

Im Schwelofen oder im Generator verschwelt oder vergast, liefert sie Teer, dessen Anteile als Heizmittel, Kraftmaschinentreibmittel, als Leuchtöl und Kerzenrohstoff verwertet werden, und dazu Koks oder Generatorgas, die der Wärmeerzeugung dienen.

Extrahiert liefert sie Bitumen, dessen Verwertung in unveränderter Form erörtert wurde, oder dessen Zerlegung in wertvollere Einzelbestandteile zur Ölerzeugung naheliegende Aufgabe ist, daneben aber bleibt extrahierte Kohle, unbeeinträchtigt für Verfeuerung in geeigneten Feuerungen, aber ebenso gut noch geeignet für das zweite Verfahren, die Verschwelung oder Vergasung. Extrahierte Kohle liefert noch achtbare Mengen nahezu paraffinfreien Teers.

Wenn man schließlich als sparsamer Hüter des Braunkohlenschatzes sich fragt, welches Verfahren nutzt eine gegebene Menge Kohle, unabhängig von Konjunkturpreisen, wärmewirtschaftlich am besten aus, so kann man das Extraktionsverfahren, wie es ist, schon nahe an den Rohkohlegenerator, wie er einst werden soll, heranrücken, und man sieht Möglichkeiten, es nach weiterer apparativer Durchbildung an die erste Stelle rücken zu lassen.

Über die wässerigen Lösungen des reziproken Salzpaars $2 \text{KCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

Von Ernst Jänecke.

A. Einleitung.

Von allen Systemen, die für die Bearbeitung der Kalisalze sowohl wie auch für die Entstehung der Salzlager zu beachten sind, ist das System, das sich aus dem reziproken Salzpaar $2 \text{KCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ mit Wasser aufbaut, bei weitem das wichtigste. Es ist dies also das System, welches kein Natriumsalz enthält. Für die Bearbeitung der Kalisalze ist es besonders für die Gewinnung der Kalimagnesia von Bedeutung. Bei der Entstehung der Salzlager spielen andererseits die vielen Umsetzungen, die beim Erwärmen und Abkühlen in diesem System möglich sind, eine hervorragende Rolle. Das System hat aber auch wegen des Vorkommens des Kainits das größte wissenschaftliche Interesse. Dieses Salz ist bisher einzig in seiner Art dadurch, daß es sich aus zwei verschiedenen positiven und zwei negativen Salzbestandteilen aufbaut. Man kennt bisher kein wasserhaltiges Salz ähnlicher Art. Zu beachten ist, daß auch ein wasserfreies Salz gleicher Zusammensetzung KClMgSO_4 von mir gefunden wurde, das sich aus dem Schmelzfluß herstellen läßt. Das System $\text{K, Mg, Cl, SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ wurde für die Temperatur von 25° im Jahre 1894 von Löwenherz (Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 459—481) untersucht. Die von diesem gefundenen Resultate sind häufig anderweitig wiedergegeben worden. Sie sind jedoch in einigen wesentlichen Punkten unvollständig, da die Salze Kainit, Leonit und Kieserit nicht berücksichtigt wurden, die bereits bei 25° in den Lösungen vorkommen. Das System ist z. B. auch von van't Hoff in der Zusammenfassung seiner Untersuchungen „Die ozeanischen Salzablagerungen“ im ersten Bande aufgenommen worden. Von Meyerhoffer wurde später 1902 eine obere Bildungstemperatur des Kainits bei 85° nachgewiesen (Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 147—173). Bis zum Jahre 1915 glaubte man alsdann, daß Kainit in allen Lösungen unterhalb 85° stabil wäre, bis D'Ans nachwies, daß der Kainit auch eine untere Bildungstemperatur habe. Eine Tatsache, die von besonderem wissenschaftlichen, aber auch technischem Interesse ist (Kali Bd. 9, 1915, Heft 10—17). Das System im Schmelzfluß wurde von mir im Jahre 1912 unter-

sucht (Zeitschr. f. phys. Chem. 80, 1—12; Kali 7, 1913, 137—143), wobei das obenerwähnte beachtenswerte sog. tetragene Doppelsalz KMgClSO_4 gefunden wurde. Die spez. Gewichte der von Löwenherz aufgestellten, bei 25° invarianten Lösungen wurden von Przybilla festgelegt; es ist hierauf auch in dieser Arbeit eingegangen.

Die wässerigen Lösungen des Systems K, Mg, Cl, SO_4 wurden von D'Ans in der eben erwähnten Arbeit zusammengefaßt. Allerdings bedient er sich einer Darstellungsform, die nicht so übersichtlich ist wie die im folgenden gewählte. Durch meine in folgendem mitgeteilten Untersuchungen wurde das System vervollständigt und im allgemeinen die Angaben von D'Ans bestätigt. Die von mir gewählte Darstellungsform zeigt eine bequeme Übersicht über sämtliche Lösungen. Außerdem wurde noch für die Temperatur von 15° ein vollständiges Diagramm auch für die Lösungen ausgearbeitet, die nur ein Salz als Bodenkörper enthalten. Ferner wurden für diese Temperatur auch die spez. Gewichte bestimmt. Als vollständig neu wurde für 15° eine Darstellungsform von Gramm Salz in einem Liter Lösung hinzugefügt, eine Darstellung, die bekanntlich in der Technik die größte Rolle spielt. Trotzdem möchte ich dieser keine allzu große Bedeutung beimessen, weil die Genauigkeit für diese Darstellung bei weitem nicht so groß ist wie für die Darstellung nach Molekularformeln. Es liegt das daran, daß bei Angaben von Salzmengen im Liter Flüssigkeit naturgemäß das spez. Gewicht der gesättigten Lösungen zu berücksichtigen ist. Die Bestimmung des spez. Gewichts von gesättigten Lösungen ist aber mit großer Schwierigkeit verknüpft, die Fehler bei dieser Bestimmung kommen also in die Darstellungsform Gramm im Liter mit hinein, was bei der anderen Darstellungsart nicht der Fall ist.

B. Übersicht über die Lösungen der binären Salzgemenge des reziproken Salzpaars.

Zum Verständnis der Lösungen des reziproken Salzpaars ist es nötig, die Grenzlösungen zu kennen, d. h. die Lösungen, welche nicht gleichzeitig alle vier Ionen enthalten. Diese Systeme sind zum Teil sehr ausführlich untersucht worden. Von mir wurden einige Lösungen als Ergänzung der bisherigen hergestellt. Am einfachsten sind die Systeme, die beide Systeme, die entweder nur Kalium oder Magnesium enthalten, weil hierbei kein Doppelsalz auftritt.

Das System $\text{KCl—K}_2\text{SO}_4$ wurde ausführlich von Precht und Wittgen untersucht (Berichte der deutschen chem. Ges. 14, 1881, 1674). In der Dissertation von Debler finden sich ebenfalls einige Zahlenangaben. Das System MgCl—MgSO_4 wurde im wesentlichen nur für die Temperatur von 25° festgelegt, außer der Temperatur, bei welcher das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von Kieserit schmilzt. Trotzdem ist ein Überblick über die verschiedenen Temperaturen möglich. Es wurde untersucht von Löwenherz (Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 1894, 480); von van't Hoff und Dawson (Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 1897, 602—603); einige Angaben in den Dissertationen von Debler und Groß 1913 und 1914. Ganz ausführlich untersucht ist das System KCl—MgCl_2 von van't Hoff und Meyerhoffer (Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 1899, 64—88). Die Untersuchung hat auch das Verständnis anderer Lösungen sehr gefördert. Einzelne Beobachtungen wurden noch gemacht von Löwenherz (Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 481), von Uhlig (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1913, 417) und von Debler und Groß in ihren Dissertationen.

Die Untersuchung des Systems $\text{K}_2\text{SO}_4—\text{MgSO}_4$ mit Wasser hat mehrfach Veränderung in der Auffassung erfahren. Auch von mir mußte, wie unten auseinandergesetzt ist, eine kleine Änderung vorgenommen werden, da sonst keine Übereinstimmung mit den komplizierten Lösungen zu erzielen war. Es

wurde untersucht von von der Heide (Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 419—420). Einzelne Umwandlungen wurden bestimmt von van't Hoff (Abhandlungen über ozeanische Salzablagerungen in der Akademie der Wissenschaften in Berlin X. 812; XII, 951; XVI, 952; XXV, 280). Eine Korrektur der Angaben von der Heides ohne Angabe bestimmter Zahlen wurde von van't Hoff erwähnt in dem Buche über „Ozeanische Salzablagerungen“, II. Teil, S. 83—85. Bestimmte Lösungen wurden untersucht von Precht und Wittgen (Berichte deutscher chem. Ges. 1668—1681). Einzelne Punkte findet man in den Dissertationen von Basch und Geiger, Berlin 1903 und 1904.

Die einfachen Systeme sind in folgender Reihenfolge auseinandergesetzt:
1. $K_2(Cl + SO_4)$, 2. $Mg(Cl + SO_4)$, 3. $(K_2 + Mg)Cl_2$, 4. $(K_2 + Mg)SO_4$

1. $KCl - K_2SO_4 - H_2O$.

Dieses System ist das denkbar einfachste. Der Löslichkeitsunterschied zwischen den beiden Salzen ist derartig groß, daß nur bei sehr chlorkaliumreichen Lösungen Sylvin Bodenkörper ist, während in allen übrigen Lösungen

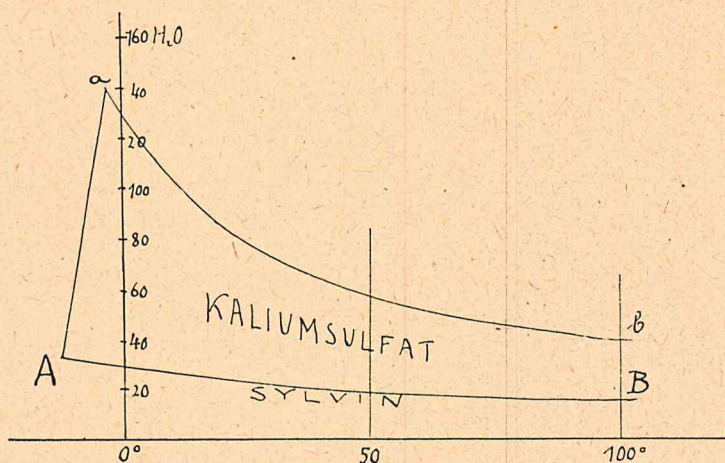


Abb. 58. Löslichkeit von $KCl - K_2SO_4$ -Gemischen.

