

werkes Neu-Staßfurt an die Stelle getreten, welcher es ermöglicht, das Kaliumcarbonat direkt aus Chlorkalium in wässriger Lösung in großer Reinheit darzustellen.

Von den wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Kaliindustrie sind die umfangreichen Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers von Prof. Dr. J. H. v a n ' t H o f f , welche in den Sitzungsberichten der Königlich preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin veröffentlicht wurden, an erster Stelle zu erwähnen. v a n ' t H o f f begann diese Arbeiten 1896, und das erste Heft erschien am 11. Februar 1897, Seite 69 der genannten Berichte. Von dieser Arbeit wurden von 1897—1905 42 Hefte veröffentlicht. Die Untersuchungen, bei denen Herr Prof. v a n ' t H o f f von einer größeren Anzahl seiner Schüler, insbesondere von Herrn Prof. Dr. W. M e y e r h o f f e r unterstützt wurde, werden etwa noch 1½ Jahre fortgesetzt. Der erste Teil derselben ist in dem Werke: „Die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen von J. H. v a n ' t H o f f , Braunschweig 1905“, zusammenhängend erschienen, und die Fortsetzung wird im zweiten Bande veröffentlicht, in welchem auch die Kalksalze und borsäuren Salze berücksichtigt werden. Ein eingehender Bericht über die v a n ' t H o f f s c h e n Arbeiten würde hier zu weit führen. Auch werden diese Untersuchungen voraussichtlich in einem Referate über den Vortrag: „Die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser“, den Herr Privatdozent Dr. E r n s t J ä n e c k e in dem Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher Chemiker am 10. Dezember gehalten hat, berücksichtigt. Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die Mitglieder des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt bereits die Freude hatten, den ersten Teil der umfangreichen Untersuchungen von Herrn Prof. v a n ' t H o f f selbst durch einen Vortrag in Staßfurt am 17. März 1901 zu hören.

Neustaßfurt, den 12. Dezbr. 1905.

## Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser.

Vortrag, gehalten am 10./12. 1905.

Von Dr. E R N S T J Ä N E C K E , Privatdozent.

(Eingeg. d. 16./12. 1905.)

Meine Herren! Es ist mir der sehr ehrenvolle Auftrag zu teil geworden, hier über das Entstehen der Kalilager aus dem Meer-

wasser zu berichten. Es steht wohl außer allem Zweifel, daß die Salzlager wirklich durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind. Die Salzmenge jedoch, welche im Meerwasser enthalten ist, ist verhältnismäßig so gering, daß es nicht möglich erscheint, daß die Salzlager durch einfaches Austrocknen der Meere entstanden sind. Ein Meer von 5000 m Tiefe würde beispielsweise durch Austrocknen zu einem Salzlager von noch nicht 100 m Mächtigkeit Veranlassung geben. Man erklärt sich daher die Bildung der Salzlager nach O c h s e n i u s so, daß in Buchten ein stärkeres Verdunsten vor sich ging, und diesen Buchten durch das Meer stets neue Mengen Salz zugeführt wurden. Eine Barre verhinderte das Zurückfließen der konzentrierten Laugen in das Meer, und dadurch war es möglich, daß sich derartig große Salzlager bilden können, wie wir sie jetzt vorfinden. Einen ähnlichen Vorgang kann man noch jetzt an der Bucht Karabugas im Kaspischen Meere beobachten. Nach Berechnung von v. Baer werden dieser täglich 350 000 t Salze zugeführt. Ich möchte nun aber mehr den inneren Vorgang beim Verdunsten betrachten und meine Aufgabe zunächst dahin formulieren: wie ist es möglich, daß aus einer Lösung, welche auf 1000 g 27 g Kochsalz, 0,7 g Chlorkalium, 3,4 g Chlormagnesium, 2,5 g schwefelsaures Magnesium und 1,4 g schwefelsauren Kalk enthält, beim Verdunsten bei 25° Salzlager haben entstehen können, und welcher Art sind dieselben? Ich lasse also die anderen Salze, welche in noch geringerem Maße im Meerwasser enthalten sind, wie beispielsweise die borsäuren Salze und die Bromide, außer acht, besonders auch deshalb, weil die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen sind. Ich möchte die Untersuchung derart durchführen, daß ich nacheinander das Verhalten von Lösungen untersuche, welche zunächst nur Kochsalz enthalten, darauf solche, welche auch Chlorkalium, dann diejenigen, welche Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten, schließlich nehme ich das schwefelsaure Magnesium hinzu und endlich auch den schwefelsauren Kalk. Man kann zunächst die Zusammensetzung des Meerwassers nach dem Beispiele von v a n ' t H o f f etwas anders ausdrücken, nämlich derartig, daß man dieselbe auf 1000 g-Mol., d. i. auf  $1000 \times 18$  g Wasser bezieht. Man erhält für das Meerwasser alsdann eine Formel der Zusammensetzung  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ , 4,33  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ , 0,10  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ , 0,67  $\text{MgCl}_2$ , 0,37  $\text{MgSO}_4$ , 0,19  $\text{CaSO}_4$ . Setzt man an Stelle von  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  117 g,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  149 g,  $\text{MgCl}_2$  95 g,  $\text{MgSO}_4$  120 g,  $\text{CaSO}_4$  138 g dieser Salze, so berechnet sich dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Betrachtet man zu-



