

Mitteilung aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Aachen

Das reziproke Salzpaar $\text{CoSO}_4 + (\text{KCl})_2 = \text{CoCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$, II

Von **A. Benrath** und **G. Ritter**¹⁾

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1939)

Will man die in dem ersten Teile dieser Untersuchung²⁾ beschriebenen Isothermen zu einer Polytherme zusammenstellen, so muß man zunächst die Polythermen der Randsysteme kennen.

Die vier Randsysteme des reziproken Salzpaars sind folgende:

1. $(\text{KCl})_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, 2. $(\text{KCl})_2 - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{CoCl}_2 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, 4. $\text{CoSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,

deren Polythermen auf Grund teils vorhandener, teils neu bestimmter Analysenwerte konstruiert wurden.

1. Das ternäre System $(\text{KCl})_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

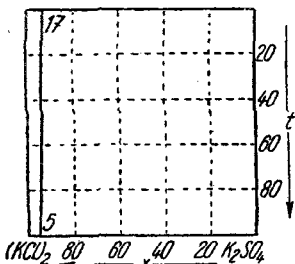


Abb. 1. Polytherme,
 $x-t$ -Darstellung

Das System ist von E. Cornec und H. Hering³⁾ ausgearbeitet worden. Die von diesen Forschern ermittelten Werte wurden übernommen und für die graphische Darstellung nach Jänecke umgerechnet. Abb. 1 gibt die Polytherme des Systems in der $x-t$ -Darstellung.

Da die beiden Salze weder Verbindungen noch Mischkrystalle mit-

¹⁾ D. 82.

²⁾ A. Benrath u. G. Ritter, J. prakt. Chem. [2] 152, 177 (1939).

³⁾ E. Cornec u. H. Hering, Caliche 8, 58 (1926).

einander bilden, so weist das Diagramm nur zwei Felder auf. Die ausgezeichneten Punkte sämtlicher Polythermen der Randsysteme sind ebenso bezeichnet wie in der weiter unten gegebenen Gesamtpolytherme. Dort sind auch die Zahlenwerte aufgeführt.

2. Das ternäre System CoCl_2 — $(\text{KCl})_2$ — H_2O

Bekannt sind die Isothermen bei 20° ¹⁾ und bei 25° ²⁾. Neu ausgearbeitet wurden diejenigen bei 0° , 38° , 50° , 51° , 75° und 100° . Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Untersucht wurden jeweils die gesättigte Lösung und der dazu gehörige feuchte Bodenkörper. Es bedeutet CoCl_2 den Gehalt an Kobaltchlorid, K_2Cl_2 den Gehalt an Kaliumchlorid in Gewichtsprozenten, x den auf Kobaltchlorid berechneten Molenbruch des wasserfrei genommenen Salzgemisches, m die Anzahl von Molen Wasser, die auf 1 Mol des Salzgemisches entfällt. Das Kaliumchlorid wird stets als Doppelmolekül in Rechnung gezogen.

Um Raum zu sparen, sind die Isothermen, die sich leicht aus den Werten der Tab. 1 konstruieren lassen, nicht gezeichnet worden. Aus den Isothermen zwischen 0° und 38° erkennt man, daß sich sowohl Kobaltchlorid-sechshydrat, als auch Kaliumchlorid aus den Lösungen in reinem Zustande ausscheiden. Es sind keine Andeutungen dafür vorhanden, daß sich Verbindungen oder Mischkrystalle bilden. Anders verhalten sich die Salzgemische bei höheren Temperaturen. Oberhalb von 45° , also in der Nähe des bei 48° liegenden Umwandlungspunktes des Kobaltchlorid-sechshydrates in das Vierhydrat, entsteht in einem kleinen Gebiet eine Verbindung von Kaliumchlorid und Kobaltchlorid. In der Isotherme von 50° häufen sich die Restlinien dieser Verbindung in der Nähe des Punktes, der die Zusammensetzung des Doppelsalzes $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibt. Bei höheren Temperaturen aber — als Beispiel ist die Isotherme bei 75° in Abb. 2 gegeben — schneiden sich die Restlinien nicht, sondern laufen einander nahezu parallel, wie das bei Mischkrystallreihen der Fall ist.

¹⁾ C. Mazzetti, Gazz. chim. ital. 56, 604 (1926).

²⁾ H. W. Foote, Amer. J. Sci. [5] 13, 161 (1927); A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 163, 400 (1927).

Tabelle 1
Das System $K_2Cl_2-CoCl_2-H_2O$

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	$CoCl_2$	K_2Cl_2	x	m	$CoCl_2$	K_2Cl_2	x	m	
0	3,95	18,58	19,6	27,8	0,71	78,0	1,04	2,24	KCl
	12,60	12,33	46,1	23,8					"
	16,05	10,22	64,4	21,4	3,28	82,4	4,38	1,38	"
	28,4	5,44	85,8	14,4	35,6	8,06	83,5	9,54	$KCl, CoCl_2 \cdot 6H_2O$
38	39,3	4,00	91,9	9,38					$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
	40,2	6,92	87,0	8,26	51,9	9,95	98,4	6,47	"
	40,0	8,60	84,2	7,80	44,5	14,30	78,2	5,21	$CoCl_2 \cdot 6H_2O, KCl$
	33,8	9,55	80,2	9,76	8,41	77,0	11,2	1,39	KCl
	25,5	12,46	70,1	12,38	7,10	75,9	9,8	1,68	"
	15,3	17,52	50,0	15,80	3,65	80,7	4,8	1,53	"
	7,67	22,9	28,2	18,55	1,17	86,7	1,5	1,14	"
50	3,71	26,9	13,65	19,15					"
	11,95	20,8	39,7	16,15	2,14	86,7	2,76	1,04	"
	28,9	12,52	72,5	10,62	5,85	82,8	7,5	1,05	"
	34,1	11,92	76,6	8,75	5,53	86,4	6,81	0,73	"
	38,6	11,12	79,9	7,52	7,03	83,3	11,68	1,06	"
	41,1	12,25	79,4	6,50	11,19	49,0	18,58	1,14	KCl, Mischkrystalle (D)
	40,5	12,82	78,3	6,51	39,6	44,0	50,8	1,52	"
	45,9	6,39	89,0	6,70	39,5	17,50	69,4	2,21	D
	47,0	5,16	91,4	6,73	49,1	4,28	92,1	3,84	D, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$
	47,9	3,34	94,2	7,20	50,3	Spur	100	3,84	$CoCl_2 \cdot 4H_2O$
	46,9	2,45	95,6	7,47	62,5	"	100	4,34	"
51	15,2	18,65	48,4	15,20	2,92	86,5	3,72	0,97	KCl
	30,4	12,25	74,0	10,09	4,38	88,4	5,37	0,64	"
	36,2	12,39	77,0	7,90	1,53	94,6	1,82	0,33	"
	40,7	12,56	78,8	6,54	31,8	53,8	40,4	1,33	KCl, D
	42,6	10,61	82,1	6,53	56,4	24,1	72,8	1,83	D
	45,1	7,70	87,1	6,59	57,9	21,5	75,6	1,96	"
	45,2	7,55	87,4	6,60	52,6	22,2	73,2	2,54	"
	46,5	6,01	89,9	6,64	58,6	14,31	82,4	2,76	"
	47,0	5,20	91,2	6,71	61,4	6,95	91,0	3,40	D, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$
	46,8	4,95	91,6	6,84	63,4	Spur	100	4,17	$CoCl_2 \cdot 4H_2O$
	47,3	0,50	99,1	7,90	62,0	"	100	4,44	"
75	2,87	30,8	9,7	16,13					KCl
	7,81	27,5	24,6	14,70					"
	22,9	20,2	56,5	10,18	4,80	84,0	6,13	1,03	"
	29,6	17,65	65,8	8,61	8,12	78,4	10,63	1,28	"
	35,7	20,6	66,5	5,90	7,98	83,3	9,90	0,58	"
	37,2	19,5	68,5	5,88	7,80	84,1	9,50	0,73	"
	38,0	23,1	65,3	4,84	6,78	88,6	8,05	0,40	"
	40,9	22,9	67,1	4,30	41,0	38,6	55,0	1,98	KCl, D
	40,4	28,1	62,2	3,51	39,2	47,4	48,7	1,21	KCl, D
	41,4	23,1	67,3	4,17	48,8	34,8	61,8	1,50	D
	43,3	19,30	72,0	4,50	51,6	24,8	70,5	2,32	"
	43,5	16,00	75,6	5,10	52,5	27,4	68,7	1,91	"

