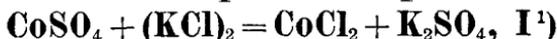


Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Aachen

Das reziproke Salzpaar



Von A. Benrath und G. Ritter²⁾

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1939)

Als wir uns entschlossen, die in dem hiesigen Laboratorium von D. Längauer³⁾ begonnene Untersuchung über das reziproke Salzpaar $\text{CoSO}_4 + (\text{KCl})_2 = \text{CoCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ fortzusetzen, waren außer der Ermittlung der Paragenesen folgende Sonderfragen zu beantworten. Zunächst mußte festgestellt werden, welches Existenzgebiet das unterdessen von H. Benrath⁴⁾ aufgefundene Vierhydrat des Kobaltchlorids besitzt; dann mußte geprüft werden, ob die wasserärmeren Formen des Kobaltchlorids, nämlich das Vier- und das Zweihydrat, ebensowenig mit dem Kaliumchlorid ein Doppelsalz geben wie das Sechshydrat; schließlich mußte die neuerdings von W. Schröder⁵⁾ wieder angeschnittene Frage studiert werden, ob, wie A. Benrath⁶⁾ angenommen hat, der Schönit bei etwa 95° von dem Kieserit und dem Kaliumsulfat verdrängt wird, oder ob sich noch ein Feld des Leonits, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, einschiebt.

Im Laufe der Untersuchung hat sich ergeben, daß tatsächlich das Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Paragenese mit dem Vier- und dem Zweihydrat des Kobaltchlorids besteht und daß oberhalb von 98° der Leonit in einem schmalen Felde auftritt.

¹⁾ Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

²⁾ D 82.

³⁾ D. Längauer, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 180 (1933).

⁴⁾ H. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 142 (1934).

⁵⁾ W. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 402 (1938).

⁶⁾ A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 169 (1932).

Wir bringen nun im folgenden ein Verzeichnis der elf in dem System auftretenden Einzel- und Doppelsalze mit den in den Tabellen und den Abbildungen verwendeten abgekürzten Bezeichnungen:

1. Kaliumchlorid, KCl ; 2. Kaliumsulfat, K_2SO_4 ; 3. Kobaltchlorid-sechshydrat, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; 4. Kobaltchlorid-vierhydrat, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$; 5. Kobaltchlorid-zweihydrat, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$; 6. Kobaltsulfat-siebenhydrat, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 7. Kobaltsulfat-sechshydrat, $CoSO_4 \cdot 6H_2O$; 8. Kobaltsulfat-einhydrat (Kieserit), $CoSO_4 \cdot H_2O$; 9. Kobalt-kaliumsulfat-sechshydrat, $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (Schönit), Sch; 10. Kobalt-kaliumsulfat-vierhydrat, $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (Leonit), L; 11. Kobalt-kaliumchlorid, $CoCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$, D.

Die Versuchsergebnisse werden in drei Abschnitten vorgelegt:

- I. Die Isothermen des Systems bei 0° , 38° , 50° , 75° und 100° .
- II. Die Polythermen der Randsysteme zwischen 0° und 100° .
- III. Die Gesamtpolytherme des Systems.

Es wurde die Arbeitsweise angewandt, die sich in dem hiesigen Laboratorium seit vielen Jahren bewährt hat. Wechselnde Mengen der Salze wurden mit so viel Wasser versetzt, daß noch eine zur Analyse ausreichende Menge Bodenkörper blieb, und das Gemisch bei konstanter Temperatur so lange gerührt, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Dann wurden die Lösung und der feuchte Bodenkörper analysiert und die Zusammensetzung des trockenen Bodenkörpers mit Hilfe der Restmethode ermittelt.

Das Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung elektroanalytisch ausgefällt, das Chlor gravimetrisch als Silberchlorid, das Sulfat als Bariumsulfat bestimmt.

Bei der graphischen Auftragung wurden die von E. Jäncke angegebenen Methoden benutzt. Für die Randsysteme wurde die *x-m-t*-Darstellung angewendet. Auf einer Strecke, die 100 Moleküle des trockenen Salzgemisches darstellt, wird das Mischungsverhältnis x bzw. $100-x$ der Anzahl der trockenen Moleküle der beiden Salze aufgetragen. m bedeutet als Wert für die Verdünnung die Anzahl von Molekülen Wasser, die

auf 1 Molekül des wasserfreien Salzgemisches entfällt. Die Werte von m werden senkrecht zu der x -Koordinate aufgetragen, t , die Temperaturkoordinate, wird senkrecht zu der von x und m gebildeten Fläche errichtet.

