

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING

SER. C

Avhandlingar och uppsatser

N:o 556

ÅRSBOK 51 (1957) N:o 7

KRISTALLISATIONERSCHEINUNGEN
UND PARAGENESE IN DEN SYSTEMEN
DER ALKALICHLORIDE - ERDALKALI-
CHLORIDE - WASSER

VON

GUNNAR ASSARSSON

WITH ENGLISH ABSTRACT

Pris 2:— kronor

STOCKHOLM 1957

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER

570976

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING

SER. C.

Avhandlingar och uppsatser

N:o 556

ÅRSBOK 51 (1957) N:o 7

KRISTALLISATIONSCHEINUNGEN
UND PARAGENESE IN DEN SYSTEMEN
DER ALKALICHLORIDE - ERDALKALI-
CHLORIDE - WASSER

VON

GUNNAR ASSARSSON

With English abstract

STOCKHOLM 1957

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER

570976

Abstract

A survey is given of the results of investigations hitherto published on the aqueous polycomponent systems containing the chlorides of the alkaline earths Mg, Ca, Sr, Ba and the alkalies Na, K. The temperature range 15—100° is more thoroughly discussed as being a basis for the investigation of the crystallization of the phases during an evaporation of industrial solutions and of brines. The possibilities for the occurrence of the phases in salt deposits are discussed and elucidated by a table; some phases though not yet established as minerals could probably be found.

Einleitung

Die Probleme der Gewinnung von Salzen aus Salzlaugen und Wässern aus Tiefbohrungen sind früher mehrmals recht ausführlich behandelt worden. Die klassischen Untersuchungen van't Hoff's und seiner Mitarbeiter (10) beschrieben die Entstehungsmöglichkeiten der Phasen aus Laugen, welche die Ionen von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium zusammen mit Chlor und Sulfat enthalten. Gewisse Systeme wurden jedoch nicht untersucht, da den Ionen dieser Art keine praktisch-technische Bedeutung zugeschrieben wurde. Die jetztzeitlichen Untersuchungen von Wässern aus Tiefbohrungen sowie auch aus Wüstenseen haben jedoch gezeigt, dass erhebliche Mengen anderer, seltenerer Ionen vorkommen, wenn sich die Anreicherung unter speziellen Bedingungen in der Natur abgespielt hat (24). Infolgedessen hat der Verf. einige neue Systeme untersucht und auch einige der älteren nachgeprüft, um eine möglichst vielseitige Beurteilung der Entstehung der Phasen zu erreichen. Vor allem handelt es sich um die Kristallisationsfolge der physiologisch unangenehmen oder sogar giftigen Salze (2). Diese Arbeiten mussten etwas beschränkt werden, um nicht allzu weit zu führen. Aus diesen Gründen sowie auch zur Vermeidung praktischer Schwierigkeiten wurden die experimentellen Bedingungen so gewählt, dass die Lösungen nur Chloride enthalten. Ein Überblick über die jetzigen Resultate und über ihre Auswertung dürfte nunmehr von allgemeinem Interesse sein.

Die Mehrkomponentensysteme, die in vorliegender Arbeit behandelt werden, enthalten die Chloride von Na, K, Mg, Ca, Sr und Ba. Die Originaluntersuchungen des Verf. sind hauptsächlich auf das Temperaturgebiet 15—120° beschränkt. Bei der Zusammenstellung der Übersicht wurden jedoch auch die Angaben anderer zeitgenössischer Forscher verwendet, um eine möglichst breite Beleuchtung der Probleme zu erzielen. Es scheint dem Verf. notwendig, auch die Ergebnisse der klassischen, älteren Untersuchungen in diesem Zusammenhang in derselben Weise zu erwähnen, sowie auch alle bisher publi-

zierten Angaben über die Eigenschaften der Phasen zusammenzustellen. Ein kleiner Teil der Resultate und Messungen, die erwähnt werden sollen, ist bisher nicht veröffentlicht worden.

Eine unbeschränkte allseitige Zusammenstellung der Angaben würde zu weit von den zentralen Fragen wegführen. Die vorliegende Darstellung wurde daher hauptsächlich auf das Vierkomponenten-System $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ beschränkt, da dieses System die wichtigsten Ergebnisse für die Fragen der Praxis enthält. Wie unten gezeigt wird, fallen die anderen Systeme bei der Einengung der Lösungen weg. Jene letztgenannten Systeme werden jedoch kurz beschrieben, da sie in Bezug auf die Phasenlehre ein gewisses Interesse haben.

Die Phasen

Eine Übersicht über die Eigenschaften der Phasen kann in diesem Zusammenhang nicht alle Untersuchungen berücksichtigen. Es muss auf die Handbücher hingewiesen werden. Es war bei der vorliegenden Untersuchung nicht möglich, Angaben und Messungen nachzuprüfen, auch wenn es in gewissen Fällen wünschenswert gewesen wäre; die Angaben von Konstanten werden daher gemäss den zitierten Verfassern ohne Vorbehalt wiedergegeben, dabei voraussetzend, dass sie unter Berücksichtigung der besten Data ermittelt wurden. Es soll auch daran erinnert werden, dass mehrere Phasen der hierherhörenden Systeme sehr hygroskopisch sind, und dass die meisten Beobachtungen daher schwierig durchzuführen sind; in anderen Fällen verhindert die Instabilität oder Metastabilität irgendeine Messung überhaupt. Die wichtigsten Phasen in der vorliegenden Arbeit sind diejenigen des Vierstoffsystems $\text{KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, und alle in diesem System vorkommenden Phasen werden daher erwähnt; von denjenigen Phasen, die zu den anschliessenden Systemen mit NaCl , SrCl_2 und BaCl_2 gehören, werden die Phasen kürzlich behandelt. Die Zusammenstellung der Eigenschaften der Phasen soll eine Übersicht der Möglichkeiten für die Identifizierung sein; daneben könnten auch in gewissen Fällen die besonderen chemischen Charakteristika der Phasen berücksichtigt werden. Folglich sind nur folgende Angaben hier zusammengestellt: Kristallsystem, Elementarzellendimension, optische Konstanten, spezifisches Gewicht und Schmelzpunkt. Es fehlen noch Bestimmungen dieser Konstanten betreffs eines Teiles der unten erwähnten Phasen. Einige Phasen, die eine besondere Interesse haben, sollen in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Natriumchlorid.

NaCl , reg.; $a = 5,6387 \text{ \AA}$;

Lichtbr; $n = 1,544$; sp. Gew. 2,165; Schmp. 800° (8).

Dihydrat; $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, monokl.; Eigensch. nicht näher bekannt (8).

Kaliumchlorid.

KCl; reg.; $a = 6,291 \text{ \AA}$;
 $n = 1,490$; sp. Gew. 1,984; Schmp. 777° (8).

Magnesiumchlorid.

MgCl_2 ; hex.; $a = 7,18$; $c = 17,60 \text{ \AA}$ (17 a).

Lichtbr. $\varepsilon = 1,675$; $\omega = 1,59$ (5);

sp. Gew. 2,316; Schmp. 708° (11).

Dihydrat; $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; Eigensch. nicht bekannt.

Tetrahydrat; $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Eigensch. nicht bekannt.

Hexahydrat; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

monokl.; $a = 9,90$; $b = 7,15$; $c = 6,10 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ$ (1 a).

Lichtbr. $a = 1,495$; $\beta = 1,507$; $\gamma = 1,528$ (5,8d).

