

Die Lösungen des doppelt-ternären Salzgemisches ($K_2/Mg/Na_2$) ($(NO_3)_2/Cl_2$) und ihre Bedeutung für die Technik

von FR. FROWEIN und E. VON MÜHLEND AHL,
Bomlitz-Walsrode.

Aus dem Laboratorium der Firma Wolff & Co., Walsrode.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

A. ALLGEMEINER TEIL.

I. Einleitung.

Die Kenntnis der doppelt-ternären Salzgemische ($K_2/Mg/Na_2$) ($(NO_3)_2/Cl_2$) ist lückenhaft. Die Vervollständigung dieser Kenntnisse wird erst die planmäßige Entwicklung der betrieblich richtigen Bedingungen für ein Konversionsverfahren innerhalb dieses Systems gestatten.

Nachdem die Stickstoffindustrie nicht mehr allein auf den Bezug ihrer Rohstoffe aus Chile und den Kokereien angewiesen ist, steht sie neuen wirtschaftlichen Bedingungen gegenüber, deren Ausnützung sich erst im Anfangsstadium befindet. Bei Betrachtung der Möglichkeit einer Massenerzeugung von Alkali- und Erdalkalichloriden und Nitraten kommt man heute zu dem Schluß, daß die Frachtfrage für die gemeinsame Verarbeitung von Chloriden und Nitraten nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht, nachdem man es in der Hand hat, an beliebigen Orten Anlagen zur Bindung des Luftstickstoffes zu bauen. Hiermit ist beispielsweise für die Verarbeitung der Kalivorkommen, sei es nun in den deutschen Salzlageren oder in den Phonoliten oder in den italienischen Leuciten ein großes wirtschaftliches Hindernis für die Verarbeitung mit Stickstoffverbindungen (Ammoniak oder Salpetersäure) in Fortfall gekommen. Anfänge dieser Entwicklung sind z. B. schon in Italien erkennbar; dort hat bekanntlich die Vulcania A.-G. in Rom bereits versucht, die Massenerzeugung von Kalisalpeter für Düngezwecke aufzunehmen¹⁾. Wenn in Deutschland die örtlich glückliche Lage der Leunawerke neben den mitteldeutschen Salzvorkommen noch nicht voll ausgenutzt wird, so liegt das an anderen Hemmungen als an dem Gesteinpreis pro Kilogramm gebundenen Stickstoff und pro Kilogramm K_2O . Es ist aber anzunehmen, daß diese Schwierigkeiten mit fortschreitender Entwicklung fortfallen werden, sie sind jedenfalls für die vorliegenden Ausführungen unerheblich.

II. Fabrikationsmöglichkeiten für Kalisalpeter.

In Fig. 1 sind die bekannten Löslichkeitskurven der Alkali- und Erdalkalichloride, Nitrates und Sulfate nach Landolt-Börnstein in Gramm auf 100 g Lösung angegeben.

Von diesen Salzen sind $NaNO_3$, NH_4NO_3 , KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$ die wertvollsten. Während die Massenerzeugung von Natriumnitrat und Ammoniumnitrat heute bereits durchgeführt wird, ist die Massenerzeugung von Kaliumnitrat mit Ausnahme der vorhin erwähnten Anfänge in Italien noch nicht möglich gewesen²⁾. (Bariumnitrat kann für unsere Betrachtung unberücksichtigt bleiben, weil das Barytvorkommen in der Welt für eine Massenerzeugung zu geringfügig ist.)

Die theoretischen Möglichkeiten Kalisalpeter herzustellen, haben also besonderen Wert und Fig. 1 zeigt, daß

¹⁾ D. R. P. 252 278, 255 910, 261 099, 267 875, 272 133, 300 642, 347 380 und 300 642; Schw. P. 94 450, 97 646.

²⁾ Die nach Chem. and Met. Engineering eingesetzten chilenischen Bestrebungen, Kalisalpeter herzustellen, dürften des dortigen geringen Kalivorkommens wegen nur eine beschränkte Bedeutung erlangen. (Vgl. Chem. Ztg. 1925, 953.)

gerade für Kalisalpeter viele Möglichkeiten gegeben sind. Bei keinem anderen Salz ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit so groß wie bei Kalisalpeter. Bis vor kurzem wurde Kalisalpeter ausschließlich durch Konversion von KCl mit $NaNO_3$ hergestellt. Weil heute der Chilesalpeter nicht mehr die einzige Bezugsquelle für Nitratstickstoff ist, sondern auch andere billigere Nitrates in beliebiger Menge hergestellt werden können, so liegt nun die Frage nahe, ob nicht ein anderes Nitrat zur Konversion mit Kaliumchlorid herangezogen werden kann mit einem geringeren Gesteinpreis pro Kilogramm Stickstoff, als das mit teurer Soda hergestellte Natriumnitrat. Es kommen hierfür in erster Linie die Erdalkalinitrates $Mg(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ in Frage. Beide Konversionen sind zum ersten Male von H a m p e l³⁾ vorgeschlagen worden. Das Magnesiumnitrat kann aus Kalirahsalzen gewonnen werden⁴⁾. Wenn auch dieses Verfahren vielleicht in der ursprünglichen Form wirtschaftlich nicht durchführbar ist, so ist damit doch ein Weg zur Massenerzeugung von Kalisalpeter gezeigt.

Es ist das Verdienst von Dr. e. h. O. Wolff, den Gedanken aufgegriffen zu haben und unermüdlich seinen Ausbau gefördert zu haben; dazu hat er vorausschauend dafür Sorge getragen, daß die physiologische Wirkung des Kalisalpeters für das Pflanzenwachstum weiter untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser praktischen Düngerversuche sollen noch an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die Konversion von Calciumnitrat mit Kaliumchlorid ist bereits früher in der Literatur angegeben⁵⁾. H a m p e l⁶⁾ hat gezeigt, daß die Konversion in der Kälte durchführbar ist. Auch diese Konversion dürfte ein fabrikatorisches Interesse beanspruchen, wenn man bedenkt, in welcher Reinheit (bis 99,5 % $CaCO_3$) und in welcher Mächtigkeit der Kalkstein in einzelnen Gegenden vorkommt, und wenn man die Möglichkeit der Umwandlung von Kalkstickstoff in Kalknitrat berücksichtigt oder die direkte Verwendung vom Norgesalpeter.

Es ist deshalb als Fortsetzung der vorliegenden Untersuchungen die Bearbeitung der doppelt-ternären Salzgemische ($K_2/Ca/Na_2$) ($(NO_3)_2/Cl_2$) geplant. Wie mannigfaltig heute überhaupt die Möglichkeiten für einen Großbetrieb zur Herstellung von Kalisalpeter sind, möge aus folgender Zusammenstellung ersichtlich sein. Es müssen sämtliche hier angeführten Verfahren im Großbetrieb möglich sein. Der Erfolg ist nur abhängig von den jeweils örtlich billigsten Rohstoffen.

1. Konversion von Ammonnitrat mit Kaliumchlorid. Verfahren der B. A. S. F. nach den D. R. P. 306 344, 307 122, 310 601, 403 844, 406 202, 406 294, 406 413 u. a. Verarbeitung von 80er Chlorkalium mit Ammonnitrat. Vorbedingung ist natürlich Ammoniaksynthese und Ammoniakverbrennungsanlage.

2. Konversion von Magnesiumnitrat mit Kaliumchlorid. Verfahren Wolff & Co. nach D. R. P. 321 030, 335 819 u. f. Verarbeitung von Kieserit (oder Magnesit oder Dolomit), Salpetersäure und Chlorkalium.

³⁾ D. R. P. 321 030 und 335 819.

⁴⁾ Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß nach mir privat zugegangenen Mitteilungen die Fabrikation von Kalisalpeter im Zusammenhange mit dem Kalivorkommen schon früher in Erwägung gezogen wurde, unter andern von den Bayerischen Stickstoffwerken A.-G. und vom verstorbenen Generaldirektor K a i n der Deutschen Kaliwerke A.-G.

⁵⁾ Jurisch, Salpeter und sein Ersatz, S. 338.

⁶⁾ D. R. P. 421 988.

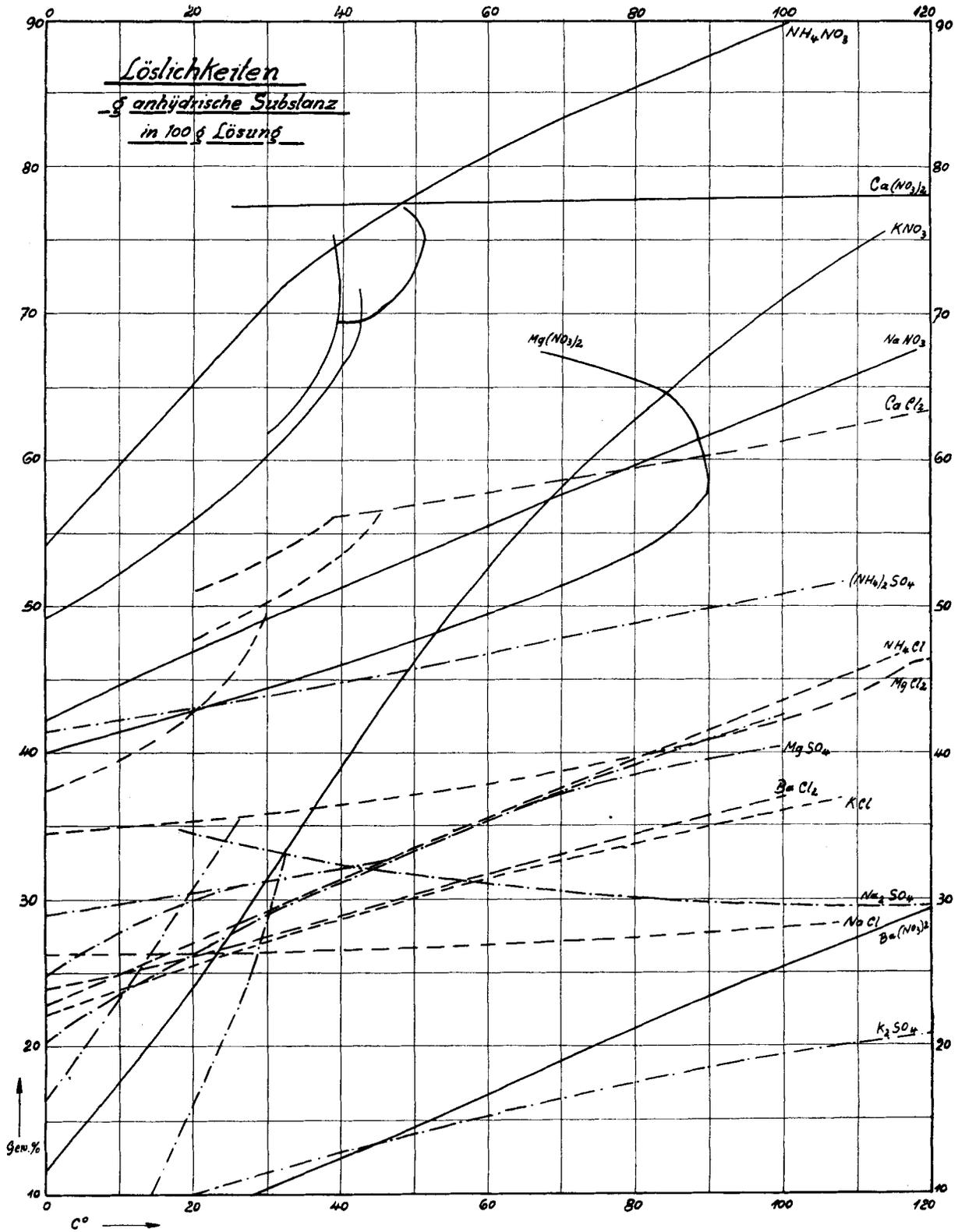


Fig. 1.

3. Konversion von Calciumnitrat mit Kaliumchlorid. Verfahren nach Wolff & Co. D. R. P. 421 988. Verarbeitung von Kalkstein (oder Dolomit in Kombination mit 2., Salpetersäure und Chlorkalium⁷⁾).

4. Konversion von Natriumnitrat und Kaliumchlorid, zum Beispiel durch Verarbeitung von Kalkstein mit Salpetersäure und Glaubersalz; das dadurch entstandene Natriumnitrat kann dann mit Kaliumchlorid konvertiert werden.

⁷⁾ D. R. P. Anmeldung Waeser 64 077.

5. Aus Kalkstickstoff mit Ammoniak, Ammoniakverbrennung, Salpetersäure, Calciumnitrat aus Salpetersäure und Kalkstickstoffrückständen mit Weiterverarbeitung nach 3.

