

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 22.

Ueber das Auskristallisiren complexer Salzlösungen bei constanter Temperatur unter besonderer Berücksichtigung der natürlichen Salzvorkommnisse.

Von Prof. Dr. van't Hoff.¹⁾

M. H.! Die Veranlassung, dass ich es wage, im Kreis von Fachmännern über die natürlichen Salzvorkommnisse zu sprechen, war durch meine Beziehungen zu Herrn Dr. Precht gegeben. Nach wiederholter, mir von dieser Seite gebotener Gelegenheit, die Laboratoriumsresultate an der Natur zu prüfen, theilte ich dem genannten Herrn vor Kurzem mit, dass es mir gelungen sei, in einfacher schematischer Darstellung das Nebeneinanderauftreten der Salzlagerminerale zusammenzustellen. Meine Bitte ging dahin, durch persönliche Beobachtung an Naturvorkommnissen die Richtigkeit meiner Darstellung zu prüfen. Mir wurde die freundliche Antwort zu Theil, dass ich gelegentlich einmal in Ihrem Verein übersichtlich meine Untersuchungen darlegen möchte, um so gleichzeitig die Gelegenheit zu haben, in directe Verbindung zu kommen mit denjenigen von Ihnen, die über die verschiedenartigen Salzlagervorkommnisse orientirt sind.

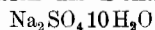
Wenn ich mich dazu entschliesse, schon jetzt, in nur theilweiser Abrundung, die, grösstentheils in Gemeinschaft mit Dr. Meyerhoffer erhaltenen Resultate im Fachkreise vorzutragen, so geschieht dies auch mit dem stillen Wunsche, dass diese kurze Mittheilung vielleicht einige von Ihnen veranlassen wird, mich in der betreffenden Aufgabe zu unterstützen. Beschränken will ich mich dabei auf das Wesentliche und nur Ihre Aufmerksamkeit beanspruchen für die Gesetze des Auskristallisirens bei constanter Temperatur und deren Anwendung auf die natürliche Salzlagerbildung²⁾.

¹⁾ Vortrag gehalten im Bezirksverein Sachsen-Anhalt am 17. März 1901 in Stassfurt.

²⁾ Da ich über den Wortlaut dieses Vortrags nicht verfüge, ist im Nachstehenden zum Theil der Wortlaut eines ähnlichen Vortrags benutzt, der in der Naturwissenschaftlichen Wochenschrift (17. Febr. 1901) veröffentlicht wurde. Sehr wesentlich sind jedoch die jetzt beigefügten Zusätze, speciell auch die neuen Figuren 3, 4 und 5, deren Ausführung ich Herrn Dr. Precht verdanke.

1. Der Krystallisationsgang bei constanter Temperatur. Das specielle Problem der Salzlagerbildung lässt sich in dessen Detail übersehen, nachdem ganz allgemein die Gesetze des Auskristallisirens complexer Lösungen festgestellt sind. Wesentlich ist dabei, dass nicht einfach die Löslichkeit die Reihenfolge der Ausscheidung beherrscht und dass z. B. eine Lösung, welche die Sulfate von Calcium und Magnesium enthält, nicht immer anfangs den weniger löslichen Gips beim Einengen zur Ausscheidung bringen wird; offenbar lässt sich ja die vorhandene Calciumsulfatmenge beliebig herabsetzen und also auch soweit, dass zuerst Magnesiumsulfat beim Einengen auskristallisiert. Die Mengenverhältnisse üben demnach auf den Krystallisationsgang einen nicht weniger wesentlichen Einfluss aus als die Löslichkeit, wobei dann noch zu berücksichtigen ist, dass letztere durch die mitvorhandenen Lösungsgenossen bedeutend geändert werden kann. Einfach gestaltet sich dennoch die Sachlage, falls man von Fall zu Fall unter steigender Zahl der gelösten Körper an Hand einer graphischen Darstellung dieselbe verfolgt.

Unberücksichtigt kann dann der Fall eines einzigen gelösten Körpers bleiben; letzterer scheidet sich aus bei Eintreten der Sättigung, und bei constanter Zusammensetzung der Lösung trocknet dieselbe allmählich ein. Nur eine verschiedene Hydratform ist im ausgeschiedenen Körper möglich, was beim Ausschiessen von Übersättigung eine reine Temperaturfrage ist, so dass Glaubersalz z. B. unterhalb 32° sich als Dekahydrat



ausscheidet, oberhalb dieser Temperatur als Anhydrid Na_2SO_4 .