Die Isothermen des reziproken Salzpaares werden nach der a - b - m -Darstellung aufgetragen. Die eine Seite einer quadratischen Grundfläche entspricht 100 Ionen des Gemisches der Kationen, die dazu senkrechte Seite 100 Ionen des Gemisches der Anionen, a ist das Mischungsverhältnis eines Kations, b dasjenige eines Anions, m , senkrecht zu der Grundfläche aufgetragen, ist die Verdünnung wie bei der x - m - t -Darstellung.

Die Polythermen des reziproken Salzpaares werden nach der a - b - t -Darstellung aufgetragen, indem t , die Temperaturkoordinate, senkrecht zu der quadratischen Grundfläche errichtet wird. Da bei dieser Darstellung die 3 Raumkoordinaten in Anspruch genommen sind, so kann man die Konzentration ausgezeichneter Punkte nur dadurch zum Ausdruck bringen, daß man ihre Werte zahlenmäßig angibt.

Für die Zustandsdiagramme ist nur die Konzentration der mit dem Bodenkörper im Gleichgewichte stehenden Lösungen von Bedeutung. Die Analyse der feuchten Bodenkörper dient nur zur Extrapolation der Zusammensetzung der trockenen Bodenkörper. Deshalb bringen wir, um das Zahlenmaterial nicht über Gebühr anzuhäufen, in den folgenden Tabellen nur die Zusammensetzung der Lösungen. Die nach der Restmethode ermittelten Bodenkörper wurden weitgehend mikroskopisch kontrolliert.

Da das Gleichgewicht sich bei höherer Temperatur sehr viel schneller einstellt als bei niederer, so wurde als Rührdauer bei 100° etwa 1 Woche, bei 0° etwa 7 Wochen gewählt.

Die Isotherme bei 0°

Weil bei 0° dieselben Einzel- und Doppelsalze nebeneinander beständig sind wie bei 25° , so konnten wir uns darauf beschränken, die ausgezeichneten Zwei- und Dreisalzpunkte festzulegen, sie bei der graphischen Darstellung miteinander zu verbinden und so das Zustandsdiagramm zu konstruieren. Die Rührdauer betrug etwa 7 Wochen.

Tabelle 1

Gewichtsprozente				a-b-m-Darstellung			Feste Phase
Cl ₂	SO ₄	K ₂	Co	a (K ₂)	b (Cl ₂)	m (H ₂ O)	

1. Zweisalzpunkte

16,0	2,46	—	14,83	0,0	90,0	14,7	CoCl ₂ .6, CoSO ₄ .7
—	4,77	3,26	0,47	84,9	0,0	103,6	K ₂ SO ₄ , Sch
—	20,85	1,10	7,73	9,7	0,0	29,6	CoSO ₄ .7, Sch
18,69	—	2,85	12,90	14,25	100	14,4	KCl, CoCl ₂ .6
10,35	0,59	11,86	0,0	100	96,0	28,4	KCl, K ₂ SO ₄ .d'Ans

2. Dreisalzpunkte

17,70	1,56	2,64	13,50	14,0	93,8	13,68	KCl, CoCl ₂ .6, CoSO ₄ .7
10,43	1,10	3,91	6,40	31,6	92,9	27,4	KCl, CoSO ₄ .7, Sch
10,75	0,98	10,10	1,91	79,9	93,6	26,2	KCl, K ₂ SO ₄ , Sch

Abb. 1 gibt das Diagramm in der a-b-Darstellung, Abb. 2 in der a-b-m-Darstellung.

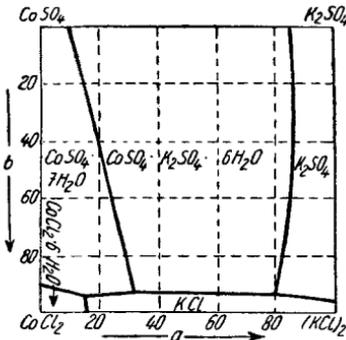


Abb. 1. Isotherme bei 0°. a-b-Darstellung.

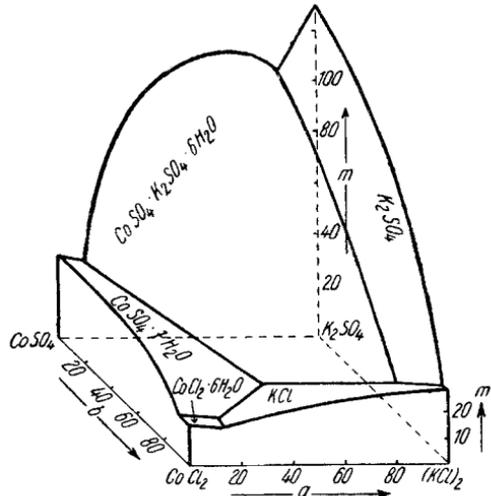


Abb. 2. Isotherme bei 0°. a-b-m-Darstellung.