6. Konversion von Leuciten mit Natriumnitrat oder Calciumnitrat. Verfahren nach Messerschmitt. D. R. P. 252 278, 255 910, 261 099, 267 875, 272 133, 300 642, 347 380, 347 701, Schw. P. 94 450, 97 646 u. a.

Die Konversion von Magnesiumnitrat mit Kaliumnitrat ist bei der Firma Wolff & Co., Walsrode, in einer

Versuchsanlage betrieblich durchgeführt worden. Weil dabei immer das Ziel einer billigen Massenerzeugung zu Dünge Zwecken vor Augen stand, so hätten die ganzen Untersuchungen keinen praktischen Wert gehabt, wenn die Gegenwart von NaCl unberücksichtigt geblieben wäre, denn im praktischen Betriebe sind natriumchloridhaltige Laugen unvermeidlich. Die Ergebnisse des Betriebes und das von uns ausgearbeitete Löseverfahren sollen später, insofern sie allgemeines Interesse beanspruchen können, gewürdigt werden. Die Erkenntnis, daß die Forderungen eines modernen Betriebes nur dann erfüllt werden können, wenn genügend theoretische Grundlagen vorhanden sind, hat dazu geführt, neben dem Ausbau der Betriebsapparatur die theoretischen Grundlagen für das Verfahren zu schaffen. Leider fehlen diese in der Literatur nahezu ganz. Es fehlen für die Herstellung von Kalisalpeter aus Kaliumchlorid und Magnesiumnitrat bei Gegenwart von Natriumchlorid die Zusammensetzungen fast aller in Betracht kommenden konstanten Lösungen, wie sie für die Alkalichloride und -sulfate von van't Hoff, D'Ans, Feit, Jaenecke und vielen andern Forschern uns gegeben worden sind.

Abgesehen von dem ternären System $K_2/Mg/Na_2/Cl_2$ mit den beiden Dreisalzpunkten Carnallit/ K_2Cl_2/Na_2Cl_2 und Carnallit/Bischoffit/ Na_2/Cl_2 , die wie oben erwähnt von van't Hoff⁸⁾ und seinen Schülern untersucht wurden, berücksichtigt die Literatur nur das reziproke Salzpaar $K/Na/NO_3/Cl$. Dieses ist zuerst von Kenjirō Uyeda⁹⁾ bei 25° untersucht worden, für das dann Jaenecke¹⁰⁾ eine neue Auswertung brachte. Später hat dann Reinders¹¹⁾ die Untersuchungen für die Temperaturen 5°, 50° und 100° ergänzt.

II. Versuchsanordnung.

Die Lösungen wurden in kleinen Probeflaschen von etwa 250 ccm hergestellt, und zwar derart, daß die Probeflaschen mit an zwei Salzen gesättigten Lösungen beschickt wurden und das dritte im Überschuß als Bodenkörper zugegeben wurde. Aus solchen Lösungen konnte die angenäherte Lage der Dreisalzpunkte festgelegt werden. Der Durchschnitt mehrerer aus diesen Ergebnissen berechneten Versuche mit sämtlichen drei Salzen als Bodenkörper ergab die endgültige Lage des Dreisalzpunktes. Die Lösungen wurden mit einem durch Wasserturbine getriebenen Rührwerk geschüttelt. Im allgemeinen betrug die so erzielte Schütteldauer 1½ bis 2 Stunden. Dieser an sich geringe Zeitaufwand rechtfertigt sich dadurch, daß sich sehr bald zeigte, daß Nitrate keine Doppelsalze bilden. Der Gleichgewichtszustand muß sich also viel eher einstellen als bei dem komplizierten System der Alkalichloride und -sulfate. Schließlich wurden auch die Untersuchungen nicht durchgeführt, um exakte wissenschaftliche Ergebnisse zu erzielen, sondern um den praktischen Betrieben möglichst bald zu sicheren Unterlagen zu verhelfen. Dafür dürfte die erzielte Fehlergrenze ausreichen.

Als thermostatische Flüssigkeit wurde für 0° Eiswasser gewählt, für die höheren Temperaturen Wasser. Die erzielte Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,5^\circ$. Der dadurch bedingte Versuchsfehler ist aber gering im Vergleich zu den Schwierigkeiten, welche die Trennung der Lösung vom Bodenkörper bei höherer Temperatur mit sich brachte. Zum Ausgleich wurde der Durchschnitt mehrerer Bestimmungen (meistens 3 oder 4) genommen.

⁸⁾ Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen.

⁹⁾ Mem. of the Coll. of Science Ing. Kyoto Univ. 1909 II, S. 245; Z. anorg. Ch. 71, 1 [1911].

¹⁰⁾ Z. anorg. Ch. 93, 202 [1915].

¹¹⁾ Z. anorg. Ch. 100, 161 [1917].

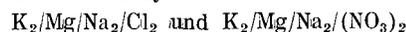
Die Dichten der Lösungen wurden durch Auswägen in einer 5 ccm-Scharff-Pipette, die vorher für die betreffende Temperatur geeicht wurde, bestimmt¹²⁾.

IV. Übersicht, Bezeichnung und graphische Darstellung der Lösungen.

Im doppelt-ternären System ($K_2/Mg/Na_2$) ($(NO_3)_2/Cl_2$) wurden 30 gesättigte konstante Lösungen mit verschiedenen Bodenkörpern gefunden. Es waren somit 30 Salzpunkte zu bestimmen. Die Ein-, Zwei- und Drei-Salzpunkte sind mit den großen Buchstaben des lateinischen Alphabetes, die Viersalzpunkte mit großen deutschen Buchstaben bezeichnet. Die Untersuchungen sind im allgemeinen für die Temperaturen 0°, 20°, 40°, 60° und 80° durchgeführt worden. Die jeweilige Temperatur wird im Index der Buchstaben bezeichnet. Lösungen, welche $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ neben $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Bischoffit) als Bodenkörper enthalten, wurden vorläufig nur bis 60° untersucht. Dieses hatte seinen Grund darin, daß bei ungefähr 60° der eutektische Schmelzpunkt der beiden Salze $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Bischoffit) liegt. Die dadurch bedingten experimentellen Schwierigkeiten (Bildung von niederen Hydraten von Magnesiumnitrat) konnten vorläufig nicht berücksichtigt werden.

Für die graphische Darstellung ist die Darstellung in dreiseitigen Prismen nach Jaenecke¹³⁾ gewählt worden: Bei dieser Darstellungsweise ist die Veränderliche, die den Wassergehalt angibt, von den Veränderlichen, die das Mischungsverhältnis angeben, getrennt. Da nun die Grenzflächen des doppelt-ternären Systems ($K_2/Mg/Na_2$) ($(NO_3)_2/Cl_2$) aufgebaut sind aus zwei ternären Systemen und drei reziproken Salzpaaren, so können die Sättigungspunkte dieser fünf Einzelsysteme durch Punkte auf den Ecken, Kanten und Flächen eines dreiseitigen Prismas dargestellt werden.

Die beiden ternären Systeme



werden auf je einem gleichseitigen Dreieck dargestellt. Vgl. Fig. 3. Die drei reziproken Salzpaare (quaternäre Systeme $K_2/Mg/(NO_3)_2/Cl_2$, $K_2/Na_2/(NO_3)_2/Cl_2$ und $Mg/Na_2/(NO_3)_2/Cl_2$) sind in der Quadratform dargestellt. (Vgl. Figg. 6, 7, 8 und 9.) Die Quadratseiten sind von gleicher Größe wie die Seiten der gleichseitigen Dreiecke. Die Summe der Anionen im Mol wird auf 100 umgerechnet, ebenso die Summe der Kationen. Es müssen also, wenn die Analysenergebnisse der Einzellösungen in Gewichtsprozenten vorliegen, diese zweimal umgerechnet werden, und zwar zunächst auf das Molverhältnis und hieraus auf Molprocente ($K_2 + Mg + Na_2 = 100$), die dann die Werte für die Prismendarstellung ergeben. Außerdem muß noch die Wassermenge auf 100 Mol Salz umgerechnet werden.

Im Innern des Prismas werden dann schließlich in dieser Weise die Sättigungspunkte für das vollständige doppelt-ternäre (quinäre) System gefunden, die Viersalzpunkte. Diese lassen sich nun nicht mehr ohne weiteres in einer Ebene darstellen. Es muß daher NaCl ausgeschaltet werden und die Summe $K_2/Mg/(NO_3)_2$ auf 100 umgerechnet werden. Dadurch wird wieder die Dreieckdarstellung möglich. (Vgl. Fig. 10.)

Es folgt eine Übersicht der 30 Salzpunkte.

Die Ein-Salzpunkte.

	Bodenkörper
A	KNO_3
B	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
C	$NaNO_3$
D	KCl
E	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Bischoffit)
F	NaCl

¹²⁾ Ch. Ztg. 1925, S. 21.

¹³⁾ Z. anorg. Ch. 100, 161 [1917].

Die Zwei-Salzpunkte.

	Bodenkörper	Kante
G	KNO ₃ und Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	A—B
H	KNO ₃ und NaNO ₃	A—C
I	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O und NaNO ₃	B—C
J	KCl und KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit)	D—F
K	KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit) u. MgCl ₂ · 6 H ₂ O (Bischoffit)	
L	KCl und NaCl	D—F
M	MgCl ₂ · 6 H ₂ O und NaCl	E—F
N	KNO ₃ und KCl	A—D
O	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O und MgCl ₂ · 6 H ₂ O (Bischoffit)	B—E
P	NaNO ₃ und NaCl	C—F

Die Drei-Salzpunkte.

a) Die ternären Systeme.

	Bodenkörper	Fläche
Q	KNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O und NaNO ₃	A B C
R	KCl, KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit) und NaCl	D E F
S	KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit) MgCl ₂ · 6 H ₂ O (Bischoffit) u. NaCl	

b) Die reziproken Salzpaare.

	Bodenkörper	Fläche
T	KNO ₃ , KCl und KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit)	A B E D
U	KNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O und KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit)	
V	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit) und MgCl ₂ · 6 H ₂ O (Bischoffit)	
W	KNO ₃ , KCl und NaCl	
X	KNO ₃ , NaNO ₃ und NaCl	A C D F
Y	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, NaNO ₃ und NaCl	B C E F
Z	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, MgCl ₂ · 6 H ₂ O (Bischoffit) und NaCl	

Die Viersalzpunkte.

	Bodenkörper
2I	KNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, NaNO ₃ und NaCl
2B	KNO ₃ , KCl, KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit) und NaCl
2C	KNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit) u. NaCl
2D	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (Carnallit), MgCl ₂ · 6 H ₂ O (Bischoffit) und NaCl

Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar in den Tabellen 1—4 die Werte auf g/100 g Wasser umgerechnet und in den Tabellen 5—8 die Werte nach der graphischen Darstellung von Jaenecke.

In Tabelle 9 sind die Dichten der konstanten Lösungen zusammengestellt.

Das System (K₂/Mg/Na₂) ((NO₃)₂/Cl₂).

Tabelle 1.

g/100 g H₂O.

I. Die Ein-Salzpunkte.

	t	KNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KCl	MgCl ₂	NaCl
A	0	13,8	—	—	—	—	—
	20	31,8	—	—	—	—	—
	40	64,2	—	—	—	—	—
	60	110,5	—	—	—	—	—
	80	168,9	—	—	—	—	—
B	0	—	66,7	—	—	—	—
	20	—	75,4	—	—	—	—
	40	—	84,5	—	—	—	—
	60	—	98,0	—	—	—	—
	80	—	116,0	—	—	—	—
C	0	—	—	73,0	—	—	—
	20	—	—	88,0	—	—	—
	40	—	—	104,9	—	—	—
	60	—	—	124,8	—	—	—
	80	—	—	148,1	—	—	—
D	0	—	—	—	28,5	—	—
	20	—	—	—	34,4	—	—
	40	—	—	—	40,2	—	—
	60	—	—	—	45,8	—	—
	80	—	—	—	51,1	—	—
E	0	—	—	—	—	52,9	—
	20	—	—	—	—	54,6	—
	40	—	—	—	—	57,5	—
	60	—	—	—	—	61,0	—
	80	—	—	—	—	66,1	—
F	0	—	—	—	—	—	35,5
	20	—	—	—	—	—	35,9
	40	—	—	—	—	—	36,4
	60	—	—	—	—	—	37,1
	80	—	—	—	—	—	37,9

Tabelle 2.