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phasen
	CoCl ₂	K ₂ Cl ₂	x	m	CoCl ₂	K ₂ Cl ₂	x	m	
75	44,6	15,27	77,0	5,01	54,5	22,7	73,5	2,23	D
	45,8	11,85	81,6	5,45	56,3	19,62	76,7	2,38	„
	48,0	8,18	87,0	5,75	56,0	13,20	83,0	3,30	„
	49,0	5,92	90,5	6,01	59,9	7,40	90,3	3,57	D, CoCl ₂ .2H ₂ O
	50,1	1,19	98,0	6,90	72,9	Spur	100	2,69	CoCl ₂ .2H ₂ O
99,5	7,58	30,8	22,0	12,90	2,39	81,6	3,27	1,57	KCl
	15,80	28,8	38,6	9,78	2,78	92,0	3,36	0,46	„
	21,4	27,6	47,0	8,12	5,86	82,5	7,50	1,08	„
	29,2	25,1	57,2	6,46	5,77	87,2	7,05	0,62	„
	28,5	27,8	54,0	6,00	4,83	89,3	5,83	0,51	„
	32,9	27,9	57,5	4,95	7,00	86,0	8,54	0,62	„
	36,7	28,6	59,5	4,07	21,9	59,9	29,4	1,78	„
	40,5	36,1	56,3	2,35	25,7	63,7	31,6	0,95	KCl, D
	41,4	31,5	60,1	2,85	43,2	50,4	49,6	0,53	KCl (blau), D
	43,0	32,4	60,4	2,50	49,2	35,9	61,0	1,34	D
	44,6	26,4	66,0	3,10	51,1	26,1	69,1	2,23	„
	47,0	17,95	75,0	4,04	58,9	16,08	80,7	2,48	„
	49,0	11,74	82,7	4,80	64,9	10,45	87,7	2,48	„
	50,6	7,00	90,2	5,40	65,1	3,96	95,0	3,26	D, CoCl ₂ .2H ₂ O
	49,1	4,90	92,0	6,23	74,1	Spur	100	2,62	CoCl ₂ .2H ₂ O
	51,1	3,24	94,8	6,17	66,3	1,48	98,1	3,45	„
	51,4	2,85	95,4	6,15	69,9	0,69	99,4	3,02	„

Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt dieser Mischkristalle an Kobaltchlorid zu. Die Zusammensetzung der an Kobaltchlorid ärmsten Fraktion entspricht der Formel CoCl₂.KCl.2H₂O. Man kann dieses Doppelsalz also als das Dispersionsmittel ansehen, in dem sich Kobaltchlorid in der Form irgendeines Hydrats, wahrscheinlich des Zweihydrats, dispergiert. Die Mischbarkeit ist aber nicht gegenseitig, so daß das Kobaltchlorid-zweihydrat kein Doppelsalz aufnimmt. Die Mischkristalle scheinen stabil zu sein, denn es gelang durch langes Rühren mit ihrer Lösung nicht, sie in ihre Komponenten zu zerlegen. Auffallend ist, daß das Doppelsalz nicht mit dem Kaliumchlorid, sondern mit dem Kobaltchlorid feste Lösungen bildet, während das entsprechende

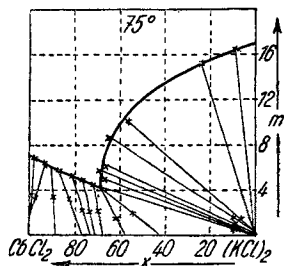


Abb. 2. Isotherme bei 75°

Nickelsalz $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sich mit Ammoniumchlorid mischt¹⁾.

In dem Zweisalzpunkte, bei welchem neben der Lösung Kaliumchlorid und Mischkristalle beständig sind, tritt bei 100° noch eine andere Art von Krystallen auf, die, wie das Kaliumchlorid, in Würfeln krystallisiert, aber blau gefärbt ist. Dieses reine Blau ist deutlich von dem Blauviolett der Mischkristalle des Doppelsalzes verschieden. Es scheint sich um eine neue Art von Mischkristallen zu handeln, bei denen das Kaliumchlorid das Dispersionsmittel ist.

Eine zur Analyse ausreichende Menge dieser blauen Krystalle wurde aus dem Gemisch herausgesucht. Sie enthielten 37,4% CoCl_2 , 58,6% KCl und 4,1% H_2O . Wäre das Kobaltchlorid als Einshydrat vorhanden,

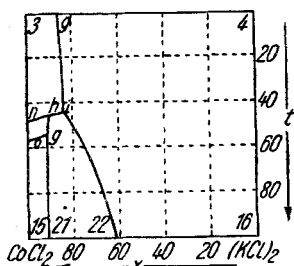


Abb. 3.