gleichzeitig Kochsalz und Chlorkalium zur Ausscheidung bringt. Alle anderen gesättigten Lösungen sind nur an einem der Salze gesättigt. Hieraus folgt auch, daß nur eine ganz bestimmte Lösung gleichzeitig mit festem Kochsalz und Chlorkalium im Gleichgewicht sein kann, daß sich also beim Auflösen eines Gemisches von Kochsalz und Chlorkalium, solange beide im Überschuß vorhanden sind, immer ein und dieselbe Lösung herstellt, welche unabhängig ist von der Menge der vorhandenen, festen Salze. Auf diesem Verhalten beruht das jedem Chemiker geläufige Auswaschen und Aussalzen. Dieses vorher auseinandergesetzte Verhalten gilt für alle Salzpaare, welche wie diese beiden keine isomorphen Mischungen bilden, also nicht durcheinander kristallisieren und auch keine Doppelsalze bilden können.

Eine ähnliche Darstellungsform kann man benutzen, um das Verhalten von gemischten Lösungen zu untersuchen, wenn dieselben nur Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten. Die Betrachtung wird jetzt durch das Auftreten eines Doppelsalzes des Carnallits kompliziert. Man nimmt also wieder (s. Fig. II.) zwei Achsen an: O-D, die Chlorkaliumachse, und O-A, die Chlormagnesiumachse. Punkte innerhalb des Quadranten stellen also gemischte Lösungen dar. Diejenigen, welche Chlorkalium und Chlormagnesium im Verhältnis des Carnallits enthalten, werden dargestellt durch eine Gerade OM, welche unter  $60^\circ$  gegen die Chlorkaliumachse geneigt ist. Alle Lösungen, welche mehr Chlorkalium enthalten als der Zusammensetzung  $\text{KMgCl}_3$  entspricht, liegen in dem Quadranten unterhalb dieser Geraden, alle Lösungen mit mehr Chlormagnesium liegen oberhalb derselben. Betrachte ich jetzt die Lösung  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $0,10 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $0,67 \text{ MgCl}_2$ , so liegt dieselbe in der graphischen Darstellung oberhalb der Linie O-M in N. Es hat der Versuch gezeigt, daß beim Eindunsten dieser Lösung, nachdem Sättigung in L erreicht ist, sich Chlorkalium ausscheidet. Hierdurch ändert sich die Lösung und wird reicher an Magnesiumchlorid, bis in einem Punkte C jetzt auch Sättigung an dem Doppelsalze Carnallit  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingetreten ist. Das weitere Eindunsten gestaltet sich nun verschieden, je nachdem, ob das ausgeschiedene Chlorkalium in Berührung mit der verdunstenden Lösung bleibt oder nicht. Entfernt man das ausgeschiedene Chlorkalium von der Lösung und läßt dieselbe für sich weiter verdunsten, so scheidet sich jetzt das Doppelsalz aus. Die Zusammensetzung ändert sich weiter in Richtung nach B, und schließlich findet in B ein vollständiges Eintrocknen unter Ausschei-

dung eines Gemenges von Carnallit und Reichardt,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , statt. Das Verhalten der Lösung C bei weiterem Eindunsten ist jedoch ein anderes, wenn die Lösung hierbei mit dem Chlorkalium in Berührung bleibt. Dieses beruht darauf, daß nach phasentheoretischen Grundsätzen es nur eine ganz bestimmte zusammengesetzte Lösung, nämlich C gibt, welche bei  $25^\circ$  mit den Salzen Chlorkalium und Carnallit im Gleichgewicht sein kann, und daß aber andererseits diese Lösung sich nicht in seiner Formel  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $5,5 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $72,5 \text{ MgCl}_2$  aus Wasser, Carnallit und Chlorkalium zusammensetzen läßt, da ja, wie schon erwähnt, alle Lösungen, welche eine Zusammensetzung haben, die in der Formel zwischen derjenigen des Carnallits und Chlorkaliums liegt, unterhalb der Linie O-M zu liegen kommen. Wenn also die Lösung C mit dem zuerst ausgeschiedenen Chlorkalium in Berührung bleibt und weiter verdunstet, so findet eine Bildung von Carnallit statt. Durch diese Ausscheidung würde sich die Lösung, wenn das Chlorkalium nicht mit an der Reaktion teilnähme, in der Richtung nach B entfernen müssen. Man hätte also eine andere Lösung als C gleichzeitig mit Chlorkalium und Carnallit in Berührung. Dieses ist, wie erwähnt, unmöglich. Die Ausscheidung von Carnallit bei weiterem Eindunsten der Lösung C in Gegenwart von Chlorkalium kann also nur derart vor sich gehen, daß das Chlorkalium allmählich verschwindet und in Carnallit verwandelt wird. Erst wenn alles Chlorkalium verschwunden ist, ändert sich bei weiterem Ausscheiden von Carnallit die Lösung in ihrer Zusammensetzung, um schließlich die Zusammensetzung des Punktes B zu erreichen. Die Lösung C wird eine inkongruent gesättigte Lösung genannt. Derartige Lösungen bieten gerade ein besonderes Interesse, denn aus dem vorher Gesagten geht hervor, daß der Carnallit beim Auflösen in Wasser bei  $25^\circ$  solange festes Chlorkalium zum Ausscheiden bringen muß, als überhaupt noch nicht aller Carnallit gelöst ist, wobei sich also eine Lösung der Zusammensetzung C herstellt. Erst wenn aller Carnallit gelöst ist, löst sich das gebildete Chlorkalium wieder auf, wobei sich gesättigte Lösungen C-M herstellen. Bei weiterem Zusatz von Wasser würde man dann verdünnte Lösungen erhalten, welche durch Punkte der Linie O-M dargestellt werden. Das Verhalten des Carnallits beim Zusammentreten mit Wasser ist wichtig für die Entstehung der Sylvinlager, da wohl fast alle derartigen Lager auf diese sekundäre Bildungsweise zurückzuführen sind.

