

---

---

1897.  
**XXIV.**

**SITZUNGSBERICHTE**  
DER  
KÖNIGLICH PREUSSISCHEN  
**AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN**  
ZU BERLIN.

---

Sitzung der physikalisch-mathematischen Classe vom 6. Mai.

---

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

**III. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von  
Carnallit.**

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

---

Mit zwei Tafeln.

---

---

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

## III. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Carnallit.

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

Hierzu Taf. IV und V.

Indem in den beiden früheren Mittheilungen<sup>1</sup> die Existenzbedingungen des als Bischoffit in Salzlagern vorkommenden Magnesiumchloridhexahydrats behandelt wurden, liegt der Weg zur erschöpfenden Behandlung des von Magnesium- und Kaliumchlorid gebildeten Doppelsalzes, des Carnallits ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_3\text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), frei. Für Kaliumchlorid waren doch schon die Vorkenntnisse, die beim Magnesiumsalz noch anzusammeln waren, gewonnen, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt.

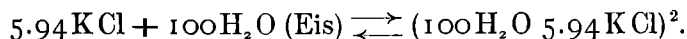
### I. Gegenseitiges Verhalten von Chlorkalium und Wasser.

Sehr einfach gestalten sich die auf Kaliumchlorid, das ebenfalls als Sylvin im Stassfurter Lager auftritt, bezüglichen Ergebnisse.

Während Magnesiumchlorid in nicht weniger als fünf verschiedenen Hydratformen auftritt (als Bi-, als Tetra-, als Hexa-, als Okto- und als Dodekahydrat, wobei sich noch die anderweitig zu erörternde labile Modification des Oktohydrats anschliesst), scheint Kaliumchlorid der Hydratbildung oder sonstiger Umwandlung unfähig. Wir haben dabei also nur die kryohydratische Erscheinung, die Umwandlung also von Eis und Salz in gesättigte Lösung zu berücksichtigen. Dieselbe tritt bei  $-11^\circ\text{C}$  ein, und die Lösung entspricht dabei der Zusammensetzung

<sup>1</sup> Diese Berichte 1897, 69 und 137.

100H<sub>2</sub>O 5.94KCl<sup>1</sup> (H<sub>2</sub>O = 18; KCl = 74.6); das Gleichgewicht bei der betreffenden Temperatur stellt sich also durch folgendes Symbol vor:



In der graphischen Darstellung (S Fig. 2) bildet dieser kryohydratische Punkt bekanntlich den Anfang einerseits der Löslichkeitscurve von Chlorkalium *SR*, andererseits denjenigen der Gefrierpunktscurve von Chlorkaliumlösungen *SA*.

Zunächst wollen wir diese Löslichkeitscurve von Chlorkalium verfolgen, und zwar wie beim Magnesiumchlorid bis 186°, und entlehnen bis 100° die betreffenden Daten LANDOLT und BÖRNSTEIN<sup>3</sup>, während für Temperaturen oberhalb 100° die Angaben von ÉTARD<sup>4</sup> vorliegen:

o°	100H <sub>2</sub> O 6.87KCl	100°	100H <sub>2</sub> O 13.66KCl
10	" " 7.72 "	110	" " 14.26 "
20	" " 8.37 "	120	" " 14.88 "
30	" " 9.02 "	130	" " 15.52 "
40	" " 9.68 "	140	" " 16.19 "
50	" " 10.33 "	150	" " 16.87 "
60	" " 10.98 "	160	" " 17.59 "
70	" " 11.65 "	170	" " 18.32 "
80	" " 12.3 "	180	" " 19.09 "
90	" " 12.98 "	186	" " 19.56 "

Dieses Bild des Verhaltens von Chlorkalium gegenüber Wasser vervollständigt sich dann durch Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Kaliumchlorid<sup>5</sup>:

-1.409	100H <sub>2</sub> O 0.74KCl	-8.91	100H <sub>2</sub> O 4.79KCl
-3.437	" " 1.88 "	-10.04	" " 5.6 "
-4.835	" " 2.59 "	-10.75	" " 5.92 "
	-11.1 (kryohydratische Temperatur)		100H <sub>2</sub> O 5.94KCl.

## II. Bildungs- und Umwandlungsverhältnisse des Carnallits.

### A. Hapterscheinungen.

Das durch ROSE<sup>6</sup> nach VON CARNALL benannte Hauptmineral der oberen Abtheilung im Stassfurter Lager, der sogenannten Abraumalze, ist gleichzeitig eine zur Anwendung der neueren Ergebnisse in Bezug

<sup>1</sup> GUTHRIE, WIED. ANN. I, I. DE COPPET, Ann. de Chim. et de Phys. (4) 25, 505. Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 239.

<sup>2</sup> Eine Lösung wollen wir wie früher durch eine zwischen Klammern gestellte Formel ausdrücken.

<sup>3</sup> 2. Aufl. 240 (MULDER, Scheik. Verh. 1864, 39).

<sup>4</sup> Ann. de Chim. et de Phys. (7) 2, 503-574.

<sup>5</sup> JONES, Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 114; ROLOFF, l. c. 18, 578; aus diesen Daten ist obige Tabelle erhalten, unter Annahme, dass ROLOFF für ClK 74.4 als Moleculargewicht wählt.

<sup>6</sup> Pogg. Ann. 98, 161.

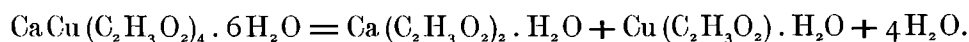
auf Spaltung und Bildung von Doppelsalzen vorzüglich geeignete Substanz.

Das betreffende Salz wird bekanntlich durch Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zerlegt, indem unter Abscheidung von Chlorkalium eine Anhäufung des Magnesiumchlorids in der Lösung vor sich geht, bis dieselbe bei 25° z. B. einer Zusammensetzung  $100\text{H}_2\text{O} \cdot 9.9\text{MgCl}_2 \cdot 0.2\text{KCl}$  oder  $\text{MgCl}_2 \cdot 10.1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{KCl}$  entspricht<sup>1</sup>; erst in Berührung mit dieser Lösung hält sich das Doppelsalz aufrecht. Diese theilweise Zersetzung wird also durch folgende Gleichung vorgestellt:



Nun haben aber die neuen Untersuchungen in Bezug auf Spaltung von Doppelsalzen ergeben, dass ein derartiger theilweiser Zerfall Vorbote einer gänzlichen Zerlegung in die zwei Componenten ist, welcher dann bei höherer oder niederer Temperatur vor sich geht, mit anderen Worten: das sich theilweise zersetzende Doppelsalz befindet sich nach MEYERHOFFER in seinem sogenannten Umwandlungsintervall, das mit gänzlicher Zerlegung abschliesst. Totaler Zerfall des Carnallits wäre demnach bei geeigneter Temperatur zu erwarten; derselbe wurde auch gefunden.

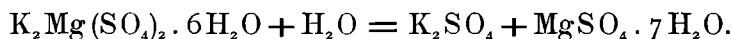
Die Vorkenntnisse in Bezug auf Doppelsalze erlauben aber noch etwas weiter zu gehen und über die Temperatur dieses Zerfallens Näheres auszusagen. Bis dahin hängt ja eine derartige Spaltung ausnahmslos mit Wasserverlust oder Wasseraufnahme zusammen, und zwar derart, dass Zerfall durch Temperatursteigerung zu erwarten ist, falls die Componenten zusammen weniger Wasser enthalten als das Doppelsalz, und also Wasserausscheidung die Spaltung begleiten muss, wie z. B. bei Kupfercalciumacetat  $\text{CaCu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , das oberhalb 77° in die Componenten  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zerfällt, entsprechend der Gleichung:



Andererseits lässt sich Zerfall unter Wasseraufnahme bei Temperaturenniedrigung erwarten, falls die Componenten zusammen mehr Wasser enthalten als das Doppelsalz, wie beim Schönit  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ .

<sup>1</sup> LÖWENHERZ, Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 481. Bei Wiederholung dieser Bestimmung fanden wir  $100\text{H}_2\text{O} \cdot 9.8\text{MgCl}_2 \cdot 0.06\text{KCl}$ , also denselben Magnesiumchloridgehalt, aber noch etwas weniger Chlorkalium. Letzteres rührt vielleicht daher, dass LÖWENHERZ Kalium als Sulfat, nach Ausscheidung von Magnesium als Oxalat bei Gegenwart von Essigsäure, bestimmt, wir dagegen das Kalium als Platinsalz ausschieden. Allenfalls handelt es sich hier nur um einige Zehntelprocent.