Nehmen wir nunmehr den Fall zweier gelöster Körper, die aufeinander in keiner Weise einwirken, wie z. B. Natrium- und Kaliumchlorid. Bei genügendem Überschuss des ersteren wird sich dasselbe zunächst ausscheiden, bis auch das Chlorkalium nachfolgt, und von jetzt an behält die Lösung ihre constante Zusammensetzung bei und trocknet allmählich ein. Liegen die Verhältnisse umgekehrt und scheidet sich dementsprechend zuerst Chlorkalium aus, so wird schliesslich die Chlornatriumbildung bei

derselben Zusammensetzung der Lösung anfangen, und der weitere Gang schliesst sich damit dem vorigen Fall an.

Der Überblick über verwickeltere Verhältnisse erleichtert sich, falls schon jetzt die graphische Darstellung eingeführt wird an Hand der drei sich auf constante Temperatur (25°) beziehenden Daten. 1000 Moleküle Wasser enthalten in Molekülen:

	NaCl	KCl
A. Bei Sättigung an NaCl allein	111	0
B. „ „ „ KCl „	0	88
C. „ „ „ NaCl und KCl	89	39

Tragen wir in Fig. 1 die Chlornatriummenge vertikal, das Chlorkalium nach rechts ein, so entsprechen den obigen Daten die Punkte A, B und C. Verbinden wir die-

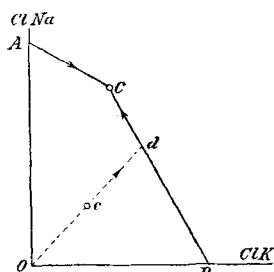


Fig. 1.

selbe durch zwei Linien AC und BC, so stellt erstere Sättigung an Chlornatrium, bei zunehmendem Gehalt von Chlorkalium, letztere Sättigung an Chlorkalium bei zunehmendem Gehalt von Chlornatrium dar. Irgend eine Lösung beider Salze, deren Zusammensetzung dem Punkt c entspricht, ist also ungesättigt; beim Einengen bleibt das Mengenverhältniss dasselbe, steigt aber die Concentration an, was eine geradlinige Entfernung von O entlang cd bedeutet; dem Eintreffen auf BC in d entspricht Ausscheidung von Chlorkalium, und nunmehr erfolgt Bewegung entlang BC und zwar in der Richtung nach C, weil unter Ausscheidung von Chlorkalium die Zusammensetzung sich immer mehr von derjenigen der reinen Chlorkaliumlösung B entfernt. Die Pfeilrichtungen in der Figur (in AC auf C zugewendet) entsprechen also dem Krystallisationsgang. Daraus lässt sich nun aber schon das Gesetz entnehmen, das auch in den verwickeltsten Fällen den Krystallisationsgang beherrscht:

„Die Zusammensetzung der Lösung ändert sich derart, dass sie sich entfernt von derjenigen der Lösung, welche Sättigung am ausgeschiedenen, oder an den ausgeschiedenen Körpern allein entspricht.“

Die Bewegung in der Richtung cd, die heiderseitige Bewegung auf C zu, das Still-

stehen in C sind in diesem Satz mit einbegriffen.

Wenden wir uns nunmehr dem etwas complicirteren Falle von zwei Salzen zu, welche aufeinander einwirken können. Haben dieselben die Säure oder das Metall gemeinsam, so ist der doppelte Umtausch ausgeschlossen, aber die Möglichkeit der Doppelsalzbildung gegeben, wie z. B. bei Magnesium- und Kaliumsulfat, die sich zum Schönit $(\text{SO}_2)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vereinigen. Ausgehend von einer genügenden Menge von Magnesiumsulfat (neben Kaliumsulfat) in Lösung, wird dasselbe sich zuerst ausscheiden, dann aber nicht Kaliumsulfat sondern Schönit nachfolgen; andererseits folgt auf Kaliumsulfat, bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat, nicht dieses sondern ebenfalls Schönit, und so sind hier die vier nachstehenden Lösungen von constanter Zusammensetzung zu berücksichtigen, wobei wie nachher immer die Temperatur von 25° gewählt ist. 1000 Moleküle Wasser enthalten in Molekülen:

	MgSO ₄	K ₂ SO ₄
A. Sättigung an MgSO ₄ · 7H ₂ O allein	58	0
B. „ „ K ₂ SO ₄ allein	0	12
C. „ „ MgSO ₄ · 7H ₂ O und Schönit	38	14
D. „ „ K ₂ SO ₄ und Schönit	22	16

Die Figur 2 entspricht jetzt der Sachlage und zum Überblick des Krystallisationsganges sind nur die Pfeilrichtungen einzutragen, welche auf AC und BD bei Sättigung

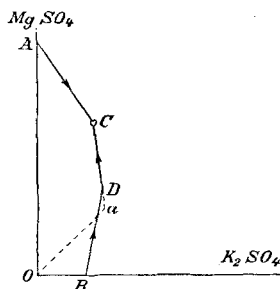


Fig. 2.

