

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

V. Das Auskrystallisiren der Lösungen von Magnesiumchlorid,
Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppel-
salzen bei 25°.

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

Nachdem durch die Arbeiten über Magnesiumchlorid¹ und Carnallit² die Hauptlücken ausgefüllt sind, welche dem systematischen Angreifen des Problems von der Bildung oceanischer Salzausscheidungen im Wege standen, ist nunmehr auf der Arbeit von LÖWENHERZ³ über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid, Chlorkalium, Magnesium- und Kaliumsulfat fortzubauen.

Ein drittes Salz ist jetzt hinzugetreten. Anfangs handelte es sich um Magnesiumchlorid allein, dann, beim Carnallit, um dessen Combination mit Chlorkalium; jetzt ist Magnesiumsulfat als drittes Glied beigefügt, womit gleichzeitig die Möglichkeit des Auftretens vom oben mit aufgezählten vierten Salze, vom Kaliumsulfat, gegeben ist.

Vor allen Dingen war es geboten, die Arbeit von LÖWENHERZ, in der es sich schon um ziemlich verwickelte Verhältnisse handelt und die jetzt als Grundlage dienen muss, in möglichst vielen Richtungen durchzuprüfen. Diese Controle ist gerade in der Richtung geführt, in der schliesslich die betreffenden Daten Anwendung finden müssen, und zwar indem ermittelt wurde, inwieweit die LÖWENHERZ'schen Bestimmungen einen Einblick geben in die qualitativen und quantitativen Krystallisationsverhältnisse.

Schon LÖWENHERZ machte in dieser Richtung (S. 483 der oben citirten Arbeit) einige qualitative Versuche, indem er die Natur des sich zuerst

¹ Diese Berichte 1897, 69, 137.

² A. a. O. 487.

³ Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 459.

aus bestimmten Lösungen obiger Salzcombinationen bildenden Salzes feststellte und daran das Resultat seiner Bestimmungen prüfte. In einzelnen Fällen wurde dann auch das zweite, sich bei weiterer Einengung ausscheidende Salz seiner Natur nach untersucht.

Wir haben zunächst die Gesetze des Auskrystallisirens, qualitativ und quantitativ, in vollem Umfange zu entwickeln gesucht und deren Richtigkeit an dem Versuch geprüft. Sogleich sei beigefügt, dass die Bestimmungen von LÖWENHERZ hierbei im Wesentlichen Bestätigung fanden und nur eine darin noch zurückgebliebene Unsicherheit¹ völlig aufgeklärt wurde, wie später erwähnt wird.

I. Löslichkeitsdaten und deren Darstellung durch Figur und Modell.

Es sei zunächst die Zusammensetzung der sämtlichen gesättigten Lösungen angegeben, welche bei 25° für die Salzcombination KCl , K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$ eine Rolle spielen; die Löslichkeitsangabe bezieht sich auf die neben 1000 Wassermolekülen vorhandene Menge, ebenfalls in Molekülen ausgedrückt; nur für Chlorkalium sind Doppelmoleküle als Einheit gewählt, um die Vergleichung mit den in bez. K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$ angegebenen Mengen der anderen Salze zu vereinfachen.

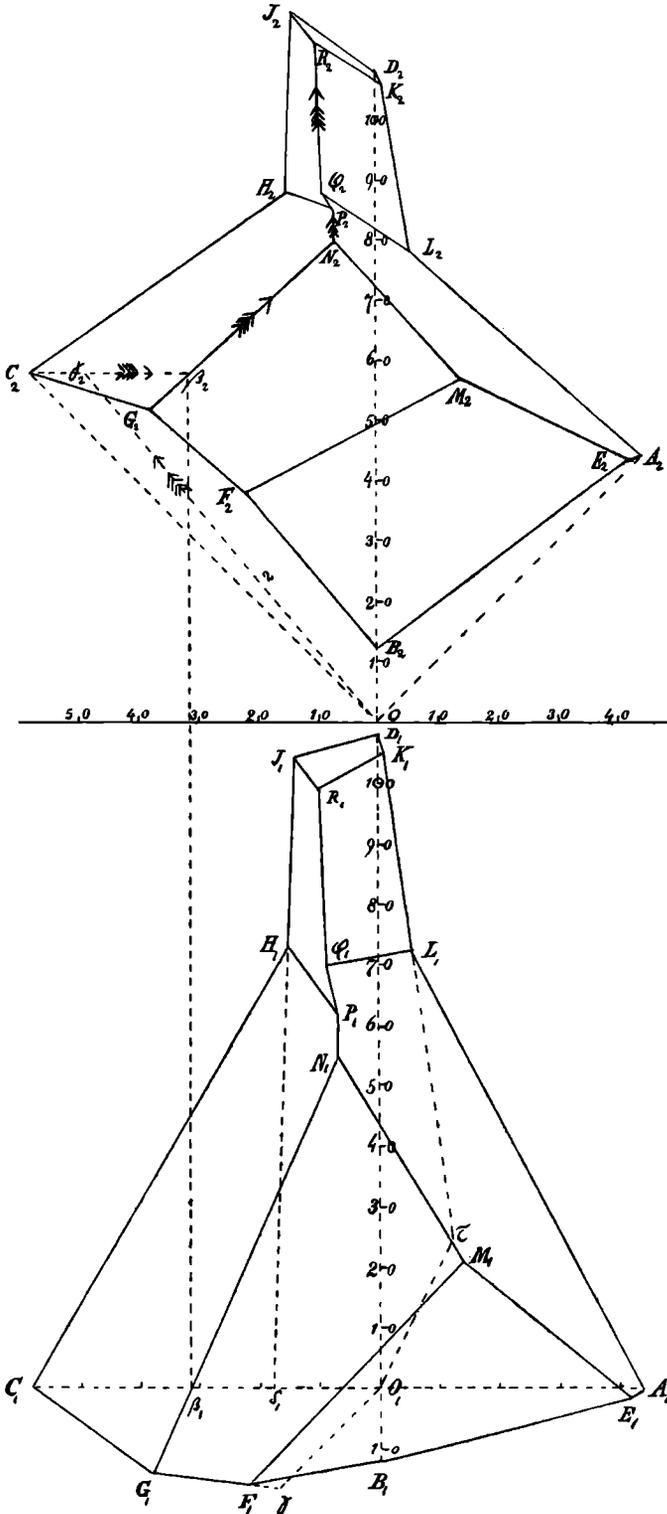
	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
1. Sättigung an einem Salze.				
A. ClK	44			
B. SO_4K_2		12		
C. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$			58	
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$				108
2. Sättigung an zwei Salzen.				
E. ClK, K_2SO_4	42	1½		
F. $K_2SO_4, (SO_4)_2K_2Mg \cdot 6H_2O$		16	22	
G. $(SO_4)_2K_2Mg \cdot 6H_2O, SO_4Mg \cdot 7H_2O$		14	38	
H. $SO_4Mg \cdot 7H_2O, SO_4Mg \cdot 6H_2O$			15	73
J. $SO_4Mg \cdot 6H_2O, MgCl_2 \cdot 6H_2O$			14	104
K. $MgCl_2 \cdot 6H_2O, MgKCl_3 \cdot 6H_2O$	1			105
L. $MgKCl_3 \cdot 6H_2O, KCl$	5½			72½
3. Sättigung an drei Salzen.				
M. $ClK, SO_4K_2, (SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$	25		11	21
N. $ClK, (SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O, SO_4Mg \cdot 7H_2O$	9		16	55
P. $ClK, SO_4Mg \cdot 7H_2O, SO_4Mg \cdot 6H_2O$	8		15	62
Q. $ClK, SO_4Mg \cdot 6H_2O, KCl_3Mg \cdot 6H_2O$	4½		13½	70
R. $SO_4Mg \cdot 6H_2O, KCl_3Mg \cdot 6H_2O, MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2		12	99

