baryt weiteren Aufschluß geben kann. Chlorbaryum wird nämlich von einer überschüssigen Menge kieselsauren Natrons in Baryumsilikat umgewandelt. Die gleichzeitige Absetzung von Quarz und Schwerspat setzt also nicht unbedingt einen ursprünglichen Baryumsilikatgehalt in der betreffenden Quelle, wie auf pag. 441 bei der Besprechung der Thermaltheorie angenommen wurde, voraus, sondern es genügt auch die Mischung einer Baryumsolquelle mit einer Kieselquelle, welche vorzugsweise eine Therme sein könnte. Enthält die Kieselquelle viel Alkalisilikat oder überwiegt sie sonst an Ergiebigkeit die Solquelle, so wird sich Baryumsilikat bilden, das aber entweder sofort oder später zersetzt werden kann (vergl. pag. 431) und als Schlußprodukte Quarz und Baryt geben.

Zusammenfassend sind also vom chemisch-physikalischen Standpunkte beide Theorien sowohl die Lateralsekretion als die Deszension annehmbar; es fehlt sogar, wie soeben auseinandergesetzt wurde, nicht an Übergängen zur Thermaltheorie. Besonders zu betonen ist, daß die Schwerlöslichkeit des Baryumsulfats diesbezüglich nicht als Schwierigkeit betrachtet werden soll, denn es fehlt weder an Lösungsmitteln noch an chemischen Reaktionen, welche Baryt in leichtlösliche Verbindungen überführen können. Besonders die Deszensionstheorie kann sich auf ein gutes Material von direkten Beobachtungen stützen, von welchen jene von Lattemar und Clowes besonders hervorzuheben sind.

Auch in bezug auf metasomatische Erscheinungen<sup>1)</sup> dürfte das, was über die Löslichkeit und Transportfähigkeit des Baryts gesagt wurde, maßgebend sein.

### c) Überblick.

Es soll nun am Schluß dieses chemisch-geologischen Studiums der Versuch gemacht werden, die Entstehungsbedingungen des Schwerspates zu überblicken. Zu diesem Zwecke sollen die gewonnenen Resultate derartig gruppiert werden, daß die zwei maßgebenden Faktoren, Auflösungs- und Absetzungsprozeß, zum Ausdruck kommen. Wir werden also betrachten A) die Lösungsmittel, B) die Herkunft des Baryums, C) die Absetzung von Schwerspat.

<sup>1)</sup> Eine metasomatische Entstehungsweise wurde neuerdings für die Schwerspatgänge des Oberharzes in Anspruch genommen. Vergl. Everding H., Die Schwerspatvorkommen am Rösteberge und ihre Beziehung zum Spaltenetz der Oberharzer Erzgänge. Zeitschr. für prakt. Geol., Berlin 1903, pag. 89—106.

### A. Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel kommen in Betracht: 1. Wasser, 2. Salzlösungen (wässrige), 3. Säurelösungen (wässrige). Diese Lösungsmittel können entweder direkt wirken oder indirekt, das heißt erst nach erfolgter chemischer Umwandlung des Salzes in eine neue Verbindung, welche sowohl leichtlöslicher oder auch schwerlöslicher als die ursprüngliche sein darf.

1. Wasser. a) Die Reihenfolge der wichtigsten Baryumsalze, welche direkt, das ist ohne Zersetzung in Wasser, löslich sind, ist folgende: Sulfat, Karbonat, Silikat, Fluorid, Chlorid.

b) Eine ganze Reihe von Baryumverbindungen wird von Wasser zersetzt unter Bildung einer leichtlöslichen Verbindung. Es sind diese das Hydrür, Karbid, Nitrid, Argonid, Silizid, Borid, Phosphid, Arsenid, Sulfid, Borat, Sulfosilikat.

2. Salzlösungen. Es werden nur jene, welche als Lösungsmittel für schwerlösliche Salze in Betracht kommen, berücksichtigt.

a) Wahrscheinlich ohne Zersetzung wird das Sulfat in folgenden Salzlösungen, welche progressiv geordnet sind, gelöst: Magnesiumchlorid-, Natriumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Eisenchlorid-, Aluminiumchloridlösung.

b) In eine leichtlöslichere Verbindung wird das Sulfat von Alkalikarbonatlösungen, das Karbonat von Chlorkalziumlösung, das Bikarbonat und das Silikat von Alkalichlorid, das Kieselfluorbaryum, das Plumbat und das Ferrat von Alkalikarbonatlösungen umgesetzt.

3. Säurelösungen. Kohlensäurelösung. Direkt als Bikarbonat geht das Karbonat in Lösung; erst nach erfolgter Zersetzung entweder als Karbonat oder als Bikarbonat werden Plumbat, Ferrat, Borat, Silikat gelöst. Andere Säurelösungen kommen höchstens für das Sulfat in Betracht und dürften im allgemeinen nur eine sehr beschränkte Anwendung finden.

### B. Die Herkunft des Baryums.

Als Quellen für Baryumverbindungen sind, abgesehen von der Barysphäre, 1. das Magma, 2. die feste Erdkruste, und 3. die Hydrosphäre zu betrachten.

1. Das Magma. In dem Magma sind Verbindungen wie Baryumhydrür, Karbid, Silizid, Nitrid, Borid und vielleicht auch das Phosphid, Sulfid und Arsenid existenzfähig.