Kaliumsulfat als Bodenkörper auftritt. In den folgenden Tabellen ist die Löslichkeitsangabe immer so gemacht, daß der Wassergehalt in Molekülen H_2O , der zum Auflösen eines „Moleküls“ Salzgemenges nötig ist, vermerkt wird. Dadurch ergeben sich für dieses System in bezug auf die Löslichkeit nur zwei Kurven, die in der Abb. 58 dargestellt sind, mit der Temperatur als Abszisse und dem Wassergehalt pro Molekül Salz als Ordinate. Die obere Kurve gilt für das reine Kaliumsulfat und die untere für das reine Chlorkalium. Der Unterschied in den Höhen zeigt deutlich die große Löslichkeitsverschiedenheit der beiden Salze: das Kaliumsulfat braucht zur Lösung eines Moleküls bei allen Temperaturen, besonders aber bei den tiefen, erheblich mehr Wasser als das Kaliumchlorid. Diese Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfats gegenüber des Chlorkaliums ist auch die Ursache, weswegen aus den gemischten Lösungen noch bei verhältnismäßig sehr hohem Chlorkaliumgehalt Kaliumsulfat beim Verdunsten ausfällt. Die Lösungen, aus welchen gleichzeitig beide Salze zur Ausscheidung gelangen, haben genau denselben Verlauf ihrer Löslichkeit wie die Löslichkeitskurve des Chlorkaliums allein. Diese Kurve gilt also auch für diese gemischten Lösungen. Hierbei ist zu beachten, daß der Wassergehalt der Lösungen berech-

net werden muß auf ein „Molekül“ Salzgemeinde. Bei den gemischten Lösungen, die zugleich Chlorkalium und Kaliumsulfat als Bodenkörper enthalten, ist dieses Mischungsverhältnis zwischen den Temperaturen von -11° bis 110° und darüber hinaus fast überall das gleiche. Die Berechnung aus den gefundenen Zahlen ergibt, daß bei -11° das Molekularverhältnis ist $0,965 \text{ K}_2\text{Cl}_2 : 0,035 \text{ K}_2\text{SO}_4$ und bei 110° $0,962 \text{ K}_2\text{Cl}_2 : 0,038 \text{ K}_2\text{SO}_4$. Der Unterschied ist also nur ein sehr geringer. Die Tabelle 1 gibt die analytisch gefundenen Daten in der benutzten Darstellung, Tabelle 2 einige wichtige interpolierte Werte.

Tabelle 1.
Löslichkeit von $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$.
Bodenkörper: Sylvin und Kaliumsulfat.

Nr.	Temp. $^{\circ}\text{C}$	K_2Cl_2	K_2SO_4	H_2O	Tab. v. D'Ans
1	10	96,4	3,6	25,85	1
2	15	96,2	3,8	26,0	—
3	20	96,42	3,58	23,85	2
4	25	96,43	3,57	22,8	3
5	30	96,46	3,54	22,15	4
6	35	96,58	3,42	20,75	5
7	40	96,49	3,51	20,65	6
8	50	96,33	3,67	19,3	7
9	60	96,35	3,65	18,22	8
10	70	96,40	3,60	17,16	9
11	80	96,27	3,73	16,21	10
12	90	96,17	3,83	15,32	11
13	90	96,15	3,85	15,18	12
14	100	96,20	3,80	14,62	13

Tabelle 2.
Löslichkeit von $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$. Interpolierte Werte.

	Temp. $^{\circ}\text{C}$	K_2Cl_2	K_2SO_4	H_2O
A	-11	96,5	3,5	33,5
B	100	96,4	3,6	14,5
C	15	96,45	3,55	25,0

2. $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Auch in diesem System tritt die Löslichkeit des einen Salzes gegenüber dem anderen außerordentlich zurück. Erst in den aus beiden Salzen gemischten Lösungen mit sehr hohem Chlormagnesiumgehalt treten Bodenkörper auf, die Chlormagnesium enthalten; während in allen anderen Lösungen Magnesiumsulfat als Bodenkörper auftritt. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem vorigen System liegt jedoch darin, daß die auftretenden Salze verschiedene Mengen Kristallwasser haben können, und zwar gibt es in dem untersuchten System MgSO_4 mit 12, 7, 6 und 1 H_2O und MgCl_2 mit 12, 8, 6, 4 und 2 H_2O . Dieses Verhalten bedingt naturgemäß auch einen Übergang der verschiedenen Bodenkörper bei verschiedener Temperatur und in verschiedenen zusammengesetzten Lösungen. Hierdurch wird naturgemäß die bildliche Darstellung erheblich komplizierter als die vorige. Die Abb. 59 zeigt, wie sich die Löslichkeit und der Gehalt der Lösungen an den Salzen mit der Temperatur verändern. Das Gebiet in der Abbildung, welches anzeigt, welche Salze bei den verschiedenen Temperaturen Bodenkörper in den gemischten Lösungen sein können (die rechte Seite

der Abb. 59), zerfällt in verschiedene Felder, welche den verschiedenen Bodenkörpern zugehören. Alle Chlormagnesiumsalze können erst dann Bodenkörper sein, wenn der Gehalt an Chlormagnesium in den Lösungen sehr groß wird. Die diesen Salzen zugehörigen Felder liegen also als schmaler Streifen an der linken Seite dieses Teiles der Abbildung. In den übrigen Lösungen treten die schwefelsauren Salze als Bodenkörper auf und gehen, wie die Abbildung es zeigt, bei bestimmten Zusammensetzungen der Lösungen und bei bestimmten Temperaturen ineinander über. Das eigentliche Löslichkeitsbild der gemischten Lösungen zeigt die linke Seite der Abb. 59, es besteht auch fast wieder aus-

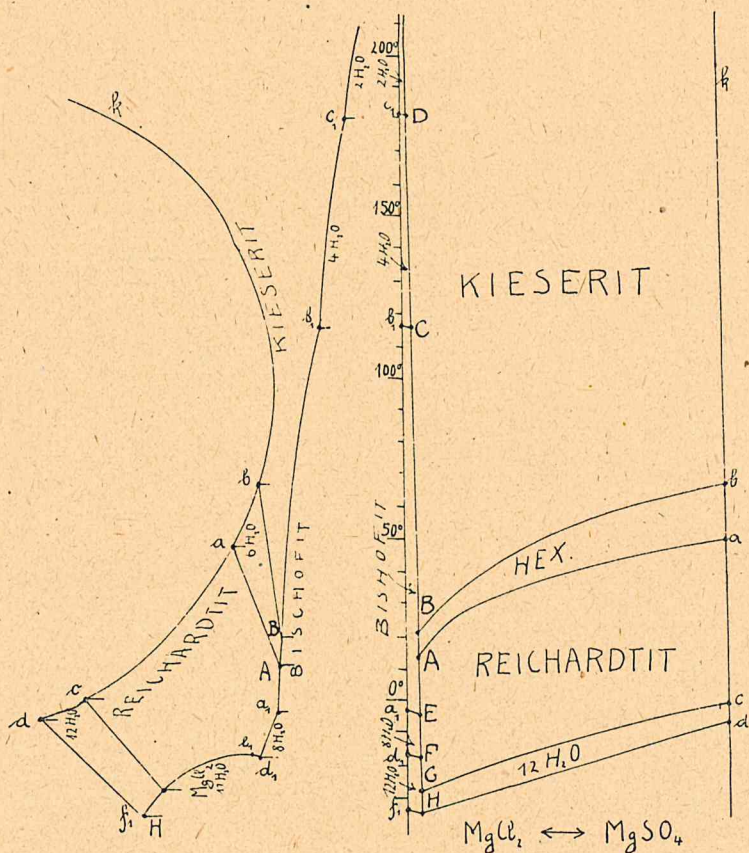


Abb. 59. Löslichkeit von $MgCl_2$ — $MgSO_4$ -Gemischen.

schließlich aus den Löslichkeitsbildern für die reinen Salze Chlormagnesium und Magnesiumsulfat. Dieses liegt daran, daß die Lösungen, die gleichzeitig beide Arten Salze zur Ausscheidung bringen, bei dem außerordentlich geringen Gehalt an Sulfat vollständig in der Darstellungsart mit den sulfatfreien Lösungen zusammenfallen. Von Wichtigkeit sind in den gemischten Lösungen nur die Grenzkurven, die sich für die Gemische zweier Sulfate als Bodenkörper ergeben. Es ist dieses die Kurve bB , die sich auf gleichzeitiges Vorkommen von $MgSO_4$ mit 1 und $6 H_2O$ bezieht, die Kurve aA , die für das gleichzeitige Vorkommen von $MgSO_4$ mit 6 und $7 H_2O$ gilt, und die Kurve cG , die für das gleichzeitige Vorkommen von $MgSO_4$ mit 7 und $12 H_2O$ gilt. In der Löslichkeitsdarstellung ist besonders beachtenswert die Verringerung der Löslichkeit von Kieserit ober-

halb etwa 100°, eine Eigentümlichkeit, die bekanntlich mehrere schwefelsaure Salze zeigen.

Die Tabelle 3 gibt die für dieses System gefundenen Daten in der benutzten Darstellung und Tabelle 4 einige wichtige interpolierte Werte.

Tabelle 3.
Löslichkeit von MgCl₂-MgSO₄.

Nr.	Temp. ° C	MgCl ₂	MgSO ₄	H ₂ O	Tab. v. D'Ans
1	15	87,6	12,4	11,1	—
2	15	91,0	9,0	11,1	—
3	25	83,0	17,0	11,4	1
4	25	82,7	17,3	11,4	2
5	116,67	± 100	± 0	6,2	11

außerdem instabile Punkte.

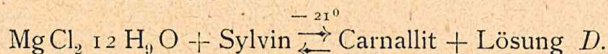
Tabelle 4.
Löslichkeit von MgCl₂-MgSO₄. Interpolierte Werte.