II. Die Zwei-Salzpunkte.

	t	KNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KCl	CgCl ₂	NaCl
G	0	10,7	64,7	—	—	—	—
	20	17,4	72,0	—	—	—	—
	40	27,9	80,1	—	—	—	—
	60	45,0	91,9	—	—	—	—
	80	70,0	110,1	—	—	—	—
H	0	21,0	—	77,5	—	—	—
	20	38,0	—	93,5	—	—	—
	40	69,4	—	111,4	—	—	—
	60	114,7	—	132,3	—	—	—
	80	172,1	—	156,6	—	—	—
I	0	—	61,0	11,0	—	—	—
	20	—	69,7	12,5	—	—	—
	40	—	78,5	14,3	—	—	—
	60	—	91,4	16,8	—	—	—
	80	—	108,5	20,5	—	—	—
J	0	—	—	—	3,7	39,1	—
	20	—	—	—	4,6	40,2	—
	40	—	—	—	5,7	41,3	—
	60	—	—	—	7,1	43,3	—
	80	—	—	—	8,8	45,6	—
K	0	—	—	—	0,6	52,8	—
	20	—	—	—	0,7	54,3	—
	40	—	—	—	0,9	56,3	—
	60	—	—	—	1,2	59,1	—
	80	—	—	—	1,5	62,7	—
L ¹⁴⁾	0	—	—	—	10,6	—	31,2
	20	—	—	—	14,7	—	29,2
	40	—	—	—	19,5	—	28,2
	60	—	—	—	24,6	—	27,2
	80	—	—	—	30,0	—	26,4
M	0	—	—	—	—	51,1	1,5
	20	—	—	—	—	53,6	1,4
	40	—	—	—	—	56,9	1,1
	60	—	—	—	—	60,5	0,8
	80	—	—	—	—	65,6	0,5

¹⁴⁾ Michels u. Przibylla, Die Kalirohsalze 104 [1916].

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

	t	KNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KCl	CgCl ₂	NaCl
N	0	10,3	—	—	28,0	—	—
	20	19,3	—	—	32,9	—	—
	40	44,7	—	—	37,2	—	—
	60	86,0	—	—	40,8	—	—
	80	141,4	—	—	43,6	—	—
O	0	—	19,9	—	—	43,6	—
	20	—	29,1	—	—	42,5	—
	40	—	44,2	—	—	41,0	—
	60	—	71,6	—	—	38,5	—
	80	—	—	—	—	—	—
P	0	—	—	44,8	—	—	26,5
	20	—	—	63,0	—	—	23,0
	40	—	—	82,0	—	—	20,8
	60	—	—	100,5	—	—	18,6
	80	—	—	120,7	—	—	16,1

Tabelle 3.
III. Die Drei-Salzpunkte.
a) Die ternären Systeme.

	t	KNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₂	KCl	MgCl ₂	NaCl
Q	0	12,2	60,0	12,0	—	—	—
	20	22,4	68,5	15,0	—	—	—
	40	36,9	77,4	18,8	—	—	—
	60	60,9	90,7	24,3	—	—	—
	80	95,0	108,5	32,0	—	—	—
R	0	—	—	—	2,6	35,9	2,9
	20	—	—	—	4,0	37,4	2,6
	40	—	—	—	5,5	39,3	2,4
	60	—	—	—	7,0	42,0	2,3
	80	—	—	—	8,4	44,9	2,3
S	0	—	—	—	0,5	51,0	1,2
	20	—	—	—	0,6	53,5	1,1
	40	—	—	—	0,8	56,9	0,9
	60	—	—	—	1,1	60,4	0,7
	80	—	—	—	1,4	65,5	0,4
b) Die reziproken Salzpaare.							
T	0	1,2	16,1	—	4,1	35,6	—
	20	2,3	17,5	—	5,9	34,8	—
	40	4,6	21,0	—	8,9	33,5	—
	60	10,1	26,6	—	13,2	31,7	—
	80	—	—	—	—	—	—
U	0	3,0	29,0	—	2,5	32,3	—
	20	5,7	35,5	—	3,9	31,0	—
	40	10,4	46,4	—	5,9	28,7	—
	60	19,9	68,3	—	8,5	25,4	—
	80	—	—	—	—	—	—
V	0	0,2	19,6	—	0,4	43,1	—
	20	0,3	28,6	—	0,5	41,9	—
	40	0,4	43,5	—	0,7	40,1	—
	60	0,5	70,7	—	1,0	37,3	—
	80	—	—	—	—	—	—
W	0	8,5	—	15,1	14,6	—	29,5
	20	15,2	—	21,5	18,6	—	25,0
	40	33,8	—	30,5	22,8	—	20,2
	60	63,0	—	43,7	27,2	—	15,7
	80	101,0	—	61,7	31,8	—	12,1
X	0	14,8	—	53,9	5,6	—	22,7
	20	28,0	—	73,1	7,1	—	17,2
	40	54,4	—	94,3	8,3	—	13,2
	60	96,9	—	118,6	10,5	—	11,1
	80	157,4	—	151,2	13,3	—	8,8
Y	0	—	25,9	4,5	—	34,1	6,1
	20	—	34,1	7,0	—	30,3	5,2
	40	—	46,2	9,8	—	27,1	4,3
	60	—	71,6	13,3	—	22,9	3,4
	80	—	—	—	—	—	—
Z	0	—	19,4	0,5	—	43,1	2,0
	20	—	28,1	1,5	—	41,5	1,8
	40	—	42,7	2,8	—	39,5	1,6
	60	—	69,6	4,8	—	36,5	1,4
	80	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4.
IV. Die Vier-Salzpunkte.

	t	KNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KCl	MgCl ₂	NaCl
A'	0	3,1	42,5	3,4	2,7	29,3	3,9
	20	6,3	52,4	5,2	4,2	25,1	3,0
	40	16,7	64,8	7,4	6,1	21,5	2,1
	60	38,1	85,1	11,2	8,7	16,8	1,2
	80	—	—	—	—	—	—
B'	0	1,6	10,3	1,4	5,3	31,8	5,1
	20	4,2	13,2	1,6	7,2	31,3	4,2
	40	8,0	23,2	2,1	10,3	30,4	3,4
	60	15,0	39,7	2,9	14,7	28,5	2,7
	80	—	—	—	—	—	—
C'	0	1,7	35,2	3,4	1,8	31,4	4,0
	20	3,9	45,5	6,1	3,2	28,5	3,8
	40	11,3	57,2	9,2	5,2	25,7	3,6
	60	23,7	78,9	14,7	7,8	21,9	3,4
	80	—	—	—	—	—	—
D'	0	0,1	19,4	0,6	0,3	42,6	1,9
	20	0,3	29,1	1,7	0,4	41,2	1,7
	40	0,9	44,0	3,1	0,6	39,4	1,5
	60	2,7	70,1	5,3	0,9	36,6	1,3
	80	—	—	—	—	—	—

Das System K₂/Mg/Na₂/(NO₃)₂/Cl₂
in Prismendarstellung nach Jänecke.

Tabelle 5.
Mol/100 Mol Salz.

I. Die Ein-Salzpunkte.

	t	K ₂	Mg	Na ₂	(NO ₃) ₂	Cl ₂	H ₂ O
A	0	100,0	—	—	100,0	—	8135
	20	100,0	—	—	100,0	—	3530
	40	100,0	—	—	100,0	—	1750
	60	100,0	—	—	100,0	—	1015
	80	100,0	—	—	100,0	—	665
B	0	—	100,0	—	100,0	—	1235
	20	—	100,0	—	100,0	—	1095
	40	—	100,0	—	100,0	—	970
	60	—	100,0	—	100,0	—	840
	80	—	100,0	—	100,0	—	710
C	0	—	—	100,0	100,0	—	1295
	20	—	—	100,0	100,0	—	1075
	40	—	—	100,0	100,0	—	900
	60	—	—	100,0	100,0	—	760
	80	—	—	100,0	100,0	—	635
D	0	100,0	—	—	—	100,0	2905
	20	100,0	—	—	—	100,0	2405
	40	100,0	—	—	—	100,0	2060
	60	100,0	—	—	—	100,0	1805
	80	100,0	—	—	—	100,0	1620
E	0	—	100,0	—	—	100,0	1000
	20	—	100,0	—	—	100,0	970
	40	—	100,0	—	—	100,0	920
	60	—	100,0	—	—	100,0	865
	80	—	100,0	—	—	100,0	800
F	0	—	—	100,0	—	100,0	1830
	20	—	—	100,0	—	100,0	1805
	40	—	—	100,0	—	100,0	1780
	60	—	—	100,0	—	100,0	1750
	80	—	—	100,0	—	100,0	1710

Tabelle 6.
II. Die Zwei-Salzpunkte.

	t	K ₂	Mg	Na ₂	(NO ₃) ₂	Cl ₂	H ₂ O
G	0	11,0	89,0	—	100,0	—	1135
	20	15,0	85,0	—	100,0	—	970
	40	20,5	79,5	—	100,0	—	820
	60	26,5	73,5	—	100,0	—	660
	80	32,0	68,0	—	100,0	—	510

(Fortsetzung der Tabelle 6.)

	t	K ₂	Mg	Na ₂	(NO ₃) ₂	Cl ₂	H ₂ O
H	0	18,5	—	81,5	100,0	—	995
	20	25,5	—	74,5	100,0	—	750
	40	34,5	—	65,5	100,0	—	555
	60	42,0	—	58,0	100,0	—	410
	80	48,0	—	52,0	100,0	—	315
I	0	—	86,5	13,5	100,0	—	1170
	20	—	86,5	13,5	100,0	—	1025
	40	—	86,5	13,5	100,0	—	905
	60	—	86,0	13,0	100,0	—	775
	80	—	86,0	14,0	100,0	—	655
J	0	5,5	94,5	—	—	100,0	1275
	20	7,0	93,0	—	—	100,0	1225
	40	8,0	92,0	—	—	100,0	1175
	60	9,5	90,5	—	—	100,0	1105
	80	11,0	89,0	—	—	100,0	1035
K	0	0,5	99,5	—	—	100,0	995
	20	1,0	99,0	—	—	100,0	965
	40	1,0	99,0	—	—	100,0	930
	60	1,5	98,5	—	—	100,0	880
	80	1,5	98,5	—	—	100,0	830
L	0	21,0	—	79,0	—	100,0	1640
	20	28,5	—	71,5	—	100,0	1590
	40	35,0	—	65,0	—	100,0	1495
	60	41,5	—	58,5	—	100,0	1410
	80	47,0	—	53,0	—	100,0	1305
M	0	—	97,5	2,5	—	100,0	1010
	20	—	98,0	2,0	—	100,0	965
	40	—	98,5	1,5	—	100,0	915
	60	—	99,0	1,0	—	100,0	865
	80	—	99,5	0,5	—	100,0	805
N	0	100,0	—	—	21,5	78,5	2325
	20	100,0	—	—	30,0	70,0	1770
	40	100,0	—	—	47,0	53,0	1175
	60	100,0	—	—	61,0	39,0	795
	80	100,0	—	—	70,5	29,5	560
O	0	—	100,0	—	22,5	77,5	940
	20	—	100,0	—	30,5	69,5	860
	40	—	100,0	—	41,0	59,0	765
	60	—	100,0	—	54,5	45,5	625
	80	—	100,0	—	—	—	—
P	0	—	—	100,0	54,0	46,0	1130
	20	—	—	100,0	65,5	34,5	975
	40	—	—	100,0	73,0	27,0	840
	60	—	—	100,0	79,0	21,0	740
	80	—	—	100,0	84,0	16,0	655

Tabelle 7.
III. Die Drei-Salzpunkte.
a) Die ternären Systeme.

	t	K ₂	Mg	Na ₂	(NO ₃) ₂	Cl ₂	H ₂ O
Q	0	11,5	75,5	13,0	100,0	—	1035
	20	17,0	70,0	13,0	100,0	—	840
	40	22,5	64,0	13,5	100,0	—	680
	60	28,5	58,0	13,5	100,0	—	530
	80	34,0	52,5	13,5	100,0	—	400
R	0	4,0	90,0	6,0	—	100,0	1325
	20	6,0	89,0	5,0	—	100,0	1260
	40	8,0	87,5	4,5	—	100,0	1185
	60	9,0	87,0	4,0	—	100,0	1095
	80	10,0	86,5	3,5	—	100,0	1010
S	0	0,5	97,5	2,0	—	100,0	1010
	20	0,5	98,0	1,5	—	100,0	970
	40	1,0	98,0	1,0	—	100,0	910
	60	1,0	98,0	1,0	—	100,0	860
	80	1,5	97,5	1,0	—	100,0	795
b) Die reziproken Salzpaare.							
T	0	6,5	93,5	—	22,5	77,5	1075
	20	9,5	90,5	—	24,0	76,0	1035
	40	14,5	85,5	—	28,5	71,5	960
	60	21,5	78,5	—	35,0	65,0	845
	80	—	—	—	—	—	—
U	0	5,5	94,5	—	37,0	63,0	985
	20	9,0	91,0	—	43,0	57,0	900
	40	13,0	87,0	—	51,5	48,5	785
	60	17,5	82,5	—	63,5	36,5	630
	80	—	—	—	—	—	—