Die Isotherme bei 38°

Weil die Löslichkeit des Kobaltchlorids sehr viel größer ist als diejenige des Sulfats, so konnte man vermuten, daß das Siebenhydrat des Kobaltsulfats unter dem Einflusse des Chlorids entwässert würde. Auch liegt die Arbeitstemperatur in der Nähe der Umwandlungstemperatur des Kobaltchlorid-Sechshydrates, so daß es nicht unmöglich schien, daß das Vierhydrat

des Kobaltchlorids in dem System aufträte. Deshalb genügte es nicht, die ausgezeichneten Punkte zu bestimmen, sondern es mußte der Verlauf der Zweisalzzlinien studiert werden. Die Rührdauer betrug 5 Wochen.

Tabelle 2

Gewichtsprozente				a-b-m-Darstellung			Feste Phase
Cl ₂	SO ₄	K ₂	Co	a (K ₂)	b (Cl ₂)	m (H ₂ O)	
1. Zweisalzzlinie KCl, K ₂ SO ₄							
13,20	0,72	15,08	0,0	100	96,1	20,4	} KCl, K ₂ SO ₄
13,60	1,04	13,20	1,95	83,7	94,8	18,9	
13,75	1,49	12,35	2,97	75,9	92,7	16,55	
13,88	1,80	12,18	3,43	72,8	91,3	17,80	
12,52	2,29	11,10	3,40	71,2	88,4	19,55	
13,80	2,00	11,85	3,75	70,8	90,5	17,7	} Dreisalzpunkt (Sch)
13,90	2,02	11,85	3,85	69,9	90,4	17,52	
2. Zweisalzzlinie KCl, Schönit							
13,78	1,90	11,35	4,04	68,0	90,8	17,75	} KCl, Sch
13,05	1,95	24,8	4,20	67,4	90,8	17,50	
14,25	2,02	11,10	4,68	64,3	90,7	17,0	
15,15	2,09	8,93	7,12	48,8	90,7	17,0	
14,00	2,20	8,28	6,70	51,6	90,3	15,75	
15,30	2,26	9,10	7,16	49,0	89,8	15,4	
3. Zweisalzzlinie K ₂ SO ₄ , Schönit							
0,0	10,30	6,0	1,78	71,5	0,0	42,5	} K ₂ SO ₄ , Sch
0,01	10,25	6,00	1,78	71,8	0,16	42,7	
2,27	7,35	6,22	1,72	73,0	30,8	40,7	
5,03	5,16	7,32	1,82	75,4	56,9	36,1	
10,90	2,59	10,50	2,73	74,5	85,0	27,2	
12,93	1,87	11,03	3,56	70,1	90,4	20,3	
4. Zweisalzzlinie KCl, CoCl ₂ ·6 H ₂ O							
26,7	0,0	4,50	18,15	15,8	100	7,80	} KCl, CoCl ₂ ·6
26,5	0,52	5,34	18,24	18,20	98,6	7,27	
26,3	1,14	3,45	18,4	18,30	96,8	7,12	
24,4	2,48	4,92	18,00	17,10	93,0	7,56	} Dreisalzp. (CoSO ₄ ·6)
5. Zweisalzzlinie CoSO ₄ ·7 H ₂ O, Schönit							
0,0	21,3	1,85	11,7	10,50	0,0	16,35	CoSO ₄ ·7, Sch
7,9	11,68	2,06	12,08	11,45	47,8	15,8	Dreisalz. (CoSO ₄ ·6)
6. Zweisalzpunkt CoCl ₂ ·6 H ₂ O, CoSO ₄ ·6 H ₂ O							
19,30	2,91	0,0	18,30	0,0	90,2	10,56	CoSO ₄ ·6, CoCl ₂ ·6