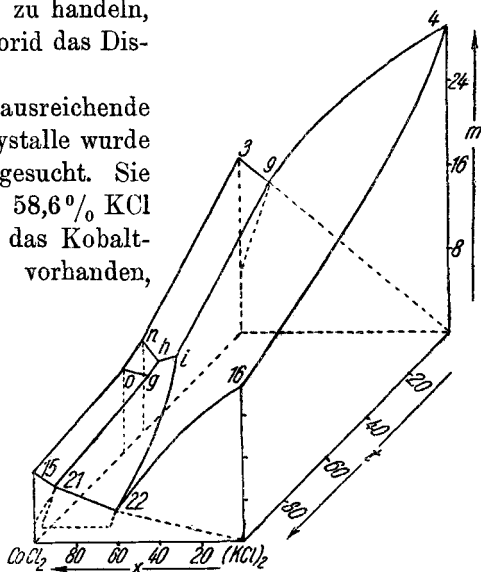
Polytherme, $x-t$ -Darstellung

Abb. 4.

Polytherme, $x-m-t$ -Darstellung

dann müßte das Salz 5,2% Wasser enthalten. Da aber die Analyse nur 4,1% ergeben hat und man annehmen kann, daß die Krystalle nicht unbeträchtliche Mengen von Lösung eingeschlossen haben, so könnte man sie vielleicht als Dispersion eines wasserfreien Doppelsalzes des Kobaltchlorids in Kaliumchlorid auffassen. Durch diese Annahme könnte man auch die rein blaue Farbe erklären, die kein Hydrat des Kobaltchlorids besitzt. [Abb. 3 gibt die Polytherme des Systems in der $x-t$ -Darstellung und Abb. 4 in der $x-m-t$ -Darstellung.

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

3. Das ternäre System $\text{CoCl}_2\text{—CoSO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Außer der Isotherme bei 25° , die von D. Längauer¹⁾ ausgearbeitet worden ist, liegen keine Untersuchungen über dieses System vor. Wir haben die Isothermen bei 0 , 38 , 50 , 75 und 99.5° festgelegt und aus den so gefundenen Werten die Polytherme aufgestellt. Besonders große Schwierigkeiten bereitete die Einstellung des Gleichgewichtes in Gegenwart der niederen Hydrate des Kobaltsulfats. Besonders das Sechshydrat liefert äußerst zähe Überschreitungen, weil der Kieserit nur schwierig und langsam entsteht. Will man daher zu einem Gleichgewicht gelangen, so muß man frisch hergestelltes Monohydrat einsetzen, das, wie alle Kieserite, sich sehr fein in der Lösung verteilt, sich nur langsam absetzt und daher nur schwierig abfiltriert werden kann.

Tab. 2 gibt die Zusammenstellung der untersuchten Isothermen, Abb. 5 die Polytherme in der x - t -Darstellung, Abb. 6 dieselbe in der x - m - t -Darstellung.

4. Das ternäre System $\text{CoSO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Die Isotherme des Systems bei 25° ist von R. M. Caven und W. Johnston²⁾ bearbeitet worden, die Polytherme zwischen 0 und 100° wurde von A. Benrath³⁾ aufgestellt.

Aus dem Verlaufe dieser Polytherme glaubte Benrath schließen zu können, daß als einziges Doppelsalz der Schönit, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, auftritt, dessen Existenzgebiet bei etwa 94° auskeilt. Es zeigte sich aber, daß die Rührdauer von 3 Tagen, mit der sich Benrath begnügte, bei höheren Temperaturen viel zu kurz ist, um zu dem Gleichgewichte zu führen. Die Entwässerung des Vitriols zum Sechs- und zum Einshydrat erfordert viel längere Zeit, und erst anschließend an diese Entwässerung bildet sich ein wasserärmeres Doppelsalz, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das dem Leonit entspricht. Diese Verbindung ist bisher noch nicht beobachtet worden. Sie unterscheidet sich durch die rubinrote Farbe und die stäbchenförmigen Krystalle von dem braunroten Schönit, der in Rhomboedern krystallisiert.

¹⁾ D. Längauer, Z. anorg. allg. Chem. 213, 180 (1933).

²⁾ R. M. Caven u. W. Johnston, J. chem. Soc. London 1920, 2506.

³⁾ A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 208, 169 (1932).

Tabelle 2
Das System $\text{CoCl}_2\text{—CoSO}_4\text{—H}_2\text{O}$

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	CoCl_2	CoSO_4	x	m	CoCl_2	CoSO_4	x	m	
0	29,4	4,03	89,7	14,70	43,9	9,20	85,1	6,57	$\text{CoCl}_2 \cdot 6, \text{CoSO}_4 \cdot 7$
	28,9	2,53	93,2	16,00	7,64	55,4	14,10	4,95	„
	19,50	4,96	82,5	23,0	2,33	47,5	5,53	8,60	$\text{CoSO}_4 \cdot 7$
	12,40	8,43	63,7	29,4	2,64	46,0	6,42	9,05	„
	11,53	8,74	61,2	30,5	1,90	48,3	4,47	8,48	„
	3,13	16,00	18,90	35,4	0,29	52,0	0,60	7,88	„
38	37,4	3,70	92,4	10,51	53,6	0,64	99,0	6,10	$\text{CoCl}_2 \cdot 6$
	36,4	4,70	90,2	10,56	26,2	23,9	56,5	7,81	$\text{CoCl}_2 \cdot 6, \text{CoSO}_4 \cdot 6$
	36,3	4,85	90,0	10,52	28,5	20,5	62,4	9,05	„
	32,8	7,33	84,3	11,10	7,88	47,7	16,48	6,68	$\text{CoSO}_4 \cdot 6$
	30,4	7,25	83,4	12,32	5,92	49,2	12,50	6,85	„
	28,2	7,52	81,8	13,40	4,78	52,6	9,80	6,15	„
	25,4	9,25	76,7	14,25	2,53	54,6	5,32	6,40	„
	21,8	10,56	71,0	15,60	2,47	54,2	5,10	6,53	„
	20,2	12,26	66,3	15,98	2,91	54,7	5,96	6,30	„
	21,9	11,28	69,8	15,75	1,70	85,2	3,36	5,70	„
	17,71	13,64	60,7	16,96	4,04	50,2	3,36	5,70	„
	13,91	17,11	49,2	17,60	3,35	48,1	7,64	8,05	$\text{CoSO}_4 \cdot 6, \text{CoSO}_4 \cdot 7$
	10,24	18,99	39,2	19,40					$\text{CoSO}_4 \cdot 7$
	8,72	21,2	32,9	19,15	0,72	48,5	1,76	8,77	„
	3,97	26,9	15,0	18,85					„
50	6,18	26,9	21,5	16,80	0,66	55,7	1,40	6,95	$\text{CoSO}_4 \cdot 6$
	6,79	26,2	23,7	16,85	0,39	58,0	0,70	6,14	„
	12,95	19,80	43,9	16,45	2,10	54,2	4,40	6,65	„
	22,3	13,60	66,2	13,75	6,20	49,5	13,00	6,71	„
	32,3	8,69	81,6	10,24	9,10	45,7	19,20	6,89	„
	32,9	9,36	81,0	10,25	6,38	50,8	13,00	5,80	$\text{CoSO}_4 \cdot 6, \text{CoSO}_4 \cdot 1$
	39,7	5,95	88,8	8,80	13,38	47,7	25,1	5,28	„
	43,5	6,09	89,5	7,51	63,1	7,11	91,4	3,12	$\text{CoSO}_4 \cdot 6, \text{CoCl}_2 \cdot 4$
	43,3	6,35	89,3	7,34	53,5	8,75	87,9	4,48	„
	21,8	13,18	66,4	14,28	13,14	48,1	24,6	5,24	$\text{CoSO}_4 \cdot 1$
	34,9	5,18	87,0	10,85	20,6	40,5	37,8	5,16	„
	35,7	6,65	86,5	10,10	13,38	50,1	24,2	4,77	$\text{CoSO}_4 \cdot 6, \text{CoSO}_4 \cdot 1$
	43,4	3,89	93,0	8,10	45,0	11,20	82,7	5,83	$\text{CoSO}_4 \cdot 1, \text{CoCl}_2 \cdot 4$
	45,0	2,80	95,0	8,00	55,8	0,68	99,0	5,59	$\text{CoCl}_2 \cdot 4$
	51	43,9	3,89	93,4	8,04				$\text{CoSO}_4 \cdot 1, \text{CoCl}_2 \cdot 4$
63,5	17,20	20,2	50,4	13,25	4,22	54,8	8,41	5,90	$\text{CoSO}_4 \cdot 6, \text{CoSO}_4 \cdot 1$
75	1,35	34,5	4,45	15,35					$\text{CoSO}_4 \cdot 1$
	9,03	25,9	29,4	15,37	4,34	59,4	8,06	3,52	„
	12,79	20,3	42,8	16,20	5,74	60,6	10,10	4,30	„
	18,45	15,70	58,3	15,05	7,50	61,4	12,73	3,81	„
	20,0	13,00	64,9	15,60	8,19	60,2	13,90	3,90	„
	28,8	6,43	81,8	13,30	10,90	59,6	17,90	3,50	„
	41,5	3,40	93,5	9,00	22,2	44,6	37,2	4,03	„
	43,1	2,53	95,3	8,70	19,80	50,5	31,9	3,45	„