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 95.

² Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat, auch Schönit oder Pikromerit genannt.

³ Doppelsalz von Magnesium- und Kaliumchlorid, also Carnallit.

Fig. 1.



Behufs weiterer Anwendung seien diese Daten graphisch eingetragen in die Fig. 1, und zwar als Projection eines durch Benutzung rechtwinkliger Axen zu erhaltenden Modells. Die horizontale Projection, welche durch die untere Hälfte der Figur gegeben wird, enthält die horizontalen Axen $O_1 A_1$ und $O_1 B_1$, wie deren Verlängerungen $O_1 C_1$ und $O_1 D_1$. Darauf sind die in der obigen Tabelle verzeichneten bez. Mengen $K_2 Cl_2$, $K_2 SO_4$, $Mg SO_4$ ($= -K_2 Cl_2$) und $Mg Cl_2$ ($= -K_2 SO_4$) aufgetragen, und zwar derart, dass die reciproken Salzpaare in entgegengesetzter Richtung auszumessen sind. So wird die horizontale Projection von Punkt M_1 , Sättigung an $Cl K$, $K_2 SO_4$ und Schönit erhalten, indem von O_1 aus 25 ($K_2 Cl_2$) nach rechts, 11 ($Mg SO_4$) nach links, also im Ganzen 25 - 11 = 14 nach rechts und 21 ($Mg Cl_2$) nach oben aufgetragen

werden. Vertical in M_1 ist dann als dritte bestimmende Grösse die Summe der Salzmoleküle $25 + 11 + 21 = 57$ abzumessen, und so ergibt sich die vertikale Projection von M in der oberen Hälfte der Figur als M_2 . Es sei bemerkt, dass in dieser Weise vollkommen dasselbe Gebilde erhalten wird wie von LÖWENHERZ, der die Benutzung von vier in O zusammentreffenden Oktaederkanten OA, OB, OC und OD zu Grunde legte und darauf die bez. Mengen von $Cl_2K_2, K_2SO_4, MgSO_4$ und $MgCl_2$ auftrug. Das so erhaltene Punktsystem ist jetzt noch durch Linien in geeigneter Weise zu verbinden. Die Umrandung der Figur durch $AEBFGCHJDKL$ entwickelt sich, indem man z. B. berücksichtigt, dass in A Sättigung an Chlorkalium allein, in E Sättigung an Chlorkalium und Kaliumsulfat besteht und also eine A mit E verbindende Linie, die jedoch nicht gerade zu sein braucht, Sättigung an Chlorkalium vorstellt unter wachsendem Kaliumsulfatgehalt. Innerhalb dieser Umrandung sind dann die Linien zu ziehen, welchen Sättigung an je zwei Salzen entsprechen; so ist z. B. E , wo Sättigung an Chlorkalium und Kaliumsulfat besteht, zu verbinden mit M , wo Sättigung an Chlorkalium, Kaliumsulfat und Schönit vorliegt; dieser Linie EM entspricht dann Sättigung an den beiden genannten Kaliumsalzen unter zunehmender Magnesiumsalzmenge. Sind in dieser Weise sämtliche Linien gezogen, so hat man sich dieselben noch in geeigneter Weise durch Flächen verbunden zu denken, welche der Sättigung an je einem Salze entsprechen. So z. B. entspricht ein geschlossenes von A ausgehendes Liniensystem $AEMNPQLA$ immer Sättigung an Chlorkalium, indem daran Sättigung vorliegt in den Punkten, welche durch diese Linien verbunden sind; dann liegt aber zwischen diesen Linien eine, wohl gekrümmte, Fläche, welche ebenfalls Sättigung an Chlorkalium vorstellt, und so ist schliesslich:

$AEMNPQL$	das Feld für Sättigung an Chlorkalium,
$LQRK$	» » » » » Carnallit,
$KRJD$	» » » » » Magnesiumchlorid,
$JRQPH$	» » » » » Magnesiumsulphathexahydrat,
$HPNGC$	» » » » » » » hepta » ,
$GKMF$	» » » » » Schönit,
$FMEB$	» » » » » Kaliumsulfat.