(Fortsetzung der Tabelle 7.)

	t	K ₂	Mg	Na ₂	(NO ₃) ₂	Cl ₂	H ₂ O
V	0	0,5	99,5	—	22,5	77,5	945
	20	1,0	99,0	—	30,5	69,5	875
	40	1,0	99,0	—	41,0	59,0	765
	60	1,0	99,0	—	54,5	45,5	635
	80	—	—	—	—	—	—
W	0	29,0	—	71,0	27,0	73,0	1155
	20	37,0	—	63,0	37,5	62,5	1025
	40	47,5	—	52,5	51,5	48,5	825
	60	56,0	—	44,0	64,0	36,0	625
	80	60,5	—	39,5	73,0	27,0	475
X	0	18,0	—	82,0	62,5	37,5	895
	20	24,5	—	75,5	74,5	25,5	725
	40	33,0	—	67,0	83,0	17,0	560
	60	41,0	—	59,0	87,5	12,5	415
	80	47,5	—	52,5	91,0	9,0	305
Y	0	—	87,0	13,0	33,0	67,0	905
	20	—	86,5	13,5	43,0	57,0	875
	40	—	86,5	13,5	53,5	46,5	805
	60	—	87,0	13,0	67,5	32,5	670
	80	—	—	—	—	—	—
Z	0	—	97,0	3,0	22,5	77,5	920
	20	—	96,5	3,5	31,0	69,0	850
	40	—	96,0	4,0	41,5	58,5	760
	60	—	95,5	4,5	55,5	44,5	625
	80	—	—	—	—	—	—

Tabelle 8.
IV. Die Vier-Salzpunkte.

	t	K ₂	Mg	Na ₂	(NO ₃) ₂	Cl ₂	H ₂ O
A'	0	5,0	87,0	8,0	47,5	52,5	815
	20	8,0	84,5	7,5	57,0	43,0	745
	40	14,5	78,5	7,0	66,5	33,5	655
	60	23,0	70,0	7,0	77,5	22,5	515
	80	—	—	—	—	—	—
B'	0	8,5	81,0	10,5	17,0	83,0	1110
	20	13,0	78,5	8,5	22,5	77,5	1055
	40	17,5	76,0	6,5	33,0	67,0	895
	60	22,0	72,5	5,5	46,0	54,0	710
	80	—	—	—	—	—	—
C'	0	3,0	88,5	8,5	41,5	58,5	870
	20	6,0	84,5	9,5	50,5	49,5	770
	40	11,0	79,0	10,0	59,5	40,5	670
	60	16,0	73,0	11,0	70,5	29,5	530
	80	—	—	—	—	—	—
D'	0	0,5	96,0	3,5	22,5	77,5	925
	20	0,5	96,0	3,5	31,5	68,5	840
	40	1,0	95,0	4,0	42,5	57,5	740
	60	2,0	93,5	4,5	56,5	43,5	605
	80	—	—	—	—	—	—

Das System K₂/Mg/Na₂/(NO₃)₂/Cl₂.
Tabelle 9.

Dichten der konstanten Lösungen.

	A	B	C	D ¹⁵⁾	E
0	1,085	1,366	1,348	1,156	1,329
20	1,162	1,386	1,406	1,177	1,332
40	1,250	1,417	1,441	1,189	1,337
60	1,343	1,470	1,467	1,199	1,346
80	1,440	1,556	1,484	1,207	1,362
0	F ¹⁵⁾ 1,209	G 1,411	H 1,418	I 1,394	J 1,262
20	1,200	1,437	1,486	1,414	1,274
40	1,192	1,478	1,559	1,445	1,284
60	1,183	1,534	1,637	1,484	1,292
80	1,175	1,605	1,720	1,531	1,298
0	K 1,330	L ¹⁶⁾ 1,234	M 1,327	N 1,194	O 1,377
20	1,332	1,237	1,333	1,240	1,403
40	1,336	1,240	1,341	1,309	1,442
60	1,343	1,244	1,349	1,397	1,507
80	1,354	1,250	1,339	1,496	—
0	P 1,342	Q 1,424	R ¹⁷⁾ 1,273	S 1,327	T 1,332
20	1,378	1,476	1,277	1,332	1,346
40	1,408	1,535	1,281	1,339	1,368
60	1,432	1,601	1,288	1,347	1,398
80	1,450	1,674	1,300	1,363	—

¹⁵⁾ Landolt-Börnstein-Roth, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl. 1923, S. 39 und 44.

¹⁶⁾ Michels u. Przibylla, Die Kalirohsalze S. 106 [1916].

¹⁷⁾ Serowy, Kali 17, 23, 347 [1923].

(Fortsetzung der Tabelle 9.)

0	U	1,381	V	1,379	W	1,315	X	1,424	Y	1,380
20		1,407		1,405		1,356		1,481		1,403
40		1,451		1,444		1,406		1,548		1,440
60		1,525		1,509		1,484		1,626		1,491
80						1,575		1,716		
0	Z	1,389	Z'	1,421	3'	1,332	6'	1,419	9'	1,391
20		1,413		1,472		1,350		1,466		1,415
40		1,450		1,531		1,393		1,523		1,452
60		1,517		1,599		1,461		1,590		1,519
80										

B. SPEZIELLER TEIL.

I. Die Ein-Salzpunkte.

Die Lösungen sind zum größten Teil von verschiedenen Forschern untersucht worden. In Tabelle 1 sind die Werte aus Landolt-Börnstein angegeben.

Magnesiumchlorid ist ausführlich von van't Hoff und Meyerhoffer untersucht worden¹⁸⁾.

Die Löslichkeitsverhältnisse von Magnesiumnitrat sind nur zum Teil und lückenhaft untersucht worden. Angaben über die Löslichkeit oberhalb 90° sind in der Literatur nicht angeführt. Unterhalb 90° sind von Funk und Mylius¹⁹⁾ zwei Hydrate erwähnt, mit 9 H₂O und 6 H₂O. In dem von uns untersuchten Gebiet wird nur das Hydrat mit 6 H₂O als existenzfähig angegeben, das bei 90° schmilzt. Zwischen 60° und 90° aber werden zwei verschiedene Löslichkeiten angegeben. Man darf annehmen, daß für den rückläufigen Ast der Fig. 1 in der Löslichkeitskurve schon eutektische Gemische mit niedrigen Hydraten (mit 4 H₂O?) vorliegen. Dieser Schwierigkeiten wegen und des niedrigen eutektischen Punktes des Gemisches Bischoffit/Mg(NO₃)₂ · 6H₂O wegen, sind die Magnesium enthaltenden reziproken Salzpaare bei 80° nicht untersucht worden.

II. Die Zwei-Salzpunkte.

1. Punkt G. Das binäre System K₂/Mg/(NO₃)₂.

Der Verlauf dieses Systems ist ohne weiteres nicht aus der Prismendarstellung zu ersehen. Es ist deshalb in

¹⁸⁾ Z. physikal. Ch. 27, 75.

¹⁹⁾ Z. anorg. Ch. 20, 395; B. 32, 96; B. 30, 1718 und 1897.

Fig. 2 die allgemein übliche einfache Koordinatendarstellung gewählt worden. Die Werte sind für Gramm auf 100 g Wasser angegeben. (Vgl. Tab. 2.)

Fig. 2 zeigt, in welchen Fällen man durch Abkühlung aus den beide Salze enthaltenden Mischlaugen nur ein Salz als Bodenkörper erhalten kann. Alle gesättigten Laugen (aber nicht ausgeglichene) mit nicht mehr Mg(NO₃)₂ als der Löslichkeit des Magnesiumnitrats in Punkt G₀ entspricht, lassen bei Abkühlung bis 0° reinen Kalisalpeter fallen, das sind alle Laugen, welche auf 100 Teile H₂O nicht mehr als 64,7 Teile Mg(NO₃)₂ enthalten. Hieraus kann sich die Herstellung von reinem Kalisalpeter ergeben²⁰⁾. Z. B. kann aus der Verarbeitung von Dolomit mit Salpetersäure der Kalk mit Kaliumsulfat gefällt werden. Es tritt dann im binären System Ca/Mg/(NO₃)₂ an Stelle des Ca das K₂. Der besondere Vorteil der Verarbeitung dieses Systems liegt darin, daß man die Möglichkeit hat, ohne Verdampfarbeit Kalisalpeter zu erhalten. Nimmt man z. B. für die Zusammensetzung des Dolomits die theoretische Zusammensetzung CaCO₃ · MgCO₃, so entsteht hieraus eine Nitratmischlauge, welche auf 2 Mol KNO₃ 1 Mol Mg(NO₃)₂ oder auf 202 Teile KNO₃ 148 Teile Mg(NO₃)₂ enthält. Laugen dieser Zusammensetzung müssen in Fig. 2 auf der Linie O₁O₂ liegen. Diese schneidet die Kurve A₈₀G₈₀ in S₁. Demnach entspricht S₁ einer gesättigten nicht ausgeglichenen Lauge, wie sie aus der Verarbeitung von reinem Dolomit entstehen kann. Der Punkt S₁ liegt im KNO₃-Feld, läßt also bei Abkühlung zuerst nur Kalisalpeter fallen, und zwar so lange, bis S₁S₂S₃ die Kurve G₀G₂₀G₄₀G₆₀G₈₀ schneidet. Dieses ist bei S₂ der Fall, und zwar wie die Figur zeigt, bei 25,5°. Eine heiß gesättigte Nitratlauge, aus Dolomit entstanden, kann also bis 25,5° zur Darstellung von Kalisalpeter abgekühlt werden. Da nun aber der Dolomit meistens mehr CaCO₃ enthält als der theoretischen Zusammensetzung entspricht, wird Punkt S₁ meistens weiter rechts in der Figur liegen als gezeichnet. Die Lauge wird dann weniger Mg(NO₃)₂ enthalten und

²⁰⁾ D. R. P. Anmeldung W. 69 432.

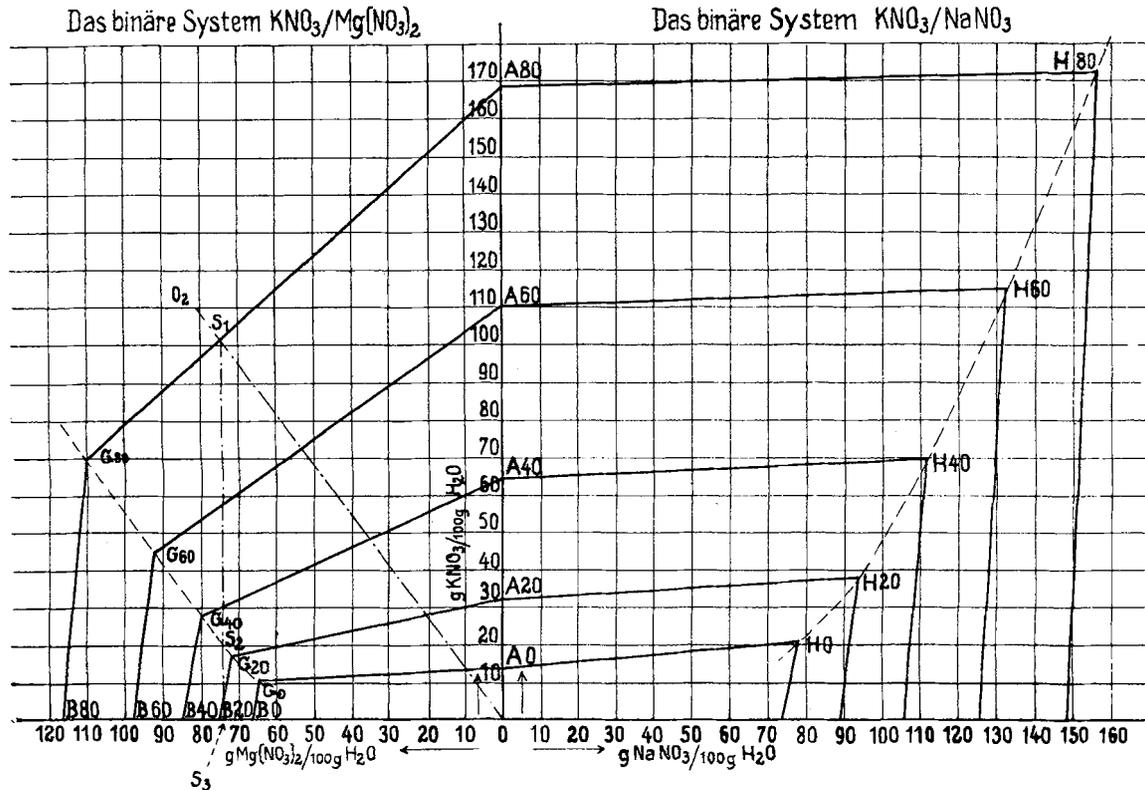


Fig. 2.

kann noch bedeutend unter 25,5 ° gekühlt werden, ohne eine Verunreinigung des Kalisalpers befürchten zu müssen. Umgekehrt würde jede heiße gesättigte Mischung mit weniger als 10,7 Teilen KNO₃ auf 100 Teile H₂O bei Abkühlung bis auf 0 ° reines Mg(NO₃)₂ · 6H₂O fallen lassen. Dieser Fall dürfte indessen keine praktische Bedeutung besitzen.