Durch einen geringen Kunstgriff ist es möglich, auch das Kochsalz mit in diese Be-

trachtung hineinzuziehen. In dem Meerwasser ist das Kochsalz wie die angegebenen Zahlen zeigen, in derartig überwiegender Menge enthalten, daß dieses beim Eindunsten zunächst immer erst an Kochsalz gesättigt wird, ehe Sättigung für andere Salze eintritt. Die ganze vorige Betrachtungsweise über das Verhalten von den gemischten Lösungen des Chlorkaliums und Chlormagnesiums kann man daher in der Weise ändern, daß man diese Salze nicht als gelöst in Wasser ansieht, sondern als gelöst in gesättigter Kochsalzlösung. Der Koordinatenanfangspunkt stellt alsdann eine Lösung dar, welche nur gesättigt an Kochsalz ist. Jeder andere Punkt des Quadranten stellt eine Lösung dar, gesättigt an Kochsalz und mit einem so großen Gehalt an den Salzen Chlorkalium und Chlormagnesium, als dieses seiner Lage in dem Quadranten entspricht. Das Verhalten dieser Lösungen ist nun, was die qualitative Seite angeht, eine ganz ähnliches wie vorher, nur der Gehalt an den anderen Salzen, besonders an Chlorkalium, ist bei der Sättigung wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins von Kochsalz zurückgegangen. Der Kristallisationsvorgang wird jetzt durch den Linienzug H-K-G-F-E wiedergegeben. Wenn die Lösung, welche sich aus dem Meerwasser durch Verdunsten bis zur Sättigung an Kochsalz gebildet hat, die Zusammensetzung  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $50 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $1,1 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $7,8 \text{ MgCl}_2$ ,  $3,8 \text{ MgSO}_4$ ,  $1,4 \text{ CaSO}_4$  hat, so kann man annehmen, daß auch die Lösung  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $50 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $1,1 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $7,8 \text{ MgCl}_2$  angenähert eine gesättigte Kochsalzlösung darstellt. Dieselbe sei in der vorigen Darstellung durch den Punkt J wiedergegeben. Bei weiterem Eindunsten scheidet sich Kochsalz aus, wodurch der relative Gehalt der übrigen Salze steigt, bis die Lösung in K auch gesättigt an Chlorkalium wird. Es folgt dann die Ausscheidung von Chlorkalium bis G. Bei weiterem Eindunsten wird jetzt das Chlorkalium unter Bildung von Carnallit wieder verzehrt, und alsdann folgt die Ausscheidung von Carnallit, bis sich hieran in F diejenige von Magnesiumchlorid anschließt. Sämtliche Ausscheidungen werden durch gleichzeitige Ausscheidung von Kochsalz begleitet. Auch quantitativ läßt sich der Kristallisationsweg verfolgen, wenn man den Gehalt der Lösungen K, G und F kennt. Der Salzgehalt ist in der Figur in der gezeichneten Art durch Zahlen und Pfeile vermerkt. Die Zahl im Schnittpunkt der Pfeile soll den Gehalt an Grammolekülen  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  angeben. Der Gehalt der Lösungen G und F wurde bestimmt zu  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $2 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $5,5 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $70,5 \text{ MgCl}_2$  und  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $1 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $0,5 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $105 \text{ MgCl}_2$ .

Der Gehalt von K wurde durch Interpolation aus den Lösungen G und H zu  $1000 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $10 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $8 \text{ K}_2\text{Cl}_2$ ,  $56 \text{ MgCl}_2$  berechnet. Bezeichnet man diese Lösungen kurz durch die Buchstaben K, G und F, so kann man in den folgenden Gleichungen das Verhalten der Lösung J beim Verdunsten quantitativ berechnen.

- 1)  $100\text{J} = 86200 \text{ H}_2\text{O} + 4862 \text{ Na}_2\text{Cl}_2 + 13,8 \text{ K}$ .
- 2)  $13,8 \text{ K} = 2700 \text{ H}_2\text{O} + 11,1 \text{ G} + 49 \text{ K}_2\text{Cl}_2 + 116 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ .
- 3)  $11,1 \text{ G} + 49 \text{ K}_2\text{Cl}_2 = 992 \text{ H}_2\text{O} + 9,4 \text{ G} + 118 \text{ KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3,4 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ .
- 4)  $9,4 \text{ G} = 3418 \text{ H}_2\text{O} + 5,4 \text{ F} + 97 \text{ KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 13,4 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$ .
- 5)  $5,4 \text{ F} = 1996 \text{ H}_2\text{O} + 5,4 \text{ Na}_2\text{Cl}_2 + 5,4 \text{ KMgCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 56,2 \text{ MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ .

Die erste Gleichung zeigt den Übergang der Lösung J in die Lösung K unter starker Kochsalzausscheidung. Gleichung 2 gibt den Übergang der Lösung K in die Lösung G unter Ausscheidung von Chlorkalium. Gleichung 3 die Umwandlung des ausgeschiedenen Chlorkaliums in Carnallit bei weiterem Eindunsten der Lösung G; die Zusammensetzung der Lösung selbst wird hierbei, wie die Gleichung auch zeigt, nicht geändert. Gleichung 4 gibt die Ausscheidung des Carnallits wieder auf der Linie G-F, und Gleichung 5 bezieht sich auf das vollständige Eintrocknen der Lösung F. Die Menge der verschiedenen Ausscheidungen sind aus den Formeln einfach abzulesen. Dieselben stehen auch im Verhältnis zu der Menge des gebildeten Wasserdampfes, und man erkennt, daß bei der ersten Ausscheidung des Kochsalzes die größte Menge Wasser verdunsten muß, während die Umwandlung des Chlorkaliums in Carnallit bei weiterem Eindunsten der Lösung G (Gleichung 3) die geringste Menge Wasser zur Verdunstung beansprucht.

Bis jetzt ist das Verhalten von Lösungen untersucht, welche nur die Chloride von Kalium und Magnesium und Natrium enthalten. Wie stellt sich nun die Untersuchung, wenn auch die schwefelsauren Salze hinzutreten? Wenn man zunächst die vorige Darstellung derartig ergänzt, daß man gegenüber der Chlorkaliumachse eine Magnesiumsulfatachse und gegenüber der Magnesiumchloridachse eine Kaliumsulfatachse annimmt, so kann man in den so enthaltenen drei neuen Quadranten gerade wie für Chlorkalium und Magnesiumchlorid das Verhalten der Lösungen untersuchen, welche sich aus je zwei der angegebenen Salze bilden lassen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Anm. In diesen Fällen jedoch nicht unter Mitberücksichtigung von  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ .

Man kann aber nicht hierdurch Lösungen zur Darstellung bringen, welche drei oder vier dieser Salze enthalten. Will man also eine Darstellungsform für solche Lösungen haben, so muß man von einer Darstellung in der Ebene zu einer solchen im Raume übergehen. Zunächst ist zu bemerken, daß alle Lösungen, welche sich aus den vier Salzen in irgend welcher Mischung herstellen lassen, auch aus höchstens drei Salzen herstellbar sind. Durch die Gleichung  $K_2SO_4 + MgCl_2 = K_2Cl_2 + MgSO_4$  kann man nämlich ein jedes der vier Salze durch die drei anderen Salze ausdrücken. Beispielsweise würde eine Lösung 1000  $H_2O$ , 20  $MgSO_4$ , 10  $MgCl_2$ , 10  $K_2Cl_2$  identisch sein mit einer Lösung 1000  $H_2O$ , 20  $MgCl_2$ , 10  $MgSO_4$ , 10  $K_2SO_4$ . Um nunderartige Lösungen aus drei Salzen räumlich darzustellen, muß man sich zunächst den Punkt aufsuchen, welcher der Lösung nach ihrer Formel in der Ebene zukommt, indem man von dem Koordinatenanfangspunkt ausgehend um die Anzahl der Mol. in Richtung der ihnen entsprechenden Achse fortschreitet. In dem so erhaltenen Punkt errichtet man ein Lot und trägt auf diesem die Summe der Mol. ab. Der so erhaltene Punkt stellt alsdann die verlangte Lösung eindeutig dar. Dieses kann man an dem gewählten Beispiel erkennen. Den Punkt in der Ebene erhält man bei Berücksichtigung der ersten Formel auf dem Wege OSTP, bei Berücksichtigung der zweiten Formel auf dem Wege OQRP. Wie die Figur zeigt, erhält man denselben Punkt P in der Ebene. Die Molekülsumme ist in beiden Fällen 40, also ist auch der Punkt im Raume derselbe. Andererseits stellt nun auch ein jeder Punkt im Raume eine, und nur eine Lösung dar, wie man aus folgendem Beispiele erkennt. Der Punkt im Raume liege in einer Höhe, welche 40 Mol. entspricht, oberhalb des Punktes P. Der Punkt P besagt nun zunächst, daß die so dargestellte Lösung 10 Mol.  $MgSO_4$  und 10  $MgCl_2$  auf 1000  $H_2O$  enthalten muß. Da die Molekülsumme 40 ist, so bleiben also noch 20 Mol. derart zu verteilen, daß dieser Punkt in der Projektion derselbe bleibt. Dieses geschieht entweder dadurch, daß man 10  $K_2SO_4$  und 10  $MgCl_2$  addiert oder 10  $K_2Cl_2$  und 10  $MgSO_4$ . Die Lösung, die man so erhält, wird durch die Formel 1000  $H_2O$ , 20  $MgCl_2$ , 10  $MgSO_4$ , 10  $K_2SO_4$  oder 1000  $H_2O$ , 20  $MgSO_4$ , 10  $MgCl_2$ , 10  $K_2Cl_2$  ausgedrückt und diese beiden Lösungen, sind wie vorher auseinander gesetzt, identisch. Ein jeder Punkt im Raume stellt also eine ganz bestimmte Lösung dar und gerade wie in der Ebene gibt es Punkte im Raume, welche gesättigten Lösungen entsprechen, und zwar sind diese Lösungen gesättigt an den verschiedenen

