

## Zur Entwicklung der Chemie der Kalisalze

### J. D'Ans zum 70. Geburtstag

*J. D'Ans, geboren am 16. August 1881 in Fiume, feierte am 16. August 1951 seinen 70. Geburtstag. Er promovierte 1905 in Darmstadt bei Staedel und Keppeler und war bis 1906 Assistent bei van't Hoff in Berlin. 1909 habilitierte er wiederum bei Staedel. Es folgte eine sechsjährige Dozentenzeit in Darmstadt. 1915 bis 1931 war er in leitenden Stellungen in der Papier- und Zellstoffindustrie, sowie bei der Auer-Gesellschaft in Berlin tätig, anschließend als wissenschaftlicher Berater der Kaliforschungsanstalt Berlin, um von 1937 ab als Direktor dieser Anstalt zu wirken. 1945 stellte er sich der TH in Berlin zur Verfügung, deren anorganisch-chemisches Institut er bis heute leitet. Um den Wiederaufbau der TH (jetzt Techn. Universität) hat er sich besonders verdient gemacht, besonders als Rektor dieser Hochschule. Das Schwerkraft seiner wissenschaftlichen Betätigung liegt auf der physiko-chemischen Behandlung von Salzlösungen der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Zu Anfang des ersten Weltkrieges erschien das bekannte, von ihm neu bearbeitete „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ von Smith-D'Ans, das bisher insgesamt elf Auflagen erlebte. Das „Chemisch-technische Nachschlagewerk“ von Bräuer-D'Ans redigierte er ab 1917. Für drei Ergänzungsbände von Lunge-Berl „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ zeichnete er als Herausgeber. Das „Chemiker-Taschenbuch“ von D'Ans-Lax hat ihn in weiten Kreisen der Fachwelt bekannt gemacht. Er war Herausgeber der Zeitschrift „Chemische Apparatur“.*

Wer die Vorgänge in den Fabrikanlagen der Kalisalzwerke verarbeitenden Betriebe und Nebenbetriebe quantitativ zu behandeln, zu beurteilen oder weiterzuentwickeln hat, dem wird J. D'Ans „Die Lösungsgleichgewichte der Salze ozeanischer Salzablagerungen“<sup>1)</sup>, ein 1933 von der Kali-Forschungs-Anstalt Berlin herausgegebenes Tabellen- und Nachschlagewerk, zum unentbehrlichen Begleiter. Man darf fast sagen, daß das innere Verhältnis, das der einzelne im Betrieb oder in der Entwicklung tätige Chemiker der Kalisalz-verarbeitenden Industrie zu diesem vielgestaltigen Werk besitzt, ein sicherer Maßstab ist für den Grad der Reife und Befähigung, die für die selbständige Bearbeitung einschlägiger Probleme erreicht wurde. Ich glaube, mit diesem Hinweis ist bereits, wenigstens qualitativ die Bedeutung von D'Ans für die wissenschaftliche Entwicklung der Löse- und Kristallisationsvorgänge innerhalb der Kaliindustrie gut umrissen. Zu betonen ist: in qualitativer Hinsicht. Die Zahl der von D'Ans für die Kaliindustrie verfaßten bzw. inspirierten Arbeiten einschließlich der internen und unveröffentlichten geht weit über fünfzig. Das behandelte Sachgebiet beschränkt sich dabei keineswegs auf Untersuchungen im Bereich der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Es reicht von anstrich- und korrosionstechnischen Abhandlungen über spezielle analytische Arbeiten bis zur Salzgeologie und zur Pflanzenphysiologie, um nur die wichtigsten zu nennen. Die Hauptbedeutung seiner Forschungsarbeiten liegt aber für die Kaliindustrie zweifellos auf dem Gebiet der physikochemischen Behandlung der Salzlösungen ozeanischer Salzablagerungen und den damit im Zusammenhang stehenden Problemen. Ein Markstein für die Praxis des Kalischemikers ist dabei das genannte Werk. Es umfaßt die zahlenmäßige und zeichnerische Darstellung der Erkenntnisse der Kalisalzchemie bis 1933. Darauf aufbauend erscheinen in späteren Jahren weitere

Arbeiten von D'Ans, die die Grundlagen darstellen für die graphische und rechnerische Behandlung besonders schwieriger Vorgänge, insbes. auch im metastabilen Bereich sulfat-haltiger Systeme.