Ausgezeichnete Punkte

Sicher bestimmt sind folgende ausgezeichnete Punkte:

a	b	m	Feste Phasen
1. Zweisalzpunkte			
71,5	0,0	42,5	K_2SO_4 , Sch
100	96,1	20,4	K_2SO_4 , KCl
15,8	100	7,8	KCl, $CoCl_2 \cdot 6$
0,0	90,2	10,56	$CoCl_2 \cdot 6$, $CoSO_4 \cdot 6$
0,0	49,1	17,60	$CoSO_4 \cdot 7$, $CoSO_4 \cdot 6$
10,50	0,0	16,35	$CoSO_4 \cdot 7$, Sch
2. Dreisalzpunkte			
11,45	47,8	15,8	$CoSO_4 \cdot 7$, $CoSO_4 \cdot 6$, Sch
17,10	93,0	7,56	KCl, $CoSO_4 \cdot 6$, $CoCl_2 \cdot 6$
70,0	90,4	17,50	KCl, K_2SO_4 , Sch

Es gelang nicht, den Dreisalzpunkt KCl, $CoSO_4 \cdot 6$, Sch experimentell sicherzustellen. Er wurde mit beträchtlicher Unsicherheit extrapoliert zu $a = 23$, $b = 87$, $m = 7,7$.

Abb. 3 gibt die a - b -Darstellung. Abb. 4 die a - b - m -Darstellung des Systems.

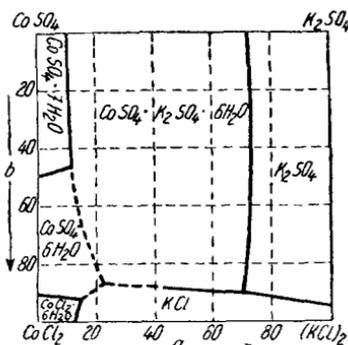


Abb. 3. Isotherme bei 38°. a - b -Darstellung.

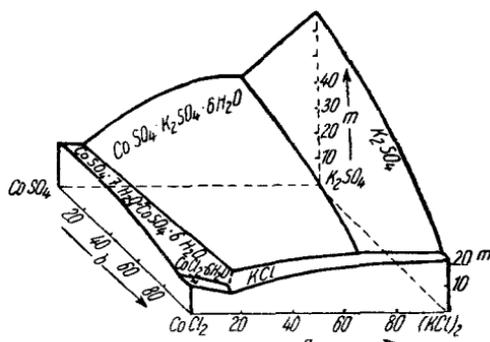


Abb. 4. Isotherme bei 38°. a - b - m -Darstellung.

Die Isotherme bei 50°

Tabelle 3

Gewichtsprozente				a - b - m -Darstellung			Feste Phasen
Cl ₂	SO ₄	K ₂	Co	a (K ₂)	b (Cl ₂)	m (H ₂ O)	

1. Zweisalzpunkt KCl, K_2SO_4

14,1	0,97	17,42	0,0	100	95,2	18,2	KCl, K_2SO_4
------	------	-------	-----	-----	------	------	----------------

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gewichtsprozent				a-b-m-Darstellung			Feste Phasen
Cl ₂	SO ₄	K ₂	Co	a (K ₂)	b (Cl ₂)	m (H ₂ O)	

2. Zweisalzlinie K₂SO₄, Schönit

0,0	12,1	6,43	2,59	65,4	0,0	34,6	} K ₂ SO ₄ , Sch
2,58	8,96	7,06	2,30	70,0	28,0	34,2	
5,55	8,34	9,76	2,36	75,8	47,4	24,9	
5,25	6,44	7,97	2,29	72,5	52,5	28,7	
5,68	6,15	7,91	2,47	70,8	59,5	30,0	
14,89	2,63	13,35	3,77	72,9	83,6	15,4	
14,87	2,56	12,10	4,76	65,9	88,7	15,50	
14,89	2,59	12,00	4,88	65,1	88,6	15,40	
14,75	2,66	11,82	4,96	64,4	88,4	15,55	

3. Zweisalzlinie KCl, Schönit

15,00	2,76	11,38	5,56	60,9	88,1	15,10	} KCl, Sch
15,92	2,75	10,20	7,14	52,0	88,8	14,05	
21,4	4,19	6,50	15,45	24,2	87,3	8,29	
22,2	4,20	6,16	16,36	22,1	87,6	7,95	} Dreisalzpt. (CoSO ₄ .1)
22,9	4,62	6,72	16,73	22,3	87,1	7,39	

4. Zweisalzlinie Schönit, CoSO₄.6H₂O

0,0	22,3	1,62	12,74	7,2	0,0	15,20	} Sch, CoSO ₄ .6
7,72	14,05	2,04	13,50	10,23	42,6	13,65	
14,51	9,23	2,96	15,49	12,62	68,2	10,70	

5. Zweisalzlinie CoCl₂.4H₂O, CoSO₄.H₂O

23,7	2,41	0,0	21,2	0,0	93,0	8,10	} CoCl ₂ .4, CoSO ₄ .1
25,8	4,04	2,70	21,9	8,52	89,6	6,23	
26,1	3,53	2,79	21,8	8,82	90,9	6,36	
26,4	2,84	3,10	21,3	9,91	92,5	6,42	