Der Einblick in die Sättigungs- und Krystallisationsverhältnisse wird bedeutend erleichtert durch Anwendung des Modells selber, das die in Fig. 1 durch Projection vorgestellte Sättigungsfläche in wirklicher Lage enthält. Dazu sind auf einem Holzbrett, das der horizontalen Projectionsebene entspricht und worauf also die untere Hälfte der Fig. 1 angebracht ist, in den Punkten A_1 bis R_1 verticale Metallnadeln befestigt.

Die Länge dieser Nadeln ist durch die in der verticalen Projection enthaltene Dimension, also durch die Molekülsumme bedingt. In diesem Modell sind die Linien, welche die Felder für Sättigung an bestimmten Salzen begrenzen, also die Linien AE , EM u. s. w., durch gespannte Drähte wiedergegeben, welche die Endpunkte der Nadeln verbinden. Schliesslich ist noch Behufs nachheriger Anwendung der Punkt O durch anders gefärbten Draht verbunden mit den Punkten A , B , C , D , welche Sättigung an den einfachen Salzen allein entsprechen, und mit γ und τ , welche, wie später zu erwähnen, Sättigung an bez. Schönit und Carnallit allein entsprechen.

Die gestellte Aufgabe, einen erschöpfenden Einblick in die qualitativen und quantitativen Krystallisationsverhältnisse zu haben, lässt sich jetzt auf drei Wegen lösen:

1. durch Rechnung auf Grund der Sättigungsdaten,
2. durch Benutzung des eben beschriebenen Modells,
3. durch Übertragung der so gegebenen Andeutungen als Construction in die Projection dieses Modells Fig. 1.

Es zeigt sich dabei die Rechnung als geeignetes Hilfsmittel zur Feststellung der quantitativen Verhältnisse, nachdem durch 2 und speciell 3 der qualitative Gang festgestellt ist. Bemerket sei, dass die betreffende Construction in strenger Durchführung auf die Unbekanntheit der Flächenkrümmungen stösst und deren geradlinig gezogene Abgrenzung Willkürliches enthält. In vorliegendem Fall sind aber die daraus hervorgehenden Unsicherheiten so gering, dass eine den That-sachen ziemlich weit entsprechende Lösung durch Construction gegeben werden kann.

II. Feststellung des qualitativen Krystallisationsverlaufs.

A. Ausscheidung des ersten Salzes.

Wie schon LÖWENHERZ bemerkt hat, wird die Natur des zuerst sich aus irgend einer Kalium- und Magnesiumsulfat- und chloridhaltigen Lösung aus der graphischen Darstellung Fig. 1 entlehnt, indem O durch eine gerade Linie mit dem Punkte a verbunden wird, dessen Lage der Zusammensetzung der einzuengenden Lösung entspricht. Einfachheits- halber liegt in Fig. 1 der Punkt a in einer durch CA gehenden Vertical- ebene, und handelt es sich also um eine Lösung, die Magnesiumsulfat und Chlorkalium (ohne etwaigen Überschuss von Magnesiumchlorid oder Kaliumsulfat) enthält. Das Einengen ohne Salzausscheidung entspricht dann einer Bewegung in der Fortsetzung der Linie Oa , bis irgend in γ das der Sättigung entsprechende Flächengebilde getroffen wird, was

In dem speciellen durch Fig. 1 wiedergegebenen Falle, wo die Magnesiumsulfatausscheidung in γ anfängt und die ursprüngliche Flüssigkeit eine Zusammensetzung hatte, welche der Lage von α (in der durch CA gehenden Verticalebene) entspricht, ist das Verhältniss $K_2SO_4 : MgCl_2 = 1$ und liegt also zwischen den N und G entsprechenden Werthen. Das zweite sich ausscheidende Salz ist also in diesem Fall Schönit.

Äusserst einfach gestaltet sich aber die Lösung des betreffenden Problems durch Benutzung des oben beschriebenen Modells. Bleibt in einer Lösung das Verhältniss $K_2SO_4 : MgCl_2$ ungeändert und enthält die Flüssigkeit ausserdem $MgSO_4$, so bewegt man sich in einer durch OC gehenden Ebene, welche also durch OC und γ_2 zu legen ist. Man sieht also, welches Salz sich in zweiter Linie ausscheiden wird, falls man sich derart stellt, dass γ_2 oder einfacher noch α irgend in OC gesehen wird und beobachtet, auf welches an Magnesiumsulfat grenzendes Feld CO hinausläuft. Zu bemerken ist, dass CO eben gerade der Richtung entspricht, welche Abnahme an Magnesiumsulfat darstellt.