Salzen, welche beim Eindunsten der verschiedenartig zusammengesetzten Lösungen auftreten können. Diese Punkte schließen sich zu Flächen zusammen, welche also die Sättigungsflächen für die daraufvermerkten Salze bei 25° darstellen. Alle diese Sättigungsflächen sollen für Lösungen gelten, die gleichzeitig an Kochsalz gesättigt sind. Eine Komplikation tritt nun noch durch das Auftreten von schwefelsaurem Natrium hinzu, doch läßt sich dieses auch durch die Gleichung  $Na_2SO_4 = Na_2Cl_2 + MgSO_4 - MgCl_2$  mit in die Betrachtung hineinziehen. Da das Kochsalz in dem Modell nicht berücksichtigt wird, so ist also das schwefelsaure Natrium aufzufassen als die Differenz vom Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid und ist daher

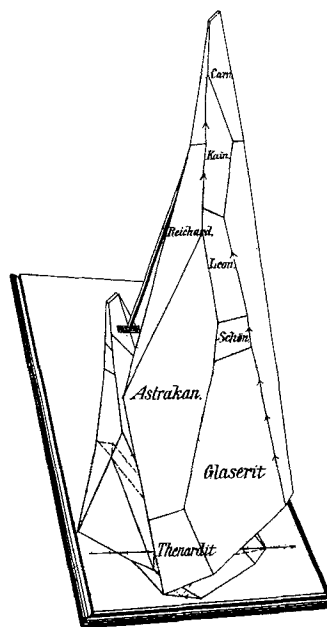


Fig. III.

auf einer Achse, welche sich vom Koordinatenanfangspunkt unter 45° nach unten erstreckt, abzutragen. Die Gleichung bedingt, daß das Natriumsulfat sich beim Aufsuchen der Punkte im Raume an der Molekülsumme nicht beteiligt. Wenn man nun die durch Versuche gefundenen Daten in der angegebenen Weise verwertet, so erhält man eine räumliche Kopie, wie es das Drahtmodell zeigt, welches von mir nach den Zahlenangaben von van't Hoff zusammengesetzt ist. Auf Veranlassung von Herrn Professor Rinne ist danach für die technische Hochschule ein Holzmodell hergestellt (s. Fig. III) worden, in den beiden Tafeln (s. Fig. IV u. V) sind die Resultate in der Projektion angegeben. Die zweite Figur ist unter Beibehaltung sämtlicher Berührungslinien wiedergegeben, aber unter Abänderung der Feldform zu Recht-

ecken. Zu den früher schon erwähnten Salzen treten also jetzt noch verschiedene andere hinzu, an Doppelsalzen besonders der Schönit, Leonit und Kainit. Wie für den einfachen Fall von zwei Salzen lassen sich auch für diesen Fall Kristallisationsbahnen konstruieren, welche die Richtung angeben, in welcher

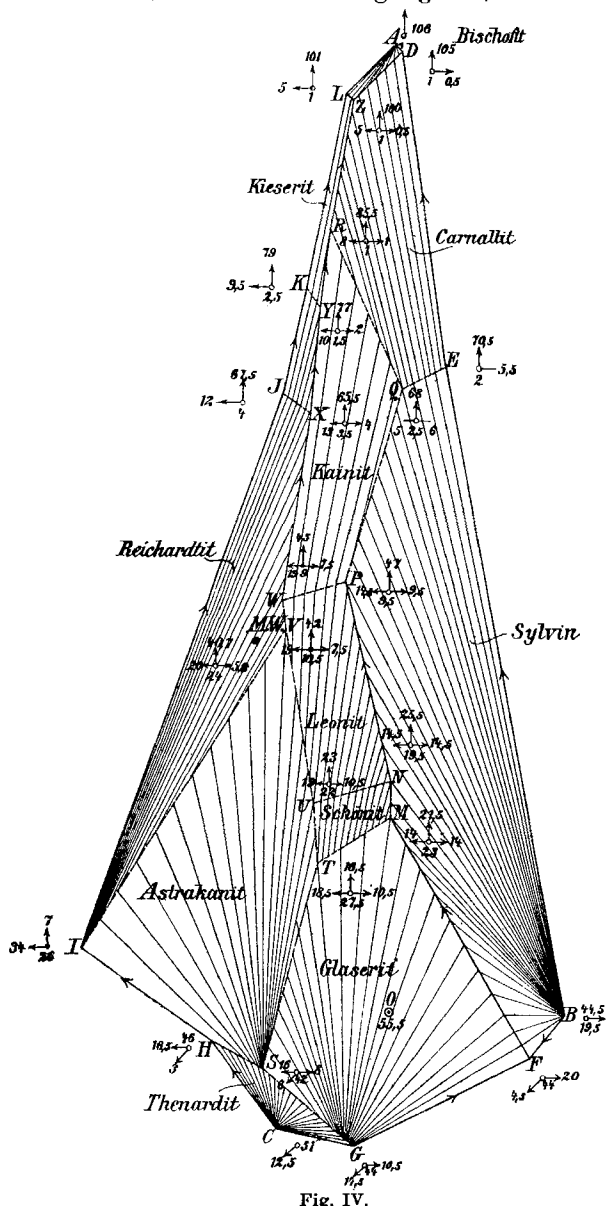


Fig. IV.