an resp. Magnesium- und Kaliumsulfat sich von A und B nach dem Früheren entfernen werden. Erörterung bedarf nur der Vorgang auf CD unter Ausscheidung von Schönit. Dazu ist der Grundsatz anzuwenden, dass die Lösung sich bei dieser Ausscheidung der Zusammensetzung nach von derjenigen entfernt, welche an Schönit allein gesättigt ist. Dieselbe liegt offenbar auf der den Winkel AOB halbirenden Linie Oa, und zwar wo dieselbe CD schneidet, in a. Unabhängig davon, dass diese Lösung übersättigt ist an Kaliumsulfat, lässt sich die Lage von a zur Feststellung der Pfeilrichtung nach C auf CD benutzen. Sämmtliche Lösungen trocknen also

schliesslich bei C unter Ausscheidung von Magnesiumsulfat und Schönit ein (falls das sich Ausscheidende nach Bildung entfernt wird), und wir wollen deshalb C einen Krystallisationsendpunkt nennen. Zu betonen ist dabei, dass das Ergebniss der Krystallisation ein anderes sein kann, je nachdem man die Ausscheidungen entfernt oder nicht. Dasselbe ist der Fall bei Lösungen, die zunächst Kaliumsulfat zur Ausscheidung bringen, auf BD also: Nachdem bei D Schönit sich bildet, wird das Kaliumsulfat aufgezehrt und die Lösung ändert ihre Zusammensetzung erst, nachdem dieser Process sich vollzogen hat. Wird dagegen das Kaliumsulfat weggenommen, so entspricht der Zusammensetzungsänderung der Lösung und der Ausscheidung die Bewegung im Sinne der Pfeilrichtung in Fig. 2. Wir wollen im Nachherigen immer annehmen, dass die Salzausscheidungen entfernt werden, was wohl im Wesentlichen den Salzlagerbildungen entspricht, indem krustige Überscheidung die weitere Einwirkung von Lösung auf Ausgeschiedenes verhindert.

	K ₂ Cl ₂	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂
1. Sättigung an einem Salze				
A. ClK	44	—	—	—
B. SO ₄ K ₂	—	12	—	—
C. MgSO ₄ · 7 H ₂ O	—	—	58	—
D. MgCl ₂ · 6 H ₂ O	—	—	—	108
2. Sättigung an zwei Salzen				
E. ClK, K ₂ SO ₄	42	1 1/2	—	—
F. K ₂ SO ₄ , (SO ₄) ₂ K ₂ Mg 6 H ₂ O	—	16	22	—
G. (SO ₄) ₂ K ₂ Mg · 6 H ₂ O, SO ₄ Mg · 7 H ₂ O	—	14	38	—
H. SO ₄ Mg · 7 H ₂ O, SO ₄ Mg 6 H ₂ O	—	—	15	73
J. SO ₄ Mg · 6 H ₂ O, MgCl ₂ 6 H ₂ O	—	—	14	104
K. MgCl ₂ · 6 H ₂ O, MgKCl ₃ 6 H ₂ O	1	—	—	105
L. MgKCl ₃ · 6 H ₂ O, KCl	5 1/2	—	—	72 1/2
3. Sättigung an drei Salzen				
M. ClK, SO ₄ K ₂ , (SO ₄) ₂ MgK ₂ · 6 H ₂ O	25	—	11	21
N. ClK, (SO ₄) ₂ MgK ₂ · 6 H ₂ O, SO ₄ Mg · 7 H ₂ O	9	—	16	55
P. ClK, SO ₄ Mg · 7 H ₂ O, SO ₄ Mg · 6 H ₂ O	8	—	15	62
Q. ClK, SO ₄ Mg · 6 H ₂ O, KCl ₃ Mg · 6 H ₂ O	4 1/2	—	13 1/2	70
R. SO ₄ Mg · 6 H ₂ O, KCl ₃ Mg 6 H ₂ O, MgCl ₂ · 6 H ₂ O	2	—	12	99

Ein dritter Fall sei nunmehr in Betracht gezogen und zwar der, dass es sich um Salze, wie Chlorkalium und Magnesiumsulfat handelt, welche der doppelten Zersetzung unter Bildung von Chlormagnesium und Kaliumsulfat fähig sind. Der völlige Überblick erfordert jetzt auch die Berücksichtigung der

beiden letzteren Salze. In erster Linie kommen dann die vier an einem der genannten Salze gesättigten Lösungen in Betracht; dann die vier zwischenliegenden Gruppen, der beiden Sulfate, der beiden Chloride, der beiden Kalium- und der beiden Magnesiumsalze; sie entsprechen dem vorigen Fall und enthalten Lösungen, die an zwei Salzen gesättigt sind. Dann aber kommen als neu die sämtliche Körper enthaltenden Lösungen hinzu, die sich jedoch leicht überblicken lassen an Hand derjenigen, welche an je drei Salzen gesättigt sind. Wir bringen nebenstehend die bei 25° erhaltenen Daten, mit der Bemerkung, dass die auf 1000 Moleküle Wasser vorhandene Salzmenge willkürlich auf die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium umgerechnet sind und dass, mit Rücksicht auf die graphische Darstellung, Kaliumchlorid als Doppelmolekül K₂Cl₂ in Rechnung gezogen ist.