$6\text{H}_2\text{O}$ , das sich unterhalb  $-3^\circ$  bei Berührung mit Wasser in Kalium- und Magnesiumsulfat verwandelt:



Beim Carnallit ist nun die Sachlage eine eigenthümliche, indem die Componenten  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}$  zusammen gerade ebensoviel Wasser enthalten als das Doppelsalz  $\text{MgCl}_2\text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  allein. Andeutung von beginnendem Zerfall liegt also in der theilweisen Zersetzung durch Wasser vor, aber die zweite Hauptbedingung für Eintreten der totalen Spaltung ist nicht erfüllt.

Nun haben aber unsere Untersuchungen des Magnesiumchlorids gezeigt, dass bei niederer und bei höherer Temperatur andere Hydrate existiren, und zwar tritt unterhalb  $-3^\circ.4$  das  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auf und oberhalb  $116^\circ.67$  das  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Jenseits dieser Temperaturgrenzen lässt sich also die völlige Spaltung des Carnallits erwarten, unterhalb  $-3^\circ.4$  unter Wasseraufnahme, oberhalb  $116^\circ.67$  unter Wasserabspaltung. Beide Erscheinungen wurden thatsächlich aufgefunden, und das Existenzgebiet dieses Doppelsalzes zeigte sich durch die Temperaturen  $-12^\circ$  und  $167\frac{1}{2}^\circ$  abgeschlossen, indem bei  $-12^\circ$  und bei  $167\frac{1}{2}^\circ$  die Spaltung bez. unter Wasseraufnahme und Wasserabgabe eintritt. Carnallit schließt sich also in dieser Beziehung dem Schönit  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Ammoniumnatriumracemat<sup>1</sup> an. Die diesbezüglichen Thatsachen seien jetzt genauer verfolgt.

1. Zerfall des Carnallits unter Wasseraufnahme bei  $-12^\circ$  in Magnesiumchloridoktohydrat und Chlorkalium.

Diese Umwandlung des Carnallits lässt sich wegen der etwas niederen Temperatur, wobei dieselbe stattfindet, nicht so ganz leicht beobachten. Ihre Nothwendigkeit ging aus dem nachher zu entwickelnden Lauf der Löslichkeitscurven hervor (S. 499) und direct wurde die Bildung des Doppelsalzes aus dessen Componenten an dem Thermometer beobachtet durch das die Umwandlung begleitende Wärmephaenomen. Als geeignete Mischung zur Beobachtung der betreffenden Erscheinung zeigte sich:



Das fein verriebene Salzpaar wurde mit dem Wasser gut gemischt und bis unterhalb  $-3^\circ.4$  (Umwandlungstemperatur von Hexa- in Oktohydrat) abgekühlt, dann etwas  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zugegeben, wobei eine Temperatursteigerung dessen Bildung aus Hexahydrat und Wasser in der Masse anwies. Da die an  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  gesättigte Lösung bei  $-3^\circ.4$

<sup>1</sup> VAN DER HEIDE, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416; VAN'T HOFF, GOLDSCHMIDT, JORISSEN, l. c. 17, 49.

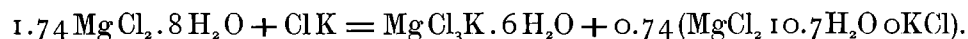
der Zusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entspricht und die jetzt gleichfalls gelöste Chlorkaliumspur darin wohl kaum eine Änderung bringt, wurde die obige Mischung zu:



Jetzt wurde weiter gekühlt bis zum gänzlichen Festwerden und die erstarrte Masse mit eingestelltem Thermometer in Baumwolle gewickelt und sich überlassen. Der Gang der Temperaturzunahme wurde dann verfolgt und sei nachstehend vorgeführt durch die Zeit in Minuten, welche für einen Grad Temperatursteigerung erforderlich ist.

Temperatur	-17°	-16°	-15°	-14°	-13°	-12°	-11°	-10°	-9°	-8°
Zeit in Minuten	7	12	66	14	4	14	25	12	9	
Temperatur	-8°	-7°	-6°	-5°	-4°	-3°	-2°	-1°	0°	
Zeit in Minuten	11	10	14	14	15	36	7	5		

Offenbar findet bei drei Temperaturen eine Wärmeabsorption statt: zwischen  $-3^\circ$  und  $-2^\circ$ , zwischen  $-11^\circ$  und  $-10^\circ$ , zwischen  $-15^\circ$  und  $-14^\circ$ . Die erste Erscheinung entspricht der Umwandlung von Okto- in Hexahydrat (nach früherer Bestimmung genau bei  $-3^\circ.4$ ), die dritte derjenigen von Dodeka- in Oktohydrat (nach früherer Bestimmung bei  $-16^\circ.7$ ), die zweite bleibt dann über für die erwartete Bildung von Carnallit aus Oktohydrat und Chlorkalium. Wir wollen dieselben, da auch die anderen beiden Temperaturen sich etwas zu hoch zeigten, rund auf  $-12^\circ$  feststellen. Die an Oktohydrat gesättigte Lösung entspricht bei dieser Temperatur<sup>1</sup>  $\text{MgCl}_2 \cdot 10.7\text{H}_2\text{O} = 100\text{H}_2\text{O} \cdot 9.37\text{MgCl}_2$ , worin die jetzt mitgelöste Spur  $\text{KCl}$  kaum eine Änderung bringt, so dass die betreffende Umwandlung sich durch folgende Gleichung vorstellen lässt:



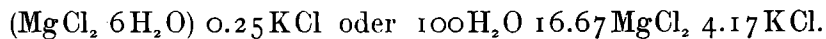
## 2. Zerfall des Carnallits unter theilweiser Schmelzung bei $167\frac{1}{2}^\circ$ .

Wird Carnallit im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so zeigt es bei  $167\frac{1}{2}^\circ$  eine theilweise Schmelzung, eine Umwandlung also, die unter Ausscheidung eines festen Salzes und Bildung einer Schmelze verläuft. Die Erhitzung ist im zugeschmolzenen Rohr vorzunehmen, weil schon unterhalb  $167\frac{1}{2}^\circ$  die Maximaltension des Krystallwassers Atmosphäerendruck erreicht.

Zur genaueren Feststellung der Natur der in Rede stehenden Umwandlung wurde zunächst die Schmelze durch Filtration bei  $167\frac{1}{2}^\circ$  mittelst des früher beschriebenen Apparats<sup>2</sup> abgeschieden; die Zusammensetzung entsprach:

<sup>1</sup> Diese Berichte 1897, 139.

<sup>2</sup> Diese Berichte 1897, 74.



Das fest ausgeschiedene Salz konnte also Chlorkalium sein oder ein Doppelsalz, das mehr Chlorkalium enthält als Carnallit. Die Entscheidung fiel zu Gunsten der ersteren Auffassung aus.

Einerseits zeigte schon die von der Schmelze im oben erwähnten Apparat getrennte Salzmischung einen ziemlich hohen Chlorkaliumgehalt, entsprechend der Formel:



Wurde dann aus diesem Gemenge die darin zurückgebliebene Schmelze durch Auspressen bei  $167\frac{1}{2}^\circ$  möglichst entfernt, so entsprach dem Rückstande der Zusammensetzung eines nur wenig verunreinigten Chlorkaliums:



Dieses Auspressen geschah mittelst einer kleinen im Ölbad erhitzbaren Schraubenpressvorrichtung. Die auszupressende Mischung ist in einem kleinen Glaszylinder befindlich, zwischen Asbestplatten, welche beiderseits mit Asbest und oben mit einer Metallscheibe bedeckt sind. Ist bis auf  $167\frac{1}{2}^\circ$  erhitzt, so wird angeschraubt und die Schmelze zieht in den Asbest und wird nach Abkühlen und Erstarren darin festgehalten, während das fast reine Chlorkalium als cylindrische Scheibe zwischen den Asbestplatten zurückbleibt.

Ein indirecter Beweis für das Auftreten von Chlorkalium sei hinzugefügt; er bestand darin, dass die Umwandlungstemperatur des Carnallits bestimmt wurde ohne und nach vorherigem Zusatz von Chlorkalium; tritt letzteres schon bei der Umwandlung auf, so wird dieser Zusatz ohne Einfluss auf die betreffende Temperatur sein, sonst aber dieselbe erniedrigen. Beim gleichzeitigen Arbeiten mit zwei die beiden obigen Füllungen enthaltenden Dilatomern<sup>1</sup> zeigte sich die Umwandlung bei genau derselben Temperatur von  $167\frac{1}{2}^\circ$  in den beiden Apparaten durch eine starke Volumzunahme.

Die beiden Dilatometer, die bis  $168^\circ$  nur die von Temperaturzunahme herrührende Ausdehnung zeigen, weisen bei  $168^\circ$  ein die Umwandlung begleitendes, regelmässiges Ansteigen auf:

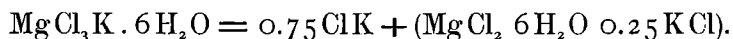
Zeit in Minuten	Temperatur	Dilatometer mit 5 <sup>gr</sup> Carnallit	4 <sup>gr</sup> Carnallit und 1 <sup>gr</sup> Chlorkalium
0	168°	433	340
6	168	439	342
12	168	444½	345½
17	168	448 u. s. w.	347½ u. s. w.