Es sei gestattet, zu Ehren des Jubilars in Würdigung seiner Verdienste um die Chemie der Kalisalze einige wesentliche Entwicklungen und Gesichtspunkte aus diesem speziellen Arbeitsbereich herauszustellen.

Vorweg muß bemerkt werden, daß der Umgang mit dem von D'Ans dargestellten, die Entstehung und Verarbeitung der Salzgesteine im weiten Sinne betreffenden Stoff eine große „Affinität“ zu dieser Materie fordert. Wer sie nicht besitzt, oder auch keine Zeit und Energie aufbringt, sie zu erwerben, dem müssen wesentliche und manchmal entscheidende Erkenntnisse verborgen bleiben. D'Ans' Arbeiten in diesem Bereich liegen fast immer am Grunde; er baut nur selten eine Brücke zu dem meist auf anderer Ebene sich bewegenden Geist des praktischen Betriebs. Die Verbindung herzustellen zwischen der von ihm oft geschaffenen Grundlage

der Erkenntnis und der Auswertung für den Betrieb, bleibt Sache der im Betrieb Stehenden. So entstanden in jüngerer Zeit teils unveröffentlichte Arbeiten über Darstellungs- und Auswertungsverfahren komplizierter Salzsysteme unter virtuoser Anwendung von Kniffen der darstellenden Geometrie des Raumes, deren Nutzung durch die Praxis in vieler Hinsicht noch aussteht.

D'Ans' Assistententätigkeit bei van't Hoff in Berlin 1905/06 brachte die Verbindung mit der Kalisalzchemie. Im van't Hoff'schen Institut entstanden zunächst Arbeiten über die Bildungsverhältnisse von einfachen und komplexen Calciumsalzen<sup>2)</sup>, die bei der Salzablagerung des Zechstein-Meeres eine Rolle spielen. Alle grundlegenden Erkenntnisse van't Hoff's und seiner



Photo: F. Heldberg, Berlin-Steglitz

<sup>1)</sup> Verlagsges. f. Ackerbau, Berlin 1933.

<sup>2)</sup> J. H. van't Hoff, Farup u. J. D'Ans, Anhydrit, Syngeinit und Pentasalt bei 83° u. das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit. Ber. Berl. Akad. 1906, 218–24. J. H. van't Hoff u. J. D'Ans, Polyhalit und Krugit bei 83°. Ebenda 1906, 412–19.

Schule sind in dem bekannten von A. Precht und E. Cohen 1912 herausgegebenen Sammelwerk: J. H. van't Hoff „Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen“<sup>3)</sup> enthalten. Sie beschränken sich im wesentlichen auf die Temperaturen von 25 und 83° C und behandeln vor allem das an Steinsalz gesättigte quinäre System sowie die Bildungsverhältnisse von Calcium-Doppelsalzen. Gleichzeitig sind die Existenzgrenzen zahlreicher Hydrate und Doppelsalze innerhalb des genannten Temperatur-Intervalls angegeben. Notwendigerweise mußten sich jedoch die graphischen Auswertungen der von van't Hoff und seinen Schülern ermittelten Erkenntnisse im wesentlichen auf Isothermendarstellungen beschränken, da für eine polytherme Behandlung des Systems die Kenntnis der Verhältnisse für die Zwischentemperaturen nicht ausreichte.

