
SITZUNGSBERICHTE

1897.

VI.

DER

KÖNIGLICH PREUSSISCHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

ZU BERLIN.

Sitzung der physikalisch-mathematischen Classe vom 4. Februar.

**Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse
der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere
des Stassfurter Salzlagers.**

Von J. H. VAN'T HOFF und Dr. W. MEYERHOFFER.

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers.

VON J. H. VAN'T HOFF und Dr. W. MEYERHOFFER.

Einleitung.

Nachdem durch eine umfassende Reihe von physikalisch-chemischen Untersuchungen ein Einblick gewonnen ist in die Gleichgewichtsverhältnisse, welche eintreten, wenn Salze mit Wasser oder mit einander zusammentreffen bez. aus einer Lösung sich ausscheiden und zur Bildung von Hydraten, von Doppelsalzen und von Producten des doppelten Umtausches führen, liegt in der Bildung der complexen natürlichen Salzlager ein geologisches Problem vor, zu dessen Lösung von physikalisch-chemischer Seite etwas beigetragen werden kann.

Auf diese Möglichkeit ist denn auch schon von verschiedener Seite hingewiesen. Dr. MEYERHOFFER¹ drückte sich in einer der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung in dieser Beziehung wie folgt aus: »Die Bildung der Salzlager in Stassfurt, Wieliczka und an anderen Orten, sofern sie auf maritimen Ursprung zurückzuführen sind, können nicht eher eine detaillirte Erklärung erhalten, ehe die Löslichkeit und Gleichgewichtsverhältnisse der im Meere vorhandenen Salze einer systematischen Untersuchung unterworfen werden.« Auch wurde 1889 seitens Prof. VAN BEMMELEN in einer Leidener Rectoratsrede auf die Möglichkeit solcher Untersuchungen hingewiesen. Überdies hatte Prof. VAN'T HOFF schon seit Anfang seiner Untersuchungen über Doppelsalzbildung² Einiges beigetragen, um diesem Gegenstande experimentell näher zu treten, indem er, zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen, die Bildungsverhältnisse mehrerer Stassfurter Mineralvorkommnisse klarlegte; so die Bildungsbedingungen von Astrakanit³ (Blödit), aus dessen

¹ Sitzungsber. der Wiener Akademie 1895. Math. Classe CIV, Abth. 116.

² J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

³ Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, 1887, 1. Zeitschrift für physik. Chemie 1, 170; s. auch BAKHUIS ROOSEBOOM, a. a. O. 2, 518.

Bestandtheilen Natrium- und Magnesiumsulfat, von Schönit und von Kalistrakanit¹ (Leonit), aus deren Bestandtheilen Kalium- und Magnesiumsulfat, schliesslich von Carnallit² unter Umständen, die den Stassfurter Bildungsverhältnissen schon bedeutend näher gerückt sind.

Bei weiterer Durchführung handelt es sich darum, für die eigentlichen Bildungsverhältnisse der betreffenden Salzlager in vollem Umfang eine breite Grundlage zu gewinnen, wobei, ohne das Ziel aus dem Auge zu verlieren, die einzelnen Untersuchungen möglichst zur allseitigen Abrundung zu bringen wären, und so schwebt uns vorläufig folgender Arbeitsplan vor.

Zunächst sollen die Gleichgewichtsverhältnisse der neben Kochsalz im Meereswasser vorkommenden Hauptbestandtheile, die Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium, in's Auge gefasst werden und die Frage Beantwortung finden, was vorgeht, wenn Lösungen von Complexen derartiger Salze in möglichst verschiedenen Verhältnissen bei wechselnden Temperaturen zum Eintrocknen kommen; die Hauptvorkommnisse Stassfurts, Kieserit ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$), Carnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Kainit ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) u. s. w. treten uns dann schon entgegen.

In zweiter Linie handelt es sich dann um den Einfluss, den das Mitvorhandensein von Steinsalz (ClNa) auf obige Verhältnisse hat; es stellen sich dabei die Existenzbedingungen von Astrakanit ($\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), vom PENNY'schen Salz ($\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{Na}$ u. s. w. heraus.

Als dritte Aufgabe stellt sich die Mitberücksichtigung des Calciums, und die Hauptrolle fällt jetzt dem Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Anhydrit (CaSO_4), dem Tachhydrit ($\text{MgCl}_2)_2\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dem Polyhalit ($\text{SO}_4)_4\text{K}_2\text{MgCa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. s. w. zu.

Schliesslich wo möglich die in ganz geringen Mengen vorhandenen Körper, die als Boracit, Eisen-, Bromverbindungen u. s. w. auftreten.