Nach Abkühlung auf  $167^\circ$  zeigt sich die entsprechende regelmässige Contraction:

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 50.

Zeit in Minuten	Temperatur	Dilatometer mit 5 <sup>er</sup> Carnallit	4 <sup>er</sup> Carnallit und 1 <sup>er</sup> Chlorkalium
32	167°	456½	35°
35	167	452	345
40	167	448 u. s. w.	341 u. s. w.

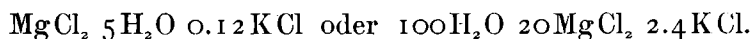
Hiermit steht also fest, dass bei 167½° der Carnallit zerfällt unter Abgabe von 75 Procent seines Kaliumchloridgehalts und Bildung einer Schmelze, worin sämtliches Magnesiumchlorid mit dem Rest des Chlorkaliums enthalten ist, entsprechend der folgenden Gleichung:



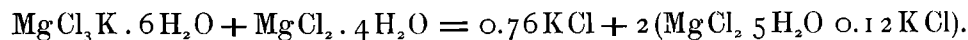
2a. Zerfall des Carnallits, nach Zusatz von  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder theilweiser Entwässerung, bei 152°5.

An die soeben beschriebene Schmelzerscheinung knüpft sich noch eine zweite Beobachtung an. Die betreffende Schmelztemperatur wird offenbar erniedrigt durch Zusatz von Körpern, die sich bei der Schmelzung nicht bilden. So wurde schon beregt, dass der Zusatz von Kaliumchlorid keinen Einfluss hat; mit den beiden anderen Componenten, Wasser und Magnesiumchlorid, die sich nicht als solche bilden, liegt es aber anders. Thatsächlich führt auch Wasserzusatz eine Erniedrigung der Schmelztemperatur herbei und wir gelangen so auf der Schmelzcurve des Carnallits in Berührung mit wechselnden Wassermengen unter Ausscheidung von Chlorkalium; das ist aber nichts anderes als die Löslichkeitcurve der Carnallitchlorkaliummischung.

Zusatz von Magnesiumchlorid oder von einem Hydrat, das weniger Wasser enthält als  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , von  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  also, führt eine zweite Erscheinung herbei. Die Schmelztemperatur wird ebenfalls erniedrigt, indem die entstehende Schmelze jetzt immer reicher an Magnesiumchlorid, bez. ärmer an Wasser wird, bis schliesslich die Sättigung an Magnesiumchloridtetrahydrat erreicht ist; die Schmelztemperatur bleibt von dort an, selbstverständlich auch bei weiterem Zusatz von Tetrahydrat auf 152½° fixirt und die Schmelze hat dementsprechend eine constante Zusammensetzung, die durch eine Pipettirung mit der früher beschriebenen<sup>1</sup> abgeänderten LANDOLT'schen Vorrichtung ermittelt wurde auf:



Die bei 152½° eintretende Schmelzerscheinung besteht also darin, dass eine dieser Zusammensetzung entsprechende Schmelze sich bildet aus Magnesiumchloridtetrahydrat und Carnallit unter Ausscheidung von Chlorkalium nach der Gleichung:

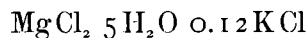


<sup>1</sup> Diese Berichte 1897, 73.



Die hiermit umschriebene Schmelzerscheinung tritt aber noch in anderer Weise ein, und zwar indem man Carnallit theilweise entwässert, statt es mit Magnesiumchlorid oder einem niederen Hydrat davon zu versetzen. Folgende Erscheinungen treten dann ein:

Beim einfachen Erhitzen von Carnallit, am besten unter einer Ölschicht, tritt schon unterhalb des Schmelzpunkts  $167\frac{1}{2}^{\circ}$  ein lebhaftes Sieden bez. Wasserdampfentwicklung ein, bis, durch die von diesem Wasserverlust bewirkte Schmelzpunkterniedrigung, die Schmelzung stattfindet. Bestimmt man von der so erhaltenen Masse durch Eintauchen eines Thermometers und Erstarrenlassen die Schmelztemperatur, so sieht man dieselbe durch fortgesetztes Einkochen sinken und sich schliesslich scharf auf  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  einstellen. Die Masse hat dann, unter Ausscheidung von Chlorkalium und Wasser, ebenfalls die obige Zusammensetzung



erreicht, mit anderen Worten: wir haben folgenden theilweisen Zerfall des Carnallits verwirklicht:

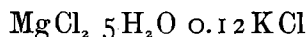
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} (\text{Dampf}) + 0.88\text{KCl} + (\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ o. } 12\text{KCl})$ ,  
wobei also 88 Procent des Chlorkaliums sich ausscheiden.

Es knüpft sich hieran schliesslich noch eine Bemerkung in Bezug auf die Curve für Sättigung an Carnallit und Chlorkalium. Offenbar liegt der Schmelzpunkt des Carnallits  $167\frac{1}{2}^{\circ}$ , wobei eben unter Chlorkaliumabspaltung eine an beiden Salzen gesättigte Lösung entsteht, auf dieser Curve und, wie schon bemerkt, führt Wasserzusatz in steigender Menge zu allmählich tiefer liegenden Punkte dieser Curve, bis schliesslich bei  $-12^{\circ}$  durch Umwandlung des Carnallits in Chlorkalium und Magnesiumchloridoktohydrat diese Curve zum Abschluss kommt. Was aber unter Wasserentnahme entsteht, bis schliesslich die Schmelztemperatur von  $167\frac{1}{2}^{\circ}$  auf  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  sinkt, sind ebenfalls an Carnallit und Chlorkalium gesättigte Lösungen; die Sättigungscurve besteht also aus zwei bei  $167\frac{1}{2}^{\circ}$  zusammentreffenden Stücken, die bei bez.  $-12^{\circ}$  und  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  auf neue Ausscheidungen stossen, von  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  im einen und  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im anderen Fall. Ersteres Curvenstück bezieht sich auf Lösungen, die mehr als  $6\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{MgCl}_2$ , letzteres auf diejenigen, welche weniger enthalten, während der Schmelzpunkt des Carnallits derjenigen gesättigten Lösung entspricht, welche gerade  $6\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{MgCl}_2$  enthält.

2b. Zerfall des Carnallits unter Wasserentnahme in  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und KCl.

Während durch Theilschmelzung bei  $167\frac{1}{2}^{\circ}$  Carnallit 75 Procent seines Chlorkaliums fest ausscheidet, und nach theilweiser Entwässerung, bis der Schmelzpunkt auf  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  gesunken ist, 88 Procent, knüpft

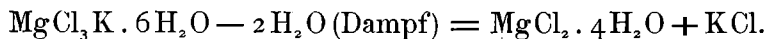
sich hierbei noch eine dritte Umwandlung an, welche zum völligen Zerfall des Carnallits führt. Es handelt sich dabei nur um weitere Entwässerung, bis die bei  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  bestehende Schmelze:



sich völlig in Magnesiumchloridtetrahydrat und Chlorkalium zerlegt hat:



und dadurch der Anfangs benutzte Carnallit folgenderweise gespalten ist:



Zur Bestätigung dieser Schlussfolgerung wurde der Versuch direct angestellt und also Carnallit im Trockenschrank von zwei Dritteln seines Wassers beraubt. Die so erhaltene Masse wurde verrieben und zwar unter Öl, um Anziehen von Feuchtigkeit vorzubeugen; dann wird das Öl im Apparat von SOXHLET entfernt und jetzt im Scheidetrichter von BRÖGGER-HARADA mit einer Mischung von Benzol und Bromoform behandelt, deren specifisches Gewicht zwischen demjenigen von KCl und  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  die Mitte hält. Wiewohl selbstverständlich durch das Anhaften der noch so feingepulverten Theilchen eine völlige Trennung in dieser Weise kaum zu erwarten ist, zeigt doch das Resultat völlig überzeugend, dass die erwartete Spaltung eingetreten ist. Das Verhältniss zwischen KCl und  $\text{MgCl}_2$  war:

in der aufschwimmenden Salzmasse: 1:3.14, also wesentlich  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

in der untergesunkenen Salzmasse: 1:0.29, also wesentlich KCl.