Tabelle 2 (Fortsetzung)

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phasen
	CoCl ₂	CoSO ₄	x	m	CoCl ₂	CoSO ₄	x	m	
75	50,2	2,18	96,5	6,64	54,4	13,25	83,1	3,57	CoSO ₄ .1, CoCl ₂ .2
	47,6	2,56	95,7	7,24	68,4	2,91	96,6	2,93	„ „
	48,2	1,75	97,1	7,25	69,0	0,89	99,0	3,12	CoCl ₂ .2 „
99,5	52,6	0,48	99,3	6,40	69,4	1,22	98,5	3,01	CoCl ₂ .2, CoSO ₄ .1
	50,8	1,82	97,1	6,55	66,0	2,38	97,0	3,36	„ „
	49,2	4,30	93,2	6,37	62,6	7,44	91,0	3,15	„ „
	39,0	2,37	95,2	10,35	29,4	25,1	58,2	6,50	CoSO ₄ .1
	26,0	5,85	84,2	15,95	6,03	71,4	9,15	2,47	„
	30,1	4,39	89,2	14,05	18,90	37,3	37,7	6,30	„
	23,2	7,46	78,7	17,00	12,33	46,2	24,2	5,87	„
	12,21	15,58	48,3	20,6	3,26	70,4	5,22	3,06	„
	6,47	20,4	27,5	22,4	1,64	72,1	2,95	3,40	„
	5,57	21,4	23,7	21,6	1,53	73,9	2,41	2,80	„
	2,82	26,8	11,10	20,1	0,95	66,9	1,67	4,07	„

Der Leonit bildet sich erst oberhalb von 97°, denn bei dieser Temperatur geht er in der gesättigten Lösung in Schönit über, während bei 100° der Schönit zu Leonit entwässert wird.

Benrath hat mit Hilfe der Zweisalzpunkte die $x-t$ -Poly-

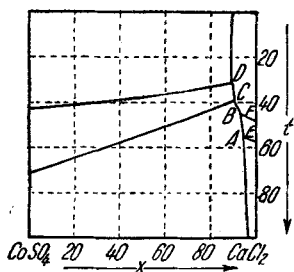


Abb. 5.

Polytherme, $x-t$ -Darstellung

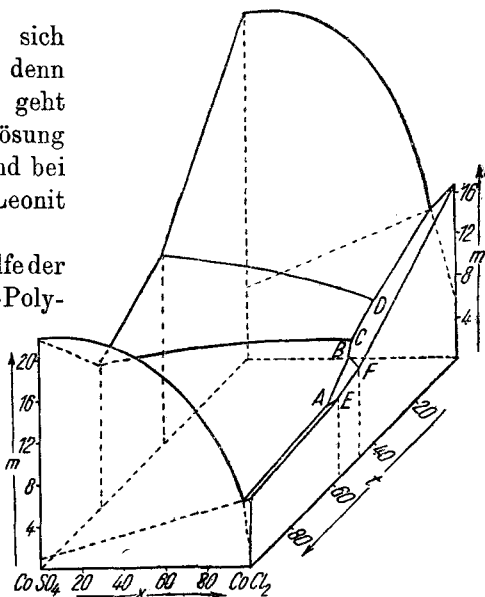


Abb. 6.

Polytherme, $x-m-t$ -Darstellung

therme aufgestellt. Will man aber eine vollständige Polytherme in der $x-m-t$ -Darstellung konstruieren, so ist eine Anzahl von Isothermen unvermeidlich.