Octahydrat; $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; zwei Formen; Eigensch. nicht bekannt.

Dodecahydrat; $\text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; Eigensch. nicht bekannt.

Calciumchlorid.

CaCl_2 ; zwei Formen;

α -Form: rhomb.; $a = 6,24$; $b = 6,43$; $c = 4,20 \text{ \AA}$ (4,7).

β -Form: Eigensch. nicht bekannt (12,20c).

Monohydrat; $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Eigensch. nicht bekannt (12,20c).

Dihydrat; $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

tetrag.?.; $a = 7,19$; $b = 5,85 \text{ \AA}$ (17 b).

Tetrahydrat; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; vier Formen (3). Eigensch. nicht bekannt.

Hexahydrat; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

trigon.; rhomboedr.; $a = 7,860$; $c = 3,87 \text{ \AA}$ (20 a).

Lichtbr. $\varepsilon = 1,393$; $\omega = 1,417$ (22).

Strontiumchlorid.

SrCl_2 ; reg.; $a = 6,99 \text{ \AA}$.

Lichtbr. $n = 1,651$; sp. Gew. 3,05; Schmp. 872° (22).

Monohydrat; $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Eigensch. nicht bekannt.

Dihydrat; $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

monokl.; $a = 11,68$; $b = 6,38$; $c = 6,66 \text{ \AA}$; $\beta = 105^\circ 24'$ (20 b).

Lichtbr. $a = 1,5942$; $\beta = 1,5948$; $\gamma = 1,6172$; sp. Gew. 2,67.

Hexahydrat; $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

hex.; $a = 7,940$; $c = 4,108 \text{ \AA}$ (20 a).

Lichtbr. $\varepsilon = 1,486$; $\omega = 1,536$; sp. Gew. 1,964 (22).

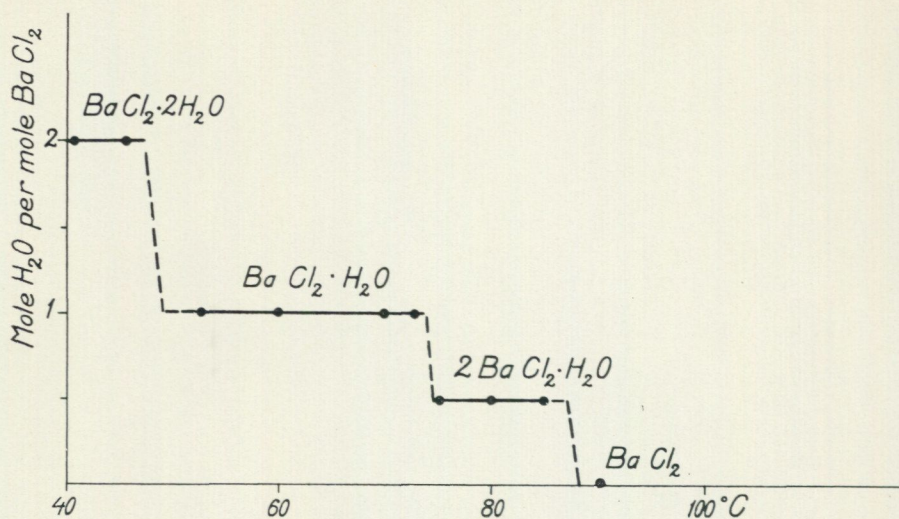


Fig. 1. Isobare Entwässerung von Bariumchlorid-dihydrat; Dampfdruck 10 mm Hg.

Bariumchlorid.

BaCl_2 ; zwei Formen;

α -Form: rhomb.; $a = 7,828$; $b = 9,333$; $c = 4,705 \text{ \AA}$ (7).

Lichtbr. $\alpha = 1,730$; $\beta = 1,736$; $\gamma = 1,742$; sp. Gew. 3,917; Schmp. 962° (22).

β -Form: reg.; Schmp. 955° (14,22).

Monohydrat; $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

rhomb.; $a = 4,51$; $b = 9,02$; $c = 11,28 \text{ \AA}$ (14).

übr. Eigensch. nicht bekannt.

Dihydrat; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

monokl.; $a = 7,136$; $b = 10,86$; $c = 6,738 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 57'$ (20 c).

Lichtbr. $\alpha = 1,629$; $\beta = 1,642$; $\gamma = 1,658$ (22).

Hemihydrat; $2\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

entsteht bei Entwässerung gewisser Dihydratpräparate zwischen 70 — 85° (Fig. 1). Eigensch. nicht bekannt. Die Bildung ist offenbar von gewissen Kristallkeimen abhängig.

MISCHKRISTALLE

KCl— KMgCl_3

entsteht zwischen 435 — 440° (11); begrenzte Mischbarkeit.

Eigensch. nicht bekannt.

CaCl_2 — SrCl_2

kontinuierliche Reihe von Mischkristalle (15, 19).

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

kontinuierliche Reihe von Mischkristalle (2 d).

BINÄRE VERBINDUNGEN

KMgCl_3

opt. isotrope Kristalle; Schmp. 494° (II); Eigensch. nicht bekannt.

KCaCl_3 ; Bäumerit; Eigensch. nicht bekannt.

$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carnallit rhomb., $a = 16,02$, $b = 22,52$, $c = 9,54 \text{ \AA}$; sp. Gew. 1,602 (I b).

$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Tachhydrit; ditrigon; $\varepsilon = 1,513$; $\omega = 1,522$; sp. Gew. 1,666.

$\text{MgCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Eigensch. nicht bekannt.

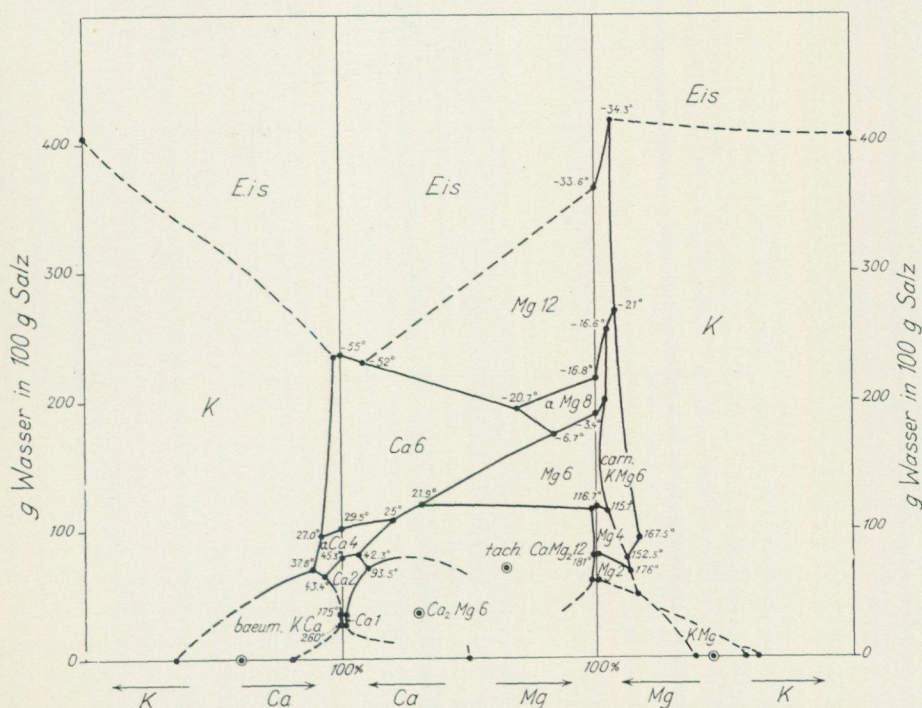


Fig. 2 a. Zustandsdiagramm der drei Systeme $\text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ als Seiten eines Jänecke-Prismas gezeichnet.
 Symbole: $\text{Ca}_6 = \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4 = \alpha\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_2 = \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca} = \text{CaCl}_2$;
 $\text{Mg}_{12} = \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_8 = \alpha\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_6 = \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Mg}_4 = \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2 = \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg} = \text{MgCl}_2$;
 baum = Bäumerit KCaCl_3 , carn = Carnallit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 tach = Tachhydrit $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6 = \text{Ca}_2\text{MgCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K} = \text{KCl}$.