Die grosse Aufgabe ist nunmehr, das vorliegende Material so zu bewältigen, dass sich der Krystallisationsgang überblicken lässt. Graphisch handelt es sich jetzt um das Eintragen von drei Daten; zwar liegen vier Salze vor, jedoch ist die Zusammensetzung der betreffenden Lösung durch drei Bestimmungen gegeben, etwa von Chlor, Schwefelsäure und Kalium. In einem zur Darstellung geeigneten Modell haben wir die vier in einer Ecke zusammentretenden Kanten eines Octaëders zur Grundlage erwählt. Werden zwei einander gegenüberstehende für das Abmessen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat gewählt, eine dritte für das Magnesiumsulfat, so entspricht die vierte ohne Weiteres dem Kaliumchlorid, falls dasselbe in Doppelmolekülen genommen wird, entsprechend der Gleichung:



Die Projection auf einer senkrecht zur Octaëderachse liegenden Ebene bietet die Fig. 3, worin die oben angegebenen Lösungen mit den angeführten Buchstaben angedeutet sind, so dass A z. B. Sättigung an Kaliumchlorid, E an diesem und Kaliumsulfat, M an beiden und Schönit bedeutet. Wir finden also hier die auf Magnesium- und Kaliumsulfat sich beziehende Figur 2 in COFB wieder mit den schon dort angeführten Pfeilrichtungen. Sehr übersichtlich gestaltet sich die Sachlage in Fig. 3 dadurch, dass die Punkte, welche den Bestimmungen entsprechen, geeignet verbunden sind, und zwar am Rande der Figur wie früher in Fig. 2 und innerhalb des umrandeten Feldes so, dass immer die auf zwei gemeinschaftliche Salze sich beziehenden Punkte verbunden sind, so z. B. M mit E, indem beide Sättigung an Kaliumsulfat und Kalium-

chlorid entsprechen. Das ganze Sättigungsgebiet wird dadurch in sieben Felder getheilt, welche sich auf Sättigung an je einem Salz beziehen, wie z. B. *EMFB* auf Kaliumsulfat. Die im Innern befindlichen Linien entsprechen Sättigung an den zwei begrenzenden Salzen, die sich aus der Figur herauslesen lassen, die Punkte an drei, die man ebenfalls sofort erblickt.

Der Krystallisationsgang ist nunmehr aber auch auf Grundlage des früheren Princip gegeben, am Rand ohne Weiteres, im inneren Gebiet an Hand der folgenden Überlegung: Die Zusammensetzung irgend einer ungesättigten Lösung, die eingengt werden soll, lässt sich durch irgend einen Punkt im Modell darstellen und die Einengung durch

wonach der Weg weiter *MN* entlang verfolgt wird. Die Grenzlinie *EMN* ist demnach als Krystallisationsbahn zu bezeichnen, einmal dort angelangt verfolgen sämtliche Lösungen denselben Weg; dort spielen sich also die Hauptkrystallisationserscheinungen ab. Andere Grenzlinien, z. B. *FM*, verhalten sich nicht so; die Bewegung, welche der Zusammensetzungsänderung entspricht, geht über diese Linie hinweg, was schon aus der früheren Betrachtung des Vorgangs in *F* sich zeigte. Diese Linien sind deshalb in $\frac{2}{3}$ der Fig. 3 punktiert angegeben, und nun ergibt sich im einfachen Zusammenhang mit dem Früheren, dass von jedem Endpunkt, also *O* zwischen *BC*, *E* zwischen *AB*, *K* zwischen *AD* und *J* zwischen *CD*, eine Krystallisations-

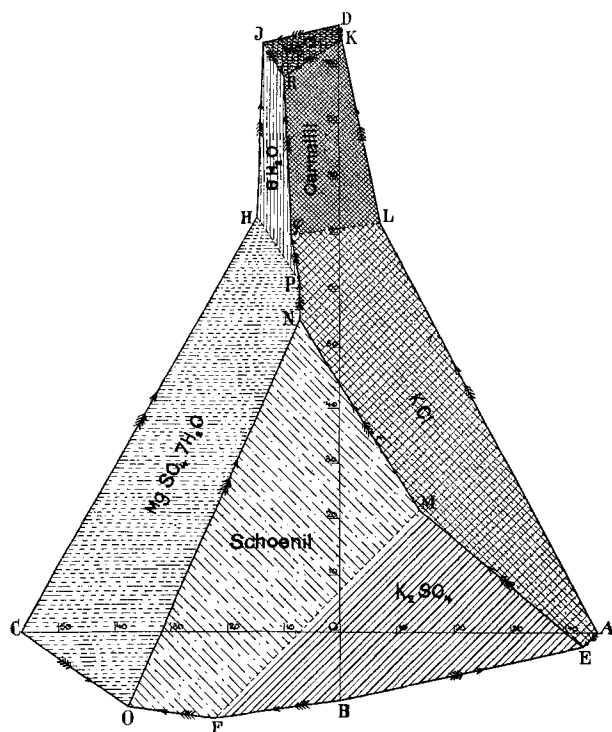


Fig. 3.