2. Die feste Erdkruste. a) Kristallinische Gesteine. Neben den soeben aufgezählten Verbindungen nimmt eine Hauptstelle das Silikat (wohl Polysilikate verschiedener Zusammensetzung) und unter bestimmten Verhältnissen das Sulfosilikat ein.

b) Kalksteine, Mergel, Quarzsandsteine. Im Kalkstein kommt Baryum hauptsächlich als Karbonat, im Sandstein als Sulfat neben Karbonat vor; in Mergeln und Tonen auch als Silikat; im Flußschlamm (Nil) auch als Karbonat.

c) Gipslager, Salzlager (und salzige Tone). Es sind mehrere Verbindungen nebeneinander möglich: neben dem Sulfat, welches zumal in Gips seine bevorzugte Stelle behält, sind noch das Sulfid, Chlorid,

Karbonat und das Bikarbonat existenzfähig. In Nitratlagern kommt in erster Linie das Nitrat in Betracht.

d) Baryumlagerstätte. Schwerspat, Witherit, Barytokalzit, Harmotom.

3. Die Hydrosphäre. Sehen wir von den Quellen, welche die verschiedensten Verbindungen enthalten können, ab, so ist das Sulfat die vorherrschende und im Meer die ausschließliche Verbindung; ausnahmsweise können in Flüssen, Salzseen und Salzlacken das Karbonat und das Chlorid existieren.

Von primärem Ursprung ist das Baryum des Magmas und der Eruptivgesteine nur insofern Aufschmelzungsvorgänge nicht eingreifen.

### C. Die Zirkulation des Baryums.

Eine Zirkulation kann stattfinden: 1. durch Diffusion im gasförmigen Zustande (Sublimation), 2. im flüssigen (geschmolzenen) Zustande durch Injektion, 3. durch Diffusion im festen Zustande, 4. durch Auflösung im Wasser, in Salz- und Säurelösungen.

Die Zirkulationsprozesse ad 1—3 dürften wohl entweder keine nennenswerte oder jedenfalls eine sehr beschränkte Anwendung bei der Bildung von Baryumlagerstätten finden.

1. Diffusion. Eine Diffusion im gasförmigen Zustande der bei sehr hohen Temperaturen beständigen Baryumverbindungen ist sowohl aus dem flüssigen wie aus dem festwerdenden Magma möglich. Bei Senkungen von Erdkrustschollen und bei vulkanischen Erscheinungen sind die Bedingungen einer Sublimation auch aus festen und flüssigwerdenden Gesteinen denkbar. Die Anwesenheit von leichtflüchtigen Salzen dürfte die Sublimation fördern<sup>1)</sup>.

2. Injektion. Wegen seines niederen Schmelzpunktes und seiner Beständigkeit käme hier eventuell das Karbonat (Schmelzpunkt 795°, Zersetzungspunkt 1400°) in Betracht.

3. Diffusion im festen Zustande. Die Umwandlung von Witherit in Schwerspat unter hohem Druck und in Anwesenheit von festen Sulfaten sollte hier eventuell berücksichtigt werden, wenn Tiefen- oder Lokalverhältnisse die Mitwirkung von Wasser ausschließen oder beschränken sollten.

4. Wässerige Lösungen. a) Im juvenilen b) im vadosen Wasser und in deren Salzlösungen.

a) Juveniles Wasser und dessen Salz-, Säure- und Gaslösungen<sup>2)</sup> können entstehen: 1. bei Festwerden und Abkühlung des Magmas (Abkühlung der Erde, Intrusionen, Eruptionen), 2. bei der Wiederaufwärmung von Eruptivmassen durch Schollensenkung, Intrusionen, Eruptionen, 3. bei der Diffusion von Gasen durch die Erdkruste.

b) Vadoses Wasser. Daß zwischen beiden mitunter sehr enge Beziehungen existieren und alle möglichen Mischungen stattfinden können, liegt wohl auf der Hand.

Juveniles Wasser nimmt aus seiner Ursprungsstelle hauptsächlich Salze, welche als primär bezeichnet werden können, insoferne sie aus

<sup>1)</sup> Nach Traube, Zentralblatt f. Min. 1901, pag. 682.

<sup>2)</sup> Stickstoff, Argon, Néon, Helium, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H u. a. (nach Ramsay, Gautier, Moreau, Desgrez u. a.).

dem Magma oder aus den Eruptivgesteine entstammen und löst in demselben Sinne in der Regel gleichzeitig reichlich Säure und Gase; Vadoses Wasser löst sekundäre Salze aus der Sedimenten und primäre aus Eruptivgesteine, aber diesmal in den meisten Fällen ohne nennenswerte Säure- und Gasaufnahme.

5. Mechanischer Transport, zum Beispiel von baryumhaltigem Flußschlamm (Nil).

#### D. Absetzung von Baryumsulfat.

Eine Absetzung von  $BaSO_4$  kann stattfinden a) durch direkte chemische Fällung, b) Temperatur-, c) Druckschwankungen, d) Änderung der Lösungsgenossen, e) Abdunstung, f) mechanische Absetzung.

a) Chemische Fällung. Vergleiche auf pag. 433 die betreffenden Reaktionen. Außerdem ist eine indirekte Fällung zu berücksichtigen, nämlich das Mitreißen von Baryumsalzen durch andere Niederschläge.

b) Temperaturschwankungen. Das Maximum der Empfindlichkeit von gesättigten Salzlösungen gegenüber Temperaturschwankungen liegt oft innerhalb bestimmter Grenzen, welche für verschiedene Salze manchmal beträchtlich differieren. Bei den für uns wichtigsten Salzlösungen liegt das Maximum der Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen für:

$BaO$ - Lösungen bei	60°—(100°?)
$SrO$ " "	75°—(100°?)
$CaO$ " "	(fast indifferent)
$BaSO_4$ " "	20°—(100°?)
$SrSO_4$ " "	9°—35°
$CaSO_4$ " "	90°—160°
$BaCl_2$ " "	(fast indifferent bis 200°)
$CaCO_3$ " "	100°—150°
Quarzlösungen in Wass. bei	225°—350° (?)
" " Natr. bor. bei	60°—175°

Die angegebenen Temperaturgrenzen sind die günstigsten für eine rasche Absetzung des Salzes aus der betreffenden gesättigten Lösung, beziehungsweise für die Sättigung verdünnter Lösungen. (Vergleiche die Diagramme auf pag. 399 u. ff.) Bei manchen Erscheinungen in Tiefenunterschieden dürften überhaupt ähnliche Temperaturgrenzen eine Rolle spielen.

c) Druckschwankungen. Es gilt im allgemeinen dasselbe was für Temperaturschwankungen eben gesagt wurde. Das Maximum der Empfindlichkeit für Baryumkarbonat liegt zwischen 0 und 100 *cm* Quecksilberdruck. Über  $H_2S$ -Lösungen, welche ebenfalls in Betracht kommen, liegen keine Daten vor.

d) Änderung der Lösungsgenossen. Die Wichtigkeit dieses Vorganges geht aus dem, was auf pag. 452 mitgeteilt wurde, hervor.

e) Abdunstung vom Quellenwasser (Thermen), Flußwasser (Nil), vom Meer, den Salzseen und Salzlachen.

f) Mechanische Absetzung vom baryumhaltigen Schlamm (zum Beispiel Nil).

Bei der Mannigfaltigkeit der chemischen und physikalischen Prozesse, welche zur Bildung des Baryts führen, dürfte die Entscheidung über die Entstehung eines bestimmten Barytvorkommnisses schwerfallen, wenn man nicht sonst aus den geologischen Lagerungsverhältnissen wichtige Schlüsse ziehen könnte. Was aber speziell die chemische Seite des Problems betrifft, so ist die Mineralienbegleitung des Schwerspat es ein sehr wichtiges Kriterium. Die begleitenden Mineralien gestatten, uns, bis zu einem gewissen Grade, über die Natur und die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels zu orientieren. Die letztere ist im allgemeinen verschieden anzunehmen, je nachdem die erstgenannte: Karbonate, Snifide, Sulfate, Fluoride usw. sind. Darum dürfte wohl die Erklärung solcher Schwerspatvorkommnisse, welche nur aus diesem einzigen Mineral bestehen, in der Mehrzahl der Fälle am meisten unsicher sein.

Es ist in dieser Beziehung interessant, die gewöhnlichen Begleiter des Schwerspat es auf den Gängen statistisch zu studieren. Ich habe in dieser Richtung einen kleinen Versuch auf Grund der von Breithaupt<sup>1)</sup> gesammelten Daten, welche bis zu einem gewissen Grade einheitliches Material darbringen, gemacht. Es sind dort gegen 80 Gänge aufgezählt, welche Schwerspat als Gangart führen, und welche folgende für uns in Betracht kommende Mineralkombinationen zeigen:

Schwerspat mit Flußspat	13mal
Kalkschwerspat mit Flußspat	13 „
Schwerspat mit Kalkspat	13 „
Schwerspat mit Eisenspat	13
Schwerspat mit Quarz	22 „

Es genügt diese einfache Zusammenstellung, um auf zwei für die Barytgenese wichtige, wenn auch meistens nur vorübergehende Phasen, aufmerksam zu machen. Ich erinnere an die Rolle, welche das leichtlösliche und von Kalziumsalzen leicht zersetzbares Baryumfluorid in der Transportfrage des Baryums spielen soll und die Fähigkeit des Baryumkarbonats, aus Metallsalzen die betreffenden Oxyde niederzuschlagen (vergl. pag. 426). Wir lernen ferner, daß unter den Gangarten die Erdalkaligruppe ausschließlich von den schwerlöslichsten und gleichzeitig beständigsten Verbindungen vertreten ist. Strontium ist fast ganz ausgeschlossen; es ist das eine natürliche Folge seiner mittleren Stellung zwischen *Ba* und *Ca*.

Es existiert ein inniger Zusammenhang zwischen der Verbreitung der Elemente der Erdalkaligruppe auf Gänge und ihre chemischen

<sup>1)</sup> Breithaupt A., Die Paragenese der Mineralien, Freiberg 1849. Im Thüringer Wald ist Flußspat ein gewöhnlicher Begleiter des Schwerspat es auf den Gängen innerhalb der kristallinen Gesteine. (Hans Mentzel, Die Lagerstätte der Stahlberger und Klinger Störung im Thüringer Wald. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1898, pag. 278, Berlin.)

und physikalischen Eigenschaften. Demgegenüber treten andere (zum Beispiel geologische) Faktoren ganz zurück.