Die Entstehung der Phasen

Wir werden nachstehend den Kristallisationsvorgang der Lösungen während einer Entwässerung etwas eingehender diskutieren. Bei diesen Überlegungen ist immer vorausgesetzt, dass eine Lösung vorliegt, in welcher alle in Betracht kommenden Komponenten in wesentlicher Menge vorkommen, dass

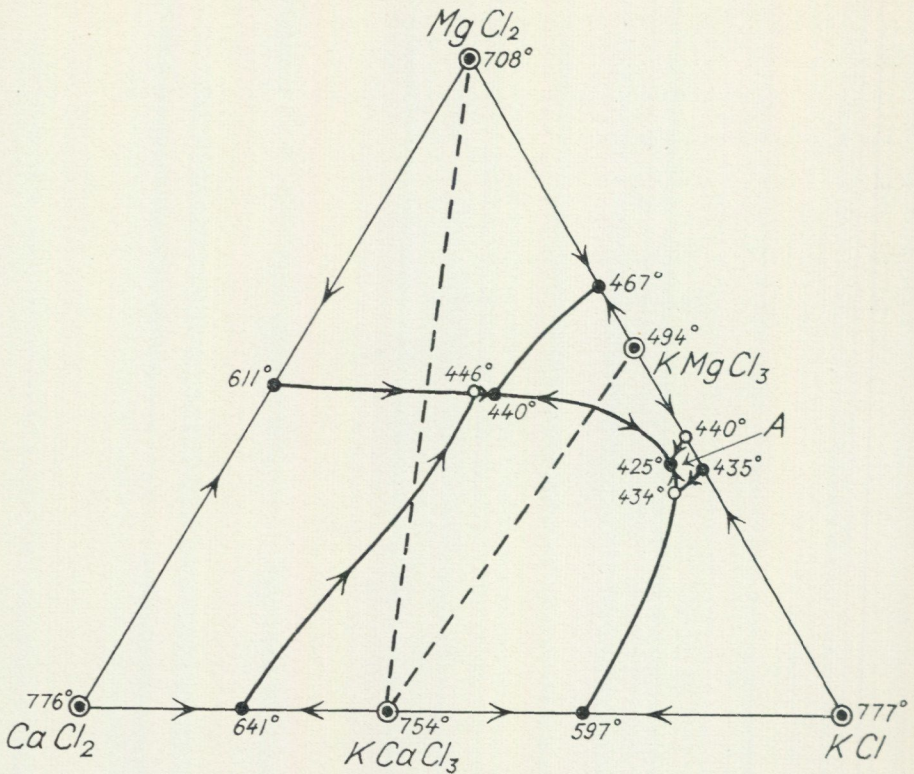


Fig. 2 b. Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{KCl}$, nach Ivanow (11) Das Gebiet A entspricht einer Phase veränderlicher Zusammensetzung (37.2—41.2 % MgCl_2).

die Lösungen die Phasen in regelmässiger Weise nach der Phasenregel abscheiden und dass dabei immer ein Gleichgewicht erreicht wird.

Wenn nun eine Lösung mit den Ionen von K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba und Cl durch Verdunstung des Wassers konzentriert wird, scheiden sich diejenigen Phasen aus, die in dem entsprechenden Grade schwerlöslich werden. In den Fällen, in denen solche Phasen nicht auf die anderen, sich später abscheidenden Phasen einwirken, kann man sie als aus den Lösungen endgültig beseitigt betrachten. Ihr Vorkommen in kleiner Konzentration kann dann als eine geringe Verunreinigung der anderen Phasen aufgefasst werden. Phasen dieser Art des vorliegenden Mehrstoffsystems sind Natriumchlorid und die verschiedenen Hydrate von Strontium- und Bariumchlorid. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine geringfügige Löslichkeit in Calcium- und Magnesiumchloridlösungen aus. Es wird unten etwas näher über die Eigenschaften dieser Phasen berichtet.

Die Hauptkomponente des Systems sind nunmehr die Chloride von Calcium, Magnesium und Kalium. Die ternären Systeme mit Wasser als eine der Komponenten neben diesen Chloriden sind ziemlich ausführlich untersucht worden. Das Diagramm über die Entstehungsbedingungen der Phasen wird in

Fig. 2 a als die drei Seiten eines Jänecke-Prismas wiedergegeben. Der Massstab der Prismakanten ist Gramm Wasser in Gramm Salz. Die Bodenfläche des Prismas ist das anhydrische System der Chloride, welches jüngst von Ivanow untersucht worden ist (11); dieses Dreistoffdiagramm ist in Fig. 2 b skizziert. Wenn die Dreistoffsysteme der Seiten und der Bodenfläche des Jänecke-Prismas zu einem Vierstoffdiagramm zusammengefügt werden, kompliziert sich die Wiedergabe des Diagrammes im Bilde recht wesentlich. Die Abweichungen des Vierstoffsystems von den Hauptzügen der Dreistoffsysteme sind im allgemeinen nicht gross. Es ist deshalb möglich, das quaternäre System mit Worten zu beschreiben.

Die Entstehungsbedingungen der Phasen des Vierkomponentensystems zwischen 0 und 100° sind auch in Fig. 3 wiedergegeben; die Grenzen der verschiedenen Existenzgebiete des Vierstoff-Tetraeders sind auf die Seite der wasserfreien Salze projiziert. Neben den Hydraten der einzelnen Komponenten verleihen die vier Doppelsalze dem System gewisse Grundzüge: Bei einem gewissen Gehalt von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid wird fast alles Kaliumchlorid als Carnallit gebunden. In Lösungen, die arm an Kaliumchlorid sind, kann das Tachhydrit nur bei einer Temperatur über 21.9° kristallisieren. An diesem Punkte ist der Kaliumchloridgehalt der Lösung sehr gering. Das Existenzgebiet des Tachhydrits breitet sich bei steigender Temperatur auf Kosten der Gebiete der Hydrate der Calcium- und Magnesiumchloride rasch aus. Bei einer ziemlich hohen Konzentration von Calciumchlorid und einer ziemlich niedrigen Konzentration von Magnesiumchlorid in den Lösungen kann das Doppelsalz KCaCl_3 (Bäumlerit) oberhalb 37.0° kristallisieren. Das Existenzgebiet dieser neuen Phase breitet sich bei steigender Temperatur aus, und oberhalb 50° bildet es einen Keil zwischen den Gebieten des Carnallits und des Tachhydrits. Schliesslich entsteht in Lösungen, in denen Calciumchlorid sehr konzentriert ist, das neue Doppelsalz $\text{Ca}_2\text{MgCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oberhalb 90°; das Existenzgebiet dieser Verbindung breitet sich bei steigender Temperatur rasch aus.