eine Linie, die sich vom Achsenursprung entfernt, bis irgend ein der Sättigung entsprechendes Feld getroffen wird; welches, zeigt wiederum das Modell. Sagen wir, es sei das Feld für Kaliumsulfat; letzteres Salz scheidet sich dann aus und nunmehr entspricht die Zusammensetzungsänderung der Lösung der Bewegung einer Linie entlang, die sich von *B* entfernt; das Anstossen irgend in *EM* z. B. bedeutet dann anfangende Chlorkaliumausscheidung, und indem sich dadurch die Zusammensetzung gleichfalls von *A* entfernt, geht die Bewegung nunmehr *EM*, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumsulfat und -chlorid, entlang und in *M* erfolgt Schönitzausscheidung,

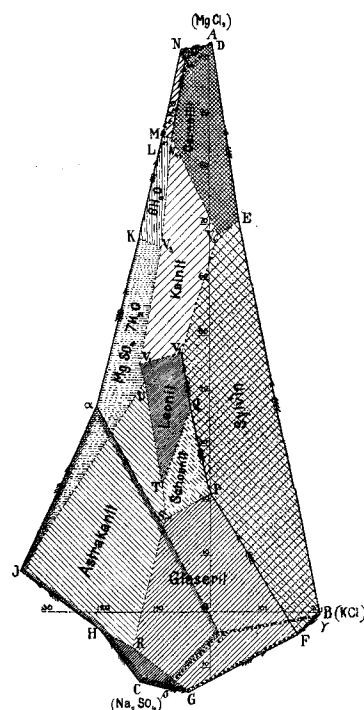


Fig. 4.

bahn ausgeht; dieselben fallen im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt *R* zusammen, wo sämtliche Lösungen unter Bildung von Magnesiumsulfathexahydrat, Carnallit und Chlormagnesium schliesslich eintrocknen.

Ein weiterer Schritt um den Verhältnissen der Salzablagerungen näher zu treten, ist die nunmehrige Mitberücksichtigung des Chlornatriums. Allgemein genommen würde hiermit ein vierter Factor eintreten und die Darstellung in Modell durch Abwesenheit einer vierten Dimension ausgeschlossen sein. Beschränkt man sich jedoch auf Sättigung an Chlornatrium, was den in der Natur obwaltenden Verhältnissen durchwegs entspricht,

so ist diese Schwierigkeit zu heben und der Einblick sogar einfacher als im vorliegenden Fall. Schematisch lassen sich dieselben in folgender Weise überblicken:

Die drei Lösungen, welche bei Sättigung an Chlornatrium nur an je einem Salz gesättigt sind, enthalten resp. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Die drei dazwischenliegenden Gruppen von Lösungen enthalten je drei Salze und in jeder Gruppe befindet sich ein Krystallisationsendpunkt, von wo nunmehr drei Krystallisationsbahnen ausgehen, welche sich im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt treffen. Die frühere Vierzahl hat sich jetzt also zur Dreizahl vereinfacht. Es fügt sich hinzu, dass von den drei Krystallisationsbahnen die zwei oberen sehr klein sind, so dass Alles wesentlich auf eine einzige Krystallisationsbahn ankommt.

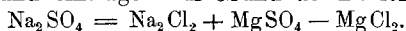
Die Felder entsprechen wiederum Sättigung an den jetzt etwas zahlreicher auftretenden Körpern: Magnesiumchlorid, Chlorkalium, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat mit 7, 6, 5 und 4 Wassermoleculen, Schönit und dessen wasserärmeren Formen, Leonit $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Astrakanit $(\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Glaserit $(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{Na}$, Kainit $\text{SO}_4\text{MgKCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Carnallit.

Die drei Lösungen, die neben Chlornatrium je nur ein Salz enthalten, resp. Magnesiumchlorid, Chlorkalium und Natriumsulfat, entsprechen den Punkten *A*, *B* und *C*. Die grosse Krystallisationsbahn schliesslich geht vom Endpunkt *F*, zwischen *B* und *C*, aus und schliesst bei *W* im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt ab, wird aber vom Kainitfeld unterbrochen.