Tabelle 3
Das System $\text{CoSO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phasen
	CoSO_4	K_2SO_4	x	m	CoSO_4	K_2SO_4	x	m	
0	1,32	7,90	17,25	103,2	13,60	66,3	18,60	2,39	K_2SO_4 , Sch.
	2,51	5,40	34,2	108,8					Sch.
	3,67	4,12	50,0	108,0					"
	3,83	3,81	53,4	110,0	33,2	34,3	52,0	4,40	"
	7,94	2,90	75,5	73,1	33,8	35,5	51,7	4,05	"
	17,94	2,32	89,7	34,4	31,5	29,9	54,2	5,73	"
	21,0	1,66	93,4	29,6	43,1	14,35	77,3	6,57	Sch., $\text{CoSO}_4 \cdot 7$
	38	1,99	12,95	15,15	53,8				
	4,71	13,40	28,3	42,3	4,75	81,2	6,16	1,58	K_2SO_4 , Sch.
	4,69	13,40	28,0	42,5	14,68	61,4	21,1	2,97	" "
	4,66	13,20	28,5	43,1	24,4	50,1	35,4	3,18	" "
	4,74	13,25	28,7	43,0	28,4	42,7	42,6	4,75	" "
	7,31	6,25	43,0	41,5					Sch.
	8,82	9,46	50,0	40,6	35,0	39,2	50,0	3,21	"
	10,10	8,71	56,5	39,1	35,0	37,6	51,1	3,45	"
	15,75	6,71	72,5	30,7	35,9	34,8	53,8	3,77	"
	21,1	5,79	80,3	24,1	34,8	36,1	51,9	3,78	"
	30,9	3,95	89,7	16,35	40,9	18,95	68,5	5,83	Sch., $\text{CoSO}_4 \cdot 7$
	31,2	4,18	89,4	15,95	41,3	13,83	77,0	7,22	" "
	30,8	4,13	89,5	16,35	46,3	5,58	90,3	8,06	" "
	31,0	3,44	91,0	16,65	42,7	17,80	73,0	5,80	" "
	31,2	3,53	91,0	16,42	48,5	7,34	88,2	6,91	" "
	31,8	2,72	93,0	16,50	49,3	Spur	99,9	7,70	$\text{CoSO}_4 \cdot 7$
	31,2	2,43	93,5	17,15	50,4	1,79	97,0	7,91	"
50	3,57	14,40	21,8	43,2	0,52	91,7	0,60	0,82	K_2SO_4
	6,85	14,45	34,4	34,7	3,30	86,2	4,13	1,13	"
	6,80	14,36	34,6	34,6	11,48	43,9	22,8	7,60	K_2SO_4 , Sch.
	6,78	14,20	34,8	35,1	32,8	37,1	49,9	3,95	Sch.
	8,27	13,24	41,3	33,8	33,3	37,1	50,2	3,86	"
	10,32	12,01	49,1	31,8	32,4	36,3	50,1	4,18	"
	10,98	11,00	52,7	32,4	33,6	37,8	50,0	3,68	"
	15,95	8,89	66,9	27,1	35,5	37,5	51,5	3,37	"
	33,0	3,88	90,5	14,95	35,2	23,2	63,0	6,45	Sch., $\text{CoSO}_4 \cdot 6$
	33,5	2,93	92,8	15,20	36,5	30,1	57,5	4,55	"
	31,1	1,66	96,0	15,60	58,0	Spur	99,9	6,24	$\text{CoSO}_4 \cdot 6$
75	3,22	16,90	17,60	37,6					K_2SO_4
	12,54	17,26	44,9	21,7					"
	13,55	18,04	45,8	20,0	10,60	87,2	13,20	1,22	K_2SO_4 , Sch.
	13,47	17,75	46,0	20,2	12,80	42,6	25,2	7,56	" "
	13,95	16,54	48,6	19,90	32,1	39,9	47,5	3,56	Sch.
	17,63	14,50	57,7	19,12	35,9	38,5	51,0	3,15	"
	29,9	8,55	79,7	14,12	32,3	40,0	48,7	3,50	"
	34,5	7,32	84,2	12,20	45,4	22,5	69,4	4,22	Sch., $\text{CoSO}_4 \cdot 1$
	35,7	3,64	91,7	13,40	58,0	3,21	95,3	5,49	$\text{CoSO}_4 \cdot 1$
	36,8	1,53	96,4	13,95	69,5	0,80	99,1	3,64	"

Tabelle 3 (Fortsetzung)

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	CoSO ₄	K ₂ SO ₄	x	m	CoSO ₄	K ₂ SO ₄	x	m	
99,5	3,24	18,55	16,44	31,5	Spur	95,5	0,30	0,45	K ₂ SO ₄
	10,79	19,40	38,4	21,5	1,93	87,0	2,45	1,20	"
	15,05	19,25	46,8	17,45	3,85	83,7	4,92	1,37	"
	18,65	19,72	51,5	14,90	5,80	82,5	7,30	1,27	"
	19,60	19,14	53,5	12,05	5,11	88,1	6,13	0,70	"
	21,7	18,73	56,6	12,00	6,33	89,4	7,36	0,42	"
	22,6	18,50	57,7	13,00	35,9	45,5	47,0	2,10	K ₂ SO ₄ , Leonit
	23,8	17,55	60,4	12,77	40,4	37,3	54,8	2,62	Leonit
	24,9	17,75	61,2	12,12	42,9	40,6	54,3	1,80	"
	25,6	17,35	62,4	12,00	41,9	39,5	54,3	2,09	"
	25,6	17,50	62,2	11,90	44,1	28,6	63,4	3,40	Leonit, CoSO ₄ ·1
	26,2	16,47	64,0	12,10	59,5	11,04	85,8	3,66	CoSO ₄ ·1
	26,3	14,36	67,3	13,09	65,1	6,39	92,0	3,47	"
	27,7	17,85	81,0	16,40	65,9	5,74	92,8	3,45	"
28,1	2,91	91,6	19,32	61,2	2,79	96,1	4,86	"	
96	22,4	18,55	57,5	13,10	32,4	51,5	41,4	1,77	Sch., K ₂ SO ₄
	24,4	16,57	62,3	12,98	37,5	36,9	53,3	3,15	Sch.
	27,9	14,95	67,7	11,94	41,5	34,9	57,2	2,81	Sch., CoSO ₄ ·1
90	29,4	12,80	72,1	12,20	36,7	35,4	54,0	3,54	" "

Tab. 3 gibt die neu bestimmten Isothermen, Abb. 7 die Polytherme in der $x-t$ -Darstellung, Abb. 8 dieselbe in der $x-m-t$ -Darstellung.

Bis zu der Temperatur von 70° verläuft die so aufgestellte Polytherme genau so wie die von Benrath ermittelte. Bei höheren Temperaturen aber bleibt das Schönitfeld breiter, keilt nicht aus, sondern wird von dem Leonitfeld abgelöst. In Abb. 7 ist die von Benrath konstruierte Polytherme punktiert eingezeichnet.

Die Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaares

Aus den Isothermen des reziproken Salzpaares und den Polythermen der vier Randsysteme kann die Gesamtpolytherme aufgebaut werden. Es ist zweckmäßig, die Konstruktion nicht nur auf dem Papier durchzuführen, sondern auch ein Drahtmodell anzufertigen, weil dieses einen besseren Überblick liefert. Das räumliche Modell gibt die Mischungsverhältnisse der Anionen und diejenige der Kationen in Abhängigkeit von der Temperatur. Damit ist über die drei Raumkoordinaten verfügt, so daß die Konzentration in dem Diagramm nicht be-

rücksichtigt werden kann. Will man auch diese in Betracht ziehen, so muß man die m -Werte an die ausgezeichneten Punkte anschreiben oder ihre Abhängigkeit von einer anderen Veränderlichen in einem besonderen Diagramm bringen.