## B. Ergänzende Löslichkeitsbestimmungen und graphische Darstellung der Existenzbedingungen von Carnallit.

Um die Existenzbedingungen des Carnallits in Berührung mit Lösungen völlig übersehen zu können, sind anschliessend an die oben beschriebenen Hapterscheinungen noch einige Löslichkeitsbestimmungen auszuführen. Wir wollen dieselben, um den Überblick zu erleichtern, gleichzeitig graphisch eintragen und zwar vermittelst zweier Projectionsebenen in Fig. 1, derart, dass die nach der Formel



ausgedrückte Zusammensetzung in Zeichnung kommt, indem die Zahl der Magnesiumchloridmoleküle in der verticalen Projectionsebene, also oberhalb der Axe *TT* aufgetragen wird, diejenige der Kaliumchloridmoleküle in der horizontalen, also unterhalb *TT*; auf der Axe selbst ist dann die Temperatur aufzutragen.

Es sei im voraus bemerkt, dass die Existenzbedingungen eines einfachen, wasserfreien Salzes, wie Chlorkalium, durch die Löslichkeitscurve gegeben wird, welche einerseits mit der kryohydratischen Temperatur, unterhalb derer die Lösung verschwindet, anfängt, und andererseits mit dem Schmelzpunkte des Salzes, wobei Lösung und Salz identisch werden, abschliesst. Von einem krystallwasserhaltigen Salze wie Chlormagnesium sind die Existenzbedingungen ebenfalls durch die betreffende Curve angegeben, nur kann das Salz oberhalb der kryohydratischen und unterhalb der Schmelztemperatur zu bestehen aufhören durch Umwandlung in andere Hydrate und so zerfällt die Löslichkeitscurve in mehrere auf je ein bestimmtes Hydrat sich beziehende Stücke.

Handelt es sich um eine Combination zweier Salze, die der Doppelsalzbildung unfähig sind, so ist jedes der Salze existenzfähig in Berührung mit Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die an dem betreffenden Salz gesättigt sind und das andere in wechselnden Mengen enthalten. Beide Arten von Lösungen fallen zusammen in oder werden begrenzt durch diejenige, welche an beiden Salzen gesättigt ist. Diese Grenzlösung bildet also bei der Bestimmung der Existenzbedingungen in derartigen Fällen eine Hauptrolle.

Bei Doppelsalzen schliesslich dehnt sich das Existenzgebiet bei der graphischen Darstellung von einer Linie zu einem Feld aus, da bei gegebener Temperatur verschiedene Lösungen existiren, welche an Doppelsalz gesättigt sind, Lösungen, die wechselnde Mengen von den einfachen Salzen enthalten und welche dementsprechend abgegrenzt sind durch Sättigung, einerseits an dem einen, andererseits an dem anderen der beiden einfachen Salze. Das betreffende Feld schliesst dann bei höherer und bei niederer Temperatur durch irgend eine Umwandlung bez. durch Eisbildung ab.

Von den bis dahin untersuchten Doppelsalzen ist Carnallit das erste, das, sowohl bei höherer als bei niederer Temperatur, durch einfache Spaltung in die Componenten zu Grunde geht, während beim früher erwähnten Schönit und Doppelracemat (S. 490) noch sonstige Complicationen eintreten. Durch Chlorkaliumabgabe unter Wasseraufnahme in Berührung mit  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei  $-12^\circ$  und durch Chlorkaliumabspaltung unter Wasserabgabe in Berührung mit  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $152\frac{1}{2}^\circ$  sind die Grenzen gegeben.

Die Verhältnisse lassen sich also wohl am besten überblicken, wenn folgende Eintheilung getroffen wird:

- a. Magnesiumchloridokto- und -dodekahydrat mit Chlorkalium unterhalb  $-12^\circ$  (1).

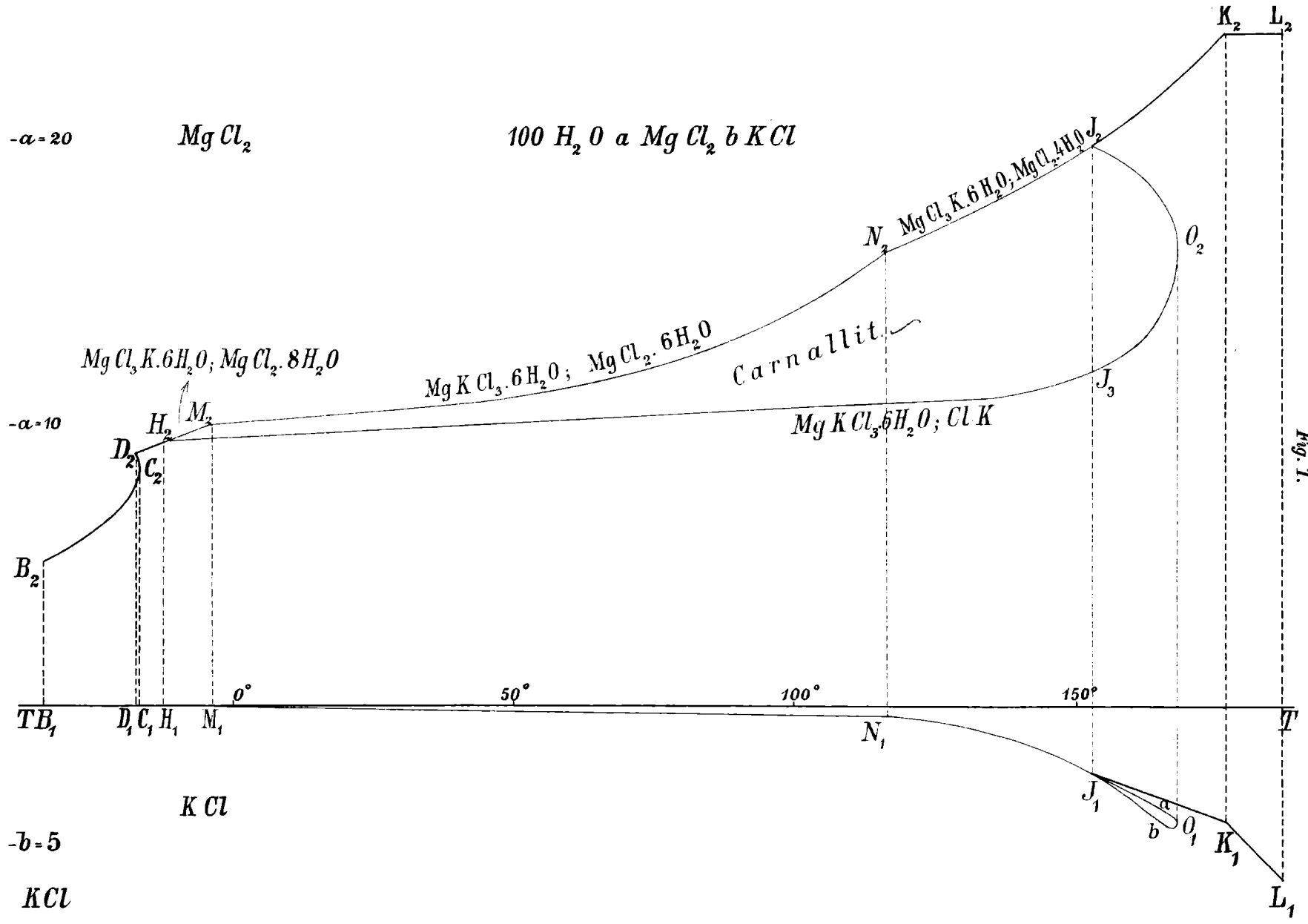
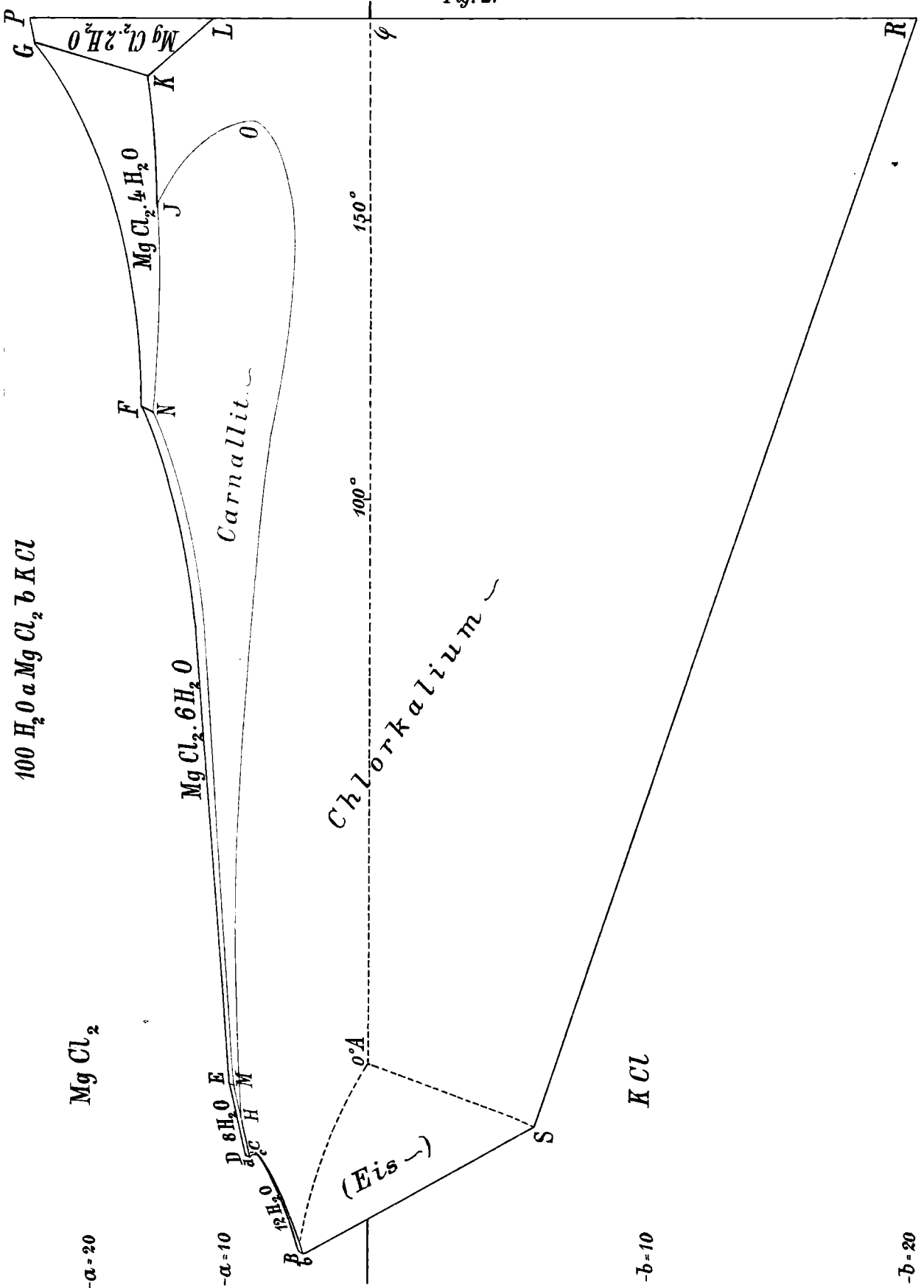