Der Kristallisationsverlauf der Phasen bei höheren Temperaturen schliesst sich an das ternäre System der anhydrischen Phasen an; dieses ist von Ivanow nachgeprüft (11). Das binäre System $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ enthält das Doppelsalz KCaCl_3 , das identisch ist mit dem bei niedriger Temperatur aus Wasserlösungen kristallisierenden Bäumlerit. Die tiefste Bildungstemperatur dieses Doppelsalzes der aus wasserfreien Schmelze ist 440°. Der Übergang zwischen dem Vierstoffsystem mit Wasser und dem Dreistoffsystem ohne Wasser ist durch eine allmähliche Erweiterung des Existenzgebietes des Bäumlerits auf Kosten der hydratischen Verbindungen, des Carnallits und des Tachhydrits und, bei noch mehr weitgehender Entwässerung, des Kaliumchlorids und des Doppelsalzes KMgCl_3 gekennzeichnet.

Die Doppelsalze $\text{Mg}_2\text{CaCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Tachhydrit) und $\text{MgCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind nicht näher studiert worden, wenn der Wassergehalt der flüssigen Phase bei höherer Temperatur sinkt. Man kann von bisherigen Resultaten nicht entscheiden, ob das eine oder das andere Doppelsalz vorherrschen wird. Es

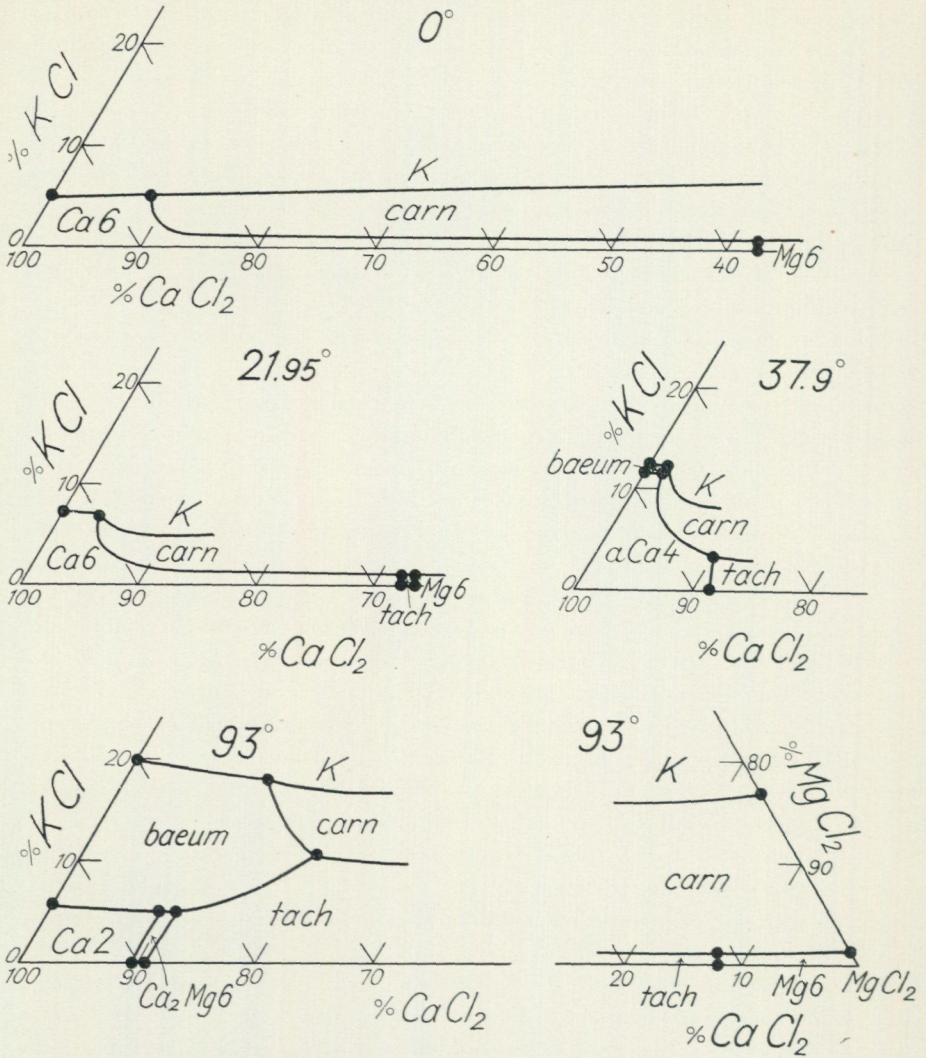


Fig. 3. Zustandsdiagramm des Vierstoffsystems $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ bei einigen Temperaturen. Die Konzentration der monovalenten Gleichgewichte sind auf die wasserfreie Seite des Tetraeders projiziert. Symbole vgl. Fig. 2 a. Nach Assarsson (2 g).

scheint jedoch aus allgemeinen Gründen wahrscheinlich zu sein, als ob das Doppelsalz $\text{Ca}_2\text{MgCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die beständige Phase bei höheren Temperaturen wäre. Das anhydri sche Zweistoffsystem enthält nur die einzelnen Komponenten als Phasen und die Gebiete der beiden genannten hydratischen Doppelsalze sollen daher an die Gebiete der beiden anhydri schen Phasen angrenzen.

Das Zweistoffsystem $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ enthält ein Doppelsalz KMgCl_3 , welches innerhalb einer kleinen Zone feste Lösungen mit KCl gibt (11). Der