Kalzium ist von seinem Fluorid und Karbonat vertreten, weil beide beständig und sehr schwer löslich sind; das Sulfat ist beständig aber zu leicht löslich. Baryum ist fast ausschließlich mit Schwefelsäure gebunden; das Karbonat ist so wie ausgeschlossen (obwohl es nur um eine Kleinigkeit löslicher als  $CaCO_3$  ist) wegen der großen Leichtigkeit mit welcher es in Sulfat übergeführt werden kann. Strontium ist viel seltener vertreten, nachdem seine Verbindungen entweder leicht löslicher oder weniger beständig als jene des *Ca* und *Ba* sind; darum kann es nur sehr selten auf Erzgänge fixiert werden; es folgt sonst dem Schicksal der Alkaliverbindungen, welche nur im Meer ihre Ruhestätte finden. Nicht also die mehr oder minder große Verbreitung der Alkalien und Erdalkalien in den Silikatgesteinen, sondern ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind für ihr relatives Vorkommen als Begleiter der Erzlagerstätten maßgebend.

Was die zwei uns speziell beschäftigenden Barytvorkommnisse von Mte. Calisio bei Trient und Darzo—Storo in Judikarien betrifft, so handelt es sich um solche Lagerstätten, wo sowohl die Mineralbegleitung als auch die Lagerungsverhältnisse in beiden verschiedenartig sind und uns eine genügende Orientierung in bezug auf ihre Genesis gestatten.

Der Schwerspat von Mte. Calisio bildet linsenförmige Lager und tritt als Sulfidbegleiter auf, während bei Darzo und Storo typische Lentikulargänge mit Quarzbegleitung vorliegen. Daß die Entstehungsweise der zwei Vorkommnisse demzufolge eine verschiedene sein dürfte, liegt wohl auf der Hand.

#### IV. Die Genesis des Barytlagers von Mte. Calisio.

Die Lagerungsverhältnisse des Bleiglanzes und des Schwerspates sollen zunächst in genetischer Beziehung nochmals besprochen werden.

Es wurde schon in der geologischen Beschreibung festgestellt, daß die Bleiglanzerzkörper sowie die Barytlinsen an einen bestimmten stratigraphischen Horizont gebunden sind, und daß sie in einer und derselben Bank der Bellerophonkalke sich weithin verfolgen lassen. Bleiglanz und Baryt stehen ferner in engem Zusammenhange, indem der Schwerspat als Gangart des Bleiglanzes lokal auftritt, so daß an einem genetischen Zusammenhange beider Mineralien nicht zu zweifeln ist. Doch in der Art und Weise des Auftretens weisen sie einige Verschiedenheiten auf. Baryt bildet typische Linsen, bei welchen Länge und Breite ungefähr gleich sind, während die dritte Dimension jener eines Lagers entspricht. Der Bleiglanz ist dagegen nur selten und lokal als Linse ausgebildet, insofern er wenigstens nicht von barytischer Gangart begleitet wird. Tritt der letztere relativ seltene Fall ein, so ist er selbstverständlich an die Dimensionen der Barytlinse angepaßt und er bildet dort meist einfache, aber manchmal

auch doppelte Lagen von verhältnismäßig geringer Mächtigkeit. Sonst aber bildet der Bleiglanz, wo er direkt in dem Kalkstein eingebettet ist, unregelmäßige Körper, welche, soweit die Form der Abbaustollen es noch erkennen läßt, eine mehr oder minder schlauchförmige Gestalt gehabt haben müssen. Leider lassen sich heute bei dem Eifer, mit welchem die mittelalterlichen Bergknappen sogar die dünnsten Schnüre des an Silber hochhältigen Bleiglanzes mitgenommen haben, nur schwer die Details der Form der Erzkörper erkennen. Das steht aber einmal fest, daß, wie die Begehung der verlassenem Stollen lehrt, der Bleiglanz kein kontinuierliches Lager bildete, sondern meistens als schlauchförmiger Erzkörper von etwa 1 m Breite und 50 cm Dicke auftrat. Wo mehrere Körper zusammentraten, dürfte der Bleiglanz in jeder Dimension zugenommen haben, bis zur Bildung von einigen zehn Meter breiten und langen und ein paar Meter mächtigen Massen. Dafür zeugen wohl einige große 50—60 m lange, 20—30 m breite und 2—3 m hohe Hohlräume, deren künstliche Entstehung durch Meißelspuren an den Felswänden unzweifelhaft bewiesen wird, und welche einer einzigen Masse von der angegebenen Dimension oder mehreren, von sehr dünnen Schichten tauben Mittels getrennten Erzlagen entsprechen müssen. Die einzelnen schlauchförmigen Erzkörper lagen aber dicht nebeneinander, so daß die Stollen in der Regel nur von einer sehr schmalen Scheidewand getrennt sind.

Die Art des Bleiglanzauftretens entspricht, für sich allein betrachtet, wohl den Lagerungsverhältnissen, welche man sonst als metasomatisch zu erklären pflegt.

Dagegen ist an der Sedimentärnatur des Schwerspatlagers kaum zu zweifeln. Das konstante Gebundensein an ein bestimmtes Niveau, das oben erwähnt wurde, wird selbstverständlich als kein Beweis dafür angesehen. Als solcher dürfte aber wohl mit Recht das Wechseln von dünnen Lagen Kalkstein und Schwerspat angeführt werden. Wo die Barytlinse auszuweichen scheint, habe ich nämlich an mehreren Stellen eine Wechsellagerung von fingerdicken, oft leichtgewellten, dunklen Kalksteinlagen mit ebenso dicken, schneeweißen, genau parallelen Barytlagen beobachtet. Man kann bei 20—40 solcher weißer und dunkler Schnüre im Profil beobachten. Die Natur der Kalksteinlager ist genau dieselbe als wie der Kalkbänke des oolithisch-dolomitischen Niveaus, welche im Mittel eine Mächtigkeit von 1—2 m haben, kompakt und massig sind und keine Andeutung einer Blätterstruktur zeigen. Unter solchen Umständen würde es wohl schwer sein, diese Wechsellagerung auf eine andere Ursache als die der Sedimentation zurückzuführen.