Auch eine einfache Construction erlaubt einen Einblick, unter der vereinfachenden Annahme jedoch, dass die Linien und Flächen der Fig. 1, welche gekrümmt und gebogen sein können, als gerade und eben zu betrachten sind. Es handelt sich dann bei weiterer Krystallisation um Bewegung einer Linie entlang, welche als Durchschnitt zwischen Magnesiumsulfatfeld und Ebene $OC\gamma_2\alpha$ entsteht, also um Bewegung in der Richtung $\gamma_2\beta$, mit anderen Worten beim Auskrystallisiren von Magnesiumsulfat bewegt man sich einem »Krystallisationswege« entlang, welcher, im Feld für Sättigung an diesem Salze gelegen, sich entfernt von dem Punkt C , welches Sättigung an diesem Salze allein entspricht. Zum selben Schluss führt eine andere Betrachtungsweise, wobei man sich das Umgekehrte des Auskrystallisirens von Magnesiumsulfat vergegenwärtigt. Dann handelt es sich also um Zusatz von Magnesiumsulfat und Wasser und, in welchem Punkte des Feldes $CGNPH$ man sich dann auch befinden mag, das Endresultat ist immer eine Lösung, die wesentlich nur Magnesiumsulfat enthält, also Bewegung nach Punkt C , das Entgegengesetzte des Vorigen.

Die weitere Durchführung gestaltet sich nun ebenso einfach für die Salze K_2SO_4 , ClK und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: Ausscheidung derselben entspricht einer Bewegung in den bez. Feldern $BFME$, $AEMNPQL$, $DKRJ$ Linien entlang, welche sich von bez. B , A und D entfernen und als BO , AO , DO im Modell zu sehen sind.

Bei den anderen Salzausscheidungen, also von $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Schönit und Carnallit, sind zunächst die Orte durch Construction zu er-

mitteln, welche Sättigung an diesen Salzen allein entsprechen. Dieselben sind in Fig. 1 nicht ohne Weiteres angegeben, weil es sich um Lösungen handelt, die instabil sind und in den bez. Fällen unter Ausscheidung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 oder KCl sich ändern würden. Die verlangten Orte sind also aufzusuchen:

Sättigung an $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ allein ist in der Verlängerung von Linie $J_1 H_1$ zu finden bis in δ_1 , wo die Lösung Magnesiumsulfat allein enthält;

Sättigung an Schönit allein ist in der Verlängerung der Linie $G_1 F_1$ zu finden bis in γ , wo die Lösung Magnesium- und Kaliumsulfat im dem Schönit $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Verhältnisse enthält und also $G_1 F_1$ die den Winkel $C_1 O_1 B_1$ halbirende Linie $O_1 \gamma$ schneidet;

Sättigung an Carnallit allein ist in der Verlängerung von Linie $K_1 L_1$ bis in τ zu finden, wo die Lösung Magnesium- und Kaliumchlorid im dem Carnallit $\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Verhältnisse enthält und also τ von $O_1 A_1$ und $O_1 D_1$ im Verhältnisse 2 : 1 entfernt ist.

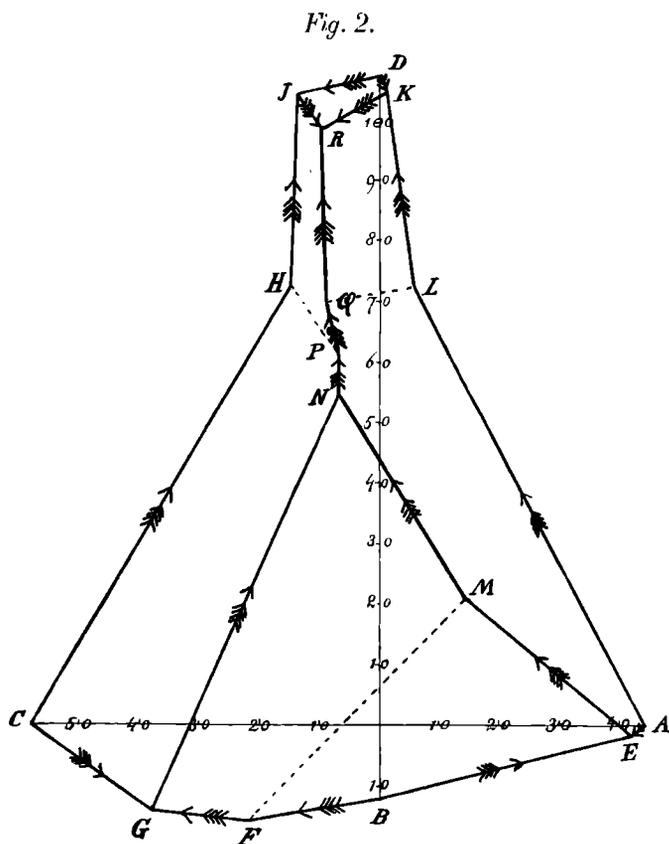
Das Auskrystallisiren der drei letzterwähnten Salze $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Schönit und Carnallit entspricht also einer Bewegung auf den bez. Sättigungsfeldern $JRQPH$, $NGFM$ und $KRQL$ in Richtungen, die sich von bez. δ , γ und τ entfernen, und im Modell als γO und τO gesehen werden, während δ ein Punkt der Linie CO ist, welche Ausscheidung von Magnesiumsulfat entspricht, unabhängig davon, ob dieselbe als $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgt.