	Temp. ° C	MgCl ₂	MgSO ₄	H ₂ O	Bodenkörper
A	13	95,0	5,0	9,9	MgSO ₄ · 7 H ₂ O + MgSO ₄ · 6 H ₂ O + MgCl ₂ · 6 H ₂ O
B	18	94,8	5,2	9,8	" 6 H ₂ O + " H ₂ O + " 6 H ₂ O
C	116 ¹ / ₂	97,0	3,0	6,0	" H ₂ O + MgCl ₂ · 6 H ₂ O + " 4 H ₂ O
D	181 ¹ / ₂	98,0	2,0	4,0	" H ₂ O + " 4 H ₂ O + " 2 H ₂ O
E	— 3 ¹ / ₂	94,6	5,4	10,0	" 7 H ₂ O + " 6 H ₂ O + " 8 H ₂ O
F	— 17	94,2	5,8	11,3	" 7 H ₂ O + " 12 H ₂ O + " 8 H ₂ O
G	— 27	94,0	6,0	18,5	" 7 H ₂ O + MgSO ₄ · 12 H ₂ O + " 12 H ₂ O
H	— 34	93,9	6,1	20,0	" Eis + " 12 H ₂ O + " 12 H ₂ O

3. KCl — MgCl₂ — H₂O.

Das bei weitem wichtigste System, in dem zwei gleichionige Salze vorkommen, ist das von KCl — MgCl₂ — H₂O. Es ist dieses aufs genaueste von van't Hoff und Meyerhoffer untersucht worden. Da es notwendig erscheint, bei der vollständigen Darstellung der Lösungen des reziproken Salzpaars eine andere Darstellungsart zu wählen, als sie van't Hoff benutzte, so muß auch dieses System als ein Teil desselben in dieser Art dargestellt werden. Dieses ist in der Abb. 60 angegeben. Gegenüber den beiden früheren auseinandergesetzten binären Salzgemengen gibt es in diesem System ein Doppelsalz, den Carnallit von der Formel KClMgCl₂ · 6 H₂O. In der Abbildung muß sich deswegen auch ein Löslichkeitsfeld hierfür zeigen. Das Verhalten ist bereits häufig auseinandergesetzt worden, es soll deswegen auch hier nur die Abbildung ganz kurz erklärt werden. Auf der rechten Seite ist wie vorhin angegeben, welche Bodenkörper in Beziehung zur Temperatur auftreten können; dabei ist die Abbildung nur für den chlormagnesiumreichen Teil dargestellt, da nur in den chlormagnesiumreichen Laugen andere Bodenkörper als Sylvit auftreten. Die Abb. 60 zeigt, daß das Carnallitfeld allseitig umschlossen ist von Gebieten anderer Salze, was besagt, daß dieses Salz nur in gewissen Temperaturintervallen möglich ist, während es bei tiefer Temperatur sowohl wie bei höherer nicht mehr auftreten kann. Die Senkrechte, welche angibt, wo sich gerade das Mischungsverhältnis des Carnallits zeigt (0,33 K₂Cl₂ 0,67 MgCl₂), liegt vollständig außerhalb des Feldes, in welchem dieses Salz Bodenkörper ist. Es können also niemals Lösungen auftreten, die das Mischungsverhältnis des Carnallits besitzen und dabei auch dieses Salz am Boden enthalten. Alle Lösungen, die

Carnallit am Boden enthalten, müssen chlormagnesiumreicher sein: Carnallit ist ein typisch inkongruent lösliches Salz. Besonders beachtenswert ist der Punkt, in welchem Carnallit bei tiefer Temperatur zum ersten Male als Bodenkörper auftritt (*D*), und die beiden Punkte, in welchen Carnallit beim Erwärmen als Bodenkörper verschwindet (*H*). Hieraus folgt, daß ein bestimmtes Gemenge aus $MgCl_2 \cdot 12 H_2O$ und Sylvin bei -21° , wenn ihm Wärme zugeführt wird, zu der Lösung *D* und Carnallit wird, indem eine Umsetzung stattfindet, die qualitativ ausgedrückt wird durch die Formel



Bei der Temperatur des Punktes *H* ($167,5^\circ$) schmilzt bei Wärmezufuhr Carnallit unter Bildung von Sylvin und Lösung *H*. Ist dagegen Carnallit ge-

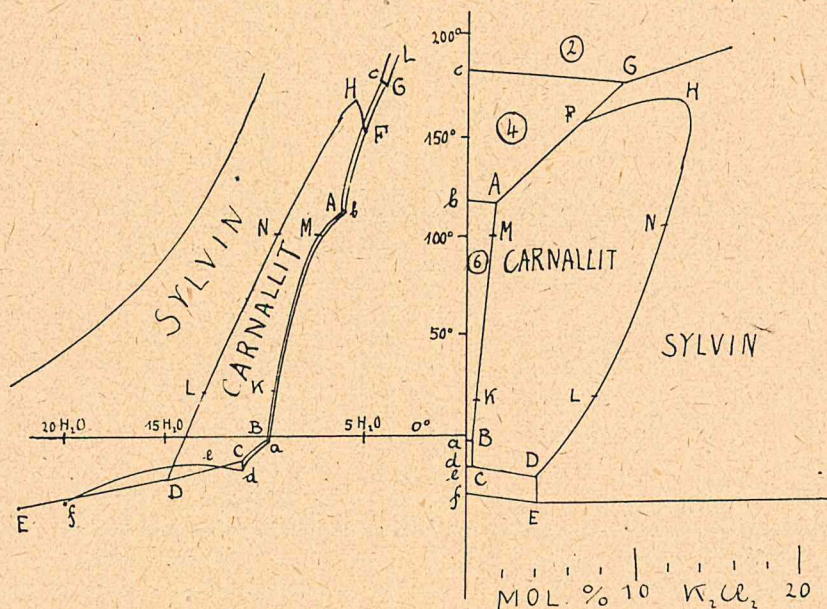
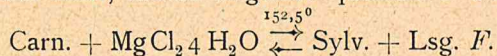


Abb. 60. Löslichkeit von K_2Cl_2 — $MgCl_2$ -Gemischen.

mengt mit $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$, so findet bereits bei der Temperatur des Punktes *F* ($152,5^\circ$) ein Schmelzen statt, indem folgende qualitative Umsetzung eintritt:



Das übrige Verhalten, soweit es sich auf diesen Teil der Abbildung bezieht, soll nicht weiter erörtert werden, es ergibt sich unmittelbar hieraus.

In dem linken Teil der Abb. 60 ist die Löslichkeit in der stets benutzten Art (Moleküle H_2O auf ein Molekül Salzgemenge) angegeben. Die Löslichkeit aller gemischten Lösungen, die außer Chlormagnesiumsalzen noch Sylvin oder Carnallit enthalten, ist fast vollständig dieselbe wie die der Chlormagnesiumsalze für sich. Es liegt das daran, daß ein großer Unterschied zwischen der Löslichkeit des Chlorkaliums und Chlormagnesiums besteht, und daß die Chlormagnesiumsalze nur in sehr chlorkaliumarmen Lösungen überhaupt Bodenkörper sein können. Zu beachten ist nur noch die Grenzkurve zwischen Carnallit und Sylvin, welche anzeigt, daß die Löslichkeit bei Auftreten von Gemengen dieser beiden Bodenkörper nicht mehr so groß ist wie die der reinen kaliumfreien Lösungen. Die Löslichkeitskurve des Sylvins liegt in diesem Teil der Abbildung

erheblich höher und ist deswegen nicht mehr zur Darstellung gelangt. In der Tabelle 5 sind in der umgerechneten Art die analytisch gefundenen Werte angegeben und in Tabelle 6 die wichtigsten interpolierten Werte des Systems.

Tabelle 5.

Löslichkeit von KCl-MgCl₂.

a) Bodenkörper Carnallit und Magnesiumchlorid.

Nr.	Temp. °C	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	Tab. v. D'Ans
1	— 34,3	3,4?	96,6	22,5	1
2	— 21	3,6?	96,4	14,6	2
3	25	0,7	99,3	9,45	6
4	25	0,95	99,05	9,65	7
5	25	0,95	99,05	9,55	8
6	50	0,95	99,05	8,85	9
7	115,7	1,22	98,78	6,1	10
8	152,5	5,66	94,34	4,7	11
9	176	7,7	92,3	3,8	12
10	186	11,6	88,4	3,7	13

b) Bodenkörper Sylvin und Carnallit.

Nr.	Temp. °C	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	Tab. v. D'Ans
11	0	5,15	94,85	14,1	14
12	25	7,1	92,9	12,9	16
13	50	8,6	91,4	11,5	18
14	61,5	9,75	90,25	11,2	19
15	154,5	7,1	92,9	12,05	21
16	167,5	5,33	94,67	11,1	22

Tabelle 6.

Löslichkeit von KCl-MgCl₂. Interpolierte Werte.

	Temp. °C	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	Bodenkörper
A	115,7	1,5	98,5	6,0	Carn. + MgCl ₂ · 6 H ₂ O + MgCl ₂ · 4 H ₂ O
B	— 3,4	0,3	99,7	10,0	" + " 8 H ₂ O + " 6 H ₂ O
C	— 16,8	0,3	99,7	11,5	" + " 12 H ₂ O + " 8 H ₂ O
D	— 21,0	3,5	96,5	15,0	" + " 12 H ₂ O + Sylvin
E	— 34,3	3,5	96,5	22,5	Eis + " 12 H ₂ O + "
F	152,5	5,5	94,5	5,0	Carn. + Sylvin + MgCl ₂ · 4 H ₂ O
G	176,0	8,0	92,0	4,0	MgCl ₂ · 2 H ₂ O + Sylvin + MgCl ₂ · 4 H ₂ O
H	167,5	11,0	89,0	5,5	Carnallit + Sylvin
I	186	11,5	88,5	3,5	MgCl ₂ · 2 H ₂ O + Sylvin
K	15	0,4	99,6	9,8	Carnallit + MgCl ₂ · 6 H ₂ O
L	15	6,5	93,5	13,3	" + Sylvin
M	100	1,4	98,6	7,2	" + MgCl ₂ · 6 H ₂ O
N	100	10,0	90,0	9,3	" + Sylvin

4. K₂SO₄ — MgSO₄ — H₂O.

Die gemischten Lösungen von schwefelsaurem Kalium und Magnesium weisen gegenüber den vorhergehenden die Komplikationen auf, daß hierbei drei Doppelsalze vorkommen können, von denen zwei wasserhaltig sind, nämlich Schönit K₂SO₄MgSO₄ · 6H₂O, Leonit K₂SO₄MgSO₄ · 4H₂O, Langbeinit K₂SO₄ · 2MgSO₄. Das schwefelsaure Magnesium kann mit vier verschiedenen Wassergehalten auftreten, wie schon früher erwähnt, nämlich mit 12, 7, 6 und 1 H₂O. Nach der neuen Darstellungsform wird die Löslichkeit der Gemische dargestellt durch die