Wir sind also gezwungen, die sedimentäre Natur der Barytlinse zu erkennen und die Konsequenz zu ziehen, daß auch das Edelmittel des Schwerspates, der Bleiglanz, ebenfalls als Sedimentbildung aufzufassen ist. Was die schlauchförmigen Erzkörper betrifft, welche keine Barytgangart zeigen, so könnte man annehmen, daß sie aus dem primären Lager und dem mit Erz imprägnierten Kalkstein durch spätere Auslaugung metasomatisch entstanden wären. Dies wäre gleichzeitig eine Erklärung für den abnormalen Silbergehalt des Bleiglanzes von Mte. Calisio, sobald man im allgemeinen die Anschauungen

von Krusch<sup>1)</sup> akzeptiert. Die Analysen von Calisio-Bleiglanz aus dem Kalkstein gaben den enormen Silbergehalt von 8—11 kg pro Tonne (bezogen auf den reinen Bleiglanz), während Proben aus den Barytlinsen nur 2—4 kg ergaben, was immerhin außerordentlich viel ist im Vergleich mit dem normalen Silbergehalt des Bleiglanzes, welcher höchstens 1 kg pro Tonne beträgt. Einen abnorm silberreichen Bleiglanz hält Krusch für nicht primär, sondern erst durch einen Anreicherungsprozeß (Zementation) entstanden, bei welchem das primäre Schwefelblei ein Reduktionsmittel für Silberlösungen gewesen wäre. In unserem speziellen Fall wäre es jedenfalls noch denkbar, daß die Silberanreicherung mit dem Prozeß der unterseeischen Absetzung im Zusammenhange stehen könnte.

Wie es auch sei, das steht einmal fest, daß die Schwerspatlinsen als sedimentär anzusehen sein müssen, weil sie aller Wahrscheinlichkeit nach gleichzeitig mit dem Bellerophonkalk abgesetzt wurden. Der letztere ist ein oolithischer mariner Kalk, der in nicht besonders großer Tiefe entstanden sein dürfte, denn er überlagert marine Sandsteine mit Pflanzenresten, welche das Hangende von ausgedehnten Konglomeratmassen bilden, während die Bellerophonkalle selbst das Liegende der zum Teil aus tonigen und mergeligen, gipsführenden Schichten bestehenden Werfener Schiefer sind. Die Konkordanz dieses Schichtenkomplexes deutet ferner, bei der relativ geringen Mächtigkeit des Bellerophonkalkes, auf keine großen Schwankungen in den bathometrischen Verhältnissen hin. Offenbar haben wir es also mit Küsten- oder Flachseebildungen zu tun. Die Werfener Schiefer sind, wie schon oben erwähnt wurde, gipsführend, so daß der Gedanke einer direkten marinen Bildung für die Schwerspatlinsen der liegenden Kalke wohl nahe liegt. Diese Möglichkeit wurde aber schon in dem allgemeinen Teil unter normalen Verhältnissen ausgeschlossen. Fassen wir weiter noch den engen Zusammenhang des Baryts mit dem Bleiglanz ins Auge, so müssen wir dann unwillkürlich an unterseeische Mineralquellen denken, welche Hand in Hand mit der marinen Kalksteinbildung ihre Erze am Meeresboden ausgeschieden hätten. Über die Natur dieser Quellen geben die abgesetzten Mineralien, wenn auch nur annähernd, Aufschluß. Sobald wir wenigstens von besonders komplizierten Fällen absehen wollen, kann man eine schwefelwasserstoffhaltige warme Quelle annehmen, in welcher, zumal unter Druck, das Schwefelblei leicht löslich ist<sup>2)</sup>. Als sonstige Bestandteile des Mineralwassers sind

<sup>1)</sup> Krusch P., Die Einteilung der Erze. Zeitschr. f. prakt. Geol., XV. Jahrg., 1907, pag. 135, Berlin. — Die Untersuchung und Bewertung von Erzlagernstätten, Stuttgart 1907.

<sup>2)</sup> Eine wässrige Lösung von  $BaS$  löst bei 40—50° zirka 60—65 g  $HgS$  (Wagner R., Über hydrometallurg. Quecksilbergewinnung. Jahrb. f. prakt. Chem. 1866, Bd. 88, pag. 24) und aller Wahrscheinlichkeit nach auch andere Schwermetallsulfide. Im reinen Wasser dagegen ist Bleiglanz eines der schwerlöslichsten Sulfide. Vergl.: Weigel Oskar, Über das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässriger Lösung. Nachrichten von der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math. phys. Kl. 1906, pag. 525—548, und Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 53, 1907, pag. 293—300. Bei 18° ist die Löslichkeit in Molen im Liter  $\times 10^{-6}$  für Bleiglanz von Freiberg 1.21, künstlichen Bleiglanz 1.21, Bleiglanz durch Umwandlung von

ferner Baryum, Strontium, Kalzium, Silber und Kupfer, wie aus den Analysen auf pag. 392 zu entnehmen ist, zu nennen. Die Erdalkalien sind sowohl als Sulphydrate, welche im Wasser reichlich löslich sind, als auch als Karbonate anzunehmen; in dem letzteren Falle müßte die Quelle neben  $H_2S$  noch  $CO_2$  enthalten haben.