C. Krystallisationsgang am Rande des Sättigungsfeldes.

Die Feststellung des in zweiter Linie auskrystallisirenden Salzes entscheidet über dasjenige, was stattfinden wird, falls die Lösung nur zwei Salze enthält, die entweder einer gemeinschaftlichen Säure oder einer gemeinschaftlichen Base angehören, wie z. B. Kalium- und Magnesiumsulfat einerseits, Kaliumchlorid und -Sulfat andererseits. Man befindet sich dann und bleibt am Rande des Sättigungsfeldes, wo eben nur die Möglichkeit gleichzeitiger Ausscheidung von höchstens zwei Salzen gegeben ist. Was nach Ausscheidung des zweiten Salzes weiter stattfinden wird, hängt in einigen Fällen davon ab, ob die ausgeschiedenen Salze in Berührung mit der Lösung verbleiben oder davon getrennt werden. Im ersten Fall ist die Möglichkeit gegeben, dass das zuerst ausgeschiedene Salz unter Entwicklung des zweiten aufgenommen wird. Solches ist z. B. in der Kaliummagnesiumsulfatlösung der Fall bei Verhältnissen, die zwischen B und F in Fig. 1 liegend zunächst Ausscheidung von Kaliumsulfat herbeiführen; entsteht dann

in *F* Schönit, so wird dabei Kaliumsulfat aufgezehrt. Falls die natürliche Salzausscheidung in Form einer ziemlich compacten Kruste am

Boden der Lösung erfolgt, wird ein derartiges Aufzehren alsbald gehemmt werden durch Überkrustung mit dem zweiten Salze, und so sei die Betrachtung speciell auf den Fall gerichtet, dass die Salze der Lösung entnommen werden. Die Fig. 2 gewährt dann einen völligen Einblick, welcher durch Pfeile verdeutlicht wird, deren Richtung den obigen Betrachtungen zu entnehmen ist und der Entfernung vom Punkte der Sättigung am auskrystallisirenden Salze allein entspricht.



Beim Auftreten vom zweiten Salz sind dann zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Die zwei Pfeile laufen auf einander zu, die Lösung trocknet dort unter Ausscheidung der zwei Salze völlig ein:

- a) bei *E*, unter Bildung von Kaliumchlorid und -sulfat;
- b) „ *G*, „ „ „ Schönit und Magnesiumsulfat;
- c) „ *J*, „ „ „ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und Magnesiumchlorid;
- d) „ *K*, „ „ „ Magnesiumchlorid und Carnallit.

2. Die zwei Pfeile gehen in derselben Richtung, die Krystallisationserscheinung gleitet an dem betreffenden Punkt vorüber, d. h. auf Ausscheidung des ersten Salzes folgt die des zweiten, und es würde, beim Verbleiben des ersten in Berührung mit der Lösung dasselbe aufgezehrt werden:

- a) bei *F*, wo die Bildung von Schönit derjenigen von Kaliumsulfat nachfolgt;

- b) bei H , wo die Bildung von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derjenigen von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nachfolgt;
- c) bei L , wo die Bildung von Carnallit derjenigen von Kaliumchlorid nachfolgt.

D. Krystallisationsgang innerhalb des Sättigungsfelds.
Krystallisationsbahnen.

Da der Weg, welcher, beim Auskrystallisiren, über das Sättigungsfeld verfolgt wird, nach Obigem bestimmt ist, handelt es sich im Wesentlichen nur um Feststellung von demjenigen, was stattfinden wird, falls ein zweites Salz zur Ausscheidung kommt, also eine der Linien getroffen wird, welche obiges Feld begrenzen. Zwei Möglichkeiten sind dann wieder zu unterscheiden:

1. Es erfolgt eine gleichzeitige Ausscheidung von beiden Salzen; die Zusammensetzung der Lösung bewegt sich dann der Grenzlinie entlang, welche daher zu einer »Krystallisationsbahn« wird. Dasselbe findet statt, falls die Krystallisationswege beiderseits auf die Grenzlinie zulaufen. In Fig. 2 lässt sich dies schon der Pfeilrichtung am Rande entnehmen: das auf G Zulaufen der beiden Pfeile z. B. weist darauf hin, dass GN Krystallisationsbahn ist, entlang welcher Ausscheidung von Schönit und Kaliumsulfat erfolgen wird.

2. Anders dagegen in FM ; der Krystallisationsweg wird da hinübergehen, indem der Ausscheidung von Kaliumsulfat diejenige von Schönit nachfolgt; deshalb ist auch FM in Fig. 2 gebrochen gezeichnet.

Wird nun in dieser Weise systematisch weitergegangen, so erhält man Fig. 2 als Bild des Gesamtergebnisses mit folgenden Krystallisationsbahnen:

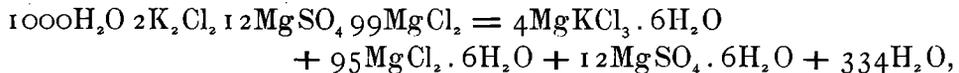
1. EM , Ausscheidung von Chlorkalium und Kaliumsulfat;
2. MN , » » » » Schönit;
3. GN , » » Kaliumsulfat » »
4. NP , » » $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ » Chlorkalium;
5. PQ , » » $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » »
6. QR , » » » » Carnallit;
7. KR , » » $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » »
8. JR , » » » » $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Gebrochen gezeichnet sind die anderweitigen Grenzlinien:

1. FM , wo der Krystallisation von Kaliumsulfat die von Schönit nachfolgt;
2. HP , wo der Krystallisation von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ die von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nachfolgt;
3. QL , wo der Krystallisation von Chlorkalium die von Carnallit nachfolgt.