Fig. 1.

Fig. 2.



- β. Magnesiumchloridtetra- und -bihydrat mit Chlorkalium oberhalb  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  (2).  
 γ. Das Carnallitfeld (3).

1. Magnesiumchlorid-Okto- und -Dodekahydrat mit Chlorkalium unterhalb  $-12^{\circ}$ .

Das Hauptgewicht fällt hierbei auf die an beiden Salzen gesättigte Lösung, deren Zusammensetzung sich sehr einfach aus der Thatsache ergibt, dass Chlorkalium bei diesen Temperaturen in den an Magnesiumchlorid gesättigten Lösungen so wenig löslich ist, dass für unseren Zweck dessen Anwesenheit vernachlässigt werden kann. Die an beiden Salzen gesättigte Lösung entspricht also derjenigen, welche an Magnesiumchlorid allein gesättigt ist; dieselben Umwandlungserscheinungen zeigen sich dementsprechend bei Temperaturen, die sich von den früher gefundenen nicht merkbar verschieden zeigten, und die Verhältnisse unterhalb  $-12^{\circ}$  können also graphisch eingetragen werden vermitteltst der früheren Daten<sup>1</sup>:

I. Sättigung von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ClK}$ .			
(H Fig. 1)	$-12^{\circ}$	100H <sub>2</sub> O	9.37MgCl <sub>2</sub> oKCl
	$-14.5$	" "	9.18 " " "
(D " ")	$-16.7$	" "	8.95 " " "
II. Sättigung von $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ClK}$ .			
(D Fig. 1)	$-16.7$	100H <sub>2</sub> O	8.95Mg <sub>2</sub> Cl oKCl
	$-16.5$	" "	8.64 " " "
	$-16.42$	" "	8.53 " " "
	$-16.35$	" "	8.42 " " "
(C " ")	$-16.3$	" "	8.33 " " " (Schmelzp. v. $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )
	$-18.7$	" "	7.17 " " "
	$-18.9$	" "	7.14 " " "
	$-22.4$	" "	6.4 " " "
(B " ")	$-33.6$	" "	4.94 " " " (kryohydrat. Temp.).

2. Magnesiumchlorid-Tetra- und -Bihydrat mit Chlorkalium oberhalb  $152\frac{1}{2}^{\circ}$ .

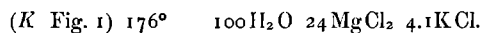
Hierbei fällt das Hauptgewicht auf die an beiden Salzen gesättigte Lösung. Wie die obenerwähnte diesbezügliche Curve bei  $-12^{\circ}$  anfang, wo eben noch Carnallit, in gleichzeitiger Existenz mit  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ClK}$  möglich war, so fängt die jetzige Curve an bei  $152\frac{1}{2}^{\circ}$ , wo eben noch Carnallit, in gleichzeitiger Existenz mit  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ClK}$  möglich ist; die Lösung entspricht dort nach früherem:

(J Fig. 1)  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  100H<sub>2</sub>O 20MgCl<sub>2</sub> 2.4KCl.

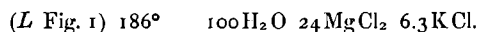
Beim weiteren Verfolgen dieser Curve für Sättigung an  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ClK}$  tritt bei  $176^{\circ}$  die Umwandlung des Magnesiumchloridtetra-

<sup>1</sup> Diese Berichte 1897, 139, 140 Fig. 1.

in -bihydrat ein, und der Lösung entspricht eine Zusammensetzung:



Um die hier anfangende Sättigungscurve von  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}$  weiter zu verfolgen, wurde noch eine letzte Bestimmung bei  $186^\circ$  ausgeführt und ergab:

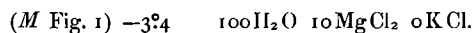


### 3. Das Carnallitfeld.

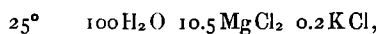
Zwischen den Punkten  $H$  und  $J$  in Fig. 1 entwickelt sich das Carnallitfeld durch Verzweigung der bez. Curven  $DH$  und  $KJ$  in zwei Curven, die sich auf Sättigung an Carnallit und bez. Magnesiumchlorid oder Chlorkalium beziehen. Fangen wir bei  $H$  an, so entsteht dort, bei  $-12^\circ$  also, durch Umwandlung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ClK}$  Carnallit, unter Zurückbleiben von  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ClK}$ , je nachdem das erste oder das zweite Salz im Überschuss vorhanden war. Betrachten wir beide Fälle nach einander.

a. Sättigung an Carnallit und Magnesiumchlorid bis  $152\frac{1}{2}^\circ$ . Bei ansteigender Temperatur begegnet man hier nach einander der Umwandlung von Magnesiumchloridokto- in -hexahydrat, von Hexa- in Tetrahydrat und dann bei  $152\frac{1}{2}^\circ$  dem Zerfall des Carnallits.

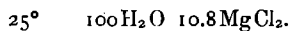
Zur Kenntniss der Verhältnisse bei Umwandlung von Okto- in Hexahydrat ist keine weitere Bestimmung nöthig; der Kaliumchloridgehalt der Lösung ist so gering, dass auch die betreffende Umwandlungstemperatur  $-3^\circ.4$  sich nicht merkbar verschieden zeigte. Aus den früheren Bestimmungen ist also zu übernehmen:



Weitergehend haben wir dann die Bestimmung von LÖWENHERZ<sup>1</sup> bei  $25^\circ$  für Sättigung an Carnallit und Magnesiumchloridhexahydrat:



worin wahrscheinlich die Kaliumchloridmenge noch etwas hoch ist und welche Lösung also sehr wenig von der an Magnesiumchlorid gesättigten differirt:



Wir begegnen dann der Umwandlung von Hexa- und Tetrahydrat, wobei die Verhältnisse durch die Untersuchung von DAWSON<sup>2</sup> festgestellt sind. Derselbe bestimmte nach einem etwas abgeänderten BECKMANN'schen Verfahren<sup>2</sup> die Erniedrigung, welche die Temperatur der Umwandlung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $116^\circ.67$ ) erfährt durch eine bekannte Menge  $\text{ClK}$  und fand dieselbe der Menge proportional,

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 478.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 22, Heft 4.