Der Absatz von Schwefelblei ist leicht durch die Verminderung des Druckes und Entweichung, beziehungsweise Zersetzung, des Schwefelwasserstoffes zu erklären. Das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelblei ist zwar ein amorphes schwarzes Pulver, welches mit dem Bleiglauz keine Ähnlichkeit zeigt; das amorphe Schwefelblei kann aber durch einfachen Druck kristallinisch und dem Bleiglauz vollkommen ähnlich werden. Auch die direkte Verbindung von Schwefel und Blei unter Druck gibt ein Produkt mit metallischem Glanz (Spring<sup>1</sup>). Kristallinisch wird das Schwefelblei auch durch Verflüchtigung, welche schon bei der Rotglut nach erfolgter Schmelzung stattfindet (Rodwell<sup>2</sup>). Für unseren Fall dürfte der Versuch von Sénarmont<sup>3</sup>), welcher durch Erhitzen von Schwefelblei im zugeschmolzenen Rohre Bleiglauzkristalle erhielt, das größere Interesse haben<sup>4</sup>).

Die Barytbildung setzt dagegen auch chemische Reaktionen voraus. Wie das Schwefelbaryum entweder direkt durch Oxydation oder auch gleichzeitig indirekt durch Zersetzung mit  $CO_2$  und nachträgliche Sulfateinwirkung auf das entstandene Karbonat in Baryumsulfat überführt werden kann, braucht nicht wiederholt zu werden (vergl. pag. 422). Ebenso klar ist die Barytbildung aus dem Baryumbikarbonat. Wie das Diagramm auf pag. 413 zeigt, ist in einer Baryumbikarbonatlösung die Verminderung des Druckes mit einer außerordentlich raschen Abnahme der Löslichkeit verbunden.

Die für die Umsetzung des Witherits in Schwerspat nötigen Sulfate sind in dem Meerwasser anzunehmen, und zwar mutmaßlich in reichlicher Menge, nachdem die unmittelbar hangenden Werfener

gefällten  $PbS$  1:18, gefällten  $PbS$  9:60. Moles ist das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht der betreffenden Substanz.

<sup>1</sup>) Spring W., Recherches sur la propriété que possèdent les corps solides de se souder par l'action de la pression. Bull. Acad. Sc. Bruxelles 1880, pag. 323–379. — Formation de quelques arséniures par l'action de la pression. Bull. Ac. Sc. Bruxelles 1883, pag. 229–236, 3<sup>e</sup> S., t. V. — Formation de sulfures métallique sous l'action de la pression. Ibidem pag. 492–504. — De l'action de la pression sur les corps solides en poudre. Bull. Soc. Chim. Paris. Vol. 40, 1883, pag. 520–526. Berichte d. deutsch. chem. Ges., Berlin 1883, pag. 2833–2835.

<sup>2</sup>) Rodwell G. F., On the effect of heating sulphate and sulfide of lead in hydrogen and carbonic oxide. Chem. Soc. Journ. I, 1863, pag. 42–50.

<sup>3</sup>) Sénarmont H. und A. de Schulten, Bull. Soc. Miner. franç. 1904, Vol. 23, pag. 103–107. — Experiences sur la formation artificielle par voie humide de quelques espèces minerales qui on pu se produire dans les sources thermales sous l'influence combinée de la chaleur et de la pression. Compt. Rend. Ac. Sc., Paris 1849, Vol. 28, pag. 693, siehe auch: Vol. 32, pag. 1851.

<sup>4</sup>) Vergl. auch: Doelter C., Über die künstliche Darstellung einiger Mineralien aus der Gruppe der Sulfide und Sulfosalze. (Bildung des Bleiglauzes bei gewöhnlicher Temperatur.) Zeitschr. f. Kristall., Leipzig 1886, Bd. 11, pag. 41. — Meyer R., Laboratoriumsnotizen. 4. Künstliche Pseudomorphosen. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Berlin 1903, pag. 2980. — Ferner für Schwerspat: Brauns R., Chemische Mineralogie, Leipzig 1896, pag. 256 u. 270.

Schiefer Gips führen. Auch der Sauerstoff für die Sulfoxidation fehlt im Meerwasser unter normalen Verhältnissen nicht. Natterer fand zum Beispiel im Roten Meere bis  $5 \text{ cm}^3$  Sauerstoff pro Liter, ein Sauerstoffgehalt, der in größeren Tiefen, wenn auch nur ausnahmsweise, unter gegebenen Formenverhältnissen des Meeresbeckens steigen kann und einige Procente mehr als den normalen, berechneten Gehalt betragen darf<sup>1)</sup>.