E. Abschluss des Krystallisationsvorgangs.
Krystallisationsendpunkt.

Der Vorgang, welcher auf den Krystallisationsbahnen stattfindet, schliesst in sich, was zu erwarten ist, Punkte, wo mehrere derartige Bahnen sich treffen, so in *M*, *N*, *P*, *Q*, *R*. Die auf den Bahnen angebrachten Pfeile sagen aus, dass z. B. in *M* die Krystallisation ihren Weg weiter verfolgen wird, also von *A* über *M* nach *N*; auch dort wird es nicht zum Stillstand kommen, sondern an *P* und *Q* vorüber nach *R*. Dort fehlt aber der Ausweg; sämmtliche Pfeile sind auf *R* zu gerichtet und so erstarrt dort die Lösung schliesslich zur trockenen Mischung von $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carnallit und Magnesiumchlorid. Es handelt sich hier also um den »Krystallisationsendpunkt«, auf den sämmtliche Lösungen, welche die Chloride und Sulfate von Kalium und Magnesium enthalten, beim Einengen bei 25° hinauslaufen. Solches geht auch aus einer Überlegung der Zusammensetzung der betreffenden Lösungen hervor: nur in *R* ist dieselbe derart, dass sie als Summe der drei dort zusammenstossenden Salze und Wasser, also als eine »congruent gesättigte Lösung« im Sinne MEYERHOFFER's¹ aufgefasst werden kann:



was weder in *Q*, *P*, *N* noch *M* der Fall ist.

III. Feststellung des quantitativen Krystallisationsvorganges.

Handelt es sich um die Frage nach der ausgeschiedenen Salzmenge bei Kenntniss der ursprünglichen Zusammensetzung, so weist, nachdem im Obigen bestimmt ist, welche Salze zu erwarten sind, eine Gleichung deren bez. Mengen aus, falls man in einem der Punkte *M*, *N*, *P*, *Q*, *R*, wofür die Zusammensetzung der Lösung bekannt ist, anlangt. Diese Berechnung sei anschliessend an einige bestimmte Krystallisationsversuche gegeben und dann in vollem Umfang durchgeführt.

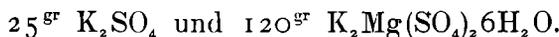
A. Erster Krystallisationsversuch.

(Von *O*, moleculare Mengen K_2SO_4 und MgCl_2 , bis *M*, Ausscheidung von K_2SO_4 , Schönit und Chlorkalium.)

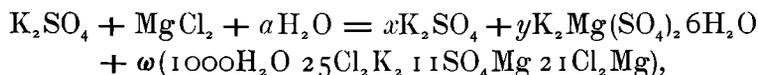
Moleculare Mengen K_2SO_4 (174^{gr}3) und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (203^{gr}4) werden genommen, entsprechend also *O*₁ in Fig. 1; wie erwartet, scheidet sich zuerst Kaliumsulfat aus. Man geht also Linie *O*₁*D*₁ entlang und überschreitet die Schönitgrenze *F*₁*M*₁; thatsächlich trat Schönit als zweites

¹ Sitzungsber. der Akademie der Wiss. in Wien, 104, 11, 849.

Salz auf, und die Kaliumsulfatausscheidung kommt zum Abschluss, oder vielmehr das schon ausgeschiedene Sulfat wird zum Theil aufgezehrt, bis in M , Chlorkalium auftritt. Als diese Ausscheidung eben eingetreten war, wurden das noch übrige K_2SO_4 und der gebildete Schönit aufgehoben und analysirt; es ergab sich:



Die Berechnung verlangt, da in M die Lösung der Zusammensetzung $1000H_2O$ $25Cl_2$ K_2 $11SO_4$ Mg $21Cl_2$ Mg entspricht:



also:

$$\text{für } Cl_2 \ 1 = 46\omega \text{ oder } \omega = 1/46$$

$$» \ Mg \ 1 = y + 32\omega \text{ also } y = 7/23$$

$$» \ K_2 \ 1 = x + y + 25\omega \text{ also } x = 7/46,$$

demnach:

$$\text{berechnet } K_2SO_4 \ 174.3x = 174.3 \cdot 7/46 = 26^{\text{gr}}.5 \ (25 \text{ gef.})$$

$$» \ K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \ 402.8y = 402.8 \cdot 7/23 = 122^{\text{gr}}.6 \ (120 \text{ gef.}).$$

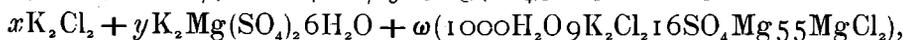
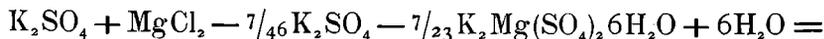
B. Zweiter Krystallisationsversuch.

(Von M , Ausscheidung von K_2SO_4 , Schönit und Chlorkalium, bis N , Ausscheidung von Schönit, Chlorkalium und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.)

Bei weiterem Einengen, immer im Thermostaten bei 25° , geht man jetzt der Krystallisationsbahn MN entlang und entsprechend findet auch Ausscheidung von Schönit und Kaliumchlorid statt, bis sich die Ankunft bei N zeigt durch das Auftreten von Magnesiumsulfat. Die aufgehobenen Krystallmengen, gewogen und analysirt, ergaben sich jetzt zu:



die Berechnung ergibt:



also:

$$\text{für } Mg \ 16/23 = y + 71\omega$$

$$» \ SO_4 \ 11/46 = 2y + 16\omega,$$

woraus:

$$\omega = \frac{53}{126.46} \text{ und } y = \frac{269}{126.46}$$

$$\text{für } Cl_2 \ 1 = x + 64\omega,$$

woraus:

$$x = \frac{601}{23.63}$$

demnach:

$$\text{berechnet } \text{KCl} \frac{601}{23.63} 149.2 = 61^{gr}9 \text{ (58 gef.)}$$

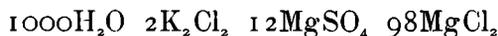
$$\text{„ } \text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \frac{269}{126.46} 402.8 = 18^{gr}8 \text{ (20 gef.)}$$

Die Übereinstimmung ist also in beiden Fällen eine befriedigende.