Abb. 61. Der rechte Teil der Abbildung zeigt, in welcher Art die Sättigungsfelder der verschiedenen Salze aneinanderstoßen, wenn die Temperatur sich ändert. Die Abb. 61 zeigt, daß die Gebiete, in denen die Doppelsalze auftreten, ziemlich kontinuierlich ineinander übergehen. Doch besteht hierbei ein wesentlicher Unterschied zwischen den wasserhaltigen Salzen Schönit und Leonit und dem wasserfreien Langbeinit. Es kommt dieses zum Ausdruck, wenn die Senkrechten eingetragen werden, welche dem Mischungsverhältnis von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ nach der Zusammensetzung des Schöinit, Leonits und Langbeinit entsprechen. Für die beiden wasserhaltigen Salze liegt die Gerade gerade mitten zwischen den senkrechten Grenzlinien für K_2SO_4 und $MgSO_4$, während für Langbeinit wegen des höheren Magnesiumgehaltes die Gerade der Magnesiumsulfatseite benachbart ist. Hieraus ergibt sich, daß für die wasserhaltigen Salze die

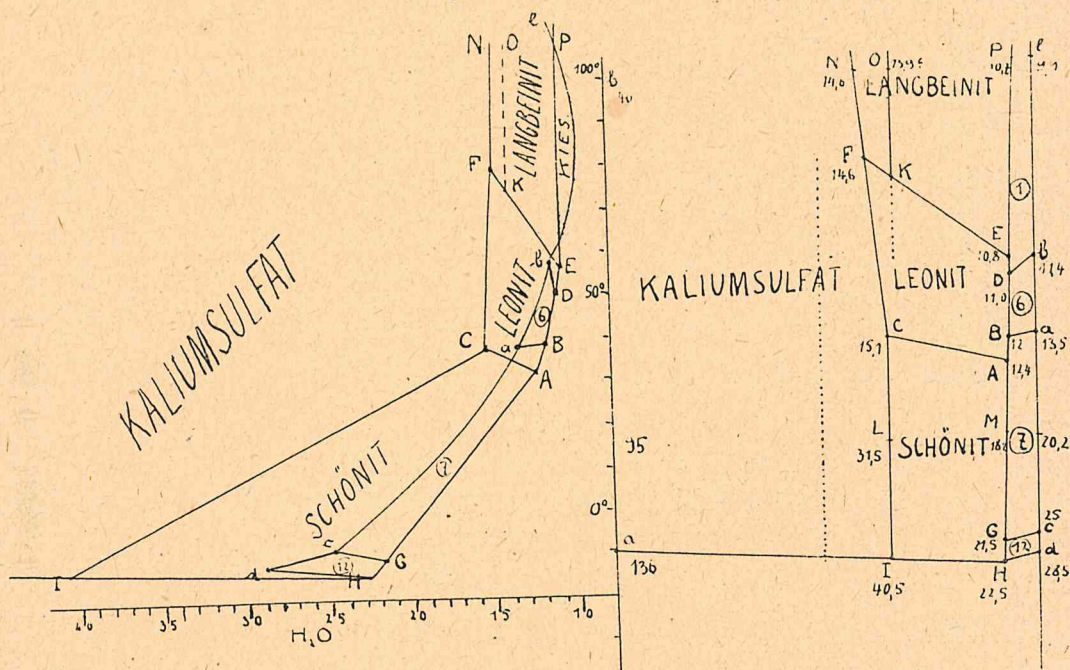


Abb. 61. Löslichkeit von K_2SO_4 — $MgSO_4$ -Gemischen.

an diesen gesättigten Lösungen stets inkongruent gesättigt sein müssen, gerade wie dieses für den Carnallit in dem vorigen System der Fall ist. Es liegen nämlich die Geraden, die der Zusammensetzung der Salze entsprechen, bei allen Temperaturen außerhalb der Sättigungsfelder, die für diese Salze gelten. Zum Unterschied hiervon können aber kongruent gesättigte Lösungen mit Langbeinit als Bodenkörper auftreten, die Gerade, die der Zusammensetzung des Langbeinit entspricht, durchschneidet das Sättigungsfeld dieses Salzes bei Temperaturen oberhalb etwa 85° (KO). In diesem Systeme ist zum Unterschied gegenüber früheren Angaben von mir angenommen worden, daß die beiden Felder Langbeinit und Magnesiumhexahydrat nicht aneinanderstoßen, während von anderer Seite dieses bisher angenommen wurde (von der Heid). Der Grund hierfür ist der, daß es sonst nicht möglich wäre, dieses System in das komplizierte System des reziproken Salzpaars und in das System der Lösungen, die noch Natrium enthalten, einzufügen. Besonders die natriumhaltigen Lösungen sind viel eingehender untersucht worden, als die natriumfreien Lösungen. Es müßte ein

wesentlicher Teil der Untersuchung van't Hoff's geändert werden, wenn man die Annahme machte, daß Langbeinit und Magnesiumhexahydrat gleichzeitig Bodenkörper sein können. Der analytische Befund läßt sowohl die eine wie die andere Deutung zu. In dem rechten Teil der Abb. 61 sind auch die Zahlenwerte des Wassergehaltes für verschiedene Lösungen vermerkt worden, wodurch es möglich ist, sich ein Bild der Löslichkeit zu machen, ohne den linken Teil der Abb. 61, der sich auf die Veränderlichkeit des Wassergehaltes zu der Temperatur bezieht, zu kennen. In diesem Teil der Abbildung ist für die Grenzkurven zweier Salzgebiete der Wassergehalt in Beziehung zur Temperatur aufgetragen worden. Die Sättigungskurve des Kaliumsulfats für sich liegt in dieser Darstellung so hoch, daß sie nicht mehr mitgezeichnet werden konnte. Dieser Teil der Abb. 61 gibt im übrigen in anschaulicher Weise die Löslichkeitsverhältnisse wieder. Beide Teile der Abb. 61 zusammengenommen lassen sich leicht auch als Projektion eines räumlichen Körpers vorstellen. Dieses wäre ein muldenförmiges Gebilde, dessen Seitenfläche einerseits die Kaliumsulfatfläche ist, andererseits die Flächen, die auf die Magnesiumsulfatsalze zu beziehen sind, dazwischen liegen drei Teile, welche den Doppelsalzen zugehören. Die stärkste Löslichkeit (den niedrigsten Wassergehalt) haben die Lösungen auf der Kurve *HGABDE*, die Kurve *EP* liegt teilweise oberhalb *be*, teilweise darüber. Vielleicht ist dieses nicht ganz sicher, sondern muß bei genauen Löslichkeitsbestimmungen noch geändert werden, denn bekanntlich ist die Löslichkeitsbestimmung bei höheren Temperaturen vielfach schwierig. Ebenso ist es wohl nicht ganz sicher, daß die Gerade, die für die kongruent gesättigten Lösungen an Langbeinit (*KO*) gezeichnet ist, unter der Grenzkurve Langbeinit-Kaliumsulfat (*FN*) liegt. Die Tabelle 7 gibt die bisher gefundenen Löslichkeitsdaten wieder und die Tabelle 8 die Angaben für besonders wichtige Temperaturen.

Tabelle 7.

Die Löslichkeit von K_2SO_4 - $MgSO_4$.

a) Lösungen, deren einer Bodenkörper K_2SO_4 ist.

Nr.	Temp. °C	K_2SO_4	$MgSO_4$	H_2O	Tab. v. D'Ans
1	0	37,5	62,5	30,5	—
2	0	37,0	63,0	39,3	2
3	15	40,0	60,0	27,0	—
4	25	41,8	58,2	26,3	3
5	45	35,6	64,4	16,5	4
6	55	35,4	64,6	14,9	6
7	83	37,6	62,6	14,7	7
8	90	38,8	61,2	14,2	8
9	88	39,7	60,1	14,6	10
10	100	36,6	63,4	?	—
11	100	37,5	62,5	11,6	—

b) Lösungen, deren einer Bodenkörper Magnesiumsulfat ist.

Nr.	Temp. °C	K_2SO_4	$MgSO_4$	H_2O	Tab. v. D'Ans
12	0	7,6	92,4	22,8	—
13	0	9,9	90,1	21,5	13
14	15	6,0	94,0	18,5	—
15	25	8,6	91,4	15,9	14
16	45	9,2	90,8	12,1	17
17	70	6,9	93,1	10,6	21

c) Lösungen, die nur zwei Doppelsalze als Bodenkörper haben.

Nr.	Temp. ° C	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	H ₂ O	Tab. v. D'Ans
18	45	16,0	84,0	14,9	23
19	70	11,6	88,4	11,3	24

Tabelle 8.

Interpolierte Werte.

(R.=Reichardt; H.=Kaliumsulfathexahydrat; Kies.=Kieserit; 12 H₂O=MgSO₄·12 H₂O;
Sch.=Schoenit; L.=Leonit; Lgb.=Langbeinit; Kal.=Kaliumsulfat.)

	Temp. ° C	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	H ₂ O	Bodenkörper
A	41	7 ¹ / ₂	92 ¹ / ₂	12,4	R. + Sch. + L.
B	47,2	7 ¹ / ₂	92 ¹ / ₂	12,0	R. + H. + L.
C	47,5	35 ¹ / ₂	64 ¹ / ₂	15,1	Sch. + L. + Kal.
D	61	7	93	11,0	H. + Kies. + L.
E	66,5	7	93	10,8	Kies. + L. + Lgb.
F	89	38 ¹ / ₂	61 ¹ / ₂	14,6	L. + Lgb. + Kal.
G	- 7	10	90	21,5	R. + 12 H ₂ O + Sch.
H	- 5,15	10	90	22,5	Sch. + 12 H ₂ O + Eis
I	- 3	37	63	40,5	Sch. + Kal. + Eis
K	83	33 ¹ / ₂	66 ¹ / ₂	13,9	L. + Lgb.
L	15	37	63	31,5	Sch. + Kal.
M	15	9	91	18,2	R. + Sch.
N	100	39 ¹ / ₂	60 ¹ / ₂	14,6	Lgb. + Kal.
O	100	33 ¹ / ₂	66 ¹ / ₂	13,9	Lgb.
P	100	5 ¹ / ₂	94 ¹ / ₂	10,7	Lgb. + Kies.
K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6 H ₂ O		50	50	3	Schoenit
K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4 H ₂ O		50	50	2	Leonit
K ₂ SO ₄ -2 MgSO ₄		33 ¹ / ₃	66 ² / ₃	0	Langbeinit