Was die Verteilung des Baryts gegenüber dem Bleiglanz betrifft, so möchte sie vielleicht ebenfalls mit dem angedeuteten chemisch-physikalischen Bildungsprozeß in Zusammenhang zu bringen sein. Die Barytlinsen sind nämlich nicht unregelmäßig auf die ganze Fläche der bleiglanzführenden Schichten verteilt, sondern sie sind in einer bestimmten Gegend gruppiert, ungefähr im Zentrum des Plateaus. Es ist nicht schwer sich vorzustellen, wie wegen der verschiedenen Raschheit, mit welcher der Bleiglanz einerseits abgesetzt wurde, und andererseits die Barytbildung, welche die Mitwirkung von chemischen Reaktionen erforderte, sich vollzog, diese Verteilung zustande kam. In analoger Weise dürften die eigentümlichen Verhältnisse des bekannten Schwerspat- und Schwefelkieslagers bei Meggen an der L e n n e<sup>2)</sup> ihre Erklärung finden. Günstige Wassergrundstromverhältnisse würden dort die so scharf getrennte Lagerung des schwerlöslichen Eisensulfids und des Baryts, welcher erst aus dem leichtlöslichen Baryumsulfid in langsamerem Tempo gebildet wurde, besorgt haben können.

Strontiumsulfat ist ein steter Begleiter von Baryt, in welchem er nur spurenweise vorzukommen pflegt. Nach der auf pag. 392 angeführten Analyse enthält der Calisio-Schwerspat nur  $0.15\%$  Cölestin. Die Konstanz dieser Erscheinung ist ebenfalls naturgemäß auf die physikalischen Verhältnisse zurückzuführen. Strontiumsulfat sowie Kalziumsulfat sind im Vergleiche mit schwefelsaurem Baryum so leicht löslich, daß es nicht denkbar ist, daß sie gleichzeitig mit dem Baryumsalz von einer Quelle abgesetzt werden könnten (siehe auf pag. 403). Die Quelle darf viel mehr Strontium und Kalzium als Baryum enthalten und trotzdem wird der abgesetzte Baryt nur Spuren von Cölestin oder Gips zeigen, wie es zum Beispiel an der Lautentaler Quelle<sup>3)</sup> der Fall ist. Diese Solquelle enthält nämlich  $9.870 \text{ g CaCl}_2$ ,  $0.808 \text{ g SrCl}_2$  und bloß  $0.126 \text{ g BaCl}_2$  in 1 Liter; in dem Quellenabsatz aber ist die Menge der einzelnen Erdalkalien naturgemäß beiläufig umgekehrt proportional ihrer Löslichkeit im Wasser, und zwar  $92.44\%$  für  $\text{BaSO}_4$ ,  $4.32\%$  für  $\text{SrSO}_4$  und nur  $0.34\%$  für Gips. Cölestinspuren dürften aber in keinem Schwerspat, der aus einer strontiumhaltigen Quelle abgesetzt wurde, fehlen, denn bekanntlich hat Baryumsulfat die Eigenschaft, bei seiner Fällung Spuren von

<sup>1)</sup> Natterer Konrad, Chemische Untersuchung im Roten Meer. Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. 65, 1898, pag. 454.

<sup>2)</sup> Hundt R., Das Schwefelkies- und Schwerspatvorkommen bei Meggen a. d. Lenne. Zeitschr. f. prakt. Geol., 1895, pag. 156. — Man vergleiche aber auch: Stelzner-Bergeat, Die Erzlagerstätten, pag. 339—342.

<sup>3)</sup> Latterman, Die Lautentaler Solquelle usw. Jahrb. d. preuß. geol. Anst. 1888.

Strontiumsulfat mitzureißen und sie hartnäckig trotz wiederholter Auswaschungen zurückzuhalten.

Mit der reichlichen Gasentwicklung, welche die Bildung unserer Lagerstätten begleitet haben muß, könnte man auch die Entstehung der oolithischen Kalksteine, welche das Hangende des Erzlagers bilden, in Zusammenhang bringen. Die Möglichkeit dieser, jedenfalls nur lokalen Erklärung, liegt in dem Befund der mikroskopischen Untersuchung, welche gezeigt hat, wie nur sehr selten und ausnahmsweise die einzelnen Oolithe ein Quarzkörnchen als Kern zeigen. Der Baryt zeigt keine oolithische Struktur<sup>1)</sup>.

## V. Die Genesis der Schwerspatgänge in Judikarien.

Der Baryt von Judikarien zeigt als steten Begleiter Quarz, welcher als Salband auftritt und wie es scheint das erste Mineral in der Tiefe ersetzt. Sulfide kommen nur als seltene winzige Schwefelkiesoktaeder vor. Höchstwahrscheinlich ist also die Barytbildung mit einer an Silikaten reichen Quelle in Verbindung zu setzen. Die Gruppierung der Gänge, welche auf eine kurze Strecke verteilt sind, läßt sie vielleicht mit einem einzigen Spaltensystem sowohl mit einer einzigen Quelle oder Quellengruppe in Zusammenhang bringen. Auch ihre Entstehung wäre in einer und derselben relativ kurzen Zeitperiode als möglich denkbar.