Ordnet man die Isothermen den Temperaturkoordinaten entsprechend übereinander an, so erhält man ein quadratisches Prisma, dessen Seitenwände von den x -Polythermen der vier Randsysteme gebildet werden. Das Innere dieses Prismas muß in die Einsalzkörper, d. h. in die Existenzgebiete der elf beständigen Salze aufgeteilt werden. Die in den Seitenflächen des Prismas liegenden Flächen der Einsalzkörper werden gegeneinander

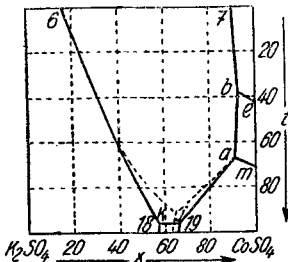


Abb. 7.

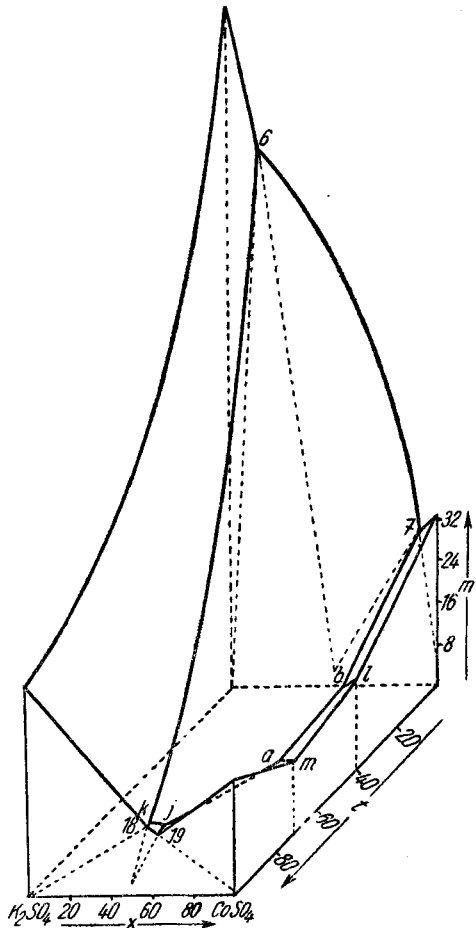
Polytherme, x - t -Darstellung

Abb. 8.

Polytherme, x - m - t -Darstellung

durch Zweisalzl原因en begrenzt. Im Inneren des Prismas geschieht die Begrenzung der Flächen durch Dreisalzl原因en, in denen drei Einsalzkörper aneinanderstoßen. Vier Dreisalzl原因en

schneiden sich in einem Viersalzpunkt, der vier Einzalskörpern gemeinsam ist. Da in einem Viersalzpunkt vier feste Phasen neben der Lösung und dem Dampf beständig sind und ein reziprokes Salzpaar zusammen mit dem Lösungsmittel ein Vierstoffsystem darstellt, so sind die Viersalzpunkte invariant.

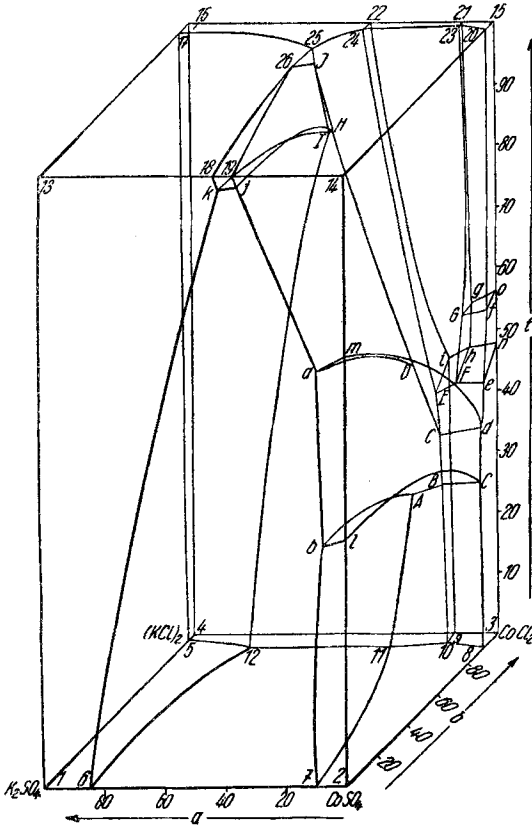


Abb. 9. Gesamtpolytherme, a-b-t-Darstellung

Da vorläufig die Polytherme nur zwischen 0 und 100° ausgearbeitet worden ist, so bleibt das Prisma oben und unten offen, und nur ein Teil der Einzalskörper ist völlig umgrenzt. Unterhalb von 0° werden die Körper durch kryohydratische Flächen abgeschlossen. Oberhalb von 100° wird das Doppelsalz bald von dem Kieserit und dem Kaliumsulfat verdrängt

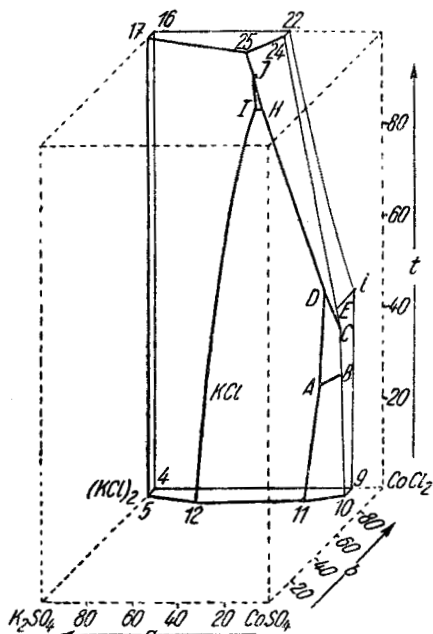


Abb. 10. Einsalzkörper des KCl

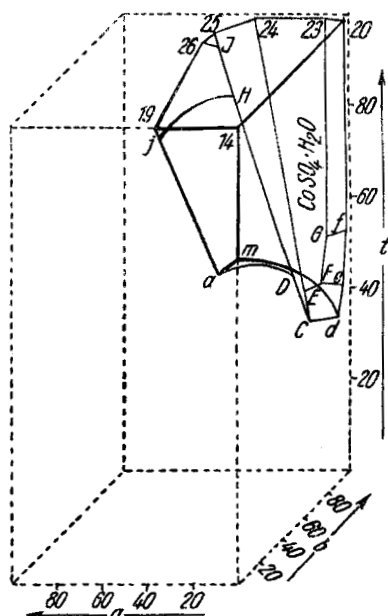


Abb. 11. Einsalzkörper des $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