C. Die Lösungen des reziproken Salzpaars.

1. Die Versuche.

Das System (KMg)(Cl₂SO₄)—H₂O ist bereits weitgehend untersucht worden. Es handelt sich deswegen darum, die bisher gefundenen Daten zu ergänzen und das System vollständig zur Darstellung zu bringen. In prinzipieller Hinsicht ist nichts Neues gefunden. Wenn die bisher gefundenen Daten für die Löslichkeit zusammengefaßt werden, so ergibt sich in vielen Fällen eine Unstimmigkeit. Bei den Versuchen auftretende instabile Lösungen mit Bodenkörpern, die nicht im wirklichen Gleichgewicht mit den Lösungen sind oder auch das Nichterscheinen von Bodenkörpern da, wo sie vorhanden sein müßten, macht eine ganze Anzahl früherer Löslichkeitsbestimmungen für die Beurteilung wertlos. Es möge nur erwähnt werden, daß z. B. bei 25°, bei welcher Temperatur die genauesten Untersuchungen gemacht wurden, die Lösungen gar nicht berücksichtigt wurden, die Kieserit, Kainit oder Leonit als Bodenkörper enthalten und daß andererseits Lösungen hergestellt wurden, die gleichzeitig Sylvin und Magnesiumsulfat als Bodenkörper enthielten. Um daher einen vollständigen Überblick zu bekommen, wurde als Grundlage der ganzen Darstellung die harmonische Zusammenfügung der gleichartigen Punkte für verschiedene Temperaturen gewählt. Es wurden die experimentellen Daten, wenn nötig, in möglichst geringem Umfange so geändert, daß ein gleichmäßiges Fortschreiten der Löslichkeit auftrat. Man könnte dieses das Prinzip der harmonischen Kontinuität nennen. Hierbei war die von mir gewählte Darstellungsweise von besonderer Bedeutung. Es

zeigte sich nämlich, daß häufig die Zusammensetzung der Lösung, wenn vom Wassergehalt abgesehen wurde, sehr gut in das System paßte, während der Wassergehalt sich bei solchen Lösungen nur schwer gleichmäßig einfügen ließ. Es war dies ein Zeichen dafür, daß die Analyse hieran vermutlich schuld war, indem durch Verdunsten von Wasser eine Konzentrationsänderung eingetreten war, während die Zusammensetzung der Lösung, vom Wassergehalt abgesehen, richtig gefunden wurde, dieser selbst dagegen nicht. Bei anderen Lösungen war offenbar die Unstimmigkeit zurückzuführen auf labilen Zustand. Einige der früher gefundenen Punkte würden zu Diagrammen führen müssen, die grundsätzlich unrichtig sind, falls die Lösungen wirklich in der damals gefundenen Art ausgelegt würden, ihre Zusammensetzung und die Bodenkörper die damals angenommenen gewesen wären. Zu den früheren Lösungen wurde deswegen noch eine Anzahl anderer hinzugefügt, wie aus den untenstehenden Tabellen hervorgeht, und damit ein vollständiger Überblick über das ganze System erzielt.

Die konstanten Lösungen wurden erhalten durch Schütteln in einem großen Thermostaten von 240 Liter Inhalt. Die Heizung des Thermostaten erfolgte elektrisch mit vier Silindumröhren, die in Nickelröhren durch den Thermostaten hindurchführten. Durch Änderung der angelegten Spannung eines Wechselstromtransformators war es möglich, die gewünschte Temperatur zu erreichen. Die Regulierung erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Unterbrechers, der auf der Ausdehnung von Toluol und Quecksilber beruhte. Später wurde an Stelle des Toluols eine starke Salzlösung angewandt. Die Vorrichtung arbeitete gut. Als Versuchsgefäße dienten Glasflaschen mit $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt. Sie wurden mit der zu erwartenden Lösung angefüllt und die entsprechenden Bodenkörper hinzugefügt. Die Flaschen wurden mit Gummistopfen verschlossen und in ein Schüttelwerk gespannt, das durch einen Elektromotor mit Vorgelege angetrieben wurde. Das Schütteln erfolgte über Kopf. Obwohl es wünschenswert gewesen wäre, gerade für die hohen Temperaturen vielleicht noch einige Lösungen einzuschalten, wurde darauf wegen der hohen Kosten für den elektrischen Strom verzichtet und nur einige Lösungen untersucht.

Außer den Lösungen, die gleichzeitig mehrere Salze als Bodenkörper enthalten, wurde ein vollständiges Zustandsdiagramm für die Temperatur von 15° ausgearbeitet. Diese Temperatur wurde gewählt, weil sie sich besonders leicht genau herstellen läßt. Gleichzeitig wurden die spezifischen Gewichte festgestellt und das Ganze zu verschiedenen Diagrammen zusammengestellt, wie unten ausführlich angegeben ist. Die Feststellung der Löslichkeit geschah in diesem Falle in folgender Art. Es wurde genau das Salzgemenge genommen, dessen Löslichkeit im Diagramm festgestellt werden sollte, und diesem so lange abgemessene Mengen Wasser zugefügt, bis nach längerem Schütteln (meist mehrere Tage) gerade eine vollständige Auflösung eingetreten war. Hierdurch erhielt man unmittelbar ohne Analyse die Löslichkeit des Salzgemenges. Die hierbei auftretenden Bodenkörper waren naturgemäß verschiedener Art, abgesehen von besonderen Fällen handelte es sich nur stets um einen Bodenkörper. Durch die große Anzahl der Versuche wurde die Genauigkeit gesteigert. Aus den verschiedenen Löslichkeitsangaben wurden alsdann die vollständigen Zustandsdiagramme konstruiert, wie sie unten angegeben sind.

2. Die Zusammenfassung der Resultate in dem System $(K, Mg)(Cl, SO_4)H_2O$.

Die Resultate wurden in zeichnerischer Weise zusammengefaßt in der Art, wie ich dieses an verschiedenen Stellen erörtert habe (z. B. Zeitschrift für anorg. Chemie 1917, Bd. 100, S. 161 bis 175). Die zeichnerische Darstellung beruht auf einer Zerlegung in zwei Teile, in denen die Lösungen einmal in ihren Beziehungen

zur Zusammensetzung abgesehen vom Wassergehalt und zweitens die Beziehungen des Wassergehaltes zur Temperatur für sich dargestellt werden. Diese Darstellungsart wird jetzt allgemein verwendet, besonders auch für die noch komplizierten Lösungen, wenn gleichzeitig Natrium vorhanden ist, und die Lösungen an Kochsalz gesättigt sind (ausführlich: Zeitschrift für anorg. Chemie 1917, Bd. 100, S. 176 bis 236; 1918, Bd. 102, S. 41 bis 65; 1918, Bd. 103, S. 1 bis 54).

Diese Auflösung der Löslichkeitsdarstellung in zwei verschiedene ist deswegen besonders geeignet, weil sie es erlaubt, in besonders übersichtlicher Art einen Überblick über die Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur zu gewinnen, was bei den anderen in dem Maße nicht der Fall ist. In analytischer Hinsicht hat sie noch einen besonderen Vorzug dadurch, daß, wie mehrfach festgestellt wurde, das Mischungsverhältnis der Salze oft genau bestimmt war, während der Wassergehalt unsicher war. Da nun in der Darstellungsart die Angaben dieser beiden Größen scharf getrennt werden, ist es hierdurch möglich, die analytische Unsicherheit auf nur eine Angabe zu übertragen, während die andere Darstellung die analytische Unsicherheit nicht enthält. Dieses ist bei allen den Darstellungen, die den Wassergehalt nicht gesondert zum Ausdruck bringen, nicht der Fall, sondern hier überträgt sich die analytische Unsicherheit auf sämtliche Angaben.

Die Löslichkeitsangaben sind sämtlich umgerechnet auf eine Formel der Zusammensetzung $m\text{H}_2\text{O}x\text{K}_2(1-x)\text{Mg}y\text{Cl}_2(1-y)\text{SO}_4$. Für alle Temperaturen läßt sich die Zusammensetzung jeder beliebigen Lösung durch diese Formel zum Ausdruck bringen. Die Werte von m , x , y sind also bei den verschiedenen gesättigten Lösungen verschieden. Bei einer bestimmten Temperatur gibt es nun ganz bestimmte charakteristische Lösungen, nämlich solche, die gleichzeitig drei Salze als Bodenkörper enthalten. Diese Lösungen führen in den Darstellungen zu sog. Dreisalzpunkten. Die Veränderung, welche derartige Lösungen mit der Temperatur erfahren, sind besonders wichtig, d. h. also die Veränderung ihrer Zusammensetzung in bezug auf die negativen wie positiven Bestandteile sowohl wie in bezug auf den Wassergehalt mit der Temperatur. Bei Veränderung der Temperatur werden aus diesen Dreisalzpunkten Dreisalzkurven. Diese Dreisalzkurven sind es, die analytisch bestimmt wurden, da sie in erster Linie zu einer Übersicht des ganzen Systems führen. Im phasentheoretischen Sinne sind es monovariante Kurven.

Die Kurven können bei bestimmten Temperaturen in verschiedener Art aneinanderstoßen, was also bedeutet, daß sich in diesem Punkte die Bodenkörper, die gleichzeitig bei Lösungen vorkommen, verändern. Die Dreisalzkurven stoßen nach dem Gesetz der Phasenlehre in diesem Fall jedesmal zu vier in einem Punkte zusammen. Diese Punkte stellen Lösungen dar, die gleichzeitig vier Salze als Bodenkörper enthalten, sog. Viersalzpunkte. Das System ist bei diesem Punkt phasentheoretisch genommen invariant. Bei den Lösungen, die Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium enthalten, können, wenn man bis zu den Temperaturen von etwa 100° geht, im ganzen nicht weniger als 24 derartige Punkte auftreten. Drei dieser Lösungen gehören allerdings wörtlich genommen nicht zu Viersalzpunkten, sondern der eine der vier festen Bodenkörper ist kein Salz sondern Eis. Die Art, wie sich diese Punkte durch Kurven miteinander verbinden lassen, ist qualitativ nach den früheren Untersuchungen bekannt. In quantitativer Hinsicht sind die Beziehungen durch die folgende Darstellung so genau, wie es geht, neu angegeben. Es soll hierbei noch einmal betont werden, daß einzelne der versuchsmäßig gefundenen Lösungen nicht genau der zeichnerischen Darstellung entsprechen. Als Grundsatz bei der Wiedergabe wurde eben das Prinzip der harmonischen Gleichförmigkeit vorausgesetzt, nach der es ausgeschlossen ist, daß in der Darstellung Lösungen mit denselben

drei Bodenkörpern hin- und hergehende Kurven ergeben würden. Wollte man sich ängstlich an die Versuchsergebnisse halten, so würde man im einzelnen Falle ein solches Hin- und Hergehen bekommen. Die Abweichungen jedoch zwischen der zeichnerischen Darstellung und den experimentellen Daten sind nirgends groß, wenn einzelne Versuche bei der Zusammenfassung ausgeschaltet wurden, die offenbar zu sehr im Widerspruch mit dem Prinzip der harmonischen Kontinuität standen.