76 berechnet für ein Grammmolecül ClK auf 100<sup>gr</sup> der sich bildenden Schmelze  $\text{MgCl}_2 \cdot 6.18\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>. Indem die Gesamterniedrigung, bei Überschuss von ClK, sich auf 0°965 stellte, kann als Löslichkeitsangabe beigefügt werden:

$$(N \text{ Fig. 1}) \quad 115^{\circ}7 \quad 100\text{H}_2\text{O} \quad 16.2\text{MgCl}_2 \quad 0.4\text{KCl}.$$

Da die Löslichkeit des Chlorkaliums also noch eine sehr geringe ist, können wir zur Ergänzung der Curve *MN* von dem früher für die Löslichkeit von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  allein gefundenen Werth Gebrauch machen:

$$79^{\circ}95 \quad 100\text{H}_2\text{O} \quad 12.39\text{MgCl}_2 \quad (0.3\text{KCl}),$$

um so mehr, als nach den vorliegenden Bestimmungen bei 25° die Löslichkeit des Magnesiumchlorids durch Carnallit etwas herabgesetzt wird, bei 116° und darüber dagegen etwas ansteigt.

Durch Verbindung von *N* und *J* ist dann die Curve, welche gleichzeitige Sättigung an Carnallit und Magnesiumchloridhydraten angiebt, zum Abschluss gebracht.

b. Sättigung an Carnallit und Chlorkalium bis 152½°. Es handelt sich jetzt noch um die Curve, welche ebenfalls *D* mit *J* verbindet und das Carnallitfeld an der anderen Seite durch gleichzeitige Sättigung an Chlorkalium abgrenzt. Diese Curve ist Anfangs eine ganz einfache, indem Chlorkalium, im Gegensatz von Chlormagnesium, der Verwandlung von Hydrat zu Hydrat unfähig ist. Anfangend bei —12° haben wir einen ganz regelmässigen Verlauf zu erwarten, den wir zunächst bis 154½° verfolgen und in Zeichnung bringen wollen.

Wir haben zunächst die schon S. 489 erwähnte Bestimmung von LÖWENHERZ:

$$25^{\circ} \quad 100\text{H}_2\text{O} \quad 9.9\text{MgCl}_2 \quad 0.2\text{KCl}$$

und eine eigene Bestimmung:

$$154^{\circ}\frac{1}{2} \quad 100\text{H}_2\text{O} \quad 12.4\text{MgCl}_2 \quad 3.4\text{KCl}.$$

Es waren diese zwei Bestimmungen, welche uns zunächst zum Schluss führten, dass ein Zerfall des Carnallits unter Wasseraufnahme nicht weit unterhalb 0° stattfinden würde. Graphisch stellt sich dies sofort heraus, indem bei Verbindung der obigen Daten im Magnesiumfeld und Durchziehen der betreffenden Linie sich herausstellt, dass unterhalb 0° die an Carnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung übersättigt an Magnesiumchlorid-Okto- oder -Dodekahydrat werden muss. Wir fanden, wie gemeldet, die erwartete Erscheinung bei —12°. Hiermit sind für die graphische Darstellung der Verhältnisse im Magnesiumchloridfeld bis 154½° genügend Daten gewonnen. Die Betrachtung des Chlorkaliumgehalts führt jedoch noch zu besonderer Überlegung.

<sup>1</sup> Diese Berichte 1897, 73.



Schon bei der Untersuchung von LÖWENHERZ fiel es auf, dass die an Carnallit und Magnesium- oder Kaliumchlorid gesättigte Lösung bei  $25^\circ$  auf  $100\text{H}_2\text{O}$  gleiche Mengen und zwar  $0.2\text{KCl}$  aufweisen; dasselbe wurde bei höherer Temperatur zurückgefunden, indem bei  $115.7^\circ$  die an Carnallit und Magnesiumchlorid gesättigte Lösung auf  $100\text{H}_2\text{O}$   $0.4\text{KCl}$  enthielt, die bei  $118^\circ$  an Carnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung auf  $100\text{H}_2\text{O}$   $0.34\text{ClK}$ , möglicher Weise sogar etwas mehr. Bei  $152\frac{1}{2}^\circ$  ist die Sache etwas unsicher,  $100\text{H}_2\text{O}$   $2.4\text{KCl}$  wurde gefunden für die an Carnallit und Chlormagnesium gesättigte Lösung, während bei  $154\frac{1}{4}^\circ$   $100\text{H}_2\text{O}$   $3.4\text{KCl}$  bei Sättigung an Chlorkalium sich herausstellte. Die letztere Bestimmung steht jedoch ohne Controlle da und ist nicht so ganz leicht durchzuführen. Bei der betreffenden Temperatur hat die an Carnallit und Chlorkalium gesättigte Lösung schon mehr als Atmosphärendruck; es wurde deshalb mit dem S. 492 erwähnten Apparat gearbeitet unter Benutzung einer eben angefeuchteten Mischung von Carnallit und Chlorkalium. Zur besseren Einsicht ist deshalb noch eine Reihe von Bestimmungen gemacht zur Feststellung der Löslichkeit von Carnallit in geschmolzenem Magnesiumchloridhexahydrat, womit also eine Curve bestimmt wird, die mitten durch das Carnallitfeld geht und die früheren Bestimmungen bei  $115.7^\circ$  und  $167.5^\circ$  verbindet. Diese Resultate seien also mit demnach neu erhaltenen zusammengestellt:

(N Fig. 1) $115.7^\circ$	$100\text{H}_2\text{O}$	$16.2\text{MgCl}_2$	$0.4\text{KCl}$	
129.9	"	"	16.7	0.6 "
144.8	"	"	"	1.67 "
153.6	"	"	"	2.5 "
(O Fig. 1) $167.5^\circ$	"	"	"	4.17 "

Die Bestimmung bei  $153.6^\circ$  bestätigt die bei  $25^\circ$  und  $116^\circ$  gemachte Beobachtung, dass auf  $100\text{H}_2\text{O}$  ziemlich gleich viel  $\text{KCl}$  gelöst ist bei Sättigung an Carnallit: liegt Sättigung an  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vor, wobei die Lösung auf  $1\text{MgCl}_2$  etwa  $5\text{H}_2\text{O}$  enthält, so sind  $2.4\text{KCl}$  auf  $100\text{H}_2\text{O}$ ; während im hiesigen Fall, worin auf  $1\text{MgCl}_2$  etwa  $6\text{H}_2\text{O}$  vorhanden sind,  $2.5\text{KCl}$  auf  $100\text{H}_2\text{O}$  kommen. Wir wollen dementsprechend in der graphischen Darstellung die Carnallitfläche bis  $152\frac{1}{2}^\circ$  als vertical betrachten und die horizontale Projection, der  $\text{ClK}$ -Gehalt, stellt sich also durch eine Linie dar.

c. Das Carnallitfeld oberhalb  $152\frac{1}{2}^\circ$ . Oberhalb  $152\frac{1}{2}^\circ$  handelt es sich nur noch um die beiden vom Carnallitschmelzpunkt:

(O Fig. 1) $167.5^\circ$	$100\text{H}_2\text{O}$	$16.7\text{MgCl}_2$	$4.17\text{KCl}$
--------------------------	-------------------------	---------------------	------------------

ausgehenden Löslichkeitscurven der Carnallitchlorkaliummischung, die wir auch betrachten können als die Curve der durch Zusatz von bez. Wasser oder Chlormagnesium erniedrigten Schmelzpunkte. Erstere Curve führt zu *H* der Fig. 2, letztere zu *J*, und über den Lauf im

Schmelzpunkt  $O$  selbst sagt eine kleine theoretische Erörterung, dass dort eine vertical zur Temperaturaxe gerichtete Tangente die beiden Curvenäste  $OH$  und  $OJ$  verbindet.

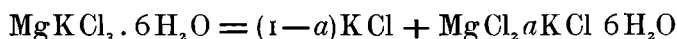
Verfolgen wir dazu die an  $\text{ClK}$  und  $\text{MgCl}_3\text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gesättigte Lösung und deren Tension  $P$  von  $H$  an. Wenden wir auf diese Tension die Gleichung:

$$\frac{d \cdot l \cdot P}{d \cdot T} = \frac{q}{2T^2}$$

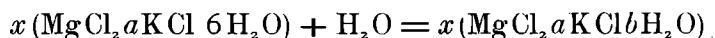
an, worin  $T$  die absolute Temperatur,  $q$  die Wärme, welche entwickelt wird, falls das Molecülkilogramm, also  $18^{\text{kg}}$  Wasserdampf, bei  $P$  und  $T$  zur gesättigten Lösung wird. Diese Wärme zerfällt in die latente Dampfwärme  $L$ , welche sich bei Condensation des Wassers entwickelt, und die bei Sättigung dieses Wassers auftretende Wärme  $W$ , welche negatives Zeichen hat. Nehmen wir also klarheitshalber:

$$q = L - W.$$

Diese Wärmemenge  $W$  lässt sich dann auf die Schmelzwärme des Carnallits ( $S$  pro Kilogramm-molecül) zurückführen, indem man sich die Sättigung so vor sich gehend denkt, dass zunächst Carnallit schmilzt unter Ausscheidung von etwas  $(1-a)$  Chlorkalium und dass dann die  $18^{\text{kg}}$  Wasser mit einer genügenden Menge der Schmelze zur gesättigten Lösung gemischt werden unter Auftreten einer im Allgemeinen kleinen Verdünnungswärme  $l$ . Die Menge von hierbei zu schmelzendem Carnallit lässt sich bei Bekanntsein der zu erhaltenden Lösung  $\text{MgCl}_2 a \text{KCl} b \text{H}_2\text{O}$  berechnen, indem die Schmelzgleichung



und die Mischungsgleichung



entspricht, worin

$$6x + 1 = bx \qquad x = \frac{1}{b-6}.$$

Die bei Sättigung entwickelte Wärme entspricht also

$$W = \frac{1}{b-6} S + l$$

und so wird

$$q = L - W = (L + l) - \frac{S}{b-6}.$$

Indem nun beim Ansteigen der Temperatur die Löslichkeit steigt und damit  $b$  kleiner wird, von  $10.7$  bei  $-12^\circ$  bis  $6$  bei  $167\frac{1}{2}^\circ$ , wird