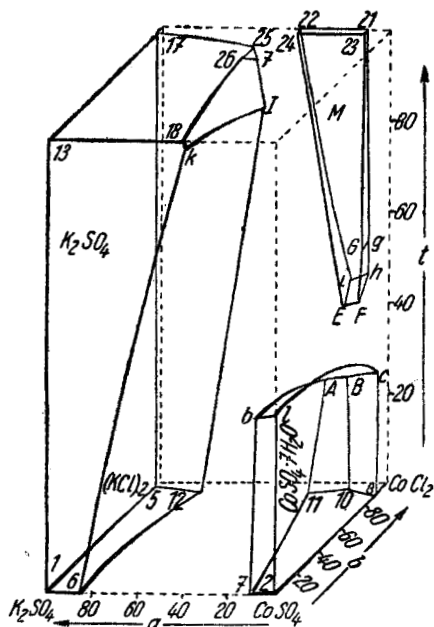


Abb. 12. Einsalzkörper von K_2SO_4 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Mischkrystallen (M)

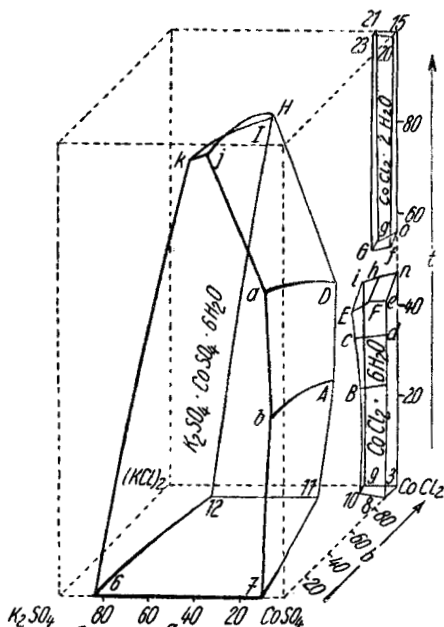


Abb. 13. Einsalzkörper von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Schönit)

und die Einzelsalze sind, je nach ihrem Verhalten zu Wasser¹⁾, entweder bis zu ihrem Schmelzpunkt oder bis zur kritischen Temperatur des Wassers neben ihrer Lösung beständig.

Abb. 9 gibt die Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaars in der *a-b-t*-Darstellung. Da diese Abb. 9 wenig übersichtlich ist, so wurden in den Abb. 10—14 die Einzelsalzkörper, die sich zu

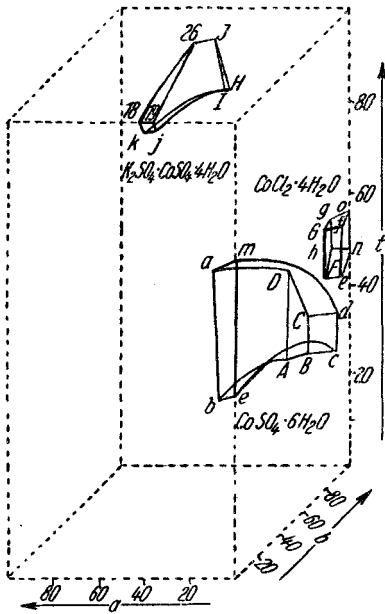


Abb. 14. Einzelsalzkörper von $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leonit)

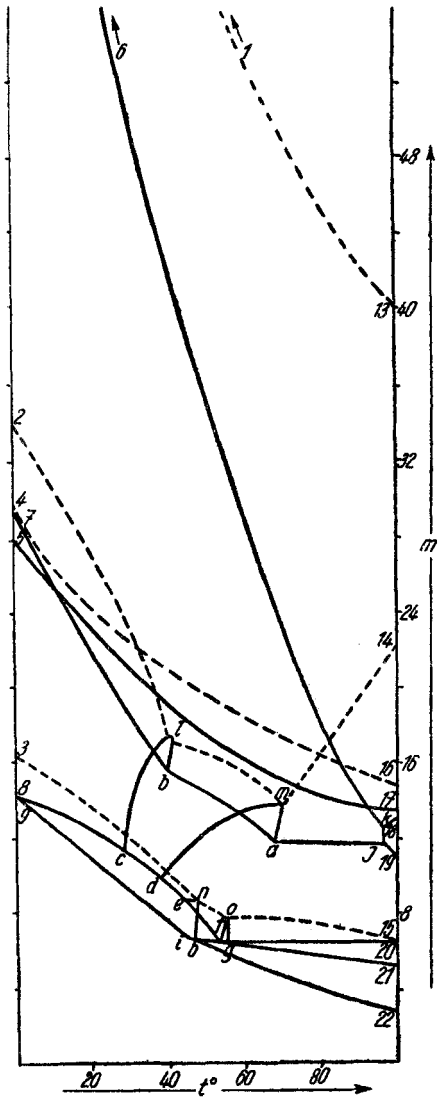


Abb. 15. Polythermen der Eins- und Zweisalzlinien, *m-t*-Darstellung

dem Prisma zusammenfügen, einzeln dargestellt.

¹⁾ A. Benrath, F. Gjedebo, B. Schiffers, H. Wunderlich, Z. anorg. allg. Chem. 231, 285 (1937).

Damit auch die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit von der Änderung der anderen Variablen ihre Darstellung finde, wurden die ausgezeichneten Linien in der $m-t$ -Darstellung gegeben. Die Zahl der Linien ist aber so groß, daß sie sich in einem einzigen Diagramm verwirren würden. Deshalb bringt Abb. 15 die Darstellung der Ein- und Zweisalzlinien, Abb. 16 diejenige der Dreisalzlinien.

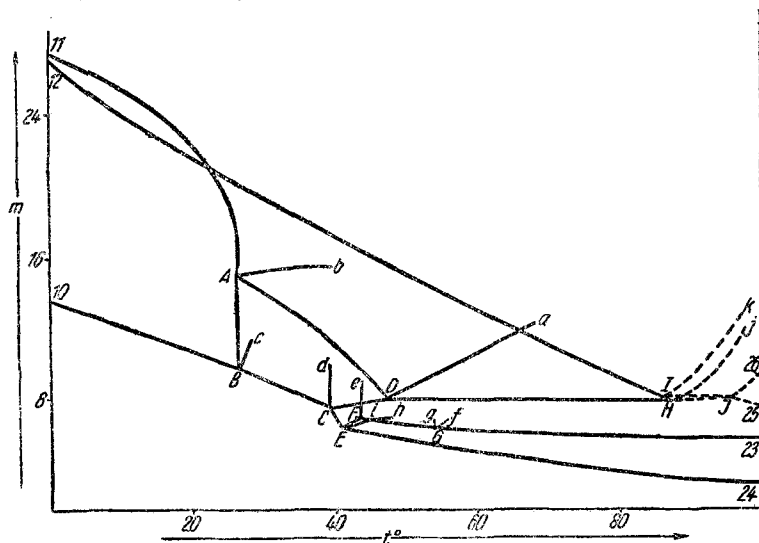


Abb. 16. Polythermen der Dreisalzlinien, $m-t$ -Darstellung

In Tab. 4 sind sämtliche ausgezeichneten Punkte des Systems zusammengestellt. Die im Inneren des Prismas auftretenden Viersalzpunkte sind mit großen, die in den Seitenflächen liegenden Zwei- und Dreisalzpunkte mit kleinen Buchstaben und die in der Grund- und der Deckfläche vorhandenen Eins-, Zwei- und Dreisalzpunkte mit Zahlen bezeichnet.