Wenn man also die Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur (t) betrachtet, so kann man für sich die Veränderung jeder der Größen m , x , y mit t zeichnerisch zum Ausdruck bringen, man erhält also drei Darstellungen, nämlich die Beziehung mt , xt und yt , welche zusammengenommen das ganze System umfassen. Aus diesen Darstellungen kann man alle anderen ablesen, im besonderen die so wichtigen Darstellungen von x , y für konstante Temperaturen, wie unten auseinandergesetzt ist. Es soll zunächst vom Wassergehalt abgesehen werden und die Beziehungen zwischen x , y und t dargestellt werden.

- a) Die Veränderung der Löslichkeit der Dreisalzlösungen mit der Temperatur (Darstellung des Zusammenhanges von x , y , t).

Für die Beurteilung des Systems ist neben dem Wassergehalt die Beziehung von x , y und t das wichtigste. Die beiden Abb. 62 und 63 geben den Zusammenhang von Magnesium und Kalium und von Chlor und SO_4 mit der Temperatur wieder. Es ist außerordentlich beachtenswert, daß die Dreisalzkurven, wie sie sich durch die experimentellen Daten ergeben, durchaus als gerade Linien dargestellt werden können. Sicherlich sind in einigen Fällen an Stelle der geraden gebogene Linien zu setzen, doch dürfte deren Krümmung im ganzen nur sehr schwach sein. Daß mehrfach gebogene oder gar geschlängelte Linien den wirklichen Sachverhalt zum Wasser wiedergeben würde, erscheint ausgeschlossen. Diese Dreisalzlösungen sind als Durchschnittslinien der Löslichkeitsbeziehungen verschiedener Salze durch mathematische Formeln sicherlich nur schwer zu erfassen. Versuche in dieser Hinsicht sind auch kaum gemacht worden, da zu viele Faktoren dieselben beeinflussen müssen. Die Löslichkeitskurve eines einzelnen Salzes (Roozeboom, Phasenlehre Bd. II) ist bekanntlich abhängig von der Schmelztemperatur und Schmelzwärme des betreffenden Salzes, daneben noch von der Mischungswärme der verschiedenen gesättigten Lösungen, sowie auch von dem Molekularzustand. Aus diesen Gründen ist bereits die Berechnung der Löslichkeitskurven eines einzelnen Salzes außerordentlich schwierig und nur in einzelnen Fällen überhaupt durchgeführt worden. Für die Dreisalzkurven handelt es sich in unserem Falle um das Dreifache an Faktoren, welche die Kurven beeinflussen. Es geht hieraus hervor, daß die Berechnung der Kurven aus anderen Daten als den Löslichkeitsdaten jedenfalls mit ganz außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft ist. In der Abb. 62 ist der Zusammenhang zwischen dem Chlor- und Sulfatgehalt der Lösungen mit der Temperatur angegeben. Auf der linken Kante befinden sich Lösungen, die nur Chloride der betreffenden Salze enthalten, auf der rechten Seite nur solche, die Sulfate enthalten. Hieraus folgt ohne weiteres, daß auf der linken Kantenseite das einfache System $(\text{K}_2\text{Mg})\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und auf der rechten Seite das System $(\text{K}_2\text{Mg})\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ liegt. Die auf diesen Kanten angegebenen Punkte entsprechen also den früher ausführlich auseinandergesetzten Systemen. Die beiden Kanten sind also Projektionen der Abb. 60 und 61 auf eine gerade Parallele zur Temperaturachse.

Zwischen diesen beiden Kanten der Abbildungen befinden sich die Lösungen, die gleichzeitig Chloride und Sulfate enthalten, also als Grenzlösungen auch die, welche nur Kalium- oder Magnesiumsalze enthalten. Von diesen beiden Systemen

sind in der Abb. 62 nur die Dreisalzpunkte $A_1 B_1 - H_1$ und A_3 gezeichnet worden, da anderenfalls die Darstellung zu unübersichtlich werden würde. Von diesen verschiedenen Punkten: $A_2 \dots H_2$, $A_1 \dots E_1$ auf den Seitenkanten und $A_1 \dots H_1$

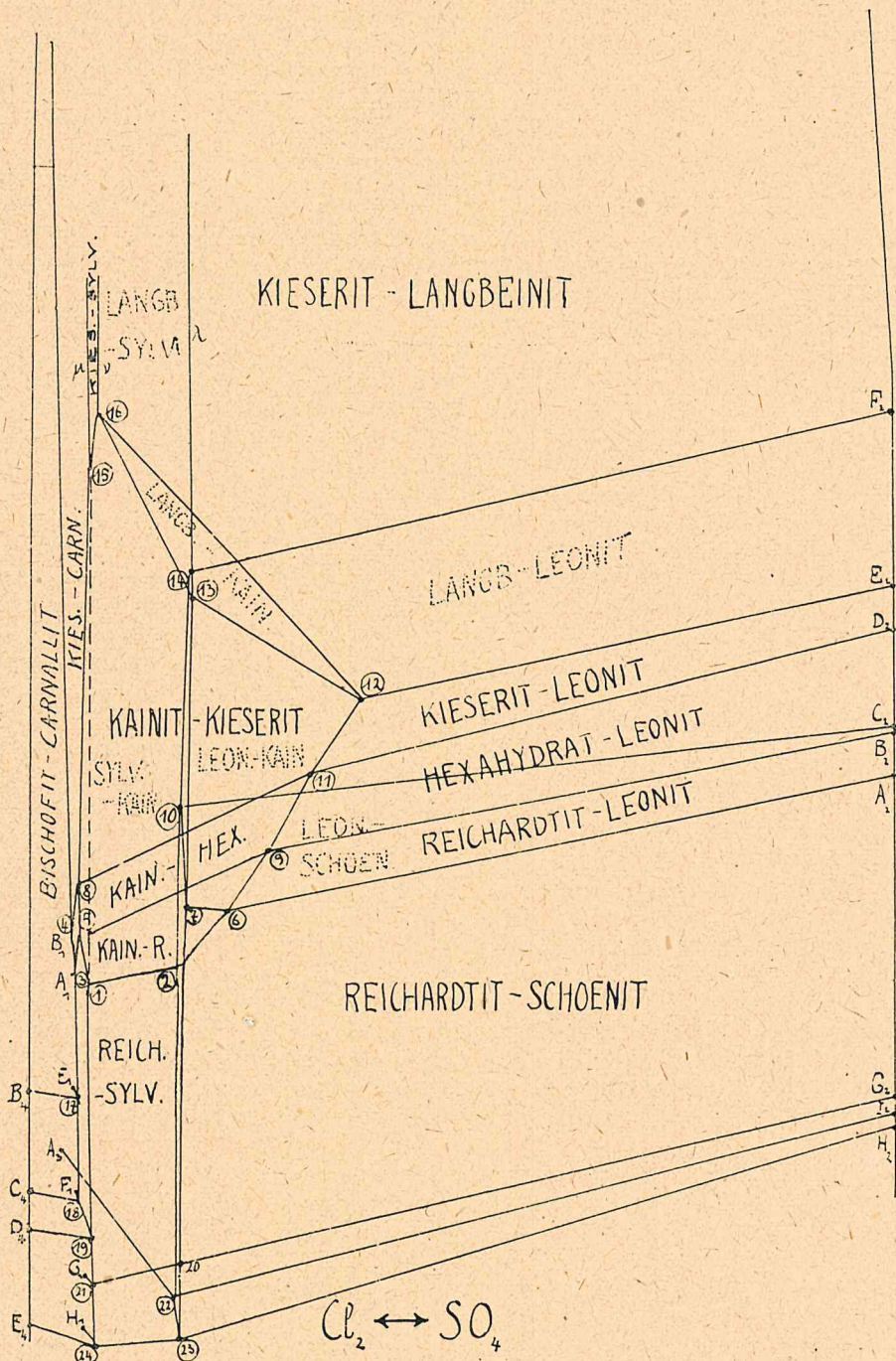


Abb. 62. Löslichkeit von $(K_2Mg)(Cl_2SO_4)$ in bezug auf $Cl_2 - SO_4$ -Temperatur.

sowie A_3 im Innern der Abbildung, welche in den einfachen Systemen invariante Dreisalzpunkte sind, erstrecken sich für das zusammengesetztere System monovariante Dreisalzlösungen in das verwickeltere System hinein und endigen dort in bestimmten Viersalzpunkten. Die Art und Weise, wie dieses der Fall ist, gibt die Abb. 62 an. Außer diesen Viersalzpunkten aber, die also unmittelbar mit den Dreisalzpunkten der einfacheren Systeme zusammenhängen, gibt es noch eine Anzahl anderer Viersalzpunkte, bei denen dies nicht der Fall ist. Es sind das diejenigen, bei welchen eine Änderung in den Bodenkörpern auftritt, wie sie in ähnlicher Art bereits in dem einfachen System vorkommt. Die Viersalzpunkte sind, wie die Abb. 62 zeigt, mit den Nummern 1 bis 24 versehen. Vergleicht man diese Abbildung mit der Abb. 60 oder 61, die sich lediglich auf die Chloride und Sulfate von Kalium oder Magnesium beziehen, so ergibt sich, daß jetzt Flächen der Abb. 62, begrenzt von Seitenkanten und gewissen Dreisalzkurven, sich auf Lösungen beziehen müssen, die gleichzeitig zwei Salze als Bodenkörper enthalten. Dieses ist in der Abb. 62 an einigen Flächen durch Aufschreiben der betreffenden beiden Salze geschehen. Hierbei ist es möglich, daß verschiedene Flächen sich überdecken, indem verschiedene Grenzlinien benutzt werden. Um dieses klarer zum Ausdruck zu bringen, ist in der Abbildung für einige Flächen die Schreibart verschieden gewählt. Wie diese Flächen sich beim Zusammenfügen zu einem räumlichen Bilde noch leichter anschaulich machen, ist weiter unten auseinandergesetzt worden.