Im übrigen waren die Darstellungen van't Hoff's und seiner Schüler derart, daß sie wohl einen grundlegenden Einblick in die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Bildung der Salzablagerungen eine Rolle spielen, vermittelten; eine Auswertung zum Zwecke der Verbesserung der Verarbeitung der Kalisalze im praktischen Fabrikationsprozeß war aber nur mit sehr großen Schwierigkeiten möglich. Aus diesem Grunde haben die van't Hoff'schen Arbeiten zunächst kaum Einfluß auf die Weiterentwicklung der Verarbeitungsverfahren der Kalirohsalze ausüben können.

D'Ans veröffentlichte 1915 in der Zeitschrift „Kali“ seine große Arbeit über „Untersuchungen über die Salzsysteme ozeanischer Salzablagerungen“<sup>4)</sup>, und zwar für Temperaturen von 0 und 55° C. Außerdem bestimmte er eine Reihe von einfachen ternären und quaternären Systemen der betr. Salze, die mit zu den Grundlagen zur vollständigen Erfassung des quinären Systems gehören. Damit wurde es möglich, das System auch polytherm graphisch darzustellen und quantitativ auszuwerten. Dies geschieht in der genannten Arbeit unter Mitverwendung der van't Hoff'schen Ergebnisse. Die von D'Ans gezeichneten Polythermen gestatten es, die Konzentrationswerte aller Salzkomponenten in absoluter Größe zu entnehmen. Bei der von van't Hoff gewählten Isothermendarstellung war dies nicht möglich.

Das Zustandsbild eines sich im Gleichgewicht befindenden heterogenen Systems wird beherrscht von der von Gibbs aufgestellten Phasenregel:

$$P + F = K + 2.$$

Hierin bedeuten P die Anzahl der Phasen (Bodenkörper, Lösung, Dampf), F die Anzahl der Freiheitsgrade (Temperatur, Druck und Konzentrationen), d. h. der Größen, die frei veränderbar sind, ohne daß sich das Zustandsbild dadurch grundsätzlich ändert, und K die Zahl der unabhängig voneinander veränderlichen Komponenten des Systems. Ohne Berücksichtigung von Calcium, das im übrigen nur in geringen Konzentrationen vorkommt, enthält das Meerwasser als Komponenten:

$K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $H_2O$ . Die Anzahl der unabhängig veränderlichen Komponenten beträgt fünf, da die Summen von Anionen und Kationen einander gleich sind und aus je vier Ionenarten die fünfte berechnet werden kann. Die Anzahl der Freiheitsgrade für das verdünnte System mit den Phasen Lösung und Dampf beträgt also ebenfalls fünf, d. h. eine Darstellung dieses Systems im Raum ist auch bei Konstanthaltung der Temperatur ohne weitere Einschränkung nicht möglich. Da die Kalisalzablagerungen praktisch immer aus NaCl-gesättigter Lösung auskristallisierten, ist es naheliegend, die Sättigung sämtlicher Lösungen an NaCl vorzusetzen. Es ist also damit und durch Konstanthaltung der Temperatur die Darstellung des quinären Systems in sog. Isothermen-Raumfiguren möglich geworden. In diesen Raumfiguren stellen die Flächen die Verhältnisse dar bei Anwesenheit von zwei Bodenkörpern, wovon einer immer Steinsalz ist. Die Grenzlinien zwischen zwei Flächen sind die Existenzlinien von drei Bodenkörpern, während die univarianten Schnittpunkte dreier Salzflächen Viersalzpunkte darstellen, in denen Steinsalz mit je drei anderen Salzkomponenten als Bodenkörper koexistiert ist.

Van't Hoff wählte für die Isothermen-Darstellung auf der Zeichenebene im quinären System das bekannte rechtwinklige oder schiefwinklige dreiachsige Koordinatensystem und trug die Konzentrationswerte vom Ursprung aus in Richtung der Achsen in absoluter Größe auf. Es ergab sich also die Lage jedes Gleichgewichtspunktes auf der Isothermen durch eine Art vektorieller Addition dreier Konzentrationsgrößen, und zwar der Gesamt-Mg-Konzentration (oder  $MgCl_2$ -Konzentration), der  $K_2$ -Konzentration und der  $SO_4$ -Konzentration. Die NaCl-Konzentration wurde zahlenmäßig nicht festgehalten. Die Randpunkte des Diagramms gestatten es, die beiden zu ihrer Konstruktion benutzten Konzentrationswerte ohne weiteres in absoluter Größe wieder zu entnehmen, während die Konzentrationswerte der im Innern des Diagramms liegenden Punkte sich nur als Differenzwerte ablesen lassen. Eine Entnahme der zu ihrer Konstruktion führenden drei Konzentrationswerte ist also nicht möglich.