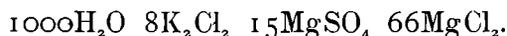
C. Dritter Krystallisationsversuch.

(Ausscheidung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Feststellung der Carnallit-chlorkaliumgrenze.)

Nachdem der Ausscheidung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ diejenige von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nachgefolgt war, liess sich die Unsicherheit beseitigen, welche noch in der LÖWENHERZ'schen Arbeit in Bezug auf die Zusammensetzung der an $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carnallit und Chlorkalium gesättigten Lösung vorlag. Nach seinen eigenen Angaben¹ waren die Resultate wesentlich verschieden, falls zur Darstellung der Lösung im Voraus über 24° erhitzt wurde oder nicht. Im ersten Fall wurde eine Zusammensetzung entsprechend:



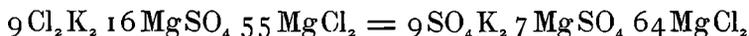
festgestellt, im zweiten dagegen:



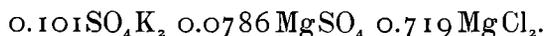
Die Wiederholung zeigte uns Abweichungen in ganz demselben Sinne, wonach also durch vorheriges Erhitzen die Chlormagnesiummenge in der Lösung auf Kosten des Chlorkaliumbetrags ansteigt.

Um über diesen Punkt völlig im Klaren zu sein, wurde das Verfahren der quantitativen Krystallisation mit der Bestimmung der Löslichkeit verknüpft.

Es wurde also eine Lösung dargestellt, welche der Zusammensetzung bei Punkt *N* (Sättigung an ClK , $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) entspricht, also auf $1000\text{H}_2\text{O}$:



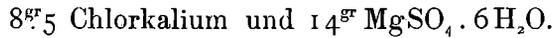
und die folgenden Substanzmengen in Grammmolekülen enthielt:



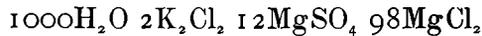
Beim Einengen bei 25° wurde, entsprechend der vorigen Beobachtung, etwas $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden, bis Punkt *P* (Sättigung an ClK , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) erreicht war; dann folgte, immer neben

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 23, 95.

Chlorkaliumausscheidung, Bildung von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Aufzehrung des $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, und die Krystallisation wurde aufgehoben beim ersten Auftreten von Carnallit in Punkt Q (Sättigung an $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ClK und Carnallit). Die Analyse ergab für die Ausscheidung:

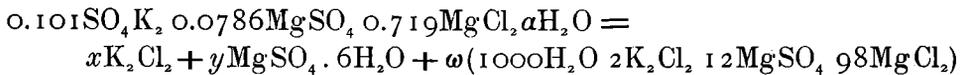


Gegenüber der früher erhaltenen Übereinstimmung zwischen Krystallisationsbefund und Zusammensetzung der Lösung zeigt sich hier, dass die oben zuerst erwähnte Zusammensetzung bei Punkt Q :



unrichtig ist.

Die auszukrystallisirenden Mengen lassen sich, auf Grund dieser Zusammensetzung, aus der folgenden Gleichung berechnen:



also:

$$\text{für } \text{K}_2 \ 0.101 = x + 2\omega \\ \text{» } \text{Cl}_2 \ 0.719 = x + 100\omega,$$

woraus

$$\omega = \frac{0.309}{49} \text{ und } x = \frac{4.331}{49}$$

$$\text{für } \text{SO}_4 \ 0.1796 = y + 12\omega,$$

woraus

$$y = \frac{5.0924}{49},$$

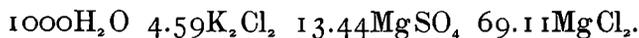
demnach:

$$\text{berechnet } \text{KCl} \ \frac{4.331}{49} \ 149.2 = 13^{\text{er}} 2 (8.5 \text{ gefunden})$$

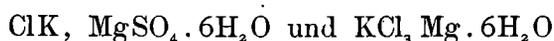
$$\text{» } \text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \ \frac{5.0924}{49} \ 228.5 = 23^{\text{er}} 8 (14 \text{ gefunden});$$

das Resultat ist also unzweideutig, und so ist die Bestimmung der Zusammensetzung einer bei 25° an ClK , $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KCl}_3\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gesättigten Lösung neu aufgenommen worden.

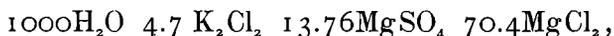
Zuerst wurde die eben erhaltene Mutterlauge, worin also in Thermostaten bei 25° sich neben ClK und $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein Anfang von Carnallitbildung zeigte, analysirt mit dem Resultate:



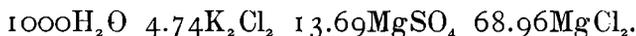
Diese Flüssigkeit wurde dann im Apparat zur Löslichkeitsbestimmung bei 25° während 2 Stunden mit frischen Mengen



gerührt und zeigte jetzt die Zusammensetzung:

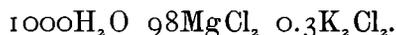


welche nach weiterem zweistündigen Rühren kaum geändert war:



Diese Bestimmungen entsprechen sehr annähernd dem Befund von LÖWENHERZ bei seiner zweiten Methode ohne vorheriges Erhitzen. Sie stimmen auch, wie zu erwarten, mit dem Ergebniss der Krystallisationsversuche bis auf einige Zehntelgramm überein.

