

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

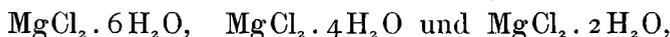
VON J. H. VAN'T HOFF UND DR. W. MEYERHOFFER.

Zweite Mittheilung.

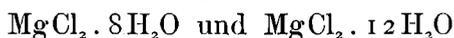
II. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten unterhalb 0°.

A. Die stabilen Hydrate des Chlormagnesiums.

Zu den früher¹ erwähnten Hydraten:



die oberhalb 0° bestehen, treten noch die beiden durch Wasseraufnahme unter 0° entstehenden Hydrate



hinzu.

Das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bildet sich, in Form von weissen Krystalldrüsen, aus der mit dem festen Salz in Berührung befindlichen gesättigten Lösung von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch Abkühlung auf etwa -15° bis -20° und gleichzeitiges starkes Rühren. Hierbei bemerkt man eine durch die bedeutende Salzausscheidung veranlasste erhebliche Temperatursteigerung. Auf die Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde geschlossen, weil, wie aus dem Erstarren eines angefeuchteten Hexahydrats bei Zusatz des erwähnten Salzes hervorgeht, mehr als 6 Mol. Wasser enthalten sind. Von ähnlichen Hydraten ist nun beim Jodmagnesium das $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ angegeben², daneben aber auch das Dekahydrat $\text{MgJ}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, während beim Brommagnesium nur $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bekannt ist. Dass aber unser Hydrat weniger als 10 Mol. H_2O enthält, schliessen wir aus dem nur theilweisen Erstarren einer mit dem Hydrat in Berührung gebrachten Lösung von der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Es sei

¹ Diese Sitzungsberichte 1897, 69.

² PANFILOW, Berl. Ber. 27, Ref. 617 (Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. [5] 26, 234; 1894).

übrigens erwähnt, dass auch LESŒUR¹ einmal ein Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erhielt.

Das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist wasserhell. Es entsteht aus Lösungen, welche mehr als 12 und weniger als 20 Mol. H_2O auf 1 Mol. MgCl_2 enthalten, durch starke Abkühlung auf -30° bis -35° und gleichzeitiges Reiben der Gefässwände mit einem spitzen Glasstabe. Am besten erhält man es durch Abkühlung einer möglichst 12 Mol. H_2O auf 1 Mol. MgCl_2 enthaltenden Lösung auf -18° bis -20° und hierauf folgender starker localer Unterkühlung, etwa durch Eintragen eines Stückchens fester Kohlensäure. Auf die Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde geschlossen, weil einerseits eine Lösung $\text{MgCl}_2 \cdot 11.34\text{H}_2\text{O}$ beim Abkühlen nach Berührung mit diesem Hydrate völlig erstarrte, wobei an einzelnen Stellen das Auftreten weisser Klumpen die Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ anzeigte, während eine kryohydratische Erscheinung bei weiterer Abkühlung nicht eintrat. Andererseits zeigte sich bei einer Lösung $\text{MgCl}_2 \cdot 12.64\text{H}_2\text{O}$ beim Abkühlen und Berühren mit dem fraglichen Hydrate zunächst ein theilweises Festwerden, worauf bei -33.6° ein vollständiges Erstarren unter Auftreten der bekannten kryohydratischen Erscheinungen erfolgte: die Masse wurde durch die Eisabscheidung porcellanweiss, während die damit verbundene Ausdehnung nicht selten ein Sprengen der Gefässe bewirkte.

B. Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chlormagnesiumhydrate unterhalb 0° ; ergänzende Löslichkeitsbestimmungen.