$\frac{S}{b-6}$  allmählich grösser und bei  $167\frac{1}{2}^\circ$  sogar  $\infty$ , wodurch  $q = -\infty$  und deshalb  $\frac{d \cdot l \cdot P}{d \cdot T}$  oder  $\frac{d \cdot P}{d \cdot T}$  ebenfalls  $-\infty$ . Diese unendlich grosse Abnahme der Tension mit der Temperatur kann aber nur von einer ebenfalls unendlich grossen Löslichkeitszunahme herrühren und eben das entspricht der vertical auf die Temperaturaxe gerichteten Tangente am Carnallitfeld beim Schmelzpunkt dieses Salzes in  $O$  Fig. 1.

Ein Einblick in den Curvenlauf für den Magnesiumchloridgehalt ist hiermit gegeben, nur der Kaliumchloridgehalt verdient noch eine etwas eingehendere Erörterung. Zu bemerken ist, dass die oben erwähnte Gleichheit des Kaliumchloridgehaltes im ganzen Carnallitfeld oberhalb  $152\frac{1}{2}^\circ$  nicht aufrecht erhalten bleiben kann, indem bei  $J$  nothwendig eine Richtungsänderung (ein Knick) in der Kaliumchloridcurve eintreten muss, als Folge der Umwandlung von Carnallit in Chlorkalium, und zwar eine Verminderung der Kaliumchloridzunahme. So ist in der Fig. 1 das der Curve  $J_2O_2$  entsprechende Stück durch  $J_1aO_1$  und das der Curve  $J_3O_2$  entsprechende Stück durch  $J_1bO_1$  vorgestellt; die vertical zur Temperaturaxe gerichtete Tangente kommt selbstverständlich auch bei  $O_1$  zum Ausdruck.

### III. Zusammenfassung der über Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Carnallit vorliegenden Daten. Anwendungen.

#### A. Überblick über das Gesamtverhalten von Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser zwischen kryohydratischer Temperatur und $186^\circ$ .

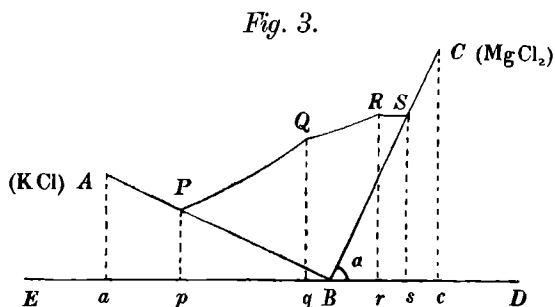
Die Zusammenfassung der jetzt über Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Carnallit gewonnenen Daten erlaubt einen Einblick in die Gesamtheit der Erscheinungen, qualitativ und quantitativ, welche zu erwarten sind, falls Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser in wechselnden Verhältnissen bei Temperaturen, die zwischen dem kryohydratischen Punkt und  $186^\circ$  gelegen sind, zusammengebracht werden. Der betreffende Überblick wird durch eine graphische Darstellung bedeutend erleichtert, während der praktische Werth eines derartigen Zusammenfassens sich durch die möglichen Anwendungen herausstellen muss.

Zur graphischen Darstellung greifen wir auf die Projection, welche schon bei der Behandlung des Carnallits benutzt wurde, zurück, fügen aber eine entsprechende perspectivische Fig. 2 bei.

Die beiden zur Angabe bez. der Magnesiumchlorid- und Kaliumchloridmengen zu verwendenden verticalen und horizontalen Ebenen sind durch  $MgCl_2$  und  $KCl$  angedeutet.

Zunächst ist dann in die verticale Ebene aufzutragen die Löslichkeitscurve für Magnesiumchlorid allein, wie dieselbe früher<sup>1</sup> gegeben wurde durch eine entsprechende Curve  $ABCDEF GP$ ; in der horizontalen Ebene kommt dann entsprechend für  $ClK$  die Linie  $ASR$ . Zwischen beide Ebenen kommt die in Fig. 1 durch Projectionen vorgestellte Figur  $BCDH \dots JKL$  mit dem Carnallitfeld zwischen  $H$  und  $J$ .

Um die perspectivische Figur so darzustellen, dass dieselbe die Vortheile einer perspectivischen Figur, also die Übersichtlichkeit, mit einfacher Beziehung zwischen Dimensionen ohne Thatsachenmaterial verbindet, ist die Figur so dargestellt, wie man dieselbe in unendlicher Entfernung senkrecht zur Axe sehen würde bei einer für den Überblick geeigneten Stellung. Eine derartige Perspective kommt auf eine Projection heraus, wobei die Projectionsebene durch die Temperaturaxe geht und eine Stellung hat, die geeignet zu wählen ist. Für die betreffende Figur empfiehlt sich eine Stellung wie in Fig. 3 angegeben,



wobei die das Magnesiumchlorid enthaltende also frühere verticale Ebene  $BC$  mit der neuen Projectionsebene  $BD$  einen Winkel  $\alpha$  bildet, derart dass  $\operatorname{tg} \alpha = 2$ . Die Projection  $pqrst$  des Gebildes  $PQRS$  entsteht dann ganz einfach, indem eine moleculare Menge  $KCl$  in doppelter Länge abgemessen wird als eine entsprechende Menge  $MgCl_2$ . Denn ist  $AB = BC$ , so wird

$$Bc = BC \cos \alpha \quad Ba = BA \sin \alpha \quad \frac{Ba}{Bc} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha = 2.$$

Die Construction der Fig. 2 ergibt sich also sehr einfach, indem die Einheit für  $KCl$  die doppelte derjenigen für  $MgCl_2$  ist.

Die ganze Sachlage ist nun leicht zu übersehen, indem die Sättigung an jedem Salz durch ein Feld vorgestellt wird, welches jedoch unterhalb  $0^\circ$  durch die geringe Löslichkeit des Chlorkaliums in einigen Fällen so schmal wird, dass in der Zeichnung eine willkürliche, etwas grössere Breite gewählt ist, um den Überblick vollständig zu machen:

<sup>1</sup> Diese Berichte 1897, 140.

$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>PGKL</i>
» $4\text{H}_2\text{O}$	<i>GFNJK</i>
» $6\text{H}_2\text{O}$	<i>FEMN</i>
» $8\text{H}_2\text{O}$	<i>EDdM</i>
» $12\text{H}_2\text{O}$	<i>DCBbcd</i>
Carnallit	<i>HMNJO</i>
KCl	<i>HdcbSRLKJO</i>
Eis	<i>BASb</i>

Sämmtliche Felder sind dann durch Linien begrenzt, welche Sättigung entsprechen an die Salze, wofür die zusammenstossenden Felder Sättigung vorstellen.

Die Punkte, worin mehrere Felder zusammentreffen, bedeuten Sättigung an je den Salzen, deren Existenzgebiet durch die Felder dargestellt ist.

Das Flächengebilde entspricht also sämmtlichen Möglichkeiten der Sättigung und giebt die Zusammensetzung der betreffenden Lösungen an; innerhalb desselben finden die ungesättigten, ausserhalb die übersättigten Lösungen ihren Platz.

## B. Anwendungen.

Indem die jetzt gewonnenen Daten einen Einblick erlauben in alles, was stattfindet, falls ClK,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammenkommen, lässt sich auch die auf Carnallit bezügliche Hauptaufgabe lösen und angeben, wie Carnallit aus seinen Componenten erhalten werden kann und wie es sich in seine Componenten zerlegen lässt. Diese beiden Anwendungen seien getrennt behandelt.

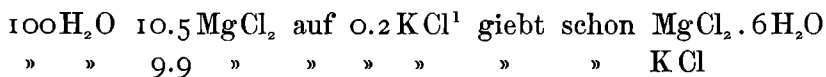
### 1. Darstellung von Carnallit.