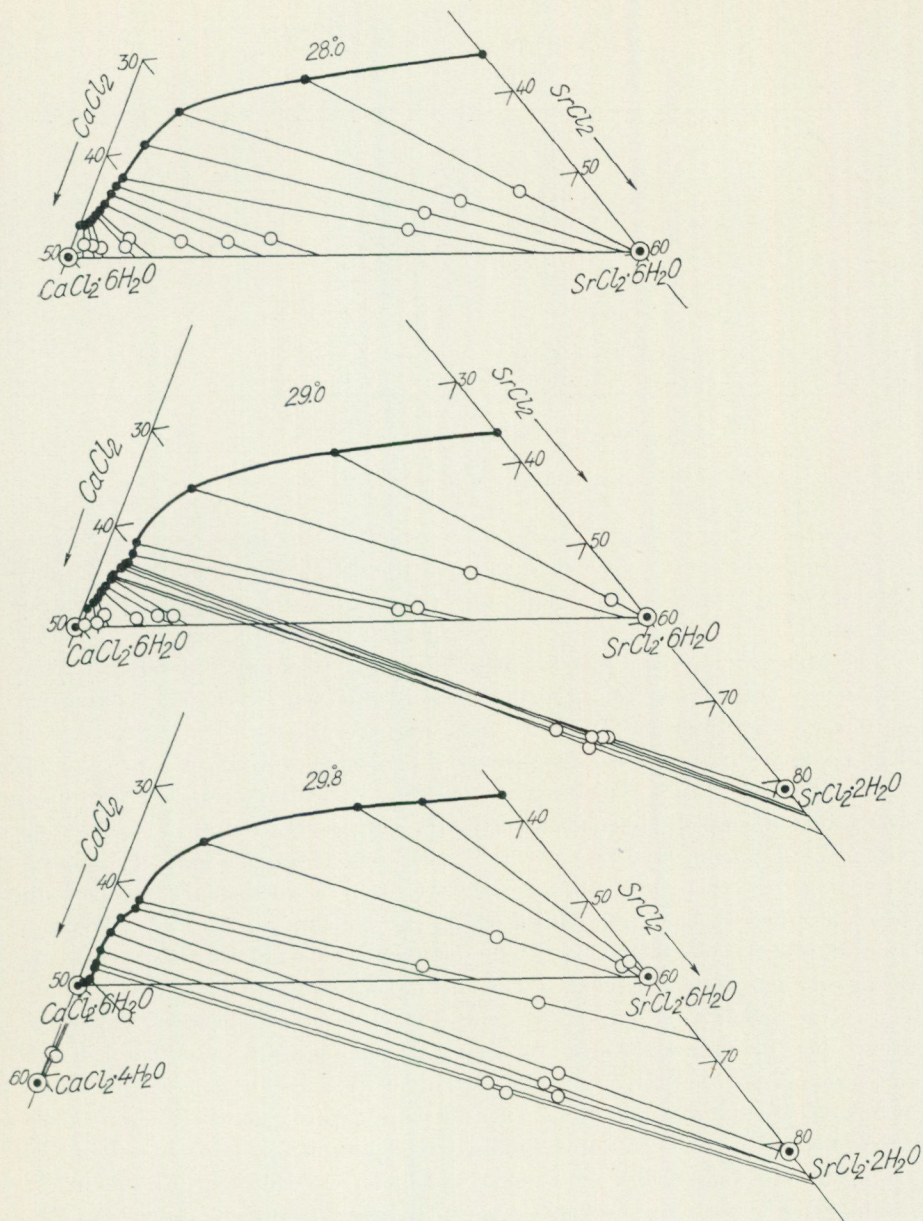


Fig. 4 a. Dreistoffdiagramme des Systems $\text{CaCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ bei dem Überlagerungspunkt: Mischkristalle $(\text{CaSr}) \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nach Assarsson (2 d).

Übergang zwischen diesen Verbindungen und den hydratischen Phasen des Dreistoffsystems ist auch nicht bekannt. Wahrscheinlich wird das Doppelsalz schon bei kleiner Menge Wasser in die Einzelsalze zerlegt.

Der Übergang zwischen den Gebieten der anhydri-schen und der hydrati-

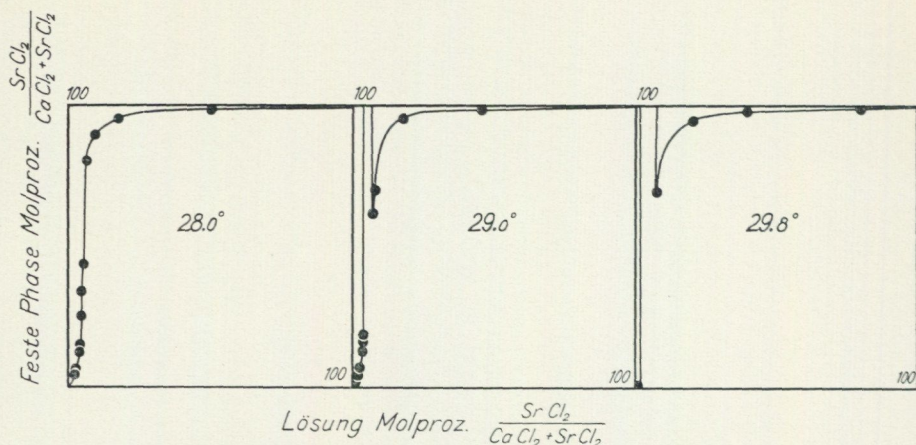


Fig. 4 b. Roozeboom-Diagramme der Kurven der Fig. 4 a. Nach Assarsson (2 d).

schen Phasen der vorliegenden Zwei-Dreistoffsysteme bietet gewisse Schwierigkeiten betreffs der experimentellen Ausforschung. Es scheint jedoch, dass dieses Gebiet praktische und auch theoretische Fragen gewisser Bedeutung enthält.

Die Mehrstoffsysteme, welche auch Natrium-, Strontium- und Bariumchlorid neben Magnesium und Calciumchlorid enthalten, werden hier kurz besprochen, aus Interesse für ihr chemischen Verhalten. Die erstgenannten Komponenten liefern keine Doppelsalze bei Temperaturen zwischen 15 und 120°. Strontium- und Bariumchlorid werden durch konzentrierte Lösungen von Calcium- und Magnesiumchlorid stark entwässert, und es ist daher möglich, die niedrigen Hydrate dieser Phasen schon bei mässiger Temperatur kristallisieren zu lassen (vgl. 2 e—h). Strontiumchlorid besitzt daneben eine besondere Eigenschaft: Die Hexahydrate von Calciumchlorid und Strontiumchlorid bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Der Gehalt der Komponenten in den Mischkristallen ist stark gegen das Gebiet von Calciumchlorid verschoben, so dass z. B. eine feste Phase mit gleichen Teilen Calcium- und Strontiumchlorid nur aus einer Lösung kristallisieren kann, welche ein bis zwei Prozent Strontiumchlorid enthält. Dieses Verhalten spielt in einem gewissen Grade eine Rolle auch für die Bildung einer anderen Phase. Das Hexahydrat des Strontiumchlorids wird durch die konzentrierten Calciumchloridlösungen stark entwässert und bildet ein Dihydrat. Die niedrigste Bildungstemperatur dieses Dihydrats ist niedriger als die höchste Bildungstemperatur des Calciumchloridhexahydrats und damit auch der Mischkristalle von den Hexahydraten des Calcium- und Strontiumchlorids. Das Gebiet des Strontiumchloriddihydrats überlagert deshalb das Gebiet der Mischkristalle. Wie dies in der Tat verläuft, wird durch die Diagramme Fig. 4 klar gemacht. Das Verhalten der Phasen ist eine ganz spezielle Type der Roozeboom-schen Diagramme der Mischkristalle und soll am besten als eine besondere Form der Type I bezeichnet werden.

Es werden hier auch einige allgemeine Probleme kurz erwähnt, die unter dem Gang der Untersuchungen aufgetaucht sind, aber nicht bearbeitet wurden, da die Arbeiten solche Abweichungen nicht gestatteten. Die Löslichkeit von Kaliumchlorid in Calciumchloridlösungen deutet auf eine ausgeprägte Bildung von komplexen Ionen in den Lösungen. Dieses Verhalten ist merkbar von etwa 30° ab bis zu den höheren Temperaturen durch Konzentrationsanomalien. Offenbar hängt es damit zusammen, dass sich das Doppelsalz KCaCl_3 bildet. Es ist auch darauf hinzuweisen dass dieses Doppelsalz kein Kristallwasser enthält, ungeachtet des Gehalts an dem sich sonst stark hydratisierenden Calciumchlorid. Eine zweite Aufgabe sind die sich überlagernden oben erwähnten Existenzgebiete des Strontiumchloriddihydrats und der Mischkristalle der Hexahydrate von Calcium- und Strontiumchlorid. Dies dürfte in Zusammenhang mit der Bildung des Calciumchloridtetrahydrates gebracht werden. Die allgemeinen dehydratisierenden Eigenschaften der Lösungen sowohl von Calciumchlorid als auch von Magnesiumchlorid als solche und als Komplexbildner sind Probleme, die ein theoretisches Interesse besitzen, und eingehendere Studien veranlassen sollten.