<sup>3)</sup> J. H. van't Hoff: Unters. über d. Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen, insbes. des Staßfurter Salzlagers. Leipzig 1912.

<sup>4)</sup> J. D'Ans, Untersuchungen über die Salzsysteme ozeanischer Salzablagerungen, Ztschr. Kali, 1915, 148 ff.

Die von D'Ans in der oben aufgeführten Arbeit gezeichneten Polythermen gestatten jedoch das quinäre System vollständig darzustellen. Hierzu sind zunächst vier Diagramme zur Darstellung der Verhältnisse für KCl- bzw. carnallit-gesättigte Lösungen und vier Diagramme zur Darstellung der an Mg- bzw. Na-Mg-Sulfaten gesättigten Lösungen erforderlich. Auf den Abszissen dieser Diagramme ist die Temperatur aufgetragen, die Ordinaten stellen jeweils die Konzentrationen einer der Komponenten dar. Aus diesen Polythermen lassen sich im übrigen auch die Konzentrationswerte der nonvarianten Punkte des quinären Systems entnehmen, d. h. der Punkte, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von fünf Bodenkörpern sich im Gleichgewicht mit der Lösung befinden. Es ist also festzustellen, daß alle Konzentrationen, auch die des NaCl, aus den Polythermen dieser Arbeit in absoluter Größe ablesbar sind, und zwar für den gesamten Temperaturintervall von 0–83° C. Hierin liegt der entscheidende Fortschritt und das Fundament für Auswertungen für fabrikatorische Vorgänge.

Tatsächlich sind durch die genannte Arbeit von D'Ans im Zusammenhang mit den früheren Untersuchungen von van't Hoff die Grundlagen geschaffen worden, insbes. für die wissenschaftliche Erforschung und Entwicklung der Verarbeitungsverfahren der Kalisalze. Mit der Auswertung und Ergänzung des so geschaffenen grundlegenden Materials befaßte sich in späteren Jahren eine größere Zahl von Chemikern der Praxis und der Forschung. Vor allem nahm sich auch die 1919 gegründete Kaliforschungsanstalt dieser Aufgabe an. Hervorzuheben sind dabei auch die Arbeiten von E. Jänecke<sup>5)</sup>. Er veröffentlichte unter Verwendung der vorhandenen Forschungsergebnisse zunächst eine umfassende Darlegung der Grundlagen der Entstehung der deutschen Kalisalzlager und gab späterhin viel beachtete Entwicklungen auch von zeichnerischen Darstellungsverfahren. Die relative Darstellungsform im sog. Jäneckeschen Dreieck wird in den Betrieben bis in die neueste Zeit benutzt. In der Praxis ergaben sich wesentliche Verbesserungen von Fabrikationsprozessen, so zunächst besonders bei der Carnallit-Verarbeitung<sup>6)</sup>. Der Kaliumsulfat- und Kalimagnesiaprozeß konnte<sup>7)</sup> bis zur letzten Konsequenz vervollkommen werden. Ebenso wurden die Verarbeitungsbedingungen der Hartsalz- und Sylvinit-Betriebe den neuen Erkenntnissen angeglichen. Daneben wirkten sich die Arbeiten auf die Entwicklung der theoretischen und praktischen Grundlagen für die Herstellung von Kalisalpeter aus Rohsalpeter sowie die Erzeugung von kalihaltigen Mischdüngern entscheidend aus.