Um jedoch das eigentliche Thema in obiger Weise mit Erfolg in Angriff nehmen zu können, sind einige Lücken auszufüllen, die herühren von der unvollständigen Kenntniss der einfachen Salze, deren Hydrate und Doppelsalze, welche uns schon bei der ersten Hauptaufgabe bezüglich Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium entgegnetreten, und so wird ein erstes und zweites einleitendes Capitel

¹ VAN DER HEIDE, Zeitschrift für physik. Chemie 12, 416; s. auch TENNE, Zeitschr. der Deutschen Geologischen Gesellschaft 1896, 632.

² LÖWENHERZ, Zeitschrift für physik. Chemie 13, 458.

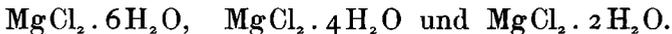
bez. den Existenzbedingungen und Lösungsverhältnissen der einfachen Salze und deren Hydrate, speciell des Chlormagnesiums, und den Gleichgewichts- und Lösungsverhältnissen der Doppelsalze, speciell des Carnallits, gewidmet sein.

I. Die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten oberhalb 0°.

A. Die stabilen Hydrate des Chlormagnesiums.

Da es von verschiedenen Verbindungen Formen giebt, die nur eine vorübergehende Existenz zeigen, um sich bei Berührung mit anderen Modificationen darin zu verwandeln, und da diese Erscheinung auch bei einigen Chlormagnesiumhydraten aufgefunden wurde, beschränken wir uns in erster Linie auf die stabilen Formen, da nur diese für den Hauptzweck in Betracht kommen; findet ja die Bildung der natürlichen Salzlager unter Umständen statt, wo Auftreten von nicht stabilen Formen wohl gänzlich ausgeschlossen ist.

Wechselt man die Versuchsbedingungen möglichst ab und arbeitet man bei Temperaturen, die von der sogenannten kryohydratischen Temperatur, wobei die gesättigte Chlormagnesiumlösung ausfriert (-33°) bis zu 200° ansteigen, bei welcher letzterer der Zerfall des dann noch existirenden Hydrats unter Salzsäureabspaltung das Untersuchungsfeld in der geplanten Richtung abschliesst, so begegnet man oberhalb 0° nach einander den folgenden Hydraten:



Das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist die bekannte Chlormagnesiumform, wovon schon hier bemerkt werden mag, dass es sich auch in den Salzlagern vorfindet und den Namen Bischoffit erhalten hat.

Das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bildet sich aus dem Hexahydrat durch Erhitzen; sehr scharf zeigt dasselbe dann einen Schmelzpunkt, der sich mit BECKMANN'S Apparat zu $116^{\circ}67$ ermitteln liess, und scheidet unter diesen Umständen ein niederes Hydrat aus. Dasselbe lässt sich, nach theilweiser Entwässerung der betreffenden Schmelze, bei 130° durch einen Luftstrom, bis etwa eine Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erreicht ist, darstellen. Langsames Abkühlen bis oberhalb 117° und Abfliessenlassen der Mutterlauge bei allmählich bis 150° ansteigender Temperatur giebt dann eine gut ausgebildete Krystallisation, die der erwähnten Zusammensetzung entspricht (gefunden $\text{MgCl}_2 \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ wegen anhaftender, zu Hexahydrat erstarrter Mutterlauge). Das betreffende Hydrat ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen.

MÜLLER-ERZBACH¹ und LESCOEUR² schlossen auf dessen Existenz durch Tensionsmessungen; SABATIER³ stellte es durch Verwitternlassen von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder durch Umkrystallisiren desselben aus Salzsäure dar. Sehr leicht wird es durch Trocknen von Hexahydrat bei 100° bis zu annähernder Gewichtsconstanz erhalten; die ersten beiden Wassermoleküle treten unter diesen Umständen leicht ohne jede Chlorwasserstoffbildung aus, und die Analyse stimmt, sowie der Wasserauftritt sich bedeutend verlangsamt, scharf auf $4\text{H}_2\text{O}$.

Das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schliesslich bildet sich, falls die obige Verbindung auf 181° bis 182° erhitzt wird. Wiederum tritt eine Schmelzung ein unter Ausscheidung einer wasserärmeren Verbindung, jetzt jedoch schon unter bedeutender Salzsäureabgabe. Die Reindarstellung des betreffenden Körpers gelang DIRRE⁴ durch Einleiten von Salzsäure in concentrirte Chlormagnesiumlösung. Wir haben das betreffende Salz aus $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten, indem bei 140° ein trockener Salzsäurestrom übergeführt wurde; auch dann hält die Wasserabgabe bei $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein.

B. Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chlormagnesiumhydrate oberhalb 0° .

Aus dem Obigen geht schon hervor, dass die Wechselwirkung von Chlormagnesium mit Wasser oberhalb 0° durch zwei Umwandlungserscheinungen gekennzeichnet ist, die bei ganz scharf bestimmten Temperaturen vor sich gehen:

1. Die Umwandlung von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und gesättigte Lösung (116°67)
2. " " " $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " " " (181—182°)

Ein genauer Einblick in die quantitativen Verhältnisse, welche bei diesen Umwandlungen bestehen, fördert nun noch Kenntniss von der Zusammensetzung der in jedem Fall entstehenden gesättigten Lösung. Die Zusammensetzung der bei 116°67 entstehenden Schmelze liess sich ermitteln, indem die Schmelzung, um Eintrocknen vorzubeugen, unter Paraffin oder Olivenöl vorgenommen wurde und dann nach Innehalten der Temperatur unter Rühren nach etwa einer Stunde und Absetzenlassen eine Pipettirung vorgenommen wurde. Die betreffende Pipette entsprach im Wesentlichen der LANDOLT'schen Vorrichtung, nur war, wie in Fig. 1 angegeben, in C eine Verengung angebracht, damit

¹ WIED. ANN. 27, 626.

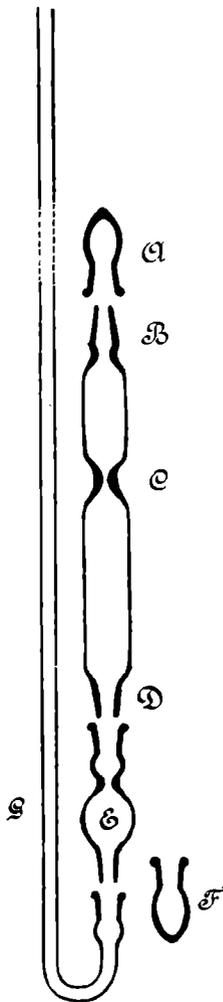
² ANN. DE CHIM. ET DE PHYS. (7) 2, 82.

³ BULL. SOC. CHIM. (3) 11, 546; BERL. BER. 28, Ref. 48.

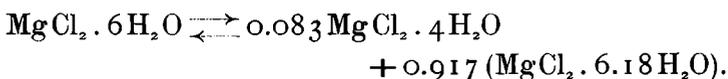
⁴ ANN. DE CHIM. ET DE PHYS. (5) 22, 560.

beim Einsaugen durch *B* das Erstarren der Masse eben bei dieser Verengung die gewünschte Menge der Probe ergibt; weiter ist in *E* ein kleiner Asbestpfropfen als Filtrirvorrichtung und endlich schliesst *G* beim Eintauchen *E* unten ab, damit kein Paraffin oder Öl mit in die

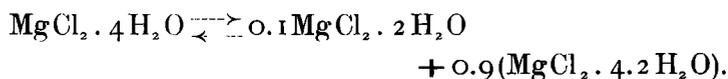
Fig. 1.



Pipette gelangt. Nach Vorwärmen wird also das Ganze in die Schmelze eingetaucht, dann *E* von *G* befreit, wozu nur *E* in irgend einer Weise mit *D* zu verbinden und dann *G* nach abwärts zu bewegen ist. Bei *B* wird gesaugt, was nach Vorversuchen die in *D* eintretende Schmelze ohne Wasserverlust eindringen lässt. Nachdem dann die Verbindung zwischen *E* und *G* wieder hergestellt ist, wird das Ganze ausgenommen, die Kippchen *A* und *F* bei *B* und *D* angebracht, das Ganze gewogen u. s. w. Die Zusammensetzung ergab sich zu $\text{MgCl}_2 \cdot 6.18\text{H}_2\text{O}$, und die Umwandlungsverhältnisse drücken sich demnach folgenderweise aus:



Bei 181° bis 182° wurde in ganz entsprechender Weise die Zusammensetzung der Schmelze $\text{MgCl}_2 \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ gefunden, was folgendem Ausdruck entspricht:

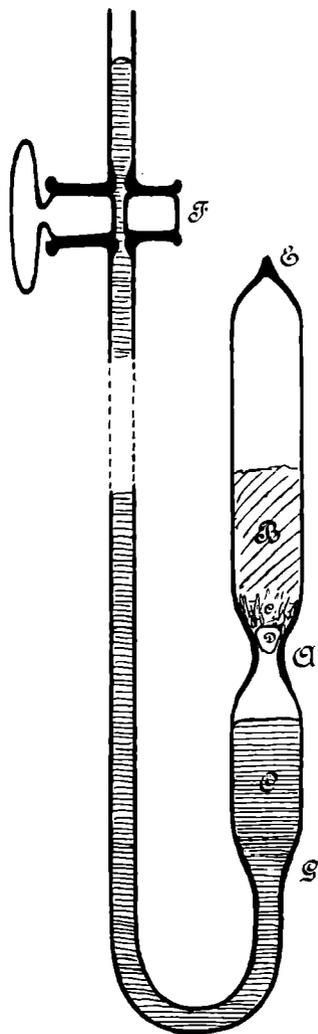


C. Die ergänzenden Löslichkeitsbestimmungen.

Werden die obigen Ergebnisse in der gewöhnlichen Weise graphisch eingetragen, indem die Temperatur auf einer Abscisse, die entsprechende Zusammensetzung der eben angedeuteten Lösungen auf einer Ordinate abgemessen wird, so sind die erhaltenen Punkte bekanntlich Endpunkte von Löslichkeitscurven, deren genauerer Verlauf nun noch durch einige ergänzende Löslichkeitsbestimmungen festzulegen ist.

Folgende Daten lagen in dieser Beziehung schon vor, wobei die Zusammensetzung durch die Anzahl der Magnesiumchloridmoleküle ($\text{MgCl}_2 = 95.4$) angegeben ist, welche neben 100 Wassermolekülen ($\text{H}_2\text{O} = 18$) vorhanden waren:

Fig. 2.



0°	100H ₂ O	9.85	Mg Cl ₂ ¹
15	" "	10.16	" ²
25	" "	10.93	" ³
40	" "	11.43	" ³
60	" "	12.09	" ³
80	" "	12.42	" ³

Sämmtliche Zahlen beziehen sich auf die Löslichkeit von MgCl₂.6H₂O und schliessen also mit der auf 116°67 bezüglichen Angabe ab, wofür gefunden wurde:

116°67 100H₂O 16.2MgCl₂ (= MgCl₂ 6.18H₂O)

Weiter liegen, zur Bestätigung der obigen Zahlen aus LÖWENHERZ' Arbeit⁴:

25° 100H₂O 10.8MgCl₂

und aus eigenen Bestimmungen vor:

67.5	100H ₂ O	11.58	MgCl ₂
68.5	" "	11.92	"
68.7	" "	11.71	"
79.5	" "	12.28	"
79.95	" "	12.39	"

Die Curve für MgCl₂.4H₂O, welche bei 116°67 ansetzt, ist durch eine Bestimmung unter Paraffin mit der in Fig. 1 abgebildeten Pipette festgelegt:

152°6 100H₂O 18.24MgCl₂

sie schliesst bei 181–182° ab mit dem oben angegebenen Werth:

181–182° 100H₂O 23.8MgCl₂ (= MgCl₂ 4.2H₂O)

Schliesslich sind oberhalb dieser Temperatur, wobei auch die Pipettirungen unter Paraffin unsicher wurden, Controlbestimmungen mit einem in Fig. 2 abgebildeten Apparat durchgeführt. In B ruht auf einem durch das Glasstück D getragenen Asbestpfropfen C eine Mischung der beiden Salze MgCl₂.4H₂O und MgCl₂.2H₂O, Alles durch den Anfangs geöffneten oberen Theil E hineingebracht. Nach theilweiser Anfüllung mit Quecksilber C wird nun der obere Hahn F geschlossen und der Apparat während einer Stunde etwas oberhalb des Schmelzpunkts von MgCl₂.4H₂O bei constanter Temperatur erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit von der ungeschmolzenen Salzmasse getrennt,

¹ ENGEL, Bull. Soc. chim. (2) 47, 318.

² CONEY, Chemical Solubilities 1896.

³ CLAESSEN (LANDOLT UND BÖRNSFEIN 1894, 242).

⁴ Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 479.

indem *F* geöffnet wird, worauf der in *B* entwickelte Druck (von Luft und Wasserdampf) den flüssigen Theil in *C* hineinpresst, welcher nach Abkühlung als feste Masse nach Abschneiden bei *A* und *C* leicht von Quecksilber befreit zur Analyse benutzt werden kann. Das so erhaltene Resultat:

186° 100 H₂O 24.1 MgCl₂

stimmte mit den durch Pipettirung erhaltenen Ergebnissen

186° 100 H₂O 24.4 MgCl₂

befriedigend überein.

Ausgegeben am 11. Februar.