sich eine Lösung durch das Auskristallisieren eines Salzes in seiner Zusammensetzung ändert. Diese Kristallisationsbahnen sind in der ersten Tafel (s. Fig. IV) eingezeichnet. Man ersieht, daß dieselben alle dem Punkte Z also derselben Lösung, der Endlauge, zustreben. Die Kristallisationsbahnen verlaufen auch teilweise auf der berührenden Kante zweier Flächen; es bedeutet dies also, daß beim Eindunsten alsdann stets zwei Salze gemeinsam zur Aus-

scheidung kommen. Zu bemerken ist noch, daß sich die Eckpunkte, welche sich durch Durchschneiden mehrerer Flächen ergeben, stets nur auf drei solche Flächen beziehen. Es bedeutet dies also, daß eine Lösung höchstens mit drei Salzen in Gleichgewicht sein kann. Auch kann man nicht beliebig drei Salze annehmen, welche mit einer Lösung im Gleichgewichte sein sollen, wie man beispielsweise an den Salzen KCl, Carnallit und Kieserit sehen kann, da die bezüglichen Flächen nicht in einem Punkte zusammenstoßen. Wie verhält sich nun die Lösung 1000 H<sub>2</sub>O, 50 Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,1 K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 7,8 MgCl<sub>2</sub>, 3,8 MgSO<sub>4</sub>, welche sich aus der Lösung des Meerwassers beim Eindunsten bis zur Sättigung an Kochsalz ergibt, wenn dieselbe noch weiter verdunstet? Die Lösung ist zunächst an den Salzen des Kaliums und Magnesiums ungesättigt, und es scheidet sich daher so lange Kochsalz aus, bis für eines dieser Salze Sättigung erreicht ist. Es ist dies das Magnesiumsulfat. Die Lösung, welche jetzt eine Zusammensetzung hat, die durch den Punkt M.W. in dem Modell und der Tafel (s. Fig. IV) ausgedrückt wird, beginnt jetzt Magnesiumsulfat zur Ausscheidung zu bringen. Beim weiteren Eindunsten bewegt sich die Lösung in Richtung der Kristallisationsbahnen, es folgt also die Ausscheidung von Kainit, alsdann die von Carnallit, und wenn die Endlauge Z erreicht ist, schließt sich hieran auch die Ausscheidung von Bischofit an. Wenn man jetzt in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, den Verlauf quantitativ verfolgt, so erhält man folgende Regionen: 1. Steinsalzregion, 2. Magnesiumsulfatregion, 3. Carnallitregion und 4. Endlauge. Die Mengenverhältnisse, in welchen die verschiedenen Salze in diesen Regionen zur Ausscheidung kommen, sind in folgender kleiner Tabelle zusammengestellt.

Steinsalz	Magnesiumsulfat	Kainit	Carnallit	Bischofit
1 47,7	—	—	—	—
2 2,21	1,05	2,02	—	—
3 0,01	0,35	—	0,10	—
4 0,08	0,38	—	0,08	7,62
Sa. 50,00	1,78	2,02	0,18	7,62
Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,8 MgSO <sub>4</sub>	2,2 KCl	7,8 MgCl <sub>2</sub>	
		= 1,1 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		

Mit der Reihenfolge der natürlichen Salzausscheidung besteht insoweit Übereinstimmung, daß auf das ältere Steinsalz als erste Neubildung Magnesiumsulfat auftritt und alsdann Carnallit. Diese Übereinstimmung wird nun noch eine bessere, wenn auch jetzt noch die Kalksalze berücksichtigt werden. Da sich bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen der Kalk immer als schwefel-

saurer Kalk ausscheidet, und dieser in Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist, also auch die Löslichkeit anderer Salze wenig beeinflusst, so bleibt die räumliche Darstellung im ganzen dieselbe, wenn man jetzt die Kalksalze mit berücksichtigt und als Lösungsmittel für die anderen Salze eine gleichzeitig an Kochsalz und Calciumsulfat gesättigte Lauge auffaßt. Nun scheidet sich aber das Calciumsulfat nicht nur als solches aus, sondern auch in Form verschiedener Doppelsalze, und zwar mit Natriumsulfat als Glauberit  $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$  mit Kaliumsulfat als Syngenit  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit schwefelsaurem Calcium und schwefelsaurem Magnesium zusammen als Polyhalit  $\text{Ca}_2\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Gebiet dieser verschiedenen Kalksalze läßt sich nun, wie dieses die Tafel (s. Fig. V) und auch das Holzmodell zeigt, in verschiedene Abschnitte zerlegen, die an Magnesiumchlorid reichen Laugen bringen Anhydrit zur