6. Zweisalzlinie CoCl₂.4H₂O, Doppelsalz

28,1	0,0	2,70	21,3	8,60	100	6,73	} CoCl ₂ .4, D
27,9	0,43	2,94	21,2	9,5	98,9	6,66	
27,6	0,79	3,09	21,1	9,98	97,9	6,62	
26,7	2,42	2,75	21,6	8,76	93,8	6,84	

7. Zweisalzlinie KCl, Doppelsalz

28,4	0,0	6,60	18,60	21,2	100	6,48	} KCl, D
28,0	0,37	6,74	18,45	21,7	99,0	6,48	
28,0	0,50	6,68	18,57	21,3	98,7	6,44	
27,8	1,05	7,10	18,35	22,6	97,4	6,32	
27,4	1,64	6,52	18,75	20,8	95,8	6,32	
27,6	2,14	7,10	18,48	22,6	94,6	6,22	

Dreisalzpt. (CoSO₄.1)

Ausgezeichnete Punkte

a	b	m	Feste Phasen
---	---	---	--------------

1. Zweisalzpunkte

65,4	0,0	34,6	K_2SO_4 , Sch
100	95,2	18,2	K_2SO_4 , KCl
21,2	100	6,48	KCl, D
8,6	100	6,73	$CoCl_2 \cdot 4H_2O$, D
0,0	93,0	8,1	$CoCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoSO_4 \cdot 1$
0,0	62	14,7	$CoSO_4 \cdot 1$, $CoSO_4 \cdot 6$ (extrap.)
9,5	0,0	14,95	$CoSO_4 \cdot 6$, Sch

2. Dreisalzpunkte

12,62	68,2	10,70	$CoSO_4 \cdot 6$, Sch, $CoSO_4 \cdot 1$
22,1	87,6	7,95	KCl, Sch, $CoSO_4 \cdot 1$
22,6	94,6	6,22	KCl, D, $CoSO_4 \cdot 1$
9,91	92,5	6,42	$CoCl_2 \cdot 4H_2O$, D, $CoSO_4 \cdot 1$
65,1	88,6	15,40	KCl, Sch, K_2SO_4

Auf Grund dieser Daten wurde die Isotherme konstruiert. Abb. 5 gibt die a-b-Darstellung, Abb. 6 die a-b-m-Darstellung.

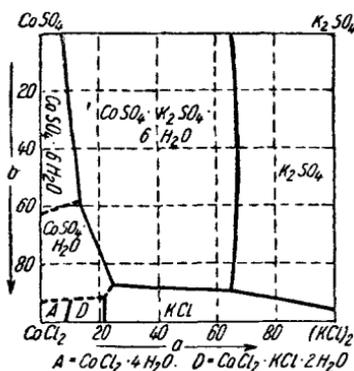


Abb. 5. Isotherme bei 50°. a-b-Darstellung.

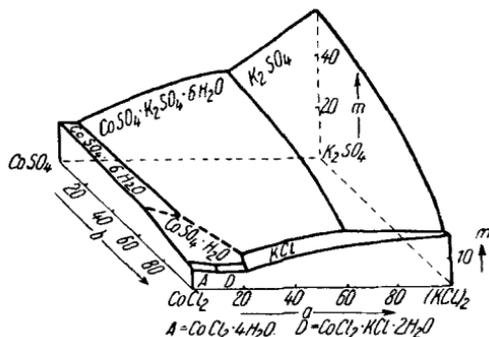


Abb. 6. Isotherme bei 50°. a-b-m-Darstellung.

Die Isotherme bei 50° unterscheidet sich von derjenigen bei 38° in mehreren Punkten. Das Kobaltchlorid tritt als Vierhydrat auf. Dieses Vierhydrat bildet mit Kaliumchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$. Das Kobaltsulfat scheidet sich aus den kobaltchloridärmeren Lösungen als Sechshydrat, aus den kobaltchloridreicheren dagegen als Monohydrat aus.