Sehen wir abermals von möglichen besonders komplizierten Fällen ab, so dürfte die Bildung unserer Barytgänge etwa in folgender Weise zu erklären sein. Die wahrscheinlich heiße Mineralquelle enthielt hauptsächlich Silikate der Alkali- und Erdalkaligruppen, möglicherweise auch freie Kieselsäure. Baryum war ursprünglich eben als Silikat oder Fluorsilizium vorhanden; nahm die Quelle während ihres Laufes Alkalichloride, Sulfate, Karbonate oder Kohlensäure auf, so bedingte dies eine Zersetzung im Sinne der Gleichungen Nr. 35—39 auf pag. 433. Das Auskeilen des Baryts in der Tiefe läßt sich am besten mit der Annahme in Zusammenhang bringen, daß die Schwerspatbildung erst in der Nähe der Erdoberfläche eintrat. Traten mit der Therme sulfatreiche kalte Tageswässer zusammen, so erfolgte zuerst eine Änderung der physikalischen Verhältnisse, das ist eine relativ rasche Temperaturabnahme. Ein Teil der etwa schon vorhandenen freien Kieselsäure, deren Löslichkeit in Alkalisilikatlösungen nach Spezia in erster Linie für Temperatur sehr empfindlich ist (vergl. pag. 417), setzte sich nun ab. Gleichzeitig begann aber die Zersetzung des  $BaSiO_3$ , eventuell  $BaSiF_6$ , beziehungsweise der  $BaCl_2$ ,  $BaF_2$  usw. Im ersten Falle bildete sich Alkalisilikat, welches in Lösung ging. Auf diese neugebildeten sowie auf die schon vorhandenen  $K_2SiO_3$  oder  $Na_2SiO_3$  wirken die Alkalisulfate ebenfalls

<sup>1)</sup> Eine solche wurde von Wuestner H. beschrieben (Pisolitic Baryte. Journ. Cincinnati Soc. of Nat. Hist., Bd. 20, 1906, pag. 245—250 Ref. in N. Jahrb. f. Min., 1907, pag. 31.

zersetzend ein und scheiden freie Kieselsäure<sup>1)</sup> aus, und zwar je reichlicher als die Lösung verdünnter ist (vergl. pag. 433).

Wir hätten also, in Übereinstimmung mit den geologischen Verhältnissen unserer Gänge, eine tiefere Zone, wo nur Kieselsäure ausgeschieden wird, und eine höhere, wo  $SiO_2$  und  $BaSO_4$  gleichzeitig abgesetzt werden können. Nach dieser Erklärung also ist das Verschwinden des Baryts in der Tiefe auf einen primären Teufenunterschied zurückzuführen. De Launay<sup>2)</sup> sucht vielmehr die Ursache ähnlicher Erscheinungen, die er aus Sardinien, Bolivia, Haute-Loire und Milos beschreibt, in sekundären Umwandlungen. Er erklärt aber gleichzeitig für unbegründet, allen Barytgängen einen ausschließlich oberflächlichen Ursprung beizumessen, denn in den meisten Abbaufeldern in Sachsen, Böhmen, am Harz, in Vialas (Lozère) finden sich mit verschiedenen Schwefelmetallen vereinigte Barytgänge bis zu einer Tiefe, in welche die oberflächlichen Einwirkungen nicht reichen können.

Es liegt anderseits auf der Hand, daß auch mit primären Teufenunterschieden allein nicht alles zu erklären ist; nur das detaillierte Studium der einzelnen Vorkommnisse kann zu der für den betreffenden Fall wahrscheinlichsten Erklärung führen, und zwar unter gleichzeitiger Berücksichtigung sowohl der geologischen und petrographischen als der chemischen und physikalischen Faktoren.

In unserem Falle, wo es sich darum dreht, zu entscheiden, ob es sich um einen von chemisch-physikalischem Standpunkte recht plausiblen primären Teufenunterschied<sup>3)</sup> oder um eine sekundäre Umwandlung und zwar eine Verdrängung des Schwerspates durch Quarz handelt, ist die mikroskopische Untersuchung<sup>4)</sup> von entscheidender Wichtigkeit. Wie schon anfangs (pag. 393) erwähnt wurde, spricht das gesamte Struktur- bild für eine gleichzeitige Entstehung beider Mineralien. Sichere sekundäre Bildung von Quarz ist freilich auch zu konstatieren, aber nur als seltene Ausnahme.

---

<sup>1)</sup> Bei der Kieselsäureabscheidung dürfte auch das Baryumsulfat eine Rolle gespielt haben; demselben kommt nämlich nach Vanino (vergl. pag. 424) die Eigenschaft zu, Kolloide aus seinen Lösungen niederzuschlagen.

<sup>2)</sup> Vergleiche seine auf pag. 394 zitierten Arbeiten.

<sup>3)</sup> Vergleiche neben den auf pag. 394 zitierten Abhandlungen noch: J. H. L. Vogt, Problems in the Geology of Ore-Deposits. Transaction of the American Institute of Mining Engineers, New York, Vol. 31, 1902.

<sup>4)</sup> Lindgren W., Metasomatic Processes in Fissure-Veins. Transactions of the American Inst. of Min. Eng., Vol. 80, New York 1901.

## Inhaltsübersicht.

	Seite
<b>I. Das Barytvorkommen am Mte. Calisio</b>	387
<b>II. Die Barytvorkommnisse in Judikarien</b>	392
<b>III. Bemerkungen über die Genesis des Baryts</b>	394
1. Historische Übersicht	394
Physikalische Konstanten der Baryumsalze	398
3. Zur geologischen Chemie des Baryums	420
Die für die chemische Geologie wichtigsten Reaktionen des Baryums	420
4. Zur Theorie der Barytgenesis	434
a) Die Herkunft des Baryums	434
b) Die Bildung der Barytlagerstätten	439
Sublimations-Injektionstheorie. Magmatische Ausscheidung	439
Thermaltheorie	440
Sedimentationstheorie	443
Lateralsekretion	449
c) Überblick	456
<b>IV. Die Genesis des Barytlagers von Mte. Calisio</b>	461
<b>V. Die Genesis der Barytgänge in Judikarien</b>	466