

**Rinneit, ein neugefundenes eisenchlorürhaltiges Salzmineral.**Von **H. E. Boeke** in Königsberg i. Pr.

Im folgenden soll über eine stark eisenhaltige neue Salzart berichtet werden, die seit einiger Zeit an einer Stelle des Südharzer Kalisalzbezirks in großen Mengen gewonnen wird. Veranlaßt durch eine Umfrage über Eisensalze in Kalisalzlagerstätten, welche ich am 15. September 1908 in die Zeitschrift „Kali“ aufnehmen ließ, bekam ich gleichzeitig von Herrn Oberbergrat HUMPERDINCK-Halle a. S. und von Herrn Bergwerksdirektor KAIN-Nordhausen die Nachricht, daß zurzeit auf den Nordhäuser Kaliwerken ein eigentümliches eisenführendes Salz abgebaut werde. Von dem Vorstand der Nordhäuser Kaliwerke-Wolkramshausen und ebenfalls von der Direktion der Elektrizitätswerke und chemischen Fabriken Wolkramshausen erhielt ich bald Proben des Salzes. Den genannten Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus. Die chemische Analyse ergab alsbald, daß ein neues Mineral vorliegt, und mit Genehmigung der Beteiligten schlage ich vor, es Rinneit zu nennen nach Herrn Geheimrat RINNE-Kiel, der sich um die Salzforschung und besonders um die umfassende Organisation dieser Untersuchungen so große Verdienste erworben hat.

Aus eigener Anschauung bin ich in der Lage, über das Vorkommen im Kalisalzlager folgendes mitzuteilen. Bekanntlich<sup>1</sup> trifft der Förderschacht der Nordhäuser Kaliwerke das Kalilager gerade im höchsten Punkte einer Sattelkuppe bei einer Teufe von ca. 540 m. Das Kalilager besteht hier aus einer ca. 35 m mächtigen, fast flachgelagerten Schicht von konglomeratischem Carnallit. Bei einer Entfernung von 100—200 m vom Schachte in allen Windrichtungen, ausgenommen gegen Westen, biegt sich das Lager zur größeren Tiefe und besonders im Ost-Felde der Grubenanlage (wo auch der Rinneit auftritt) sind die Lagerungsverhältnisse klar zu übersehen. Das Kalilager fällt hier unter ca. 40° ein und besteht aus einer 16 m mächtigen konglomeratischen Carnallitschicht, überlagert von 2—3 m deutlich gebändertem Hartsalz. In der hangenden Partie dieses Hartsalzes, auf der 547 m-Sohle, befinden sich viele Einlagerungen von Rinneit. Von dieser Sohle erstrecken sich in der Einfallsrichtung der Schichten, also gerade gegen Osten, zwei Bremsberge mit streichenden Querschlägen im Hartsalz; auch in diesen Strecken ist an verschiedenen Stellen der Rinneit zu beobachten.

<sup>1</sup> Vergl. Deutschlands Kali-Industrie 1908, Abschnitt Nordhäuser Kaliwerke.

Das Hartsalz in dem hier in Betracht kommenden östlichen Teile des Bergwerkes ist im ganzen eisenchlorürhaltig, wie es die schnelle Braunfärbung des Salzes auf der Halde, unter Zerfall zu einem sandartigen Grus, deutlich zeigt. An vielen Stellen aber ist das Eisenoxydulsalz als Rinneit in größeren Mengen rein auskristallisiert. Es bildet dann linsenförmige Massen, welche der Schichtung des Hartsalzes parallel gelagert sind. Die Dimensionen der Linsen sind meistens ca. 80 zu 25 cm, häufig auch kleiner, einmal war eine Linse von ca. 3 m Länge zu 1 m Dicke zu beobachten. Die Rinneitlinsen sind gewöhnlich oben von einer ca. 5 cm dicken Schicht aus weißem Sylvin begrenzt, welche unten fehlt.

Die Art des Vorkommens parallel zur Schichtung, welche mit dem Auftreten von Sylvin und Steinsalz im Hartsalz große Ähnlichkeit aufweist, ist für die Beurteilung der Bildungsverhältnisse des Rinneits von großer Wichtigkeit. Man kann daraus mit Bestimmtheit ableiten, daß nicht nachträgliche Ausfüllungen von Spalten im bereits fertig abgelagerten Salz, sondern Ablagerungen vorliegen, die mit dem übrigen Salze gleichzeitig auskristallisiert sind. Das Rinneitvorkommen ist als primär in bezug auf das Hartsalz zu betrachten.