Die Darstellung des Carnallits aus seinen Bestandtheilen ist bekanntlich eine gelöste Aufgabe, nur lässt sich aus dem Vorhergehenden die Gesamtheit der Bildungsweisen überblicken und das Treffen einer geeigneten Wahl für die Bildungsverhältnisse wird erleichtert.

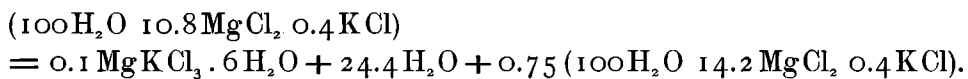
Zunächst sei bemerkt, dass aus Lösungen von Chlorkalium und Chlormagnesium Carnallit nur zwischen  $-12^\circ$  und  $167\frac{1}{2}^\circ$  zu erwarten ist; unterhalb  $-12^\circ$  entsteht statt desselben Chlorkalium und Chlormagnesiumokto- oder -dodekahydrat; oberhalb  $167\frac{1}{2}^\circ$  Chlorkalium und Chlormagnesiumtetra- oder -bihydrat.

Zwischen beiden Temperaturen liegt die Möglichkeit, aus Lösungen der beiden Salze das reine Doppelsalz ohne Kalium- oder Magnesiumchlorid zu gewinnen. Die dabei inne zu haltenden Bedingungen sind aber je nach der Temperatur sehr verschieden.

Bei 25° z. B. tritt nur reiner Carnallit auf, falls das Verhältniss zwischen Chlorkalium und Chlormagnesium innerhalb sehr enger Grenzen liegt:



Viel günstiger liegen dagegen die Verhältnisse bei etwa 100°; die Chlorkaliummenge muss immer eine verhältnissmässig geringe sein, aber der Magnesiumgehalt kann nunmehr zwischen 10.8 und 14.2 auf etwa 0.4 KCl für 100H<sub>2</sub>O wechseln. So ist der bei unseren Versuchen benutzte Carnallit dargestellt, indem auf dem Wasserbade 7<sup>gr</sup> ClK und 500<sup>gr</sup> MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 350<sup>gr</sup> Wasser gelöst wurden, entsprechend 0.33 KCl 8.6 MgCl<sub>2</sub> 100H<sub>2</sub>O. Eine derartige Lösung giebt beim Einengen, indem die Verhältnisse 0.4 KCl 10.8 MgCl<sub>2</sub> 100H<sub>2</sub>O werden, Carnallit, bis durch dessen Ausscheidung die Lauge einer Zusammensetzung 0.4 KCl 14.2 H<sub>2</sub>O entspricht.



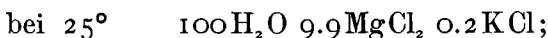
In diese Flüssigkeit wurde eine Lösung von 553<sup>gr</sup> einer der Zusammensetzung MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O + KCl entsprechenden Mischung gegeben und unter Umrühren (mit WITT'schem Rührer) eingeengt, bis die Gesamtflüssigkeit mit dem darin ausgeschiedenen Salz 7 + 500 + 350 + 553 = 1410<sup>gr</sup> wog. Nach Entfernung der Mutterlauge mittelst Heisswassertrichters, Behandlung in einer Schale mit der etwa gleichen Menge Alkohol, Centrifugiren und Trocknen wurde ein Praeparat erhalten, dessen Analyse MgCl<sub>2</sub> 1.01 KCl 6.09 H<sub>2</sub>O entsprach und also fast völlig reinen Carnallit darstellt.

## 2. Spaltung von Carnallit.

Wie in den gewonnenen Daten die Darstellungsweisen des Carnallits aus seinen Bestandtheilen enthalten sind, so lassen sich daraus ebenfalls die Spaltungsweisen ableiten.

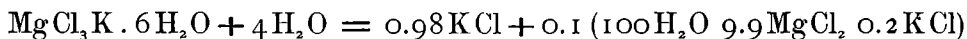
Principiell sind dann zwei Gruppen von Methoden zu unterscheiden, je nachdem dieselben sich auf die Löslichkeitsverhältnisse oder die neu aufgefundenen Umwandlungserscheinungen gründen.

Auf die Löslichkeitsverhältnisse beruhen die bis dahin im Grossen befolgten Methoden zur Spaltung von Carnallit und gründen sich auf die eigenthümliche Zusammensetzung der an Carnallit und Chlorkalium gesättigten Lösung:



<sup>1</sup> Nach S. 489 kann die Chlorkaliummenge etwas geringer sein.

wesentlich ist für den erwähnten Zweck der Spaltung, dass diese Lösung fast nur Magnesiumchlorid und sogar nach S. 489 vielleicht noch etwas weniger Chlorkalium enthält, als der obigen Formel entspricht. Einfache Berührung von Carnallit mit Wasser führt also Chlorkaliumausscheidung herbei, die bei 25° nach der folgenden Gleichung:

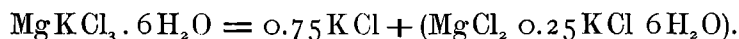


bis zu 98 Procent des Gesamtschlorkaliums gehen kann. Die Lauge scheidet den Carnallit aus, bis bei 25° eine Zusammensetzung  $100\text{H}_2\text{O} \cdot 10.5\text{MgCl}_2 \cdot 0.2\text{KCl}$  erreicht ist; danach treten Carnallit und Magnesiumchlorid zusammen auf. Andererseits ist durch die obigen Löslichkeitsverhältnisse die Möglichkeit gegeben, aus einer, etwa aus Carnallit dargestellten, chlorkaliumhaltigen Lösung durch Zusatz von Magnesiumchlorid fast sämtliches Chlorkalium zu fällen.

Die neu gefundenen Umwandlungserscheinungen führen aber ebenfalls zu Spaltungsweisen, die hier von rein wissenschaftlicher Seite zu erörtern sind:

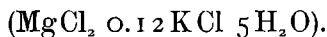
a. In erster Linie liesse sich unterhalb  $-12^\circ$  oder oberhalb  $167\frac{1}{2}^\circ$  der Carnallit aus dessen Lösung quantitativ als Chlorkalium und bez. Magnesiumchloridokto- oder -tetrahydrat erhalten.

b. Zweitens würde Carnallit, ohne Zusatz von Wasser bei  $167\frac{1}{2}^\circ$  erhitzt, im geschlossenen Gefässe, weil die Wasserdampfspannung bei dieser Temperatur Atmosphärendruck überschreitet, unter Abspaltung von 75 Procent seines Chlorkaliums nach folgender Gleichung zerfallen:



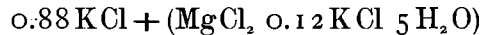
Die in irgend einer Weise abzutrennende Schmelze würde, bis  $116^\circ$  abgekühlt, zur Carnallitausscheidung führen unter Zurücklassung einer Schmelze von der Zusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot 6.18\text{H}_2\text{O} \cdot 0.025\text{KCl}$ , die sich dann wieder abpressen liesse. Mit anderen Worten: eine Operation würde 75 Procent des Chlorkaliums als solches, 75 Procent geschmolzenes Magnesiumchlorid (nur mit kaum 1 Procent Chlorkalium verunreinigt) und 25 Procent ungeänderten Carnallit ergeben. Eine zweite Operation liesse nur noch  $25 \cdot 0.25 = 6\frac{1}{4}$  Procent Carnallit ungespalten.

c. Eine dritte Spaltungsweise ist durch die bei  $152\frac{1}{2}^\circ$  gefundene Umwandlung gegeben, wobei eine Mischung von Carnallit und Magnesiumchloridtetrahydrat Chlorkalium bildet, unter Auftreten einer Schmelze von der Zusammensetzung:



Damit ist die Möglichkeit gegeben, Carnallit zu spalten, indem zu-

nächst ein Wassermolecül entfernt wird und so ein Product von der Rohzusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  erhalten wird, das aber im Wesentlichen eine Mischung  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$  darstellt. Beim Erhitzen oberhalb  $152\frac{1}{2}^\circ$ , was jetzt im offenen Gefäss stattfinden kann, da der Dampfdruck unter Atmosphärendruck liegt, findet dann eine Umwandlung statt, die zu:



führt. Wird nach Trennung die Schmelze mit einem Molecül Wasser gemischt und jetzt bis  $116^\circ$  abgekühlt, so ist fast sämtliches Chlorkalium als Carnallit ausgeschieden und durch Pressen vom geschmolzenen Magnesiumchlorid zu trennen. Eine Operation führt also hier zu 88 Procent des Chlorkaliums als solches, neben 88 Procent geschmolzenes Magnesiumchlorid und 12 Procent ungeänderten Carnallit. Eine zweite Operation würde diese Menge auf  $12 \cdot 0.12 = 1.44$  Procent ungespaltenen Carnallit zurückführen.

---

Ausgegeben am 13. Mai.

---