Die der Fig. 4 zu Grunde liegenden Daten sind folgende:

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	MgCl_2	MgSO_4	Na_2SO_4
A. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2\frac{1}{2}$	—	103	—	—
B. KCl	$44\frac{1}{2}$	$19\frac{1}{2}$	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	$12\frac{1}{2}$
D. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carnallit	1	$\frac{1}{2}$	$103\frac{1}{2}$	—	—
E. KCl , Carnallit	2	$5\frac{1}{2}$	$70\frac{1}{2}$	—	—
F. KCl , Glaserit	44	20	—	—	$4\frac{1}{3}$
G. Na_2SO_4 , Glaserit	$44\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$	—	—	$14\frac{1}{2}$
H. Na_2SO_4 , Astrakanit	46	—	—	$16\frac{1}{2}$	3
J. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Astrakanit	26	—	7	34	—
K. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	—	$67\frac{1}{2}$	12	—
N. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesiumsulfat	1	—	102	5	—
P. KCl , Glaserit, Schönit	23	14	$21\frac{1}{2}$	14	—
Q. KCl , Schönit, Leonit	14	11	37	$14\frac{1}{2}$	—
R. Na_2SO_4 , Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
S. Glaserit, Astrakanit, Schönit	$27\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{3}$	$16\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$	—
T. Astrakanit, Schoenit, Leonit	22	$10\frac{1}{3}$	23	19	—
U. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Astrakanit, Leonit	$10\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	42	19	—
V ₁ . Kainit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Leonit	9	$7\frac{1}{3}$	45	$19\frac{1}{2}$	—
V ₂ . - ClK, Leonit	$9\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	47	$14\frac{1}{2}$	—
V ₃ . - ClK, Carnallit	$2\frac{1}{3}$	6	68	5	—
V ₄ . - Carnallit, Magn. sulfat	$\frac{1}{3}$	1	$85\frac{1}{2}$	8	—
V ₅ . - $\text{MgSO}_4 \cdot 7$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3\frac{1}{2}$	4	$65\frac{1}{2}$	13	—
W. Carnallit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magn. sulfat	0	$\frac{1}{2}$	100	5	—

Die Fig. 4 enthält die Bestimmungen soweit sie bis jetzt vorliegen. Dieselbe ist wiederum die Projection eines Modells, welchem die Kanten des Octaëders zu Grunde gelegt sind, wobei jedoch das Natrium in der Lösung, soweit es sich als Chlornatrium betrachten liess, fortgelassen wurde. Das Modell bietet dann vollkommen die Vortheile des früheren und das in einigen Lösungen nicht durch Chlor deckbare Natrium lässt sich auf Sulfat berechnen und eintragen auf Grund der Beziehung:



Unter Fortlassung des Natriumchlorids liegt dann das Natriumsulfat in einer zur Octaëderachse senkrechten Linie, welche in der Figur *O* mit *C* verbinden würde.

Es erübrigt nur noch die Kalksalze mit zu berücksichtigen, die in verschiedenen Formen auftreten, wovon bei 25° die folgenden vorhanden sind:

1. Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
2. Anhydrit CaSO_4 .
3. Glauberit $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$,
4. Syngenit $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
5. Tachhydrit $\text{Mg}_2\text{CaCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Der geringen Löslichkeit von Kalksalzen in den obigen meistens sulfathaltigen Lösungen entsprechend hat das Mitvorhandensein derselben auf die beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse keinen wesentlichen Einfluss, und die Frage ist nur, in welcher Form das Calcium aus den betreffenden Lösungen

zur Ausscheidung gelangt. Die Zeit für eine ausführliche Erörterung des hier verfolgten Verfahrens fehlt; die mikroskopische Beobachtung zeigt alsbald, welches der erwähnten Kalksalze in Berührung mit einer gegebenen Lösung sich stabil zeigt, und welche sich verwandeln; die genaue Feststellung der Grenze wird dann durch eine verhältnissmässig geringe Zahl von Löslichkeitsbestimmungen ermöglicht. Die so erhaltenen Resultate sind in Fig. 4 eingetragen.

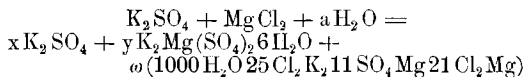
Wesentlich ist dann, dass das Gebiet des Glauberits, des Doppelsalzes mit Natriumsulfat sich in der Umgebung des Feldes für Natriumsulfat und dessen Doppelsalz mit Magnesiumsulfat, dem Astrakanit, entwickelt, am Rande der Figur von α nach β . Der Syngenit, Doppelsalz mit Kaliumsulfat, breitet sich wesentlich über das Feld von Kaliumchlorid und den Doppelsalzen von Kaliumsulfat, Glaserit, Schönit, Leonit und Kainit aus, am Rande der Figur von β nach γ . In verhältnissmässig natrium- und kaliumarmen Lösungen bildet sich Gips in freiem Zustand, jedoch unter Einfluss des sich anhäufenden Magnesiumchlorids am oberen Theil der Figur entwässert als Anhydrit. Die ganze Umgrenzung der Kalksalzgebiete ist in Fig. 4 nicht angegeben, weil dieselbe noch nicht genügend festgestellt ist; nur enthält die Figur noch den Punkt D , welcher der Zusammensetzung einer Lösung entspricht, die an Chlornatrium, Gips, Glauberit und Syngenit gesättigt ist.