Die Isotherme bei 75°

Tabelle 4

Gewichtsprocente				a-b-m-Darstellung			Feste Phasen
Cl ₂	SO ₄	K ₂	Co	a(K ₂)	b(Cl ₂)	m(H ₂ O)	
1. Zweisalzlinie KCl, K ₂ SO ₄							
15,60	1,37	18,21	0,0	100	95,0	15,60	} KCl, K ₂ SO ₄
15,80	1,43	15,94	1,95	86,3	94,0	15,16	
15,85	1,94	14,85	3,15	78,1	91,7	14,70	
16,80	3,49	13,05	6,23	61,4	86,7	12,29	
2. Zweisalzlinie Schönit, Kaliumsulfat							
16,50	5,23	11,66	8,13	52,1	81,3	11,35	} Sch, K ₂ SO ₄
8,54	8,24	9,46	5,00	59,0	58,5	18,54	
6,13	9,69	8,66	4,51	59,3	46,1	21,1	
0,0	18,0	8,10	5,16	54,2	0,0	20,0	
3. Zweisalzlinie Schönit, KCl, K ₂ SO ₄							
20,2	6,13	9,72	13,15	35,9	81,6	8,11	} Sch, KCl
18,75	6,15	9,61	12,10	37,6	80,6	9,04	
19,33	6,43	10,97	11,70	41,6	80,4	8,46	
17,88	5,35	10,45	10,06	44,0	81,9	10,12	
16,81	5,61	11,32	8,86	49,3	80,3	10,85	} Dreisalzpunkt (K ₂ SO ₄)
17,35	5,58	12,05	8,76	51,0	80,9	10,32	
4. Zweisalzlinie Schönit und CoSO ₄ .H ₂ O							
0,0	25,3	3,28	13,15	15,80	0,0	12,20	} Sch, CoSO ₄ .1
1,13	25,0	2,95	14,2	13,55	5,77	11,50	
3,32	19,78	3,81	12,05	19,28	18,50	13,40	
7,48	22,2	5,50	15,67	26,5	31,4	8,30	
11,17	10,63	6,34	11,02	30,3	58,7	12,60	} Dreisalzpunkt (KCl)
13,17	9,25	6,94	11,37	31,6	66,0	11,70	
14,05	8,21	7,58	10,98	34,4	70,0	11,63	
20,2	6,13	9,72	13,15	35,9	81,6	8,11	
5. Zweisalzlinie KCl, CoSO ₄ .H ₂ O							
25,1	3,8	10,17	15,49	33,2	90,0	6,43	} KCl, CoSO ₄ .1
25,7	2,74	10,75	14,90	35,4	92,8	6,54	
28,8	2,73	11,04	17,20	32,7	93,5	5,16	
31,7	2,50	11,80	18,90	32,0	94,5	4,13	
32,3	1,76	13,00	18,05	35,3	96,2	4,11	} Dreisalzpunkt (D)
32,6	1,93	12,60	18,73	33,7	95,9	3,96	
29,6	0,0	3,10	22,2	9,5	100	6,01	
33,6	0,0	12,10	18,80	32,7	100	4,17	
6. Zweisalzlinie CoCl ₂ .2H ₂ O, CoSO ₄ .H ₂ O							
27,4	1,00	0,0	23,6	0,0	95,3	6,64	} CoCl ₂ .2, CoSO ₄ .1
29,6	0,42	3,41	22,3	10,36	99,0	5,83	
7. Zweisalzlinie Doppelsalz, CoSO ₄ .H ₂ O							
30,6	0,66	6,06	21,2	17,77	98,7	5,39	} D, CoSO ₄ .H ₂ O
30,8	1,58	8,20	20,4	23,4	98,5	4,82	
29,0	1,18	10,53	16,80	32,2	97,3	5,63	

Ausgezeichnete Punkte

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	Feste Phasen
1. Zweisalzpunkte			
54,2	0,0	20,0	Sch, K_2SO_4
100	95,0	15,6	K_2SO_4 , KCl
32,7	100	4,17	KCl, D
9,50	100	6,01	D, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$
0,0	95,3	6,64	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$, $CoSO_4 \cdot 1H_2O$
15,80	0,0	12,20	Sch, $CoSO_4 \cdot 1H_2O$
2. Dreisalzpunkte			
35,9	81,6	8,11	$CoSO_4 \cdot 1H_2O$, Sch, D
33,7	95,9	3,96	$CoSO_4 \cdot 1H_2O$, D, KCl
10,36	99,0	5,83	$CoSO_4 \cdot 1H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, D
51,0	80,9	10,32	Sch, KCl, K_2SO_4

Auf Grund dieser Werte wurde die Isotherme gezeichnet, und zwar in Abb. 7 in der *a-b*-Darstellung, in Abb. 8 in der *a-b-m*-Darstellung.