Viele Probleme der Salzverarbeitung lassen sich grundsätzlich nur durch eine quantitative Auswertung von Isothermendarstellungen verfolgen und beurteilen. Die Suche nach einer verbesserten Darstellungsart war daher allgemein. Es wurde sehr bald eine Reihe von Methoden angewandt, die wenigstens zum Teil die Nachteile der van't Hoff'schen Isothermen nicht aufwiesen, aber andere Nachteile hatten. D'Ans hat frühzeitig erkannt, daß der entscheidende Vorteil der van't Hoff'schen Darstellungsart darin begründet liegt, daß die Konzentrationswerte in absoluter Größe in die Isothermen eingehen und hielt daher grundsätzlich an ihr fest. Er ergänzte sie dadurch, daß er für die im Innern der Diagramme liegenden Punkte und Verbindungslinien Hilfspunkte bzw. Hilfslinien einzeichnete, die einen Konzentrationswert in absoluter Einheit kennzeichnen, und wodurch es also möglich wurde, auch die restlichen beiden Konzentrationen der im Innern der Diagramme liegenden Dreisalzlinien und Viersalzpunkte in absoluter Größe zu entnehmen. Durch Hilfskonstruktionen war es überdies möglich geworden, auch die Konzentrationen von Punkten auf den Zweisalzflächen der Isothermen zu ermitteln. Diese Methoden wurden in dem einleitend genannten Standardwerk erstmals angewandt. Dort findet sich auch eine eingehendere Beschreibung ihrer Konstruktion und Auswertung. 1935 erschien zum besseren Verständnis außerdem eine Veröffentlichung über die Auswertung räumlicher Löslichkeitsdiagramme und die Anwendung der Methoden der Parallel-

<sup>5)</sup> E. Jänecke: Die Entstehung der deutschen Kalilager, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1915. Graphische Darstellung von Salzlösungen im Dreieck und im Quadrat. Ztschr. Kali 1924, 272. Neue Kali-Modelle, ebenda 1935, 136.

<sup>6)</sup> A. Küpper: Physikal.-chem. Untersuchung über den Löseprozeß als Grundlage für d. rationellen Löseverfahren; Interner Ber. d. Kaliforschungs-Anst., Dezember 1920. Das Lösen auf Endlauge. Kafa-Mittel. 46 [1924]. H. Friedrich, Anwendung der van't Hoff'schen Zahlen auf die Fabrik-Praxis in der Kalindustrie. Ztschr. Kali 1920, 191.

<sup>7)</sup> K. Koelichen u. C. Przibylla, Unters. über den Kalimagnesia-Prozeß. Kafa-Mittel. 20 [1920]. K. Koelichen: Fabrikation der schwefelsauren Kalisalze auf nassem Wege aus Kieserit und Chlorkalium u. über neuere Fortschr. auf diesem Gebiet. Kafa-Mittel. 31 [1922].

projektion<sup>8)</sup>), wie *D'Ans* die oben kurz skizzierte Ergänzung der *van't Hoff*schen Isothermendarstellung nennt. Damit war für die Entwicklung der Kalisalzchemie eine weitere wesentliche Voraussetzung geschaffen, die durch die relative Isothermendarstellungsverfahren in keiner Weise hätte erreicht werden können.

Die Zeit von 1915 bis 1931 bringt eine Unterbrechung seiner Tätigkeit auf dem Gebiet der Kalisalzchemie. Die Zeit danach ist dafür aber um so fruchtbringender.