Die sich auf die Kalksalze beziehenden in Fig. 4 aufgenommenen Daten sind folgende:

genommen, so wird dasselbe unter Schönitbildung theilweise aufgezehrt, und man gelangt nach M . Die Ausscheidung betrug dort, also beim ersten sichtbaren Auftreten von Chlorkalium:

25 g K_2SO_4 u. 120 g Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

Unter Benutzung der bekannten Zusammensetzung der Lösung in M haben wir nunmehr zur Berechnung folgende Gleichung:



also:

$$\begin{aligned} \text{für } Cl_2 \quad 1 &= 46\omega & \text{oder } \omega &= \frac{1}{46} \\ - \quad Mg \quad 1 &= y + 32\omega & \text{also } y &= \frac{7}{23} \\ - \quad K_2 \quad 1 &= x + y + 25\omega & \text{also } x &= \frac{7}{46} \end{aligned}$$

demnach

$$\begin{aligned} \text{berechnet } K_2SO_4 \quad 174,3 \quad x &= 26,5 \quad (25 \text{ gef.}) \\ \text{Schönit } 402,8 \quad y &= 122,6 \quad (120 \text{ gef.}) \end{aligned}$$

Die weitere Durchführung des Versuchs ergab entsprechend befriedigenden Anschluss an die Thatfachen.

Diese Uebereinstimmung des aus den Löslichkeitsdaten berechneten Krystallisationsganges mit den thatsächlich sich bildenden Ausscheidungen, sowohl nach der qualitativen wie nach der quantitativen Seite, berechtigt zur Anwendung desselben Principis in complicirteren, den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Fällen. Die directe Bestimmung der sich ausscheidenden Menge ist dann durch deren complexe Natur erschwert, ja öfters unmöglich durch die Verzögerungs-

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
α . $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, Gips, Glauberit	14 $\frac{1}{2}$	—	37	20	—
β . Na_2SO_4 , Glauberit, Syngenit	47	5 $\frac{1}{2}$	—	—	14
γ . KCl , Syngenit, Gips	46	19 $\frac{1}{2}$	—	—	—
δ . Gips, Glauberit, Syngenit	50	6	—	—	4

2. Anwendungen. Wir wollen nunmehr eine Anwendung machen, wie sie thatsächlich durchgeführt wurde, um die qualitativen und quantitativen Voraussagen des obigen Schemas zu prüfen:

Eine Lösung von molecularen Mengen K_2SO_4 (174,3 g) und $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (203,4 g) wurde bei 25° langsam eingengt. Die Fig. 3 zeigt ohne Weiteres, dass dann oberhalb des Achsenursprungs das Sättigungsfeld erreicht wird und also zunächst Kaliumsulfat auftritt, was sich bestätigt; dann erfolgt über das Kaliumsulfatfeld eine Bewegung, die sich von B entfernt, also BD entlang, und alsbald ist die Grenze FM des Schönitfeldes erreicht, was sich auch durch Schönitausscheidung zeigte. Wird nun das Kaliumsulfat nicht weg-

erscheinungen, wodurch z. B. Leonit, Kainit und die niederen Hydrate des Magnesiumsulfats bei gewöhnlicher sogar ziemlich langsamer Krystallisation nicht einmal zur Ausscheidung kommen. Das oben entwickelte rechnerische Verfahren ist dadurch jedoch nicht im Geringsten eingeschränkt und dann allein anwendbar.

Eine zweite Anwendung, worauf ich gerade anfangs hinwies, und deren Erörterung Hauptziel dieses kleinen Vortrages ist, bezieht sich auf das Nebeneinandervorkommen der Mineralien, falls deren Bildung bei 25° erfolgt. In Figur 4 lässt sich dasselbe übersehen, aber viel leichter in der Fig. 5, welche unter Beibehalt der gegenseitigen Berührung der verschiedenen Salzfelder, die Form der