Über die Möglichkeit einer praktischen Anwendung der Ergebnisse

Wenn man die Übersicht des Mehrkomponentensystems vom praktischen Gesichtspunkt betrachtet, erhebt sich die Frage, ob die Bedingungen bei der praktischen Ausnützung einer Lauge so geleitet werden können, dass sich bestimmte Phasen gewinnen lassen. Die neuzeitlichen Methoden der Einengung sind durch ihre Vielseitigkeit reich an Wegen, welche man wählen könnte. Der Grund der Kristallisationsfolge ergibt sich jedoch aus dem oben erwähnten Mehrkomponentensystem. Die Temperatur der Einengung ist häufig nur eine Preisfrage. Wenn hier jedoch über die Möglichkeit der Ausnützung der obigen Erfahrungen gesprochen wird, geschieht dies ohne unbedingten Anspruch der ökonomischen und praktischen Durchführbarkeit.

Da man in dem Prozesse zuerst zwei Typen von Kristallisationsprodukten zu behandeln hat, nämlich die Chloride von Natrium, Strontium und Barium einerseits, und die leichterlöslichen Chloride von Kalium, Calcium und Magnesium andererseits, so wird hier angenommen, dass die erstgenannte Gruppe von Bodenkörpern schon am Anfang des Prozesses beseitigt worden ist. Die Trennung der Chloride von Natrium, Strontium und Barium geschieht nach bekannten Methoden.

Wenn man in dem Prozess mit verschiedenen Lösungen zu arbeiten hat, ist es praktisch, drei Typen von Lösungen für sich zu behandeln: die Calciumchloridlösungen mit verhältnismässig geringem Gehalt an Magnesiumchlorid; Magnesiumchloridlösungen mit geringem Gehalt an Calciumchlorid; und schliesslich solche Lösungen, welche die beiden Komponenten ungefähr in gleicher Menge enthalten. Das Kaliumchlorid wird hierbei als eine dritte

Komponente aufgefasst und kann dabei in wechselndem Grade vorkommen. Wir werden diese Möglichkeiten eingehender betrachten.

Diejenigen Lösungen, die Calciumchlorid in sehr grossem Überschuss enthalten, behandelt man wohl am einfachsten durch Beseitigung des Magnesiums durch Fällung mit Calciumhydroxid in bekannter Weise. Die vorkommenden Mengen von Kaliumchlorid können durch einen Kreisprozess gewonnen werden, welcher auf der verschiedenen Löslichkeit des Kaliumchlorids bei gesteigertem Gehalt von Calciumchlorid basiert ist. Andererseits erhält man die in den Lösungen anwesenden grösseren Mengen Kaliumchlorid durch Einengung bei einer Temperatur, die am Ende der Einengung niedriger als 37° sein soll, da das Doppelsalz $KCaCl_3$ (Bäumlerit) bei höherer Temperatur entsteht, wenn die Konzentration von Calciumchlorid hinreichend hoch ist. Die Restlaugen werden dann am besten nach dem obenerwähnten Kreisprozess behandelt, um die letzten Mengen von Kaliumchlorid abzuscheiden (2 i).

Die Ausnützung von Magnesiumchloridlösungen für die Kaliumgewinnung ist wohlbekannt und in der Fachliteratur ausführlich beschrieben; der Prozess gründet sich auf die geringfügige Löslichkeit des Carnallits (Fig. 2). Da der Kaliumchloridgehalt dieser Lösungen bei niedriger Temperatur gering ist, der Calcium- und Magnesiumchloridgehalt dagegen recht gross sein kann, ist die Verwendung der Endlösung fast ausschliesslich von den letztgenannten Komponenten abhängig und die Aufgabe wird dieselbe wie diejenige, die mit der dritten Art von Mutterlaugen verknüpft ist. Bei Lösungen der dritten Art kann man je nach der gewählten Einengungstemperatur die verschiedenen Hydrate der einen oder der anderen Komponente ausscheiden, oder man kann bei entsprechender Konzentration eines der beiden Doppelsalze von Magnesium- und Calciumchlorid erhalten. Die Calciumchlorid-reiche Verbindung entsteht erst bei einer Temperatur über 93° . Die entsprechenden Lösungen sind sehr reich an Calciumchlorid und etwas schwierig zu behandeln. Ein Verfahren zur Verarbeitung des Bodenkörpers wurde jedoch zum Patent angemeldet (6, 13). Nach diesem Verfahren erhält man magnesiumchloridreiche Lösungen, die für eine weitere Bearbeitung geeignet sind.

Über die Paragenese der Salzlagerstätten

Es fragt sich nun, welche besondere Bedeutung die hier erwähnten Beobachtungen für die Beurteilung der Salzablagerungen haben. Die Möglichkeiten der Ausbildung der einzelnen Phasen sollen deshalb hier erörtert werden.

Ein Vorkommen von Barium- und Strontiumchloridhydrat in den Salzablagerungen — sowie es dem Verf. bekannt ist — ist nicht beschrieben. In gewissen Gewässern aus Tiefbohrungen und aus Wüstenseen sind diese Komponenten in nicht unbedeutenden Mengen nachgewiesen worden (23),

und es kann deshalb erwartet werden, dass die genannten Chloride in einer Mehrzahl von Fällen vorkommen. Infolge ihrer Kristallausbildung, in gewissen Fällen tafelförmig, und ihres spärlichen Vorkommens muss es wahrscheinlich Schwierigkeiten bereiten, diese Verbindungen in Salzablagerungen nachzuweisen. Man dürfte erwarten, dass Strontiumchlorid als Dihydrat und Bariumchlorid als Monohydrat bei der Kristallisation der Salzablagerungen ausgeschieden wurden, z. B. solche, welche das Doppelsalz Bäumlerit enthalten.

Die Calciumchloridhydrate können nur aus solchen Lösungen kristallisieren, die sehr arm an Magnesiumchlorid und ziemlich arm an Kaliumchlorid sind; diese Phasen könnten sich jedoch bilden, wenn die Kristallisationstemperatur niedriger als 37° und der Kaliumchloridgehalt nur unbedeutend ist. Da sich die Kristallisation der Lagerstätten in den meisten Fällen wahrscheinlich bei höherer Temperatur als 25° abgespielt hat, könnte man das Vorkommen von Tetrahydrat oder Dihydrat des Calciumchlorids erwarten. Die Temperaturgrenze zwischen den zwei Hydraten liegt bei 42° .

Das Doppelsalz KCaCl_3 , Bäumlerit, erfordert ein Temperaturminimum von 37° und eine ziemlich geringe Konzentration von Magnesiumchlorid. Die Möglichkeit seines Vorkommens in den Lagerstätten ist durch diese Bedingungen ziemlich stark beschränkt. Nach den hier erwähnten Untersuchungen scheint es jedoch recht wahrscheinlich zu sein, dass der Bäumlerit häufiger vorkommt, als bisher bekannt ist. Ein Vorkommen des Doppelsalzes $\text{Ca}_2\text{MgCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dürfte man in den Salzlagerstätten wahrscheinlich nicht erwarten, da die niedrigste Bildungstemperatur 92° ist.

Die Paragenese der beiden Doppelsalze Carnallit und Tachydrat ist früher von van't Hoff und Mitarbeitern diskutiert worden (10). Die Einwirkung dieser Salze auf die Phasenbildung geht aus den Diagrammen 1 und 2 hervor. Die Möglichkeit der Bildung des Carnallits liegt wohl immer innerhalb der Temperaturgrenzen der Naturlagerstätten; die dieser Verbindung regulierende Bedingung ist daher die Konzentration der Komponenten. Tachydrat dagegen erfordert eine Temperatur, die höher als die niedrigste Bildungstemperatur von 21° ist, auch bei der Anwesenheit von Kaliumchlorid.