Bei der Hartsalzverarbeitung sowie auch bei der Herstellung sulfatischer Kalidüngemittel, insbes. von Kalimagnesia und Kaliumsulfat ergab sich frühzeitig eine störende Diskrepanz zwischen den in der Praxis erzielten Betriebsergebnissen und den sich auf stabile Gleichgewichte beziehenden theoretischen Überlegungen. Die Einstellung der stabilen Gleichgewichte, vor allem auf der sulfatischen Seite der Systeme, erfordert Wochen und z. T. sogar Monate; im Betriebe aber stehen dafür nur Stunden oder gar Minuten zur Verfügung. Es ist leicht einzusehen, daß gerade hier die theoretische Bearbeitung auf besonders große Schwierigkeiten stoßen mußte. *D'Ans* suchte durch seine Arbeiten über die metastabilen Gleichgewichte des quinären wie auch des steinsalzfreien Systems sowie durch seine damit verknüpften Untersuchungen über die Abscheidungsgeschwindigkeiten der einzelnen Doppelsulfate Klarheit zu schaffen. 1944 erschien in der Zeitschrift „Kali“ eine längere Abhandlung über Untersuchungen über metastabile Löslichkeiten in den genannten Salzsystemen<sup>9)</sup>. Daneben beschäftigte sich *D'Ans* mit der Ausgestaltung der graphischen Methoden zur Erfassung gerade auch der metastabilen Gleichgewichte, worauf einleitend bereits kurz hingewiesen worden ist. Er entwickelte hierbei die besonders fruchtbringende Methode der Schnitte, die in einer unveröffentlichten Ausarbeitung „Anwendung der Methode der Schnitte zur graphischen Auswertung von räumlichen Löslichkeitsdiagrammen“ im Dezember 1947 niedergelegt wurde. U. a. wurde es möglich, durch Schnittebenen die alten *van't Hoff*schen, von *D'Ans* abgewandelten Isothermenraumdiagramme nach Schnittfiguren zu schneiden. Sie ließen dann ihrerseits eine Auswertung im sulfat-übersättigten Gebiet, also im Gebiet, das sozusagen außerhalb der die stabilen Verhältnisse darstellenden Raumfiguren liegt, zu. Die Ergebnisse dieser beiden grundlegenden Arbeiten für die Praxis auszuwerten, blieb infolge anderweitiger Inanspruchnahme des Jubilars der Praxis<sup>10)</sup> und der arbeitsmäßigen Nachfolgerin der Kaliforschungsanstalt überlassen<sup>11)</sup>. So wurde es in diesem besonders schwierigen, aber ebenso interessanten und wichtigen Bereich möglich, auch das metastabile Gebiet der an sulfatischen Doppelsalzen übersättigten Laugen der Hartsalzbetriebe sowie der Kalimagnesia- und Sulfatherstellung exakt zu fassen. Hierbei ist naturgemäß neben den metastabilen Gleichgewichtsdiagrammen auch die Zeit, die zur Einstellung der Gleichgewichte zur Verfügung steht, entscheidend. Die Zeit bzw. Zeitverhältnisse gehen also bei den

neuen Auswertungen als wesentlich bestimmende Faktoren mit in die Rechnung ein.

Die vorstehend skizzierte Entwicklung der Kalisalzchemie behandelt nur das wichtigste, sozusagen im Schwerpunkt des Interesses liegende Gebiet. Daneben wäre zur Vervollständigung des Bildes die Lösung einer großen Zahl von Sonderproblemen zu erwähnen, die sozusagen parallel zu der beschriebenen Hauptrichtung lief und sich mit Nebenerzeugnissen der Kaliindustrie, mit analytischen und anderen Fragen, die bei der Kalisalzverarbeitung eine Rolle spielen, befaßt. Nicht unerwähnt darf auch bleiben die Förderung der kristalloptischen Untersuchungen und Auswertungen, denen sich *D'Ans* mit besonderer Liebe und Hingabe schon seit früher Jugend widmete. Sie trugen bei zahlreichen Betriebs- und Laboratoriumsuntersuchungen besser als jede analytisch-chemische Methode zur Klärung vieler Einzelfragen bei. Neuerdings haben diese Methoden besondere Bedeutung bei der Prüfung der Salzgesteine auf Eignung für die Aufbereitung durch Flotation erlangt.