2. Punkt H. Das binäre System K₂/Na₂/(NO₃)₂.

Dieses System ist bereits früher von Reinders²¹⁾ und Kenjiro Uyeda²²⁾ untersucht worden. Wir haben Abweichungen von den Werten von Reinders gefunden. Zum besseren Vergleich sind die Werte von Reinders für die von uns gewählten Temperaturen durch Interpolation umgerechnet worden.

Die Tabelle 10 zeigt beide Werte nebeneinander (auch die von Reinders benutzten Ein-Salzpunkte decken sich nicht ganz mit den unserigen, Reinders hat also die Werte von Landolt-Börnstein nicht benutzt; ob eigene Bestimmungen vorliegen, entzieht sich unserer Kenntnis).

Tabelle 10.

Zwei-Salzpunkt		Temperatur					
		0°	20°	40°	60°	80°	
H	KNO ₃	Frowein-v. Mühlendahl	21	38	69	114,7	172,1
		Reinders	13,0	39,0	72,0	115,0	162
	NaNO ₃	Frowein-v. Mühlendahl	77,5	93,5	111,4	132,3	156,6
		Reinders	77	96	121	154	194

Fig. 2 und Tabelle 10 zeigen, daß bei allen Temperaturen die Löslichkeit von Natriumnitrat in Wasser bei Gegenwart von Kaliumnitrat erhöht wird und nicht erniedrigt, wie man dem Massenwirkungsgesetz nach annehmen könnte. Diese Tatsache ist trotz allen sonstigen Abweichungen übereinstimmend von Kenjiro Uyeda, Reinders und uns gefunden worden. Umgekehrt findet man, daß nach unseren Ergebnissen ebenfalls die Löslichkeit von Kaliumnitrat bei allen Temperaturen bei Gegenwart von Natriumnitrat erhöht wird. Die Werte von Reinders lassen diesen Schluß nur für die mittleren Temperaturen zu; sowohl bei 0 ° als auch bei 60 ° und 80 ° findet Reinders entweder überhaupt keine Löslichkeitszunahme für Kaliumnitrat bei Gegenwart von Natriumnitrat oder eine Abnahme, wie es besonders bei 80 ° der Fall ist. Der unregelmäßige Verlauf der Zahlen von Reinders spricht für die Richtigkeit unserer Beobachtungen. Auch steht die Erscheinung einer Löslichkeitserhöhung durch die Gegenwart einer anderen Komponente vielleicht nicht so vereinzelt da, wie man im ersten Augenblick annehmen sollte, z. B. wird nach Etard²³⁾ die Löslichkeit von Bariumchlorid in Gegenwart von Bariumnitrat erhöht, statt erniedrigt. Ein weiteres Beispiel von Löslichkeitserhöhung einer Komponente durch Hinzutritt einer anderen Komponente findet man im ternären System K₂/Mg/Na₂/(NO₃)₂. Im Vergleich zu den beiden binären Systemen K₂/Mg/(NO₃)₂ und Na₂/Mg/(NO₃)₂ ist die Löslichkeit sowohl des Kaliumnitrats als des Natriumnitrats im ternären System größer als in den erwähnten binären Systemen. Es darf also erwartet werden, daß sich diese Erscheinung wiederholt,

z. B. im ternären System Ba/Cl₂/(NO₃)₂/Br₂ verglichen mit den binären Systemen Ba/Cl₂/Br₂ und Ba/(NO₃)₂/Br₂. Diese Systeme sind bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Es haben nun sowohl Kenjiro Uyeda als auch Reinders Erklärungen versucht. Uyeda nimmt die Bildung von Doppelsalzen an; Reinders faßt das Eutektikum der Schmelzkurve KNO₃—NaNO₃ als Endpunkt der Polytherme des Zwei-Salzpunktes auf. Da nun weiter der Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches ziemlich niedrig liegt, bei 218 °, nimmt Reinders an, daß auch bei etwas niedrigeren Temperaturen die Lösungen des binären Systems schon wasserärmer sein können als diejenigen der reinen Salze.

Diese Auffassung von Reinders scheint uns irrig zu sein, denn seine Erklärung steht im Widerspruch mit den von Etard, uns und zum Teil auch von Reinders selbst gefundenen empirischen Zahlen. Wäre seine Erklärung richtig, so müßte sich die Löslichkeitserhöhung bei 80 ° stärker auswirken als bei 0 °. In den beiden erwähnten binären Systemen ist die erhöhte Löslichkeit für alle vier in Frage kommenden Komponenten nur bei 0 ° gefunden worden. Bei Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Bariumchlorid wird der Unterschied gegenüber der Löslichkeit des reinen Salzes mit steigender Temperatur immer geringer, während die Löslichkeit des Bariumnitrats schon bei 40 ° in eine Löslichkeitserniedrigung umschlägt. Aus diesen Gründen scheint uns die Auffassung von Reinders nicht haltbar.

Die Auffassung von Kenjiro Uyeda hingegen ist nach dem vorliegenden Material möglich. Es wäre aber noch einfacher, polymere Verbindungen anzunehmen; für diese Auffassung würde ganz besonders sprechen, daß die Löslichkeitserhöhungen am ausgeprägtesten bei tiefen Temperaturen in Erscheinung treten.

Das binäre System K₂/Na₂/(NO₃)₂ gehört zum technisch wichtigen reziproken Salzpaar K/Na/Cl/NO₃, die Grundlage für die bis jetzt gebräuchliche technische Herstellung von Kaliumnitrat aus Chilesalpeter.

3. Punkt I. Das binäre System Mg/Na₂/(NO₃)₂.

Als einziges System zeigt dieses System unabhängig von der Temperatur ein konstantes Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten. Es muß also in der graphischen Darstellung die Polytherme des Zwei-Salzpunktes I₀—I₃₀ nicht nur eine Gerade sein, sondern auch enden in dem Schnittpunkt der Koordinaten.

Eine technische Bedeutung könnte das System zur Darstellung von Natriumnitrat erst dann gewinnen, wenn der Luftstickstoff billiger als heute gebunden werden kann und eine technische Herstellung von Natriumnitrat Aussicht hat, den Konkurrenzkampf gegen Chilesalpeter zu bestehen. In dem Falle könnte das Natriumnitrat ähnlich hergestellt werden, wie das Kaliumnitrat nach dem auf Seite 1494 beschriebenen Verfahren nach D. R. P. Anm. W. 69 432. Es ist dann an Stelle des Kaliumsulfats Glaubersalz zu nehmen. Die Ausbeute dürfte aber geringer sein, weil der Löslichkeitskoeffizient von Natriumnitrat nicht so groß wie der von Kaliumnitrat ist und das Glaubersalz beträchtliche Mengen Wasser mitbringt.

4. Punkt J und K. Das binäre System K₂/Mg/Cl₂.

Dieses System ist bereits früher von van't Hoff und Meyerhoffer²⁴⁾ untersucht worden, in neuerer Zeit auch von Keitel²⁵⁾.

²¹⁾ Z. anorg. Ch. 93, 202 [1915].

²²⁾ Mem. of the Coll. of Science Ing., Kyoto Imp. Univ. 1909, 10 II, S. 245—251.

²³⁾ Ann. de Chim. et de Phys 13, 275 [1894].

²⁴⁾ Ozeanische Salzablagerungen, S. 14.

²⁵⁾ Kali 17, 248 [1923].

5. und 6. Punkt M und L. Die binären Systeme Na₂/Mg/Cl₂ und K/Na/Cl.

Auch diese beiden Systeme sind schon früher ausführlich bearbeitet worden von Precht²⁶⁾, Keitel²⁷⁾ und anderen.

7. Punkt N. Das binäre System K/NO₃/Cl.

Dieses System gehört zum reziproken Salzpaar Na/K/NO₃/Cl. Es wird dort näher berücksichtigt.

8. Punkt O. Das binäre System Mg/(NO₃)₂/Cl₂.

Dieses System kommt technisch bei der Konversion von Mg(NO₃)₂ mit KCl und NaCl vor. Siehe Seite 1497 und 1499.

9. Punkt P. Das binäre System Na/NO₃/Cl.

Dieses System kommt technisch bei der Konversion von NaNO₃ mit KCl vor. Siehe Seite 1498.

III. Die Drei-Salzpunkte.

a) Ternäre Systeme.

1. Punkt Q. Das ternäre System K₂/Mg/Na₂/(NO₃)₂.

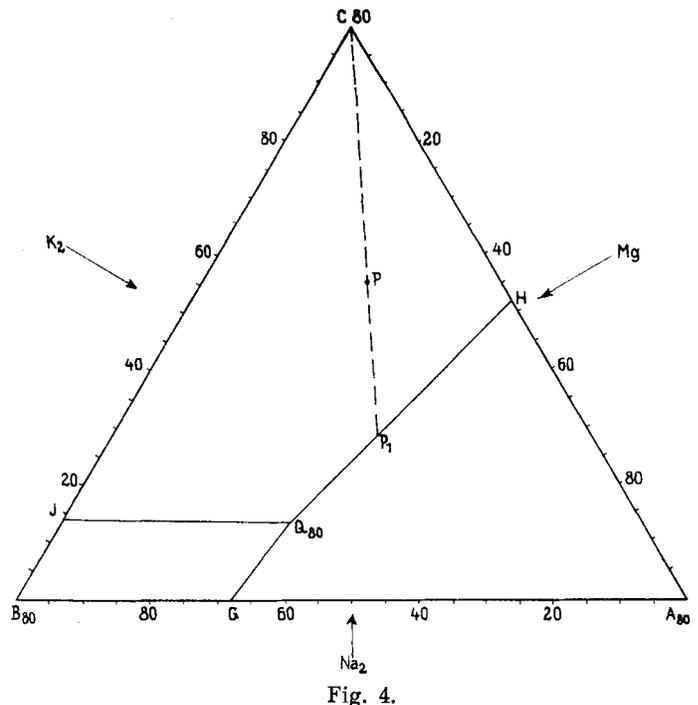
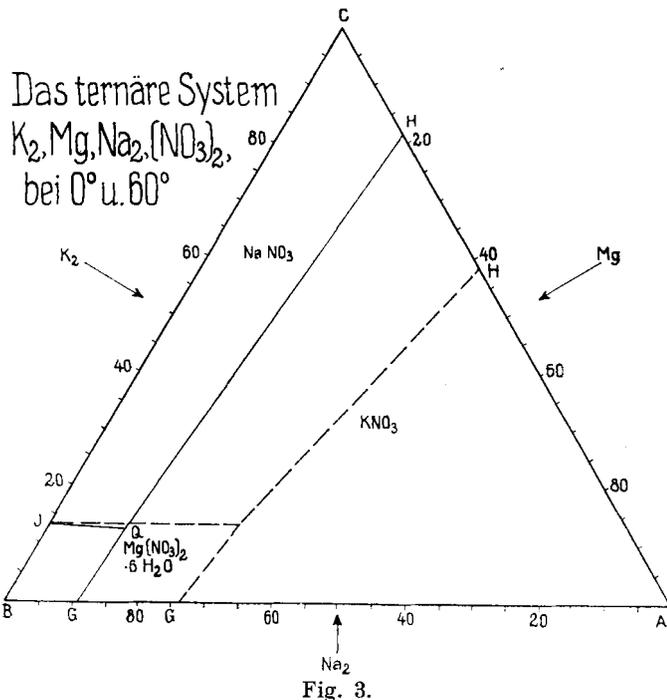
Dieses System bildet eine der Grundflächen des das ganze doppelt-ternäre System K₂/Mg/Na₂/(NO₃)₂ dar-

Die unveränderliche Lage des Punktes I ist begründet durch das konstante Verhältnis $\frac{BI}{IC}$, auf das bei der Behandlung des binären Systems Mg/Na₂/(NO₃)₂ schon hingewiesen wurde.