Die Sachlage ist unterhalb 0° etwas verwickelt, weil das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei -16.3° ohne Bildung eines wasserärmeren Salzes zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, also dieselbe Erscheinung wie beim Hydrat $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zeigt². Die Verwickelung besteht in derartigen Fällen bekanntlich darin, dass bei diesem Schmelzpunkt zwei verschiedene Löslichkeitscurven für dasselbe Salz zusammentreffen: einmal wird jener Schmelzpunkt durch Zusatz von Wasser erniedrigt, und dies führt zur gewöhnlichen Löslichkeitscurve, die beim kryohydratischen Punkt abschliesst. Diese Curve ist durch folgende Bestimmungen festgelegt ($\text{MgCl}_2 = 95.4$; $\text{H}_2\text{O} = 18$):

Löslichkeit von $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (wasserreicherer Ast).		
-33.6° (kryohydr. Punkt)	100 H_2O	4.94 MgCl_2
-22.4	" "	6.4 "
-18.9	" "	7.14 "
-18.7	" "	7.17 "
-16.3 (Schmelzpunkt)	" "	8.33 " (= $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

¹ Ann. de chim. et de phys. [7] 2, 78.

² BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschrift für physik. Chemie 10, 477.

Dann aber wird obiger Schmelzpunkt auch durch Zusatz von Magnesiumchlorid (oder wasserärmerer Gemenge als $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) herabgedrückt, und so entsteht ein zweiter salzreicherer Theil der Löslichkeitscurve vom selben Hydrat. Dieselbe wurde durch Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung im BECKMANN-Apparat festgelegt in der Weise, dass zu einer gewogenen Menge $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ successiv bestimmte Quantitäten einer Lösung $\text{MgCl}_2 \cdot 10.55\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt wurden, aus einer Tropfflasche unter jedesmaliger Controlwägung. Nach jedem Zusatz wurde der Schmelzpunkt ermittelt:

Löslichkeit von $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (wasserärmerer Ast).			
-16°3	(Schmelzpunkt)	100 H_2O	8.33 MgCl_2 (= $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
-16.35	"	"	8.42 "
-16.42	"	"	8.53 "
-16.5	"	"	8.64 "

Dieser zweite Theil der Löslichkeitscurve wird bei $-16^\circ 7$ durch das Auftreten des Octohydrats unterbrochen. Die betreffende Temperatur lässt sich genau ermitteln, indem zu einer an $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gesättigten aber weniger als $12\text{H}_2\text{O}$ auf 1MgCl_2 enthaltende Lösung (auf dem wasserärmeren Ast also) unterhalb $-16^\circ 7$ ein Krystall von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt wird. Die Temperatur steigt dann auf $-16^\circ 7$ an, und die Lösung erstarrt in der Kältemischung zu einem völlig festen Gemisch von $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

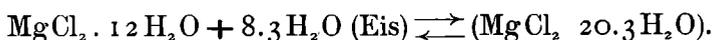
Die bei $-16^\circ 7$ einsetzende Löslichkeitscurve vom Octohydrat ist dann durch folgende Bestimmungen festgelegt worden:

Löslichkeit von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			
-14°5	100 H_2O	9.18 MgCl_2	
- 3.4	"	"	10 "

Bei der zuletzt angegebenen Temperatur von $-3^\circ 4$ wandelt sich das Octohydrat in Hexahydrat um, und dadurch schliesst sich diese Untersuchung bei den früher erhaltenen Resultaten oberhalb 0° an.

Stellen wir schliesslich die jetzt aufgefundenen Umwandlungsverhältnisse in der bekannten Weise vor, so ergibt sich:

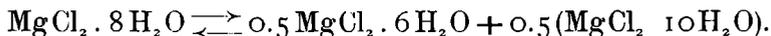
1. Bei der kryohydratischen Temperatur ($-33^\circ 6$), wobei Eis und Dodekahydrat sich in gesättigter Lösung ($100\text{H}_2\text{O}$ 4.94 MgCl_2 = $\text{MgCl}_2 \cdot 20.3\text{H}_2\text{O}$) umwandeln können oder umgekehrt:



2. Bei $-16^\circ 7$, wobei Dodeka- und Octohydrat sich in gesättigter Lösung ($100\text{H}_2\text{O}$ 8.95 MgCl_2 = $\text{MgCl}_2 \cdot 11.17\text{H}_2\text{O}$) umwandeln können oder umgekehrt:



3. Bei $-3^{\circ}4$, wobei Octohydrat sich in Hexahydrat verwandelt, unter Bildung einer gesättigten Lösung ($100\text{H}_2\text{O} \ 10\text{MgCl}_2 = \text{MgCl}_2 \ 10\text{H}_2\text{O}$) oder umgekehrt:



C. Die ergänzenden Gefrierpunktsbestimmungen.

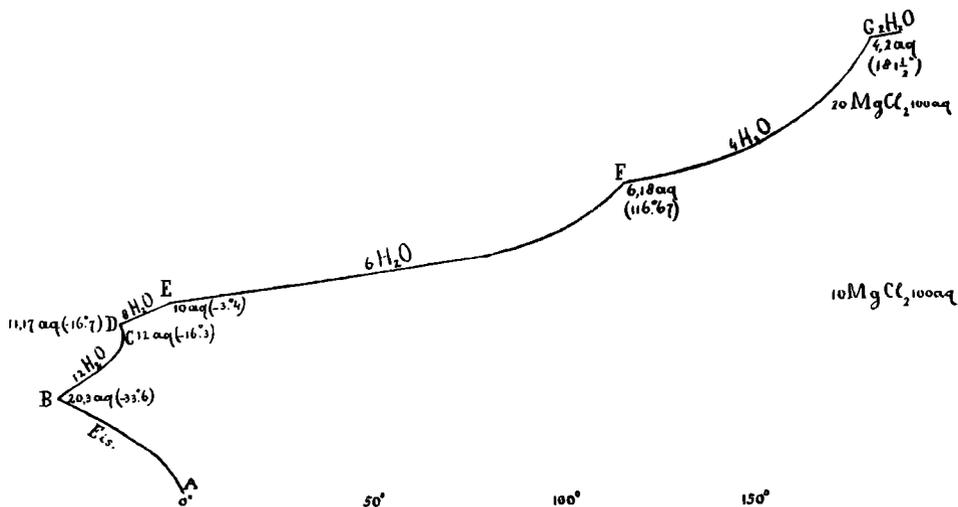
Um das Bild der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Magnesiumchlorid und Wasser zur völligen Abrundung zu bringen, sei zunächst bemerkt, dass bei der kryohydratischen Temperatur ($-33^{\circ}6$), bei der die Löslichkeitscurve des $\text{MgCl}_2 \ 12\text{H}_2\text{O}$ aufhört, auch noch eine zweite Curve endigt, und zwar die sich auf Lösung von Magnesiumchlorid mit Eis als Bodenkörper beziehende Curve. Es ist dies die gewöhnliche Gefrierpunktcurve sämtlicher Magnesiumchloridlösungen, welche also bei 0° , beim Gefrierpunkt des reinen Wassers, anfängt. Zu ihrer Bestimmung dienten folgende Daten:

Gefrierpunktcurve des Magnesiumchlorids (Löslichkeitscurve von Eis in Magnesiumchlorid).

0°	$100\text{H}_2\text{O}$	0	MgCl_2
-7.65	" "	2.03	"
-13.65	" "	2.85	"
-33.6	" "	4.94	"

D. Graphische Darstellung der erhaltenen Resultate.

Auf beiliegendem Diagramm (Fig. 1) sind sämtliche bekannten Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Chlormagnesium und Wasser ein-



getragen. Bei A (0°), dem Schmelzpunkt des Wassers, beginnt die Eiscurve AB, die in B ($-33^{\circ}6$), dem kryohydratischen Punkte des

$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, abschliesst. Die Curve BD mit dem Wendepunkte bei C stellt die Löslichkeitscurve des $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dar, und zwar ist BC der wasserreichere, CD der wasserärmere Theil. Bei C ($-16^\circ 3$) liegt der Schmelzpunkt des Hydrats $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Bei D ($-16^\circ 7$) setzt sich die Löslichkeitscurve DE des $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ an, die in E ($-3^\circ 4$) aufhört, wo die Löslichkeitscurve EF des $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beginnt, die ihrerseits wieder in F ($116^\circ 67$) der Curve des Tetrahydrats Platz macht. Letztere existirt bis G ($181-182^\circ$), wo die nicht näher untersuchte Curve des Dihydrats anfängt.

Ausgegeben am 25. Februar.