Von besonderer Bedeutung ist das Gebiet, welches Lösungen umfaßt, die Kainit als Bodenkörper enthalten. Es ist dieses das Gebiet, in welchem die Punkte mit der Bezeichnung 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16 vorkommen. Dieses Gebiet ist bei weitem der interessanteste Teil der ganzen Darstellung. Es zeigt sich, daß Kainit nur in verhältnismäßig chlorreichen Lösungen auftreten kann. Diejenige Lösung, die am ärmsten hieran ist, ist die Lösung 12. Hier ist Kieserit, Leonit und Langbeinit außer Kainit-Bodenkörper. Durch die verschiedenen angegebenen Punkte, die zu den Kainitlösungen gehören, und durch die Verbindungslinien derselben werden gewisse Flächen erzeugt, welchen Lösungen zugehören, die neben Kainit ein anderes Salz als Bodenkörper enthalten können, und zwar sind dies für folgende Flächen die folgenden Salze: 2, 6, 7 Schönit; 6, 7, 13, 12, 11, 9 Leonit; 12, 13, 16 Langbeinit; 2, 1, 15, 16, 13, 7 Sylvit; 1, 5, 8, 15 Carnallit; 1, 2, 6, 9, 5 Reichardt; 5, 8, 11, 9 Hexahydrat und 8, 15, 16, 12, 11 Kieserit. Diese Flächen überdecken in doppelter Weise das Gebiet 2, 1, 5, 8, 15, 16, 12, 11, 9, 6. Sie lassen sich, wie Abb. 64 zeigen wird, räumlich leicht vorstellen.

Diese Darstellung gibt auch die Tatsache wieder, daß das Salz Kainit nur zwischen gewissen Temperaturen, nämlich oberhalb 12° (Punkt 1) und unterhalb 86° (Punkt 16) überhaupt Bodenkörper sein kann. Der übrige Teil der Abbildung ist leichter verständlich, er gibt an, in welcher Art mit wachsender Temperatur aus den wasserreichen Salzen die wasserärmeren werden. Für die Temperaturen unter 0° wurden die Punkte extrapoliert, ohne experimentell gefunden zu sein.

Die Abb. 63 gibt in ähnlicher Art den Zusammenhang wieder, wenn der Gehalt an Mg und K_2 in Beziehung zur Temperatur angegeben wird. Jetzt liegen auf der linken Kante die Magnesiumsalze, also das System $Mg(Cl_2, SO_4)$, und auf der rechten Kante die Kaliumsalze $K_2(Cl_2, SO_4)$. Es sind dies die Projektionen also von den Abb. 59 und 60 auf die Temperaturachse. Zwischen diesen beiden Geraden liegen die Lösungen, die gleichzeitig Kalium und Magnesium enthalten, also im Grenzfall auch die, die nur Chlor oder Sulfat enthalten. In der Abb. 63 sind von diesen beiden Systemen $(MgK_2)Cl_2$ und $(MgK_2)SO_4$ wiederum nur die Dreisalzpunkte angegeben worden. Es sind das die Punkte

$A_2 \dots H_2$ und $A_4 \dots E_4$. Von diesen invarianten Dreisalzpunkten der einfachen Systeme gehen wiederum monovariante Dreisalzzlinien aus, die für das kompliziertere System gelten. Diese endigen in den in gleicher Art wie in der vorigen Abbildung bezeichneten Punkten. Ebenso ist auch die Bezeich-

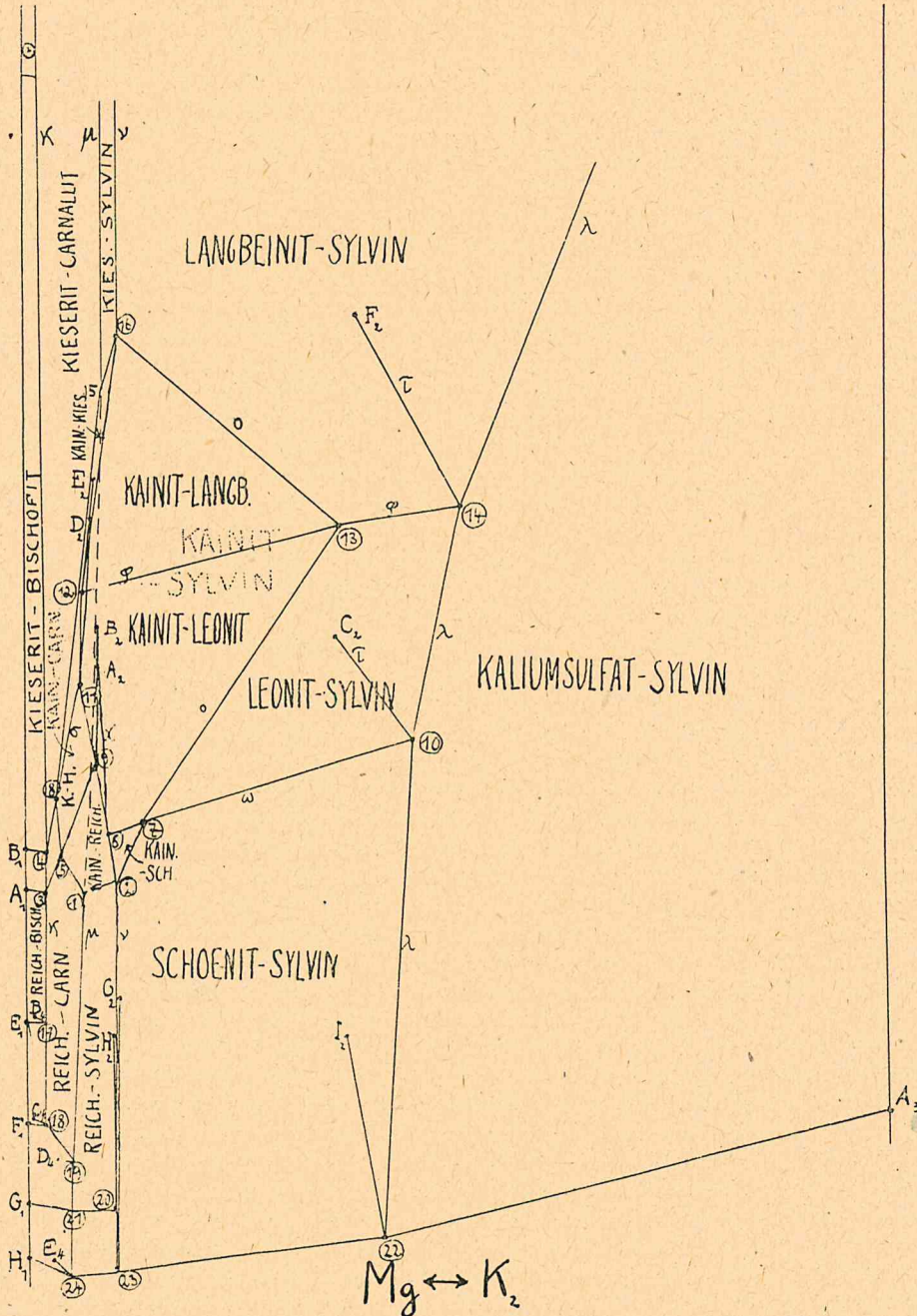


Abb. 63. Löslichkeit von $(K, Mg)(Cl, SO_4)$ in bezug auf $Mg-K_2$ -Temperatur.

nung der Flächen durchgeführt und zwar auch wiederum in doppelter Schreibart, indem Flächen, die einander überdecken, anders beschrieben sind.

Die Abb. 63 ist insofern einfacher als Abb. 62, als eine Überdeckung von Flächen nur für das Gebiet des Kainits vorkommt (allerdings ist hierbei von den Flächen abgesehen, die sich nach den Grenzpunkten $A_2 \dots H_2$ erstrecken). Ungefähr die Hälfte der Abbildung wird durch eine Fläche ausgefüllt, die sich auf Lösungen mit den beiden Bodenkörpern Kaliumsulfat und Sylvin beziehen. Es liegt das daran, daß diese beiden Salze bei allen Temperaturen relativ schwerer löslich sind als die übrigen Salze, gerade wie in der vorhergehenden Abb. 62 die Sulfate relativ viel schwerer löslich sind als die Chloride und deshalb den größten Teil der Abb. 62 umfassen. In Abb. 63 findet sich Kainit auch wieder auf einer Seite, und zwar in noch ausgesprochenerem Maße nur in den magnesiumreichen Lösungen. Diejenige Lösung, bei der am meisten Kalium vorhanden ist, ist durch den Punkt 13 angegeben, außer Kainit sind in diesem Falle Leonit, Langbeinit und Sylvin Bodenkörper. Die beiden Abbildungen zeigen also, daß besonders die Gerade 12, 13 zu beachten ist. Im übrigen ist die Abb. 63 bei Übertragung des vorhergehend Auseinandergesetzten leicht verständlich. Die nebenstehende Tabelle 9 gibt sämtliche früheren und die von mir neu bestimmten Lösungen in der angegebenen berechneten Art wieder. Aus diesen wurden die wichtigsten Punkte 1 bis 24 berechnet in der Art, wie es die Tabelle 10 anzeigt. Hinzugefügt sind auch noch einige Werte für höhere Temperatur, die sich nicht auf invariante Lösungen beziehen. In den Tabellen ist auch der Wassergehalt angegeben, worauf erst weiter unten eingegangen werden soll.

Die beiden angegebenen Abbildungen, welche den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Gehalt der Lösungen an den positiven und negativen Salzbestandteilen angeben, sind die Grundlagen für das genaue Verständnis des ganzen Systemes, wenn zunächst von dem Wassergehalte abgesehen wird. Man faßt die beiden Abbildungen zweckmäßig auf als die seitliche Projektion eines quadratischen Prismas mit der Temperatur als Zylinderachse. Die Abb. 64 gibt in sog. Militärperspektive die Verhältnisse an, die zwischen 0 und 90° herrschen. Es läßt sich unschwer erkennen, in welcher Art die verschiedenen körperlichen Gebilde sich zu dem Ganzen des quadratischen Zylinders zusammenfügen. Die Abb. 64 ist der Deutlichkeit halber so gezeichnet, als wenn die eine Seite aufgeschnitten wäre. Die Seitenflächen des Prismas enthalten die Lösungen der Salze, wenn von den vier Salzbestandteilen immer nur drei vorhanden sind. Auf der hinteren Fläche liegt das System, in dem das Doppelsalz Carnallit vorkommt, die Vorderfläche enthält die Sulfate mit den Doppelsalzen Schönit, Leonit und Langbeinit. Die rechte Begrenzungsfläche enthält die Kaliumsalze und die linke Begrenzungsfläche, die teilweise ausgeschnitten ist, die Magnesiumsalze.