Die große Abhängigkeit von der Temperatur für die Gestaltung der NaNO₃- und KNO₃-Felder bringt einen besonders großen Unterschied in der Zusammensetzung des Bodenkörpers, je nachdem er sich aus einer Lösung durch isotherme Verdampfung bildet oder durch Abkühlung. Als Beispiel sei der Verlauf beider Vorgänge verfolgt an einer Lösung, deren Salzbestandteile durch den willkürlich gewählten Punkt p der Fig. 4 dargestellt werden.

a) Kristallisation durch isotherme Verdampfung bei 80°.

In Mol auf 100 Mol Salz ausgedrückt, ist der Punkt p festgelegt durch 25,0 K₂ + 20,0 Mg + 55,0 Na₂. Die der Lösung entsprechende Wassermenge kann durch geradlinige Interpolation aus den Wassermengen der Lösungen C₈₀ und p₁ gefunden werden. Es ist also erforderlich, die Lage des Punktes p₁ genau zu bestimmen. Dieser Punkt, im Schnittpunkt der Geraden Cp und QH, kann aus den Gleichungen der Geraden Cp, der Geraden QH und der allgemeinen Koordinatengleichung gefunden werden.



stellenden Prismas nach Jaenecke. In der graphischen Darstellung Fig. 3 fallen zunächst zwei Besonderheiten auf: die nahezu unveränderliche Lage des Punktes I bei steigender Temperatur und das mit steigender Temperatur rasche Anwachsen des NaNO₃-Feldes auf Kosten des KNO₃-Feldes. Vergleicht man weiter die Lage des Punktes Q mit der Lage des Punktes S (Gleichgewicht Carnallit/Bischoffit/NaCl) im bekannten System K₂/Mg/Na₂/Cl₂, so fällt das bedeutend schnellere Anwachsen des Mg(NO₃)₂ · 6H₂O-Feldes gegenüber dem MgCl₂ · 6H₂O (Bischoffit)-Feldes auf. Während das Bischoffit-Feld zwischen 0° und 80° in der Dreiecksdarstellung kaum an Größe gewinnt, nimmt das Mg(NO₃)₂ · 6H₂O-Feld, das schon bei 0° erheblich größer ist als das Bischoffit-Feld im gleichen Temperaturintervall um das 2—3 fache zu.

²⁶⁾ Kalirohsalze, v. W. Michels, S. 104.

²⁷⁾ Kali 17, 248 [1923].

Gleichung der Geraden Cp.

$$\frac{K_2}{Mg} = \frac{25,0}{20,0} \quad 20,0 K_2 - 25,0 Mg = 0 \quad (I)$$

Gleichung der Geraden QH.

$$\begin{aligned} H &= 0,0 Mg & 52,0 Na_2 \\ Q &= 52,5 Mg & 13,5 Na_2 \\ & - 52,5 Mg & 38,5 Na_2 \\ \hline Na_2 &= 52,0 - \frac{38,5 Mg}{52,5} \\ 38,5 Mg + 52,5 Na_2 &= 2730 \end{aligned} \quad (II)$$

Allgemeine Koordinatengleichung.

$$K_2 + Mg + Na_2 = 100 \quad (III)$$

Die Auflösung der Gleichung (I), (II) und (III) ergibt:

$$p_1 = 39,5 K_2 + 31,5 Mg + 29,0 Na_2$$

Berechnung des Wassergehaltes von p und p₁.

$$\begin{aligned} H &= 0,0 Mg & 315 H_2O \\ Q &= 52,5 Mg & 400 H_2O \\ & - 52,5 Mg & 85 H_2O \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich für den Wassergehalt von p₁:

$$\text{H}_2\text{O}_{p_1} = 315 + \frac{85 \text{ M}_g}{52,5} = 365$$

und hieraus und aus C der Wassergehalt von p:

$$\begin{aligned} C &= 0,0 \text{ K}_2 && 635 \text{ H}_2\text{O} \\ p_1 &= 39,5 \text{ K}_2 && 365 \text{ H}_2\text{O} \\ & && 39,5 \text{ K}_2 && - 270 \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O}_p = 635 - \frac{270}{39,5} \text{ K}_2 = 465$$

Die Punkte p und p₁ werden also folgendermaßen dargestellt, in Mol auf 100 Mol Salz:

$$\begin{aligned} p_1 &= 39,5 \text{ K}_2 + 31,5 \text{ Mg} + 29,0 \text{ Na}_2 + 365 \text{ H}_2\text{O} \\ p &= 25,0 \text{ K}_2 + 20,0 \text{ Mg} + 55,0 \text{ Na}_2 + 405 \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

oder in g/100 g H₂O

$$\begin{aligned} p &= 60,5 \text{ g KNO}_3 + 35,5 \text{ g Mg(NO}_3)_2 + 111,5 \text{ g NaNO}_3 + 100 \text{ g H}_2\text{O} \\ p_1 &= 122,2 \text{ g KNO}_3 + 71,7 \text{ g Mg(NO}_3)_2 + 75,8 \text{ g NaNO}_3 + 100 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Es kann nun von p bis p₁ die Menge ausgefallenes NaNO₃ und die Menge verdampften Wassers durch einfache Subtraktion berechnet werden:

$$\begin{aligned} p &= 60,5 \text{ g KNO}_3 + 35,5 \text{ g Mg(NO}_3)_2 + 111,5 \text{ g NaNO}_3 + 100 \text{ g H}_2\text{O} \\ p_1 &= 60,5 \text{ g KNO}_3 + 35,5 \text{ g Mg(NO}_3)_2 + 37,5 \text{ g NaNO}_3 + 49,5 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Von } p \text{ bis } p_1 \text{ ausgefallen} &&& 74,0 \text{ g NaNO}_3 \\ \text{verdampft} &&& 50,5 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Ähnlich ergibt sich für die Verdampfung von p₁ bis Q:

$$\begin{aligned} p_1 &= 60,5 \text{ g KNO}_3 + 35,5 \text{ g Mg(NO}_3)_2 + 37,5 \text{ g NaNO}_3 + 49,5 \text{ g H}_2\text{O} \\ Q &= 19,8 \text{ g KNO}_3 + 35,5 \text{ g Mg(NO}_3)_2 + 12,3 \text{ g NaNO}_3 + 32,7 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{von } p_1 \text{ bis } Q \text{ ausgefallen} &&& 40,7 \text{ g KNO}_3 + 25,2 \text{ g NaNO}_3 \\ \text{verdampft} &&& 16,8 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Eine Lösung p, die bei 80° auf 100 g H₂O 60,5 g KNO₃, 35,5 g Mg(NO₃)₂ und 111,5 g NaNO₃ enthält, läßt also bei isothermer Verdampfung von 50,5 g H₂O, 74,0 g reines Natriumnitrat fallen. Erst dann fällt Kaliumnitrat neben Natriumnitrat aus, und zwar bei weiterer Verdampfung von 16,8 g H₂O fällt ein Gemisch von 40,7 g KNO₃ neben 25,2 g NaNO₃ aus. Wird noch weiter eingedampft, so fällt auch Magnesiumnitrat aus. Bis zu diesem Punkt können also 67,3% des Wassers verdampft werden.

β) Kristallisation durch Abkühlung auf 0°.

Die Menge und Zusammensetzung des Kristallproduktes läßt sich aus den gegebenen Mengen des Punktes p bei 80° verrechnen, denn bis zur Kristallisation von Kaliumnitrat bleibt das Verhältnis KNO₃ : Mg(NO₃)₂ : H₂O konstant und nach Beginn der Ausscheidung von KNO₃ immer noch das Verhältnis Mg(NO₃)₂ : H₂O.

In Fig. 5 ist auf der Ordinate der Wassergehalt der Punkte H und Q von 0° bis 80° aufgetragen, auf der Abszisse das dazugehörige Mg-Verhältnis. Da dieses Verhältnis auch für p₈₀ bekannt ist, so findet man für alle Temperaturen das Molverhältnis H₂O : Mg(NO₃)₂ im Schnittpunkt der Geraden HQ mit Op₈₀.

Hieraus läßt sich die Lage des Punktes p für alle Temperaturen in der Dreiecksdarstellung bestimmen, denn p muß auch im Dreieck auf der Geraden HQ liegen. Man findet so für:

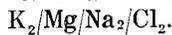
$$\begin{aligned} p_0' &= 14,5 \text{ K}_2 + 43,5 \text{ Mg} + 42,0 \text{ Na}_2 + 1015 \text{ H}_2\text{O} \\ p_{20}' &= 21,5 \text{ K}_2 + 34,0 \text{ Mg} + 49,5 \text{ Na}_2 + 795 \text{ H}_2\text{O} \\ p_{40}' &= 29,5 \text{ K}_2 + 26,0 \text{ Mg} + 44,5 \text{ Na}_2 + 605 \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

p₀' umgerechnet auf die gleiche Menge wie p₈₀ ergibt:

$$p_0 = 11,5 \text{ K}_2 + 20,0 \text{ Mg} + 25,5 \text{ Na}_2 + 465 \text{ H}_2\text{O}$$

Es sind also bei Abkühlung auf 0° von 25,5 Mol K₂(NO₃)₂ 13,5 Mol = 54% ausgefallen und von 55,0 Mol Na₂(NO₃)₂ 59,5 Mol = 53,7%.

2. Punkte R und S. Das ternäre System



Dieses System ist von van't Hoff und seinen Schülern untersucht worden, in neuerer Zeit auch von Serowy²⁸⁾.

b) Die reziproken Salzpaare.

1. Punkte T, U und V. Das System K₂/Mg/Cl₂/(NO₃)₂.

Für die Konversion von KCl mit Mg(NO₃)₂ bildet dieses System die Grundlage²⁹⁾. Es ist aufgebaut aus den binären Systemen K₂/Mg/(NO₃)₂ (Punkt G), K₂/Mg/Cl₂ (Punkte I und K), K₂/Cl₂/(NO₃)₂ (Punkt N) und Mg/Cl₂/(NO₃)₂ (Punkt O). Fig. 6 bringt die graphische Darstellung für die Temperaturen 0° und 60°. Sie zeigt deutlich innerhalb wie weit gezogener Grenzen die Herstellung von Kaliumnitrat durchführbar ist.

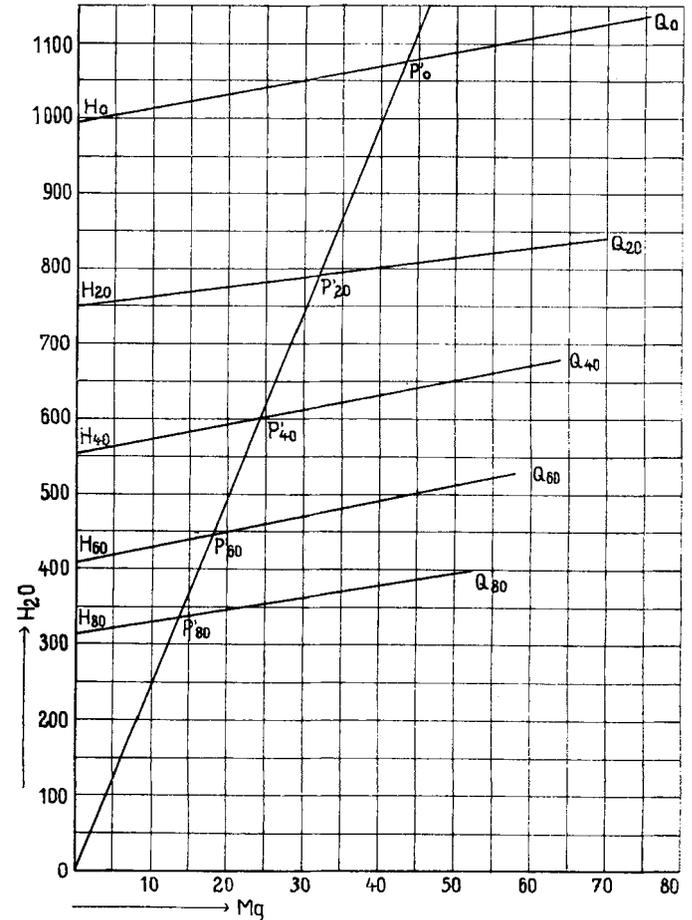


Fig. 5.

Weiter ergibt sich, daß KNO₃ und Carnallit nebeneinander als Bodenkörper beständig sind, während dies bei Mg(NO₃)₂·6 H₂O und KCl nicht der Fall ist. Magnesiumnitrat steht aus verschiedenen Rohstoffen in unerschöpflichen Mengen zur Verfügung, sobald am beliebigen Ort synthetische Salpetersäure hergestellt wird, sei es nun aus den Dolomitvorkommen oder aus den magnesiumhaltigen Kaliohsalzen.