Eine tabellarische Übersicht der Paragenese ist auch in Tabelle I gegeben.

Die anhydrischen Phasen haben eine gewisse Rolle in der Mineralogie gespielt, und sie sollen deshalb mit einigen Worten besprochen werden. Die genannten Verbindungen können als Sublimate an Spalten und an Auswürflingen der Vulkane vorkommen. Die hydratischen Formen dagegen sind unter diesen Bedingungen nicht beständig. Die einfachen, reinen Komponenten sind am Vesuv nachgewiesen. Scacchi (18) fand auch das Doppelsalz Bäumlerit dort, was leicht erklärlich ist, da das Doppelsalz kein Kristallwasser enthält und sein Existenzgebiet aus den Wasserlösungen in das Gebiet der geschmolzenen Salze direkt übergeht. Die von Ivanow (11) festgestellten Kristallisationsbedingungen des anhydrischen Systems weichen etwas von denjenigen der früheren Veröffentlichungen ab. Der Carnallit geht bei höherer Temperatur in die wasserfreie Form KMgCl_3 über, also analog dem

Tabelle

Die paragenetischen Möglichkeiten der Phasen im Mehrkomponentensystem der Chloride von Erdalkalien (Mg, Ca, Sr, Ba), Alkalien (Na, K) und Wasser zwischen 15 und 100°. Nur wahre Gleichgewichte werden in Betracht gezogen. NaCl kann in allen Fällen als feste Phase vorkommen.

¹ Symbole: Sr6 = SrCl₂·6H₂O, Sr2 = SrCl₂·2H₂O, Sr1 = SrCl₂·H₂O, Ba2 = BaCl₂·2H₂O, Ba1 = BaCl₂·H₂O, Ba = BaCl₂; vgl. auch Fig. 2.

² CaCl₂·6H₂O und SrCl₂·6H₂O bilden Mischkristalle unterhalb 29.5°; zwischen 28.0 und 29.5° haben die Isotherme der Mischkristallen eine Lücke, die von SrCl₂·2H₂O in Anspruch genommen ist.

³ Genauigkeit der Angaben mit Dezimal etwa ± 0.3°, ohne Dezimal ± 1°.

⁴ Genaue Bestimmung nicht möglich.

Verbindung ¹	Mögliche Existenztemp. °C ³	Ba	Ba1	Ba2	Sr1	Sr2	Sr6	Ca ₂ Mg6	baeum	tach	carn	Ca2	Ca4	Ca6	Mg6
K		+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-
Mg6		+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-
Ca6 ²	< 29.5	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-
Ca4	24.9—45.3	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-
Ca2	> 42.0	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-
carn		+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-
tach	> 21.9	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
baeum	> 37.2	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Ca ₂ Mg6	> 92	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-
Sr6 ²	< 61.3	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr2 ²	> 19.0	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr1	> 74.5	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba2	< 102	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba1	> ~ 45 ⁴	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	> ~ 83 ⁴	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Bäumlerit; diese Verbindung dürfte vielleicht auch unter den anderen anhydrischen Sublimaten der Vulkane gefunden werden. Scacchi (18) hat eine Magnesiumverbindung unter dem Namen „Chloromagnesit“ erwähnt und vermutete, dass ein Magnesiumchloridhydrat vorlag. Es könnte vielleicht das Kaliummagnesiumchlorid sein. Leider fehlen bisher noch genauere Untersuchungen über diese Naturprodukte.

Angeführte Literatur

1. a) K. R. Andress, J. Gundermann (1934), *Z. Kryst.* 87, 345.
b) K. R. Andress und O. Saffe (1938), *Z. Krist. (A)* 101, 451.
2. a) G. Assarsson (1949), *Sveriges Geologiska Undersökning, Ser. C. N:o 501.*
b) » (1950), *Journ. Amer. Chem. Soc.* 72, 1433.
c) » (1953), *Journ. Phys. Chem.* 57, 207.
d) » und A. Balder (1953), *Journ. Phys. Chem.* 57, 717.
e) » » » (1954), *Journ. Phys. Chem.*, 58, 253.
f) » » » (1954), *Journ. Phys. Chem.*, 58, 416.
g) » » » (1955), *Journ. Phys. Chem.*, 59, 631.
h) » (1956), *Journ. Phys. Chem.*, 60, 1436.
i) » (1950), *Sv. Patent Nr.* 127, 676.
3. a) H. Basset, H. F. Gordon, A. R. Foster, C. R. F. Pateman (1933) *Journ. Chem. Soc.* 1933, 154.
b) H. Basset, H. F. Gordon, J. H. Henshall (1937), *Journ. Chem. Soc.* 1937, 972.
4. A. K. van Bever und W. Nieuwenkamp (1935), *Z. Krist.* 90, 374.
5. *Chem. Phys. Table* 1955.
6. W. R. Coolings und J. J. Shafer, *U. S. Patent*, 1923, Nr. 1 738 492.
7. W. Döll und W. Klemm (1939), *Z. anorg. allgem. Chem.* 241, 239.
8. a) *Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie*, (1928) Syst. Nr. 21, S 333.
b) » » » » » (1942) » » 22, S. 355.
c) » » » » » (1952) » » 27 A, S. 68.
d) » » » » » (1939) » » 27 B, S. 118.
9. J. W. Gruner (1929), *Amer. Mineralogist*, 14, 173.
10. H. J. vant Hoff, (1905, 1909) *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen (Braunschweig).*
11. A. I. Ivanow (1953), *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* 86, 539.
12. A. Lannung (1940), *Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Mat.-fys. Meddel.* 17, Nr 10.
13. F. Lübsch, E. Vortisch (1920), *Ber. Berlin. Akad. d. Wiss.* 1920, 434.
14. G. Pinsker, (1949), *Zhurn. Fiz. Khim* 23, 1058.
15. C. Sandonini (1911), *Atti Linc.* [5], 20, II, 497.
16. A. K. Smith und C. F. Prutton, *U. S. Patent* (1923) Nr 1 768 797 und 1 780 098.
17. a) *Strukturberichte I*, 774.
b) » IX, 161.
18. a) A. Scacchi, von F. Zambonini in *Mineralogia Vesuviana* 1910, S. 41 u. 50 zitiert.
19. W. Shaefer (1949), *N. Jb. Min.* 1914, I, 15.
20. a) A. Tovborg-Jensen (1940) *Kgl. Danske Vidensk. Selskab Mat.-fys. Meddel.*, 17, Nr 9.
b) » (1942), *Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat.-fys. Meddel.* 20, Nr 5.
c) » (1945) *Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat.-fys. Meddel.*, 22, Nr 3.
d) » und A. Lannung (1943) *Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mat.-fys. Meddel.*, 20, Nr 15.
21. E. Vortisch (1915). *N. Jb. Min. Beilagebd.* 38, 190.
22. P. Wulf und A. Heigl (1931), *Z. Kryst.* 77, 99.
23. Vgl. W. Stout, K. E. Lamborn und D. Schaaf; *Brines of Ohio, Geol. Survey of Ohio, Ser. 4, Bull.* 37; Y. Y. Dodonov, L. V. Eferova und V. S. Kolosova, *Doklady Akad. Nauk., S. S. S. R.*, 63 (1948) 301.

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNINGS SENAST
UTKOMNA PUBLIKATIONER ÄRO:

Ser. Aa. Geologiska kartblad i skalan 1 : 50 000 med beskrivningar.