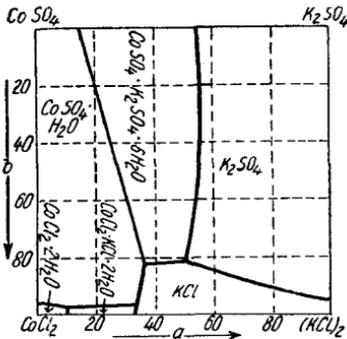


Abb. 7. Isotherme bei 75°. *a-b*-Darstellung.

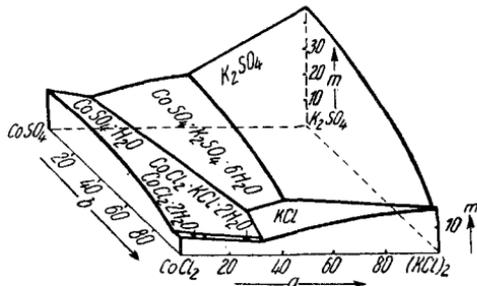


Abb. 8. Isotherme bei 75°. *a-b-m*-Darstellung.

Die Isotherme bei 75° unterscheidet sich von derjenigen bei 50° in folgenden Punkten. Das Sechshydrat des Kobaltsulfats ist verschwunden. An seine Stelle ist in breitem Feld der Kobaltkieserit getreten. Das Kobaltchlorid ist bis zum Zweihydrat entwässert. Das Doppelsalz $CoCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$, welches sich mit dem Kobaltchlorid-vierhydrat nur wenig mischt, bildet mit dem Kobaltchlorid-zweihydrat violette Mischkristalle.

Die Isotherme bei 99,5°

Tabelle 5

Gewichtsprocente				a-b-m-Darstellung			Feste Phasen
Cl ₂	SO ₄	K ₂	Co	a (K ₂)	b (Cl ₂)	m (H ₂ O)	
1. Zweisalzzlinie KCl, K ₂ SO ₄							
16,90	1,37	19,65	0,0	100	94,4	13,62	KCl, K ₂ SO ₄
17,58	1,41	17,45	2,27	85,3	94,4	13,00	
18,25	2,07	16,65	3,86	76,6	92,3	11,80	
20,5	4,11	15,25	8,03	59,0	87,1	8,75	
21,4	5,74	14,38	10,40	51,2	83,4	7,45	
Dreisalzpunkt (CoSO ₄)							
2. Zweisalzzlinie K ₂ SO ₄ , Leonit							
0,0	24,2	8,30	8,58	42,3	0,0	13,00	K ₂ SO ₄ , L
1,16	22,7	8,52	8,47	43,2	6,49	13,00	
3,09	20,1	8,96	8,11	45,5	17,3	13,1	
6,83	14,95	9,66	7,54	49,3	38,1	13,45	
13,10	9,55	11,60	8,00	52,4	65,0	11,30	
3. Zweisalzzlinie CoSO ₄ .H ₂ O, Leonit							
0,0	20,5	7,90	9,77	37,8	0,0	11,9	CoSO ₄ .1, L
2,48	21,7	8,07	9,26	39,8	13,17	12,50	
6,05	16,68	8,82	8,60	43,7	32,9	12,84	
13,67	9,50	11,42	8,55	50,4	66,1	10,82	
17,30	7,36	13,18	8,94	52,8	76,1	9,29	
Dreisalzpunkt (K ₂ SO ₄)							
4. Zweisalzzlinie CoSO ₄ .H ₂ O, K ₂ SO ₄							
21,0	6,25	14,33	10,44	50,9	82,0	7,40	CoSO ₄ .1, K ₂ SO ₄
20,7	5,78	14,11	10,09	51,4	83,0	7,80	
5. Zweisalzzlinie CoSO ₄ .H ₂ O, KCl							
23,6	4,13	14,25	11,36	48,8	88,6	6,92	CoSO ₄ .1, KCl
24,5	3,54	14,41	11,62	48,3	90,3	6,69	
25,8	3,24	14,53	12,44	47,0	91,4	6,16	
28,3	3,13	15,45	13,79	45,9	92,3	5,06	
32,7	1,07	16,32	15,58	44,3	97,2	4,03	
36,3	0,84	18,04	17,07	44,5	98,4	2,95	
Dreisalzpunkt CoSO ₄ .1, KCl (blau), D (violett)							
30,9	0,0	3,66	23,0	9,80	100	5,40	CoCl ₂ .2, D
37,6	0,0	16,50	18,80	39,9	100	2,85	KCl (blau), D
6. Zweisalzzlinie CoCl ₂ .2H ₂ O, CoSO ₄ .H ₂ O							
27,4	1,35	0,0	23,6	0,0	96,5	6,64	CoCl ₂ .2, CoSO ₄ .1
30,0	0,32	2,81	23,0	8,50	99,3	5,74	
7. Zweisalzzlinie CoSO ₄ .H ₂ O, Doppelsalz							
29,6	0,51	4,61	21,4	14,1	98,6	5,77	D, CoSO ₄ .1
33,0	0,53	7,55	22,0	20,6	98,9	4,37	
35,9	0,27	11,82	21,1	29,9	99,5	3,38	
38,2	0,84	16,72	19,68	39,2	98,4	2,49	
38,0	0,42	17,25	19,63	40,0	99,3	2,38	
38,7	0,62	18,24	18,75	42,4	98,9	2,38	
KCl (blau), D							