Über die Reihenfolge der Salze, welche dann zur Ausscheidung kommen, gibt ebenfalls das Modell qualitativ und quantitativ Antwort. Es ist beispielsweise höchst wahrscheinlich, daß die Salzlaugen, welche hier in Hannover die Salzbildung veranlaßt haben, bereits einen großen Teil der schwefelsauren Salze an anderer Stelle abgesetzt hatten, so daß die Polyhalit- und Kieseritregion hier fast vollständig fehlt. Ferner ist es natürlich auch unwahrscheinlich, daß die Ausscheidung wirklich wie bisher angenommen bei  $25^\circ$  sich vollzogen hat. Den Einfluß, welchen andere Temperaturen auf die Salzausscheidung haben, ersieht man aus den Diagrammen der Tafeln (s. Fig. V, VI u. VII). Aus diesen Tafeln erkennt man, daß beispielsweise der Schönit, welcher bei  $25^\circ$  noch zur Ausscheidung kommt, bei  $26^\circ$  bereits verschwunden ist. Findet sich also Schönit in der Natur als primäre Ausscheidung, so deutet dies auf eine Maximaltemperatur von  $26^\circ$  hin. Bei der

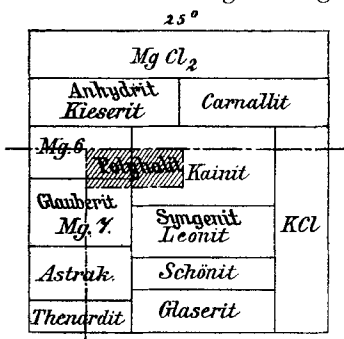


Fig. V.

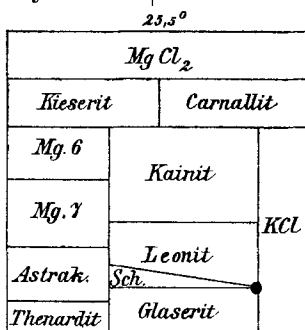


Fig. VI.

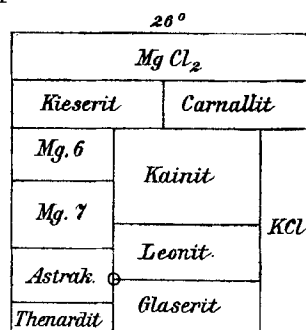


Fig. VII.

Ausscheidung, die Laugen mit Natriumsulfat Glauberit und die mit viel Kaliumsalzen Syngenit. Das Ausscheidungsgebiet des Polyhalits liegt bei der rechteckigen Form der Darstellung innerhalb des schraffierten Teiles. Was nun das Meerwasser anlangt, so hat dasselbe einen derartigen Gehalt an schwefelsaurem Kalk, daß die Reihenfolge der Ausscheidungen, welche vorher angegeben war, jetzt zu der folgenden wird: Steinsalz, Anhydrit — Polyhalit — Kieserit — Carnallit — Endlauge. Durch die Ausscheidung des Polyhalits wird die Ausscheidung des Kainits sehr zurückgedrängt, da ja auch der Polyhalit Kalium enthält. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit der natürlichen Ausscheidungsfolge, wie man sie besonders auch in Staßfurt vorfindet, ausgezeichnet.

Es bleiben nun noch die verschiedenen Umstände zu untersuchen, welche auf die Ausscheidung der Salze verändernd einwirken können. Zunächst kann wenigstens an einzelnen Stellen die Zusammensetzung der zur Salzbildung Veranlassung gebenden Lauge eine andere als die angegebene gewesen sein.

Temperatur von  $25,5^\circ$  tritt noch der sehr interessante Fall auf (s. Fig. VI), daß es eine Lösung gibt, welche gleichzeitig mit vier Salzen außer Kochsalz im Gleichgewicht sein kann. Dieser Fall ist nach Regeln der Phasenlehre immer auf ganz bestimmte Temperaturen beschränkt. Ein anderes Beispiel ist, wie man aus der Fig. VIII ersehen kann, welche die Beständigkeitsgrenzen der verschiedenen Salze bei den verschiedenen Temperaturen darstellt, der Langbeinit, welcher ja auch hier in Hannover gefunden wird. Derselbe deutet auf eine Minimumtemperatur von  $37^\circ$  hin. Es muß also zur Zeit der Ausscheidung, wie hieraus hervorgeht, zu jener Zeit in unseren Gegenden sehr viel wärmer gewesen sein als jetzt. Andere interessante Schlüsse, die sich sonst noch aus dem Vorkommen der verschiedenen Mineralien auf die Temperatur machen lassen, sind aus Fig. VIII direkt abzulesen.

Endlich können auch noch sekundäre Einwirkungen von großer Bedeutung für die Bildung von Salzlagern sein. Wie schon erwähnt, zerfällt der Carnallit bei Gegenwart von Wasser in Chlorkalium und eine mag-

nesiumreiche Lauge. Die Bildung der Sylvinit- und Sylvinitlager ist wohl zum größten Teil auf derartige sekundäre Einwirkungen zurückzuführen. Auch andere Salze sind durch solche sekundäre Wirkungen entstanden. Von besonderem Interesse ist noch das Hart-

lumsalzen ziehen kann, ist hier nicht der Ort weiter einzugehen.