Die Aufklärung der Vorgänge bei der Bildung der Salzablagerungen aus dem Zechsteinmeer war s. Zt. der Ausgangspunkt für die *van't Hoff*schen Untersuchungen. Die Anwendung der von *van't Hoff* so meisterhaft entwickelten Grundlagen der Kalisalzchemie auf die Lösung salzmineralogischer und salzgeologischer Probleme brachte jedoch eine große Zahl von Schwierigkeiten, die sich, wie sich sehr bald herausstellte, durch die phasentheoretische Behandlung allein nicht lösen ließen. *D'Ans* hat mit seiner sog. Brom-Methode<sup>12)</sup> den Salzgeologen ein weiteres Mittel an die Hand gegeben, der Schwierigkeiten Herr zu werden. Das Brom-Ion, das sich aus den eindunstenden Salzlaugen als NaBr bzw. KBr und MgBr<sub>2</sub> in isomorpher Mischung mit den entsprechenden Chloriden ausschied, folgte dabei dem *Nernst*schen Verteilungsgesetz, d. h. der Brom-Gehalt der sich ausscheidenden Salze läßt eindeutige Rückschlüsse zu auf den Brom-Gehalt und damit auch den Eindunstungszustand der Laugen, aus denen sich die Salze abgeschieden haben. Da im übrigen das Verteilungsverhältnis des Broms zwischen den einzelnen in Frage stehenden Bodenkörpern ebenfalls gesetzmäßig festliegt, kann leicht festgestellt werden, ob die gemeinsam vorkommenden Salzmineralindividuen in echter Paragenese vorliegen, oder ob einzelne Mineralbestandteile sich später erst durch Umwandlungen infolge von Laugen- oder Wasserzuflüssen neu gebildet haben. Die konsequente Anwendung dieser Methode wird zweifellos auf die Dauer zusammen mit den Erkenntnissen phasentheoretischer Art wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der Salzgeologie zeitigen können.

Die Entwicklung der Chemie der Kalisalze ist nicht, wie vielleicht der Materie ferner Stehende glauben möchten, zum Stillstand und zu einem gewissen Abschluß gekommen. Gerade in jüngster Zeit ergeben sich, wie bereits erwähnt, Möglichkeiten der exakten Erfassung von Vorgängen, die bis vor nicht allzu langer Zeit unmöglich schienen. Die Konsequenzen für die Praxis werden auf die Dauer nicht ausbleiben. Insbesondere dürften sich die neuen Erkenntnisse in Betrieben, die auch sulfatische Produkte oder Mischprodukte herstellen, nicht unerheblich auswirken. Es ist zu hoffen, daß der Jubilar, dessen ungewöhnliche Frische und Spannkraft in Erstaunen setzt, daran aktiven Anteil nehmen wird.

H. Autenrieth

<sup>8)</sup> *J. D'Ans*, Auswertung räumlicher Löslichkeitsdiagramme. Ztschr. Kali 1935, 43 ff. *J. D'Ans* u. *A. Arens*, ebenda 1938, 116 ff.

<sup>9)</sup> *J. D'Ans*: Untersuchung über metastabile Löslichkeiten über Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Ztschr. Kali 1944, 42 ff.

<sup>10)</sup> *O. Karsten*, Diagramme der Lösungsgleichgew. des quinären Systems Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, und H<sub>2</sub>O unter bes. Berücksichtig. metastab. Zustände, Z. anorg. Chem. 263, 292 [1950].

<sup>11)</sup> *H. Autenrieth*, Stabile u. metastab. Gleichgew. des quinären an NaCl gesätt. Systems der Salze ozeanischer Salzablagerungen u. ihre Anwend. im Hartsalz-Löseprozeß. Interne Mitteil. Kaliforschungsstelle Hannover, Juni 1950, Januar 1951 u. März 1951.

<sup>12)</sup> *J. D'Ans* u. *R. Kühn*, Brom-Gehalt von Salzen der Kalisalzagerstätten, Ztschr. Kali 1940, 42 ff. *J. D'Ans*, Bildung u. Umbildung d. Kalisalzagerstätten, Naturwiss. 34, 295 [1947].