Tabelle 4
Ausgezeichnete Punkte der Gesamtpolytherme

Bez.	Art des Punktes	a	b	t	m
A	Viersalzsp. $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, KCl , Sch. . .	22	87	26	15
B	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, KCl , $\text{CoCl}_2 \cdot 6$	15	94	26,5	9,6
C	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, KCl , $\text{CoCl}_2 \cdot 6$	17	93	39	7,4
D	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, KCl , Sch. . .	21	89	47,5	7,9

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bez.	Art des Punktes	a	b	t	m
E	Viersalzp. $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, KCl , D . . .	18	92	41	6,2
F	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4$, D . .	10	90	43	6,8
G	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2$, D . .	10	95	54	6,2
H	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, KCl , Sch. , Leonit . . .	43	81	87	7,8
I	„ K_2SO_4 , KCl , Sch. , Leonit . . .	45	81	86,5	8,0
J	„ K_2SO_4 , KCl , $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, Leonit . .	49	82	96	7,9
a	Dreisalzp. Sch. , $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, $\text{CoSO}_4 \cdot 1$	9,8	0,0	68	12,1
b	„ Sch. , $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6$	7,2	0,0	39	15,5
c	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6$	0,0	89	28	11,4
d	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6$	0,0	90	39,5	9,9
e	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4$	0,0	90	44	9,0
f	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2$	0,0	95,5	55	6,5
g	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2$, D	9	100	54	6,6
h	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4$, D	8,5	100	47	6,8
i	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, KCl , D	16	100	45	6,8
j	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, Sch. , Leonit	34	0,0	98	12,0
k	„ K_2SO_4 , Sch. , Leonit	41,5	0,0	97,5	12,6
l	Zweisalzp. $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6$	0,0	0,0	40,7	17,0
m	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 6$, $\text{CoSO}_4 \cdot 1$	0,0	0,0	71,0	13,8
n	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4$	0,0	100	48,0	8,84
o	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2$	0,0	100	56,5	7,84
1	Einsalzp. K_2SO_4	100	0,0	0	131,3
2	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 7$	0,0	0,0	0	34,0
3	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 6$	0,0	100	0	16,65
4	„ $(\text{KCl})_2$	100	100	0	29,4
5	Zweisalzp. $(\text{KCl})_2$, K_2SO_4	100	96	0	28,4
6	„ K_2SO_4 , Sch.	84,9	0,0	0	103,6
7	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, Sch.	9,7	0,0	0	29,6
8	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6$	0,0	89,7	0	14,7
9	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, KCl	14,25	100	0	14,4
10	Dreisalzp. $\text{CoCl}_2 \cdot 6$, KCl , $\text{CoSO}_4 \cdot 7$	14	93,8	0	13,68
11	„ KCl , $\text{CoSO}_4 \cdot 7$, Sch.	31,7	92,9	0	27,4
12	„ KCl , Sch. , K_2SO_4	97,9	93,6	0	26,2
13	Einsalzp. K_2SO_4	100	0,0	100	40,1
14	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$	0,0	0,0	100	22,1
15	„ $\text{CoCl}_2 \cdot 2$	0,0	100	100	6,64
16	„ $(\text{KCl})_2$	100	100	100	14,8
17	Zweisalzp. $(\text{KCl})_2$, K_2SO_4	100	94,9	100	13,62
18	„ K_2SO_4 , Leonit	42,3	0,0	100	13,1
19	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, Leonit	37,8	0,0	100	11,9
20	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2$	0,0	97,1	100	6,55
21	„ $\text{COCl}_2 \cdot 2$, D	9,8	100	100	5,4
22	„ $(\text{KCl})_2$, D	39,9	100	100	2,85
23	Dreisalzp. $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2$, D	10,5	99	100	5,0
24	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $(\text{KCl})_2$, D	44,5	98,4	100	2,95
25	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, $(\text{KCl})_2$, K_2SO_4	51,2	83,4	100	7,45
26	„ $\text{CoSO}_4 \cdot 1$, K_2SO_4 , Leonit	52,8	76,1	100	9,29

Zum Schluß wurden sämtliche Einsalzkörper mit ihren Paragenesen in Tab. 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Die Einsalzkörper des Systems mit ihren Paragenesen

- KCl.** 22, 24, E, i = D; 25, 24, E, C, D, H, J = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; J, H, I = Leonit; I, H, D, A, 11, 12 = Schönit; D, C, B, A = $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; A, B, 10, 11 = $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; i, E, 10, 9 = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 17, 25, J, I, 12, 5 = K_2SO_4 .
- K_2SO_4 .** 17, 25, J, I, 12, 5 = KCl; 25, 26, J = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 26, J, I, k, 18 = Leonit; k, I, 12, 6 = Schönit.
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** (Leonit). 26, J, I, k, 18 = K_2SO_4 ; 26, J, H, j, 19 = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; J, H, I = KCl; k, I, H, j = Schönit.
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** (Schönit). k, I, 12, 6 = K_2SO_4 ; k, I, H, j = Leonit; H, j, a, D = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; a, D, A, b = $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b, A, 11, 7 = $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; I, H, D, A, 11, 12 = KCl.
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.** b, 1, C, B, A = $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b, A, 11, 7 = Schönit; A, B, 10, 11 = KCl; B, c, 8, 10 = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.** a, m, d, C, D, a = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; a, D, A, b = Schönit; D, C, B, A = KCl; C, d, e, B = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b, A, B, c, l = $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.** a, m, d, C, D = $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; E, F, e, d, C = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; G, f, e, F = $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; G, f, 20, 23 = $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.** i, E, C, B, 10, 9 = KCl; i, h, F, E = D; h, n, e, F = $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; E, F, e, d, C = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; C, d, c, B = $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; B, c, 8, 10 = $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.** g, o, f, G = $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; g, G, F, h = D; G, f, e, F = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; h, n, e, F = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.** g, o, f, G = $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 23, 21, g, G = D; 23, 20, f, G = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Mischkristalle** (D). 22, 24, E, i = KCl; 24, 23, G, F, E = $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 23, 21, g, G = $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; G, g, h, F = $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; i, h, F, E = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.