Meine Herren! Wenn man bedenkt, welche Fülle von Tatsachen und Summe von Arbeit in diesen Untersuchungen enthalten ist, und wie andererseits die Resultate sich

Beständigkeitsgrenzen d. Salze f. d. verschiedenen Temp. in Berührung mit gesättigten Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung derselben an NaCl.

1. Steinsalz NaCl
2. Glaserit (Na, K)  $\text{SO}_4$ , Na:K = 1:2
3. Sylvinit KCl
4. Carnallit  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5. Bischofit  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6. Astrakanit  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7. Magnesiumsulfathexahydrat  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8. Thénardit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
9. Glaubersalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10. Kieserit  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11. Leonit  $\text{Mg}(\text{K}_{1,5}; \text{Na}_{0,5})(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12. Schönit  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13. Reichardtitt  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
14. Langbeinit  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
15. Loewit  $\text{Mg}_2\text{Na}_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
16. Vanthoffitt  $\text{MgNa}_6(\text{SO}_4)_4$
17. Kainit KCl,  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Temperatur

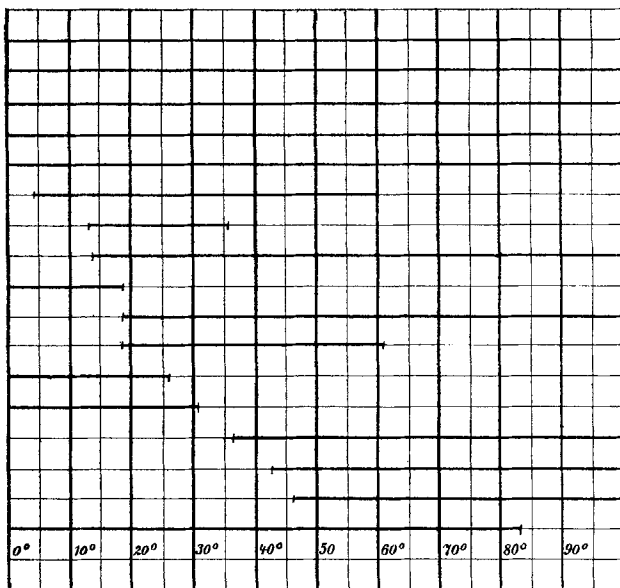


Fig. VIII.

salz. Dasselbe ist ein Gemisch von Kieserit, Chlorkalium und Kochsalz. Als primäre Ausscheidung würde dasselbe erst bei Temperaturen über  $73^\circ$  möglich sein. Wie man in der Figur V ersieht, sind die Gebiete des Kieserits und Sylvins durch das Kainitfeld bei  $25^\circ$  von einander getrennt, und erst oberhalb  $73^\circ$  kommen dieselben, wie die Untersuchungen gezeigt haben, zur Berührung. Diese hohe Temperatur bei Entstehung des Hartsalzes anzunehmen, ist immerhin unwahrscheinlich, und man stellt sich daher das Entstehen des Hartsalzes derartig vor, daß auf ein Gemenge von Kieserit und Carnallit kurze Zeit Wasser eingewirkt hat, wodurch sich die Mischung von Kieserit und Sylvinit gebildet hat. Bei längerer Zeit der Einwirkung unterhalb  $73^\circ$  würde auch hierbei Kainit entstehen müssen, und für letzteren ist dieses auch in den meisten Fällen als die Entstehungsursache anzusehen. Wie man an diesem Beispiele erkennt, spielen also auch Verzögerungen und damit die Zeit beim Auftreten gewisser Salzkombinationen, welche sich bei längerer Einwirkung nicht bilden würden, eine Rolle bei Bildung der Mineralien. Auf die vielen anderen Schlußfolgerungen, welche man aus diesen Untersuchungen, besonders auch in bezug auf die Verarbeitung von Ka-

durch das Modell in eleganter Einfachheit darstellen lassen, so muß man dem Schöpfer aller dieser Untersuchungen, dem Professor van't Hoff, seine aufrichtige Bewunderung darbringen.

## Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft.

Vortrag. gehalten am 3./12. 1905 vor dem Bezirksverein Sachsen-Anhalt.

Von MAX BODENSTEIN-Leipzig.

(Eingeg. den 5./12. 1905.)

M. H.! Als vor kurzem von Herrn Prof. Precht an mich die ehrenvolle Aufforderung erging, heute vor Ihnen einen Vortrag zu halten, schlug ich als Thema vor die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft, in der Annahme, damit einerseits einen Gegenstand gewählt zu haben, der ein schon heute sehr erhebliches praktisches Interesse besitzt, das sicherlich in der nächsten Zukunft noch stark sich steigern wird, wie auch andererseits ein Beispiel, das in hervorragendem Maße geeignet ist, die Anwendbarkeit der physikalisch-chemischen Gesetze auf solche technische Prozesse zu illustrieren. Nun stellte sich allerdings bald heraus, daß das gleiche Thema