Es kann hier nicht näher auf die Anwendung dieses Systems auf die einzelnen sich im Betrieb ergebenden Schwierigkeiten eingegangen werden; nur sei hier wenigstens die so wichtige Frage der Magnesiumchloridabstoßung berührt. Nach Ausscheidung des Salpeters bleibt eine stark stickstoffhaltige Magnesiumchloridlauge übrig, die weder des Stickstoffgehaltes wegen abgestoßen werden kann, noch des nach jedem Arbeitsgang sich anreichernden Magnesiumchlorids wegen, wieder in den Betrieb zurückgenommen werden kann.

Das Magnesiumchlorid kann nur über dem Umweg des Carnallits abgestoßen werden; dadurch kann das Magnesiumchlorid in fester Form von den stickstoffhaltigen Laugen getrennt werden. Hierzu wäre es also

²⁸⁾ Kali 17, 23, 347 [1923].

²⁹⁾ D. R. P. 321 030 und 335 819.

erforderlich, die Konversion mit einem Überschuß an Kaliumchlorid auszuführen, und zwar stöchiometrisch auf 1 Mol Mg(NO₃)₂ · 3 Mol KCl. Es fragt sich nun, ob es vorteilhafter ist, das gesamte Kaliumchlorid sofort zu verarbeiten, oder etwa erst mit 2 Mol KCl zu konvertieren und in einem späteren Arbeitsgange ein weiteres Mol KCl für die Abscheidung des Chlormagnesiums als Carnallit hinzuzufügen. Unser Diagramm gibt nun Aufschluß, wie am vorteilhaftesten vorzugehen ist. Man wird bei möglichst hoher Temperatur mit einem Überschuß an Magnesiumnitrat verlösen und läßt dann bei möglichst tiefer Temperatur kristallisieren (wenn möglich Anwendung von künstlicher Kälte). Der Überschuß an Magnesiumnitrat soll so bemessen sein, daß bei Abkühlung und

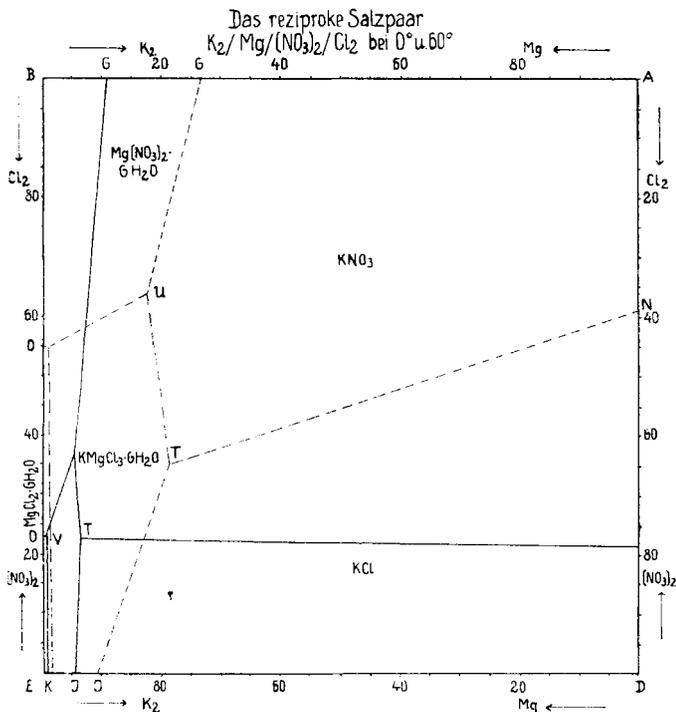


Fig. 6.

Kristallisation der Punkt T₀ erreicht wird. Erst dann gibt man der Mutterlauge neue Mengen Kaliumchlorid zu, um im Verdampfer zu Carnallitausscheidung zu gelangen. Da das Carnallitfeld mit der Temperatur beträchtlich wächst, so wird man bei möglichst hoher Temperatur verdampfen und der Lösung durch Beigabe von Kaliumchlorid eine solche Zusammensetzung geben, daß bei genügend durchgeführter Verdampfung und Abkühlung der Punkt V₀ erreicht wird. (Praktisch wird man jedoch die Verdampfung nicht so weit durchführen können.) Man vermeidet dadurch einen unnützen Kreislauf von festem Kaliumchlorid oder Kaliumnitrat. Es fällt um so mehr Carnallit an, je öfter man die Verdampfarbeit unter erneuter Zugabe von Kaliumchlorid wiederholt. Es ist Aufgabe des Betriebes, hier die wirtschaftlichste Grenze zu ziehen, er kann aber dieser Aufgabe nur gerecht werden bei rechnerischer Berücksichtigung der vorliegenden Gleichgewichte. Das Bild verschiebt sich natürlich bei Gegenwart von Natriumchlorid, es ist in dem Fall nicht V₀ anzustreben, sondern D.

2. Punkte W und X. Das System K₂/Na₂/(NO₃)₂/Cl₂.

Dieses System bildet die Grundlage für die bis jetzt gebräuchlichste Herstellung von Kalisalpeter, für die Konversion von NaNO₃ mit KCl. Es ist aus folgenden, teilweise schon früher, besprochenen Zwei-Salzsystemen

aufgebaut: K₂/Na₂/(NO₃)₂ (Punkt H), K₂/Na₂/Cl₂ (Punkt L), K₂/(NO₃)₂/Cl₂ (Punkt N) und Na₂/(NO₃)₂ (Punkt P).

Bereits früher hat Kenjiro Uyeda³⁰⁾, die Gleichgewichte dieses Systems bei 25° bestimmt; Reinders³¹⁾ hat diese Untersuchungen für die Temperaturen 5°, 50° und 100° ergänzt. Wir haben Abweichungen von den Werten von Reinders gefunden. Fig. 7 und 8 ermöglichen einen Vergleich, in Fig. 7 sind unsere Werte interpoliert auf die von Reinders angewandten Temperaturen, in Fig. 8 ist umgekehrt verfahren.

Da unsere Untersuchungen zeitlich begrenzt werden mußten, und wir auch nur zunächst eine solche Genauigkeit erzielen wollten, wie sie für betriebliche Anforderungen nötig war, so können die von uns gebrachten Werte

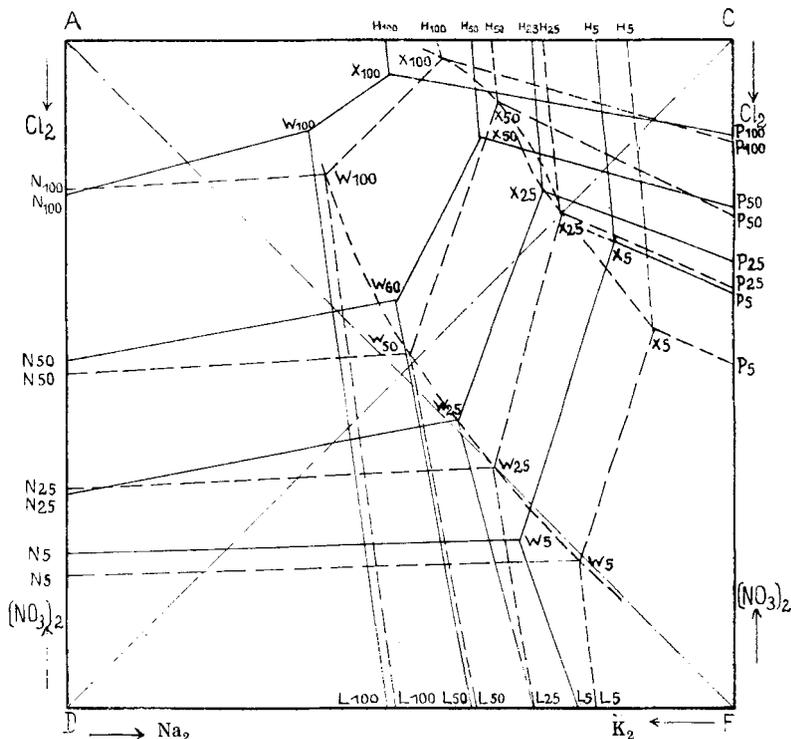


Fig. 7.

nicht ohne weiteres als eine Korrektur von Reinders betrachtet werden. Bei Anwendung eines genaueren Thermostaten als uns zur Verfügung stand und unter Ausdehnung der Rührzeit der Lösungen mit dem Bodenkörper, mögen sich unsere Werte wohl noch etwas verschieben. Eine genaue wissenschaftliche Nachprüfung scheint aber bei der hohen technischen Bedeutung dieses Systems geboten. Zu denken gibt die unregelmäßige S-Form der Polytherme von Reinders für den Dreisalzpunkt X, die Unregelmäßigkeit kommt sowohl für die direkt von ihm gefundenen Werte zum Ausdruck, als auch bei Interpolation seiner Werte für die von uns angewandte Temperatur. Demgegenüber zeigen die Polythermen von X und W nach unseren Versuchen einen gleichmäßigen Verlauf, gleichgültig ob interpoliert auf die Werte von Reinders oder direkt in die Zeichnung eingetragen.

Die rechnerische Behandlung des Systems für die Technik ist bereits früher ausführlich von Reinders gegeben worden, in neuerer Zeit auch von Althammer³²⁾.

³⁰⁾ Mem. of the Coll. of Science Ing. Kyoto Imp. Univ. 1909, 10 II, S. 245.

³¹⁾ Z. anorg. Ch. 93, 202 [1915].

³²⁾ Mitteilungen Kalifornischungsanstalt 1924.

3. Punkte Y und Z. Das System $Na_2/Mg/Cl_2/(NO_3)_2$.

Fig. 9 bringt die graphische Darstellung.

Dieses System, chemisch scheinbar so nahe mit dem System $K_2/Mg/Cl_2/(NO_3)_2$ verwandt, weist für die praktische Auswertung erhebliche Unterschiede gegen dieses auf. Eine Konversion von $Mg(NO_3)_2$ mit NaCl ist praktisch unmöglich, eine dem Kaliumnitrat analoge Fabrikation von Natriumnitrat ist nicht durchführbar. Außerdem zeigt

um überhaupt eine Darstellung in der Ebene zu ermöglichen. Es ist NaCl ausgeschaltet, und zwar deshalb gerade NaCl, weil NaCl neben sämtlichen möglichen Salzen des doppelt-ternären Systems als Bodenkörper auftreten kann.

Hiermit ist der Aufbau der Prismen für 0° , 20° , 40° und 60° vollendet; die Prismen sind in Körper unterteilt, von denen jeder einzelne das Existenzgebiet eines

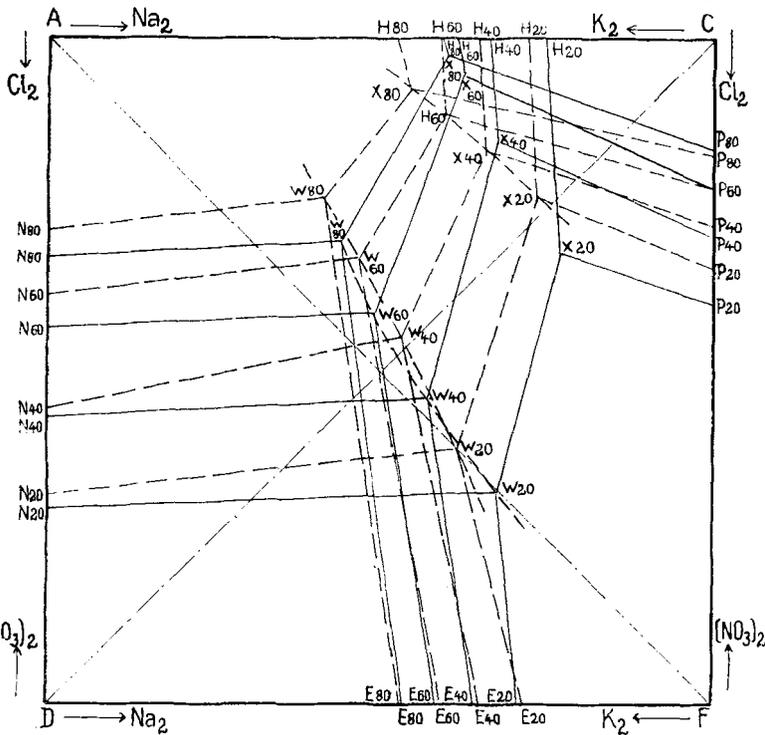


Fig. 8.

die Figur, daß das Alkalichlorid und das Magnesiumnitrat ein stabiles Salzpaar bilden, während Natriumnitrat und Magnesiumchlorid ein instabiles Salzpaar darstellen. (Die Frage, ob jemals ein Bedürfnis vorliegen wird, synthetischen Chilesalpeter herzustellen, mag unerörtert bleiben.)