Nachdem diese Unsicherheit in den LÖWENHERZ'schen Daten beseitigt war, erschien es wünschenswerth, die Ursachen zu erforschen, welche bei der Löslichkeitsbestimmung im erwähnten Fall eine so grosse Differenz bewirkt, je nachdem im Voraus über 25° erwärmt wird oder nicht. Es könnten ja dadurch bei anderen, im Vorigen nicht controlirten Bestimmungen von LÖWENHERZ ähnliche Abweichungen verursacht sein. Völlige Aufklärung brachten in dieser Hinsicht eine Reihe von später zu erwähnenden mit Dr. F. G. DONNAN durchgeführten Tensionsbestimmungen, welche zeigten, dass eine ähnliche Erscheinung wie beim Carnallit-, Chlorkalium-, Magnesiumsulfatgemisch auch bei der Mischung von Carnallit und Chlorkalium allein auftritt. Auch dort fällt beim vorherigen Erwärmen über 25° der Magnesium- auf Kosten des Kaliumgehalts viel zu hoch aus. Es wurde z. B. gefunden:



Beim Rühren dieser Lösung mit Carnallit und überschüssigem Chlorkalium tritt eine Zunahme des Chlorkaliumgehalts auf Kosten der Magnesiumchloridmenge ein, jedoch stellt sich durchaus nicht auf einmal die richtige Zusammensetzung ein, was wohl davon herrührt, dass das Chlorkalium durch eine sich darauf bildende Kruste von Carnallit der weiteren Berührung mit der Lösung entzogen wird. Wir haben deshalb auch hier das combinirte Verfahren angewandt, das bei etwas verwickelteren Fällen Vortheil gewährt, indem zunächst durch systematisches Auskrystallisiren im Thermostaten die Lösung diejenigen Körper ausscheidet, an denen Sättigung verlangt wird, und die Lösung sich also in sichtbarer Berührung mit den gewünschten Bodenkörpern befindet. Eine so viel Chlorkalium enthaltende Magnesiumchloridlösung, dass Einengen zunächst Chlorkaliumausscheidung bewirkt, führt dabei zum Ziel. Sobald der Chlorkaliumausscheidung das Auftreten von Carnallit folgt, hat die Flüssigkeit, wie die Analyse zeigte, schon die richtige Zusammensetzung. Dieselbe wurde dann zur Löslichkeitsbestimmung bei 25° mit Chlorkalium und Carnallit während 20 Stunden gerührt und zeigte dann die Zusammensetzung:



Nach nochmaligem zwanzigstündigem Rühren mit neuen Salzmengen ergab sich:



D. Zusammenfassender Überblick über den quantitativen Krystallisationsgang.

Nachdem also die wesentlichen qualitativen und quantitativen Krystallisationsverhältnisse an Hand der LÖWENHERZ'schen Arbeit durchgeführt waren (es wurde auch der Krystallisationsendpunkt, das Eintrocknen der Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung von Magnesiumchlorid, Carnallit und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, beobachtet) und eine Unsicherheit daraus entfernt werden konnte, sei in folgender Tabelle der Überblick gegeben über die Gesamtausscheidung, welche sich erwarten lässt, falls bei 25° eine Lösung eintrocknet, welche dem Mittelpunkt der Fig. 1, *O*, entspricht und also Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat in molecularem Verhältniss enthält, unter Annahme immerhin, dass die Ausscheidungen allmählich aus der Lösung entfernt werden oder vor nachträglichem Aufzehren durch die Lösung geschützt werden.

	Die Lösung enthält:	Ausscheidung
<i>O</i>	$1\text{K}_2\text{SO}_4 + 1\text{MgCl}_2 =$ $= 0.696(\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2) + 0.304(\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{Cl}_2)$	$0.152\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.304\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>M</i>	$0.24\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.696\text{MgCl}_2 \quad 0.304\text{K}_2\text{Cl}_2 =$ $= 0.129\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.585\text{MgCl}_2 \quad 0.415\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.111\text{MgSO}_4$	$0.415\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.047\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>N</i>	$0.082\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.585\text{MgCl}_2 \quad 0.064\text{MgSO}_4 =$ $= 0.065\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.017\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.568\text{MgCl}_2 \quad 0.081\text{MgSO}_4$	$0.017\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.024\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
<i>P</i>	$0.065\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.568\text{MgCl}_2 \quad 0.057\text{MgSO}_4 =$ $= 0.032\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.033\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.535\text{MgCl}_2 \quad 0.09\text{MgSO}_4$	$0.033\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.025\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>Q</i>	$0.032\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.535\text{MgCl}_2 \quad 0.065\text{MgSO}_4$ $= 0.0228\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.0092\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.0878\text{MgSO}_4 \quad 0.5122\text{MgCl}_2$	$0.0414\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 0.0456\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>R</i>	$0.0092\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 0.4666\text{MgCl}_2 \quad 0.0464\text{MgSO}_4 =$ $= 0.0092\text{K}_2\text{Cl}_2 \quad 0.4574\text{MgCl}_2 \quad 0.0556\text{MgSO}_4$	$0.0556\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 0.0184\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.439\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		$\Sigma\text{K}_2 = 1 \quad \Sigma\text{Mg} = 1 \quad \Sigma\text{SO}_4 = 1 \quad \Sigma\text{Cl}_2 = 1$

Wir haben schliesslich Hrn. D. BADER zu danken für die werthvolle Unterstützung bei den vielen, obiger Arbeit zu Grunde liegenden analytischen Daten und Löslichkeitsbestimmungen.

Ausgegeben am 25. November.