Ausgezeichnete Punkte

a	b	m	Feste Phasen
1. Zweisalzpunkte			
42,3	0,0	13,0	K_2SO_4 , Leonit
100	94,4	13,62	K_2SO_4 , KCl
39,9	100	2,85	KCl, D
9,80	100	5,40	D, $CoCl_2 \cdot 2$
0,0	96,5	6,54	$CoCl_2 \cdot 2$, $CoSO_4 \cdot 1$
37,8	0,0	11,90	$CoSO_4 \cdot 1$, L
2. Dreisalzpunkte			
52,8	76,1	9,29	$CoSO_4 \cdot 1$, L, K_2SO_4
51,2	83,4	7,45	$CoSO_4 \cdot 1$, K_2SO_4 , KCl
44,5	98,4	2,95	$CoSO_4 \cdot 1$, KCl, D

Auf Grund vorliegender Werte wurde die Isotherme konstruiert, und zwar in Abb. 9 in der *a-b*-Darstellung, in Abb. 10 in der *a-b-m*-Darstellung.

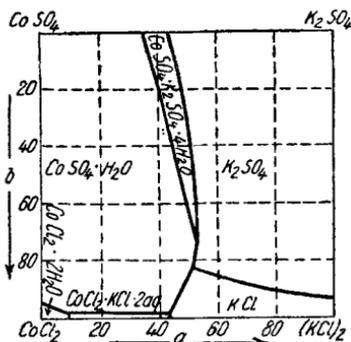


Abb. 9. Isotherme bei 99,5°. *a-b*-Darstellung.

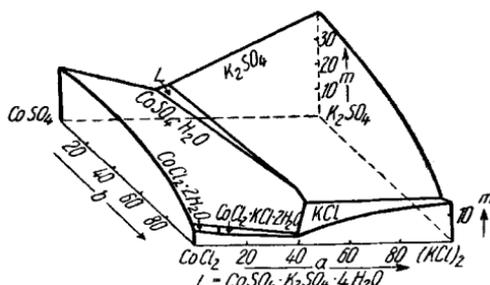


Abb. 10. Isotherme bei 99,5°. *a-b-m*-Darstellung.

Die Isotherme bei 99,5° unterscheidet sich von derjenigen bei 75° besonders dadurch, daß der Schönit, $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ verschwunden und an seine Stelle der Leonit $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ getreten ist. Dieses Doppelsalz, das bisher noch nicht dargestellt worden ist, wurde von Schröder¹⁾ aus Analogiegründen als existierend vorausgesagt. Da es aber zu seiner Bildung etwa eine Woche Zeit nötig hat, so ist es bisher nicht beobachtet worden²⁾. Es unterscheidet sich von dem braunrot

¹⁾ W. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 239, 402 (1938).

²⁾ A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 208, 169 (1932).

gefärbten Schönit durch seine leuchtend rubinrote Farbe. Das Feld des Leonits ist sehr schmal, und es hat den Anschein, als ob bei höherer Temperatur der Leonit durch den Kieserit und das Kaliumsulfat verdrängt würde. Versuche bei höheren Temperaturen fehlen.

Die Mischbarkeit des Doppelsalzes mit dem Zweihydrat des Kobaltchlorids ist so beträchtlich, daß es nicht gelang, die Felder dieser Salze gegeneinander abzugrenzen.

Neben diesen violetten treten längs der Zweisalzlinie D, KCl auch blaue Mischkrystalle auf, die neben viel Kaliumchlorid wenig Kobaltchlorid enthalten. Im Sinne der Bezeichnungsweise von N. S. Kurnakow und W. S. Jegorow¹⁾ ist in den violetten Mischkrystallen das Doppelsalz, in den blauen das Kaliumchlorid das Dispersionsmedium.

¹⁾ N. S. Kurnakow u. W. S. Jegorow, C. 1938, I, 850.