Der kleinere Temperaturkoeffizient für die Löslichkeit der Natriumsalze gegenüber den Kalisalzen kommt zum Ausdruck in der kleineren Verschiebung des Punktes P auf der Kante des Quadrates im Vergleich zu Punkt N; es ist hierauf schon bei Besprechung der binären Systeme hingewiesen worden.

Einen weiteren auffallenden Unterschied gegenüber dem System $K_2/Mg/Cl_2/(NO_3)_2$ zeigt das $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Feld. Während bei 60° das Existenzgebiet von $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ neben den Kalisalzen größer als neben den Natriumsalzen ist, so ist das Umgekehrte der Fall bei 0° .

IV. Die Vier-Salzpunkte.

Den bisher besprochenen ternären Systemen und den reziproken Salzpaaren, die zusammen den äußeren Aufbau des Prismas geben, fehlt immer eine Komponente des doppelt-ternären Systems $(K_2/Mg/Na_2)((NO_3)_2/Cl_2)$. Der Hinzutritt der fünften und letzten Komponente bedingt naturgemäß neue Gleichgewichte und diese sind ausgehend von den vorhandenen Drei-Salzpunkten bestimmt worden. Es wurden in dieser Weise vier Vier-Salzpunkte gefunden, die Punkte X, Y, Z und D, deren Werte in den Tabellen 4 und 8 angegeben worden sind. Die graphische Darstellung in Dreiecksform bringt Fig. 10, allerdings unter Ausschaltung eines der möglichen Salze,

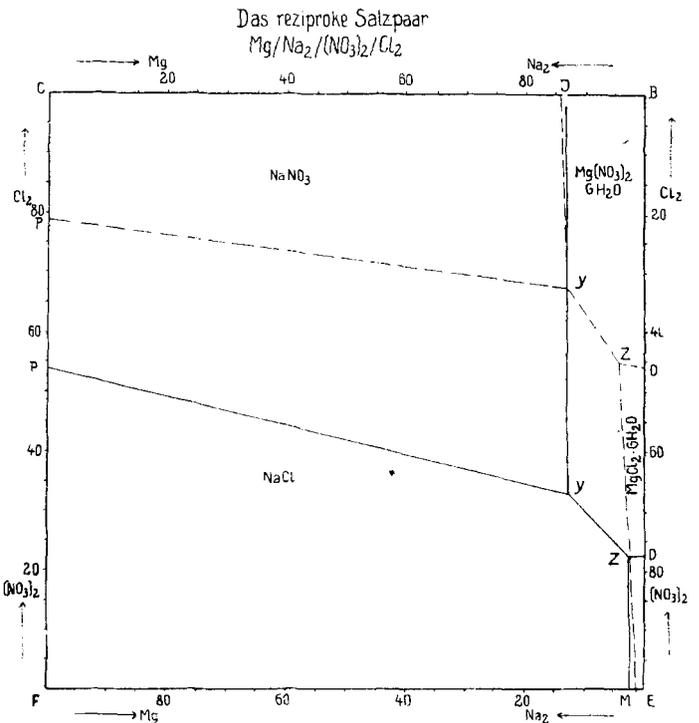


Fig. 9.

Salzes innerhalb des ganzen doppelt-ternären Systems darstellt. Ein besonderes Interesse für die Konversion von $Mg(NO_3)_2$ mit KCl können die KNO_3 , $NaNO_3$, KCl-Carnallit- und NaCl-Körper beanspruchen. Die übrigen Körper $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dürften im festen Zustand im praktischen Betrieb kaum auftreten. Es muß dort aber danach gestrebt werden, ein möglichst reines Kaliumnitrat zu erhalten; es ist also Bildung von Natriumnitrat und Kaliumchlorid zu vermeiden, während die Ausscheidung von Carnallit und Natriumchlorid bei der Verdampfarbeit zu geschehen hat, ebenfalls möglichst frei von anderen Salzen. Die Handhabe für die richtige Betriebsleitung gibt das Prisma, das schon bei oberflächlicher Betrachtung wertvolle Aufschlüsse erteilt. Das Prisma zeigt, wie bei höherer Temperatur der NaCl-Körper an Raumbeanspruchung alle übrigen überragt, während bei tiefer Temperatur dieses für den KNO_3 -Körper der Fall ist. Man kann hier auch den praktisch wichtigen Schluß ziehen, daß man bei der Verdampfung der Mutterlauge zuerst das Natriumchlorid fällt, und zwar um so mehr und um so reiner, je länger der isotherme Vorgang im Verdampfer selbst anhält. Umgekehrt wird man bei der Verdunstung in großen Kläranlagen, wie sie bei längeren Betriebsunterbrechungen auftreten können, die Ausscheidung von Kaliumnitrat überwachen müssen, um Verluste zu vermeiden.

Eine weitere wichtige allgemeine Schlußfolgerung zeigt das Prisma für die Carnallitbildung. Die Punkte X und Z liegen wesentlich weiter von der Chloridbasis entfernt als die Punkte T und U, ebenfalls sind die weiter von der Kante BE des binären Systems $Mg/(NO_3)_2/Cl_2$ entfernt; man kann also den Schluß ziehen, daß die

Gegenwart von Natriumchlorid die Carnallitbildung begünstigt.

Die Ausscheidung von Natriumnitrat könnte in Frage kommen bei Anwendung eines zu großen Überschusses an Magnesiumnitrat und zu weit durchgeführter Verdampfung, sie wird leicht zu vermeiden sein.

Eher kommt eine Ausscheidung von Kaliumchlorid in Frage, es wird an Hand der Gleichgewichte eine sorgfältige Überwachung erforderlich sein, um das Kaliumchlorid für die Carnallitbildung an richtiger Stelle zuzugeben.

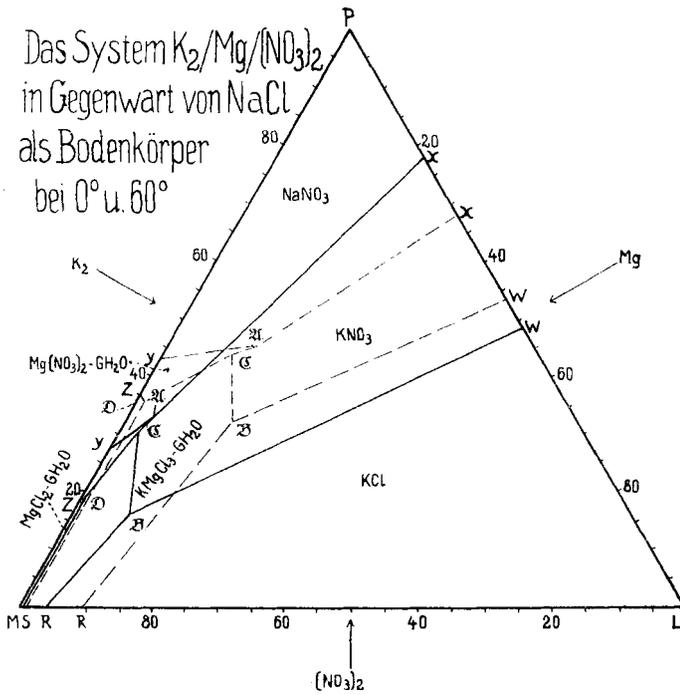


Fig. 10.

Schlußfolgerung.

Die konstanten Lösungen des doppelt-ternären Systems $(K_2/Mg/Na_2)$ $((NO_3)_2/Cl_2)$ bilden die theoretische Grundlage für verschiedene Wege zur Herstellung von Kalisalpetern im Großbetriebe. Es soll hiermit eine bescheidene Lücke in dem Fragenkomplex der Mischdünger ausgefüllt werden. Düngewert und fruchtlicher Vorsprung vor anderen Kalistickstoffdüngern stehen theoretisch unzweifelhaft fest. Ergänzend sind an drei Stellen praktische Düngeversuche durchgeführt worden, und zwar von der Agrilkulturchemischen Versuchsanstalt der Landwirtschaftskammer der Provinz Sachsen, der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt der Landwirtschaftskammer Cassel in Harleshausen und der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Weddelbrook in Holstein. Die genauen Ergebnisse sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden, sie haben aber ausnahmslos den Erwartungen entsprochen, in einigen Fällen war sogar für die Stickstoffwirkung eine erhebliche Überlegenheit über den Vergleichsdüngern (unter andern Chilesalpetern) festzustellen. Die Zeiten von Liebig, der Theoretiker, Praktiker, Chemiker und Physiologen in einer Person vereinte, sind vorbei; wir hoffen auch mit vorliegender Arbeit gezeigt zu haben, daß nur enge Zusammenarbeit von Theoretikern und Praktikern, von Chemikern und Physiologen weitere Erfolge ermöglichen, um dadurch den Ernteertrag pro Flächeneinheit soweit zu steigern, daß auch die überbevölkerten westeuropäischen Staaten ihren Bedarf an Getreide aus heimatlichem Boden decken können

[A. 182.]

Zur Abwehr.

(Eingeg. 12. Okt. 1926.)

In dieser Zeitschrift¹⁾ polemisiert die Subox A.-G. Jeßnitz (Anhalt) gegen meinen Artikel in Nr. 18 über Verbleiung durch Anstrich. Die Voraussetzungen entsprechen nicht den Tatsachen. In „Farbe und Lack“, 1925, S. 504 habe ich nicht über Subox, sondern über Versuche mit reinem Bleisuboxyd berichtet. Daß beide Pigmente sich voneinander unterscheiden, mußte die Subox A.-G. inzwischen selber zugeben. Es ist ferner selbstverständlich, daß ich nur Mikroaufnahmen, die mit derselben Vergrößerung aufgenommen sind, miteinander vergleiche. Den Schlußpassus des angezogenen Artikels widerlegt die Subox A.-G. selber, indem sie in „Farbe und Lack“ 1926, S. 473 schreibt, daß sie mir nur „Paradoxfälle“ für meine Studien zur Verfügung stellte, und ich über die wirkliche Beschaffenheit ihres Pigmentes gar nicht orientiert sei. Die reproduzierte Aufnahme von Suboxpigment stammt aber von Untersuchungen reiner Handelsware. Damit sind wohl alle Schlußfolgerungen der Subox A.-G. hinfällig geworden. Weitere experimentelle Beweise für meine Behauptungen erscheinen demnächst in der Zeitschrift „Korrosion und Metallschutz“.

[A. 286.]

Dr. A. V. Blom.

Berichtigung.

In dem Aufsatz von J. Obrist und O. Manfred „Zur Frage der Wertbestimmung von Kaseinkunsthorn“ Z. ang. Ch. 39, 1293 [1926], muß es S. 1293, rechte Spalte, Zeile 18 von unten heißen: d) „das Alkalit- oder Pulverpreßverfahren ... (statt Alkalit- ...)“ und S. 1299, linke Spalte, Zeile 7 von oben: „So ergaben z. B. Sicalitstäbe ...“ (statt Silicat ...).

Neue Apparate.

Flüssigkeitspumpe aus Glas für Laboratoriumszwecke

von M. STRAUMANIS, Riga.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

(Eingeg. 10. Juni 1926.)

Es gab bisher keine bequeme Pumpe aus Glas, die in Laboratorien zum Pumpen verschiedener Flüssigkeiten dienen könnte. Es ist mir gelungen, eine solche, durch geeignete Kombination schon längst bekannter Prinzipien, zu konstruieren.

Die Pumpe besteht aus 3 Teilen (s. Zeichnung): 1. einer Druckpumpe aus Glas, 2. einer Vorrichtung zum Komprimieren und Ausdehnen des Gases bzw. Luft (kurz Kompressor) und 3. dem mechanischen Antrieb aus Metall.

Die Druckpumpe wird durch die Arbeit des Kompressors zum Funktionieren gebracht. Die Pumpe selbst kann mit den Enden a und b an eine beliebige Stelle der Apparatur angeschmolzen oder anderswie verbunden werden. Das Glasrohr c wird dann mit Hilfe eines stärkeren Schlauches (auch Vakuumschlauch) mit dem Kompressor verbunden, den man natürlich auf eine bequeme Stelle des Tisches setzen kann.

Der Kompressor besteht aus zwei ineinandergeschobenen Glasrohren d und e, die in ein Gefäß f gesetzt sind, wo das untere Ende der inneren Röhre e befestigt ist. Die Zwischenräume der Röhren sind mit Paraffinöl ausgefüllt. Durch den mechanischen Antrieb wird das Glasrohr d gehoben und gesenkt, wodurch Luft komprimiert und ausgedehnt und die Pumpe in Betrieb

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 1124 [1926].