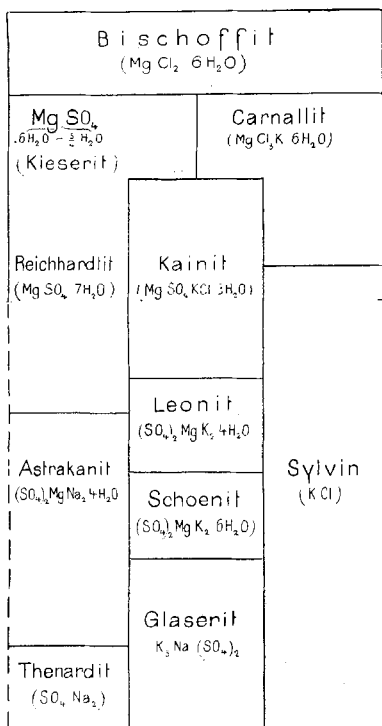
letzten willkürlich vereinfacht und rechtwinkelig wiedergibt. Nicht weniger als 41 diesbezügliche Thatsachen sind dann in diesem Schema enthalten, und zwar:

1. Das Auftreten von Chlornatrium und den 14 in der Figur enthaltenen Mineralien nebeneinander.

2. Jede Grenzlinie zwischen zwei Salzfeldern weist auf die Möglichkeit des Vorkommens nebeneinander hin, so z. B. Carnallit mit Sylvin, nicht mit Glaserit. Die Figur enthält 17 derartige Combinationen.

3. Über die Kalksalze, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, enthält die Figur überdiess 10 Andeutungen, so z. B. dass Syngenit neben Sylvin, Glauberit neben Astrakanit u. s. w. auftreten kann.

— Gyps ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



— Glauberit
 $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$

..... Syngenit
 $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fig. 5.

Hinzugefügt sei schliesslich, dass Kieserit wahrscheinlich ebenfalls bei 25° auftritt, dass jedoch dieses Auftreten sowie das Existenzgebiet durch die hier in hohem Grad sich geltend machenden Verzögerungserscheinungen noch nicht festgestellt sind. Thatsächlich wurden bei L und M in der Figur 3 zwei niedere Magnesiumsulfathydrate mit resp. fünf und vier Moleculen Wasser gebildet und ging die Wasserentziehung bei 25° noch weiter.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulosen.

Von G. Lunge und J. Bebie.

[Fortsetzung von S. 515.]

D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkohol.

Die löslichen Nitrirungsstufen der Cellulose spielen in verschiedenen Industrien eine wichtige Rolle und zwar kommen dabei hauptsächlich Okto- und Enneanitrocellulose in Betracht. Wie wir gesehen haben, bedeuten aber diese beiden Nitrirungsstufen nicht die Grenzen der Löslichkeit; es wurden lösliche Producte erhalten bis fast zu der Heptanitrocellulose hinunter, und bis über Dekanitrocellulose hinaus. Diese Grenzfälle sind natürlich schwieriger zu erreichen, als die in der Mitte liegenden, weil man durch ganz geringe Abweichungen in den Nitrirgemischen Gefahr läuft, etwas von niedrigeren resp. höheren unlöslichen Nitrirungsstufen mit hinein zu bekommen. Kommt daher der Stickstoffgehalt nicht in Betracht und kommt es bloss darauf an, ein vollständig lösliches Product zu erhalten, so zielt man am besten auf Producte mit 174—184 cem NO hin. Diese Nitrocellulosen werden als in Alkohol unlöslich bezeichnet; die von uns erhaltenen waren denn auch unlöslich in 95 proc. Alkohol, in absolutem Alkohol erwiesen sie sich aber löslich, unlöslich dagegen in absolutem Äther. Daraufhin könnte man geneigt sein, in dem Gemische von Äther und Alkohol den letzteren als das eigentlich lösende Agens zu betrachten. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Löslichkeit in absolutem Alkohol nicht parallel mit jener in Ätheralkohol geht; von der Enneanitrocellulose an aufwärts nimmt die erstere wieder rasch ab, bei einem Product mit 192 cem NO betrug sie nur noch 70 Proc. und sank bei der in Ätheralkohol vollständig löslichen Form der Dekanitrocellulose auf 1,3 Proc. hinunter.

Die früher erwähnten Löslichkeitsbestimmungen beziehen sich auf das Ätheralkoholgemisch 3:1. Es wurden nun noch einige Versuche darüber angestellt, wie weit man dieses Verhältniss variiren kann, ohne die Löslichkeit zu beeinträchtigen. (Das betreffende Product ergab 184 cem NO.) Mit dem Gemisch von Äther und Alkohol 6:1 trat noch leicht vollständige Lösung ein; bei demjenigen von 9:1 wird die Löslichkeit bereits etwas erschwert; es lösten sich noch 95 Proc.; in einem Gemische von 12 Äther und 1 Alkohol lösten sich bei einmaliger Behandlung 92,1 Proc. Von den angewandten 1,044 g wurde also durch die 324 cem Äther + 26 cem Alkohol etwa 1 g gelöst. Auch daraus geht hervor, dass die