Das Mineral in seinem Vorkommen im Hartsalz unterscheidet sich deutlich von den übrigen Salzen. Beim ersten Anhaften ist es fast wasserklar, aber sehr bald, häufig innerhalb weniger Minuten, läuft es gelb an. Manchmal ist vorübergehend eine rosa oder violette Farbe zu beobachten. Die weiter unten zu erwähnenden mineralogischen Eigenschaften (Bruch, Glanz, Geschmack) machen die Erkennung leicht. Recht merkwürdig ist die einheitliche Ausscheidung des Minerals, die ganze Linse ist fast nur aus Rinneit gebildet, hier und dort mit kleinen roten Adern — wohl von Eisenglimmer — und am Saume mit einigen eingesprengten Sylvinkristallen, welche schon durch die (weiße) Farbe leicht herauszulesen sind.

Die chemische Analyse des Salzes wird durch die grobkristalline Ausbildung erleichtert. Geschliffene Platten von mehreren Quadratcentimetern sind optisch einheitlich orientiert. Als Analysenmaterial wurden möglichst reine Stücke ausgesucht und daraus geschliffene Platten auf Homogenität geprüft. Die Verbindung enthält Eisen nur in Oxydulform (mit Rhodankalium war nur eine Andeutung einer Rotfärbung zu beobachten, dreiwertiges Eisen ist also nicht merklich vorhanden), weiterhin Kalium, Natrium und Chlor. Brom ist nur in relativ sehr geringer Menge in der Verbindung enthalten, seltenere Elemente, welche im Carnallit beobachtet wurden (Thallium, Lithium, Rubidium, Caesium), habe ich nicht in irgendwie erheblichen Quantitäten gefunden.

Die wiederholt gemachten quantitativen Analysen zeigten eine

gute Übereinstimmung. Sie wurden ausgeführt durch Behandlung der salzsäurehaltigen Lösung des Salzes mit Wasserstoffperoxydwasser zur Oxydation des Eisens. Das Eisen wurde dann mit Ammoniak gefällt und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen. Im Filtrat wurden Chlorkalium und Chlornatrium als solche bestimmt und Chlorkalium für sich als Chloroplatinat. Chlor wurde in der ursprünglichen Lösung als Chlorsilber gefällt. Dabei ist der kleine Bromgehalt in Rechnung zu ziehen. Zur Brombestimmung, welche ich nach meiner früheren Angabe<sup>1</sup> ausführte, sei noch bemerkt, daß für den besonderen Umstand der Gegenwart von vielem Eisen eine Kontrollbestimmung mit einem Zusatz von 20 mg Brom (als Kaliumbromid) zu 10 g Salz gemacht wurde. Das zugesetzte Brom wurde quantitativ zurückgewonnen, die Methode ist also auch in diesem Falle anwendbar.

Als Beispiele von vollständigen Analysen seien folgende angeführt:

	I.	II.	Mittel	Berechnet
Fe . . . . .	13,91 %	13,96 %	13,94 % <sup>2</sup>	13,67 %
K . . . . .	28,68 „	29,11 „	28,90 „	28,71 „
Na . . . . .	5,69 „	5,53 „	5,61 „	5,64 „
Cl . . . . .	51,94 „	51,80 „	51,87 „	51,99 „
Br . . . . .	0,04 „	0,04 „	0,04 „	
Total	100,26 %	100,44 %		

Die Mittelzahlen ergeben ein Atomverhältnis:



Es liegt also ein noch unbekanntes Tripelchlorid  $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  vor. Auch ist hiermit ein Beispiel eines bis jetzt nicht als Tripelsalz vertretenen Salztypus gefunden. Doppelsalze von der allgemeinen Formel  $\overset{\text{II}}{\text{R}} \cdot \overset{\text{I}}{\text{R}}_4 \cdot \text{Cl}_6$  ( $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Cd}, \text{Zn}$ , auch  $\text{Pb}$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) sind einige bekannt<sup>3</sup>, obgleich nicht beim Eisen. Auf die hier auftretenden Isomorphieverhältnisse beabsichtige ich später noch etwas näher einzugehen.