Priset för karta i ser. Aa med beskrivning är 10:— kr, för karta enbart 8:— kr.

(Price: map sheet + descriptive text Sw. cr. 10:—, map sheet Sw. cr. 8:—)

- N:o 187 *Vårvik* av W. LARSSON och R. SANDEGREN. 1956
 » 188 *Avesta* av G. LUNDQVIST och S. HJELMQVIST. 1946
 » 189 *Falun* av O. KULLING och S. HJELMQVIST. 1948
 » 190 *Söderfors* av R. SANDEGREN och B. ASKLUND. 1948
 » 191 *Untra* av R. SANDEGREN och P. H. LUNDEGÅRDH. 1949
 » 192 *Onsala* av R. SANDEGREN och P. H. LUNDEGÅRDH. 1952
 » 193 *Gränna* av P. GELJER, B. COLLINI, H. MUNTHE och R. SANDEGREN. 1951
 » 194 *Säter* av S. HJELMQVIST och G. LUNDQVIST. 1953
 » 195 *Särö* av P. H. LUNDEGÅRDH och R. SANDEGREN. 1953
 » 196 *Västerås* av P. H. LUNDEGÅRDH och G. LUNDQVIST. 1954
 » 197 *Laholm* av W. LARSSON och C. CALDENIUS. T. v. utan beskrivning
 » 198 *Halmstad* av W. LARSSON och C. CALDENIUS. » » »
 » 199 *Uppsala* av P. H. LUNDEGÅRDH och G. LUNDQVIST. With English summaries. 1956

Ser. Ad. Agrogeologiska kartblad i skalan 1 : 20 000 med beskrivningar.

Priset för karta i ser. Ad med beskrivning är 8:— kr, för karta enbart 6:— kr.

(Price: map sheet + descriptive text Sw. cr. 8:—, map sheet Sw. cr. 6:—)

- N:o 1 *Hardeberga* av G. EKSTRÖM. 1947, karta med beskrivning
 » 2 *Lund* » » 1953, » » »
 » 3 *Revinge* » » » t. v. utan beskrivning
 » 4 *Löberöd* » » » t. v. » »
 » 5 *Örtofta* » » » t. v. » »
 » 6 *Kävlinge* » » 1955, t. v. » »
 » 7 *Teckomatorp* » » 1955, t. v. » »
 » 8 *Trollenäs* » » 1955, t. v. » »
 » 9 *Bosjökloster* » » 1956, t. v. » »

Årsbok 48 (1954)

- N:o 536 GAVELIN, S., A telluride assemblage in the Rudtjebäcken pyrite ore, Vesterbotten, N. Sweden. 1954. 1,00
 » 537 JERLOV, N. och KULLENBERG, B., Undersökning rörande spridning och avsättning av i vattnet suspenderat slam vid utstjälplning av muddar i Byfjorden våren 1953. English summary. 1954 2,00
 » 538 TULLSTRÖM, H., Hydrogeologiska förhållanden inom Slite köping på Gotland. English summary. 1955 1,50
 » 539 JÄRNEFORS, B., Skredet vid Intagan år 1648. Med 2 planscher 1957 2,00
 » 540 BYSTRÖM, A. M., Mineralogy of the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. 1956 4,50

Årsbok 49 (1955)

- N:o 541 PILAVA-PODGURSKI, N., Nya geologiska undersökningar vid Utö järnmalmsfält. English abstract. 1956 3,00
 » 542 HJELMQVIST, S., On the occurrence of ignimbrite in the Pre-Cambrian. 1956 1,00
 » 543 KAUTSKY, G., Ein Beitrag zur Stratigraphie und dem Bau des Skelleftefeldes, Nordschweden. Mit 4 Tafeln. 1957. 6,00
 » 544 LUNDEGÅRDH, P. H., Petrology of the Uppsala region, Eastern Sweden. With one plate. 1957 6,00

Forts. å omslaget 4:de sida

Årsbok 50 (1956)

N:o 545	BÄTH, M., An earthquake catalogue for Fennoscandia for the years 1891—1950. 1956	3,00
» 546	ÅHMAN, E., De glasiga diabasgångarna i Djupviks kalkbrott, Björkviks s:n, Södermanland. — With English abstract. 1957	2,00
» 547	LUNDBLAD, B., On the stratigraphical value of the megaspores of <i>Lycostrobos scottii</i> . 1956	1,00
» 548	REDANELLI, L., A petrological investigation in Lake N. Dellen by means of frog-man equipment. 1957	2,00
» 549	LUNDEGÅRDH, P. H., The titaniferous ore-bearing gabbro of Helsingland, Central Sweden. 1957	2,00

Årsbok 51 (1957)

» 550	LUNDQVIST, J., Övre Klarälvsdalens kvartärgeologi. — With English summary. Med 3 planscher. 1957	5,00
» 551	LUNDQVIST, J. Geokronologiska undersökningar i Värmland. Med en planch — With English summary. 1957	2,50
» 552	SUND, R. B., Nyare undersökningar inom nordöstra Upplands berggrund. — With English abstract. — 1957	3,00
» 554	LUNDQVIST, J., C ¹⁴ -dateringar av rekurrensytor i Värmland. — English summary: C ¹⁴ -determinations of recurrence surfaces in Vermland, western Sweden. 1957	2,00
» 555	ÅHMAN, E., Degerberget, Baggen och Kluntarna. Några drag ur Piteområdets berggrundsgeologi. — With English abstract. 1957	2,50
» 556	ASSARSSON, G., Kristallisationserscheinungen und Paragenese in den Systemen der Alkalichloride — Erdalkalichloride — Wasser. 1957	2,00
» 557	LUNDQVIST, G., C ¹⁴ -analyser i svensk kvartärgeologi. — With English summary. 1957	2,00

Ser. Ba.

N:o 14	Jordartskarta över södra och mellersta Sverige. Efter de geologiska kartbladen sammandragen vid S. G. U. av K. E. Sahlström. Skala 1:400000	
	Mellersta bladet, tryckt 1947	15,00
	Södra bladet, tryckt 1948	15,00
	Norra bladet, tryckt 1949	15,00

Ser. Ca.

N:o 21	LUNDQVIST, G., Beskrivning till jordartskarta över Kopparbergs län. Skala 1:250 000. 1951	20,00
» 27	CALDENIUS, C., and LUNDSTRÖM, R., The landslide at Surte on the river Göta älv. — Special chapters by B. FELLENIUS and E. MOHRÉN. With 5 plates. 1956	16,00
» 31	BORKELL, R., och OFFERBERG, J., Geokronologiska undersökningar inom Indalsälvens dalgång mellan Bergeforsen och Ragunda. — Med 6 planscher With English summary. 1955	3,50
» 37	GAVELIN, S., och KULLING, O., Beskrivning till berggrundskarta över Västertobottens län. Karta i skala 1:400000. With English summaries. 1955	45,00

Rapporter och meddelanden i stencil

1.	Utredning rörande det svenska jordbrukets kalkförsörjning. 1—2. 1931 (Kartorna utgångna)	15,00
2.	Sveriges lodade sjöar. Sammanställning av K. E. Sahlström 1945	3,00
3.	Rapport över manganmalmsletningen i Jokkmokks socken 1940—48 av O. H. ÖDMAN. Med 4 kartor	4,00

PRINTED IN SWEDEN

Distribueras genom

Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag, Drottninggatan 20. Stockholm 16.