Das Salz bleibt beim Liegen an der Luft trocken, allmählich aber tritt Oxydation ein unter Braunfärbung. Es empfiehlt sich daher, das Mineral unter Benzin oder Petroleum aufzubewahren.

Beim Erhitzen der Verbindung im Reagenrohr über der Bunsenflamme tritt leicht Schmelzung ein. Aus Wasser läßt sich das Salz nicht umkristallisieren; macht man eine warme Lösung in der anderthalbfachen Menge Wasser, so fällt beim Abkühlen

<sup>1</sup> Zeitschrift f. Kristallogr. 1908. 45. 367.

<sup>2</sup> Der Eisengehalt wurde immer ca. 0,25 % zu hoch gefunden, wohl dadurch, daß eine Spur unlöslicher Substanz mit als Eisenoxyd gewogen ist.

<sup>3</sup> Vergl. Groth, Chem. Kristallogr. I. (1906). 319.

zuerst Kaliumchlorid, dann Kaliumchlorid mit Natriumchlorid aus. Versuche über die künstliche Darstellung des Minerals und über die Existenzbedingungen in bezug auf Temperatur und Zusammensetzung der Lösung habe ich im Gange. — Mit absolutem Alkohol ist Eisenchlorür auszuziehen, während Chlornatrium und Chlorkalium ungelöst bleiben.

Eine wichtige Eigenschaft des Rinneits ist noch der Geschmack nach Tinte, nur stärker zusammenziehend. Dadurch ist ein schnelles und bequemes Unterscheidungsmerkmal gegenüber Sylvin, Steinsalz usw. gegeben.

Das spezifische Gewicht ermittelte ich nach der Schwebemethode in Azetylentetrabromid und Benzol zu 2,34.

Von den kristallographischen Eigenschaften wurde schon die sehr grobkörnige Ausbildung erwähnt. Kristallflächen, welche etwa gemessen werden könnten, habe ich nicht gefunden. Dagegen ist eine ausgeprägte Spaltbarkeit vorhanden nach drei Richtungen in einer Zone, welche sich unter Winkeln von  $60^{\circ}$  schneiden. Platten senkrecht zu der Spaltungszone zeigen deutlich drei Züge von Spaltstrissen mit Winkeln von  $60^{\circ}$ . Infolge der Spaltbarkeit ist der Bruch stark splittig.

Optisch treten folgende Eigenschaften hervor. Farbe rosa, violett oder gelblich (wahrscheinlich in vollkommen reinem Zustande farblos, wie auch anhydriertes Eisenchlorür farblos ist). Starker Glanz, häufig seidenartig. Doppelbrechung sehr schwach, die Polarisationstöne weisen das Abnorme auf, das der sehr schwachen Doppelbrechung bei wechselnder Stärke für die verschiedenen Farben eigen ist. Im konvergent polarisierten Licht tritt bei Platten senkrecht zur Spaltung ein scharfes Achsenkreuz auf, im weißen Lichte bei ca. 2 mm Plattendicke ist im umgewandelten Mikroskop der erste farbige Ring zu beobachten. Dieses Bild ändert sich nicht beim Drehen des Objektisches, das Mineral ist also optisch einaxig. Hieraus und aus der Spaltbarkeit ist zu schließen, daß es dem hexagonalen System angehört. Doppelbrechung positiv.

Aus obigem geht hervor, daß die Spaltbarkeit nach dem hexagonalen Prisma verläuft.

Deutliche Ätzfiguren auf den Spaltflächen habe ich weder mit Alkohol noch mit Wasser erhalten. Auch die Schlagfiguren auf Spaltstücken waren nicht deutlich genug, um daraus die Symmetrie ableiten zu wollen. Die Festlegung der Symmetrieklasse bleibt also dahingestellt, bis die künstliche Darstellung gelungen sein wird.

In bezug auf die Härte fand ich, daß Gips deutlich geritzt wird, daß Kalkspat dagegen das Mineral nur schwach ritzt, die Härte ist daher fast 3 der Mohs'schen Skala.

Mineralogisches Institut der Universität.