Im Innern des Prismas liegen die verschiedenen Salzkörper. Lösungen, die (abgesehen vom Wassergehalt) nach der benutzten Darstellungsart im Innern eines bestimmten Körpers zu liegen kommen, würden also bei Sättigung das betreffende Salz als Bodenkörper enthalten. Die Abb. 64 zeigt, wie der weitaus größte Teil des Prismas von den Kaliumsulfatlösungen erfüllt wird. Der innere Grund liegt in der relativ schweren Löslichkeit dieses Salzes. Auch die anderen Sulfate umfassen einen größten Teil des Körpers als Zeichen dafür, daß sie in ihrer Löslichkeit gegenüber den Chloriden erheblich zurücktreten. Das Gebiet des Sylvins, welches sich ziemlich der Grenzfläche der Chloride anschmiegt, zeigt hierdurch die relative große Löslichkeit gegenüber den schwefelsauren Verbindungen. Andererseits erstreckt es sich sehr weit bis zum Magnesiumchlorid hin als Zeichen dafür, daß es dem Carnallit gegenüber selbst relativ schwer löslich ist.

Tabelle 9.

Nr.	Temp. °C	%K ₂	%SO ₄	H ₂ O	Tab. v. D'Ans
a) Lösungen z; unter den drei Bodenkörpern stets Bischofit und Carnallit.					
1	65	1,7	4,7	9,5	—
2	100	2,5	3,6	6,8	—
b) Lösungen μ, unter den drei Bodenkörpern Carnallit und Sylvin.					
3	0	5,5	5,8	13,0	21
4	0	9,0	11,0	?	—
5	25	7,3	15,9	11,4	24
6	25	5,7	6,2	15,6	—
7	35	7,3	7,3	15,8	—
8	55	6,8	4,7	11,0	25
c) Lösungen ν, unter den drei Bodenkörpern stets Doppelsalz und Magnesiumsulfat.					
9	0	13,6	14,3	16,9	9
10	0	14,5	19,0	—	—
11	12 ¹ / ₂	6,6	9,1	12,2	10
12	15	7,0	15,5	13,4	—
13	25	6,8	21,5	16,6	—
14	35	6,6	35,4	12,2	—
15	55	4,2	39,1	11,4	33
16	65	2,5	21,9	11,3	—
17	85	13,5	5,5	9,2	19
18	90	12,3	4,7	9,4	20
d) Lösungen ο, Bodenkörper Kainit, Sylvin, Doppelsalze.					
19	15	8,0	16,0	13,8	—
20	25	13,7	18,9	13,0	12
21	25	10,3	18,8	?	—
22	35	19,0	17,7	13,8	15
23	45	22,1	17,3	12,9	—
24	45	19,8	19,0	12,7	—
25	55	39,0	17,9	13,6	16
26	55	31,4	18,5	12,5	—
27	65	35,7	19,2	12,9	—
e) Lösungen λ; unter den drei Bodenkörpern stets Sylvin und Kaliumsulfat.					
28	0	43,0	16,5	21,0	—
29	0	45,4	11,5	23,0	1
30	0	37,2	14,9	21,6	—
31	15	44,0	17,0	18,7	—
32	25	44,0	19,3	17,5	2
33	25	41,8	16,5	16,7	—
34	35	43,4	18,4	16,3	3
35	35	47,4	16,3	17,5	—
36	45	47,3	17,1	15,6	—
37	55	50,6	17,3	15,2	5
38	55	47,5	18,5	14,8	—
39	65	52,5	17,1	14,7	—
40	70	52,5	18,6	14,0	7
41	90	59,7	17,7	12,9	8
f) Einige Punkte bei 25° 35° und					
42	25	5,4	15,6	11,4	23
43	25	9,4	17,6	11,8	29
44	25	1,8	10,6	8,8	38
45	25	19,3	17,8	18,6	ω
46	25	2,2	11,6	15,3	ξ
47	25	9,2	23,7	17,3	χ
48	35	5,4	23,0	12,5	σ
49	35	8,8	61,5	13,2	39
50	35	2,7	10,2	14,9	ξ
51	55	8,1	54,0	11,7	40
52	55	22,1	18,6	14,3	41
53	55	18,1	21,8	12,0	ψ
g) Lösungen mit zwei Bodenkörpern.					
Nr.	Temp. °C	%K ₂	%SO ₄	H ₂ O	Bodenkörper
54	35	36,3	19,2	20,0	Sylv.-Léon.
55	55	5,6	25,9	11,7	Kai.-Kies.
56	55	17,4	11,1	12,7	Sylv.-Kai.
57	71	36,0	19,9	12,4	Sylv.-Lgb.
58	100	24,2	14,2	—	Sylv.-Lgb.
59	100	76,7	10,8	13,5	Sylv.-Kal.
60	100	78,0	10,9	13,8	Sylv.-Kal.

Tabelle 10.

Interpolierte Werte. Vier Bodenkörper.

Nr.	Temp. °C	%K ₂	%SO ₄	H ₂ O	Nr.	Temp. °C	%K ₂	%SO ₄	H ₂ O
1	13	6	17	11,5	13	62	36	18	14,0
2	14	10	7	14,0	14	65	50	18	14,5
3	13	2	5	9,8	15	78	8	6	9,4
4	18	2	5	9,75	16	85	10	7	9,5
5	18	4	6 ¹ / ₂	11,0	17	— 4	2	6	10,0
6	21	9	22 ¹ / ₂	13,5	18	— 17	2	6	11,5
7	22	13	17	13,6	19	— 22	6	7	14,9
8	25	3	6	10,9	20	— 27	10	17	24,0
9	30	7	28	12,6	21	— 28	6	7	19,5
10	35	44	17	16,0	22	— 29	42	17	32,0
11	40	6	32	12,0	23	— 34 ¹ / ₂	10	17	27,5
12	52	6	38	11,4	24	— 36	6	7	22,5

Außer diesen Salzen, deren Gebiete sich in der Abb. 64 bis zu den Grenzflächen hin erstrecken, kommt noch in der Abbildung das räumliche Gebiet des Kainits vor, das naturgemäß, weil dieses Salz nicht nur drei, sondern alle vier Bestandteile enthält, nicht bis zu den Grenzflächen kommen kann. Der „Kainitkörper“ ist nach unten und oben hin keilförmig und liegt einerseits dem Sylvin, andererseits dem schwefelsauren Magnesium benachbart. Würde man sich die Flächen, die für Sylvin und die schwefelsauren Magnesiumsalze gelten, erweitert denken, indem man den Kainit als Salz vernachlässigt und seine körperliche Darstellung fortdenkt, so würde Chlorkalium mit Magnesiumsulfat eine gemeinsame Berührungsfläche zeigen. Es deutet dieses darauf hin, daß Kainit als das Doppelsalz $KClMgSO_4$ aufzufassen ist. Es ist ja auch bekannt, daß es gelingt, metastabile Lösungen herzustellen, indem die Kainitbildung ausbleibt. Außer den angegebenen Begrenzungsflächen wird der „Kainitkörper“ begrenzt von einer Carnallitfläche (1, 5, 8, 15) und den Flächen für die schwefelsauren Doppelsalze: Schönit 2, 6, 7, Leonit 6, 9, 11, 12, 13, 7 und Langbeinit 12, 13, 16.

Die verschiedenen Salzkörper berühren sich in Grenzflächen, die also zu Lösungen gehören, bei denen gleichzeitig zwei Salze Bodenkörper sein können. Die verschiedenen Begrenzungsflächen sind aus der Abbildung leicht abzusehen. Man erkennt, in welcher Art die verschiedenen wasserhaltigen schwefelsauren Salze ineinander übergehen und wie die Salzkörper sich berühren. Die Aufzählung der verschiedenen Flächen erscheint überflüssig, da sie aus der Abbildung ohne weiteres abzusehen ist. In bezug auf ihr Verhalten unterscheiden sich die Lösungen, die diesen Grenzflächen zugehören. Man kann die verschiedenen Flächen als Kristallisationsflächen und als Übergangsflächen bezeichnen. Der Unterschied besteht darin, daß auf den Kristallisationsflächen beim Verdunsten von Wasser oder beim Abkühlen infolge der Löslichkeitsverschiebung gleichzeitig zwei Salze zur Ausscheidung gelangen, während auf den Übergangsflächen in diesen Fällen unter Ausscheidung eines Salzes sich ein zweites bildet. In der Abbildung sind einige dieser Flächen dadurch angedeutet, daß auf den Kristallisationsflächen ein Pfeil mit zwei Spitzen an derselben Seite und auf den Übergangsflächen ein Pfeil mit zwei Spitzen an verschiedenen Seiten gezeichnet wurden. Eine genaue Auseinandersetzung des Verhaltens der Lösungen kann erst bei Benutzung des Wassergehaltes erfolgen.

Die Grenzflächen berühren sich in Grenzkurven, auch diese sind teilweise mit Richtungspfeilen versehen. Die Lösungen, die durch Punkte dieser Grenzkurven dargestellt sind, zeigen in Berührung mit den drei zugehörigen Bodenkörpern beim Abkühlen oder Erwärmen ein verschiedenes Verhalten, doch kann auch hierauf erst genau bei Berücksichtigung des Wassergehaltes eingegangen werden. Ebenso kann das Verhalten der verschiedenen Eckpunkte der Körper erst später auseinandergesetzt werden.

Bei Auseinandersetzung des Grenzsystemes der Sulfate wurde früher erwähnt, daß die ältere Auffassung, wonach Langbeinit und Hexahydrat gleichzeitig Bodenkörper sein können, verlassen werden muß, daß dieses vielmehr Leonit und Kieserit sind. Die Punkte D_2 und E_2 sind deswegen in der Art angegeben, wie es die Abbildung zeigt. Das Langbeinitfeld und das Feld des Hexahydrats haben auf der Grenzfläche des vierseitigen Prismas keine gemeinsame Kante. Die Kante D_2E_2 setzt sich in das Innere des Gebietes derart fort, daß es zu der Kante 11, 12 des Kainitkörpers wird. Die Punkte 11 und 12 geben die Änderung der Paragenese in der gefundenen Art an, die auch in gleicher Art bei dem natriumhaltigen Systeme vorkommt. Wäre nun die Anschauung richtig, daß Langbeinit und Hexahydrat gleichzeitig Bodenkörper sein können, so würde auf der Grenzfläche D_2E_2 eine gemeinsame Berührungskante dieser Salze vorstellen. Diese Kante könnte sich dann aber nicht anders in das räum-

liche Gebiet fortsetzen, als daß außer den Punkten 11 und 12 noch ein neuer Schnittpunkt aufträte. Es müßte also eine Lösung geben, die gleichzeitig Leonit, Langbeinit, Hexahydrat und Kieserit als Bodenkörper enthielte. Eine solche Lösung steht aber im Widerspruch mit allen bisherigen Untersuchungen. Dieses

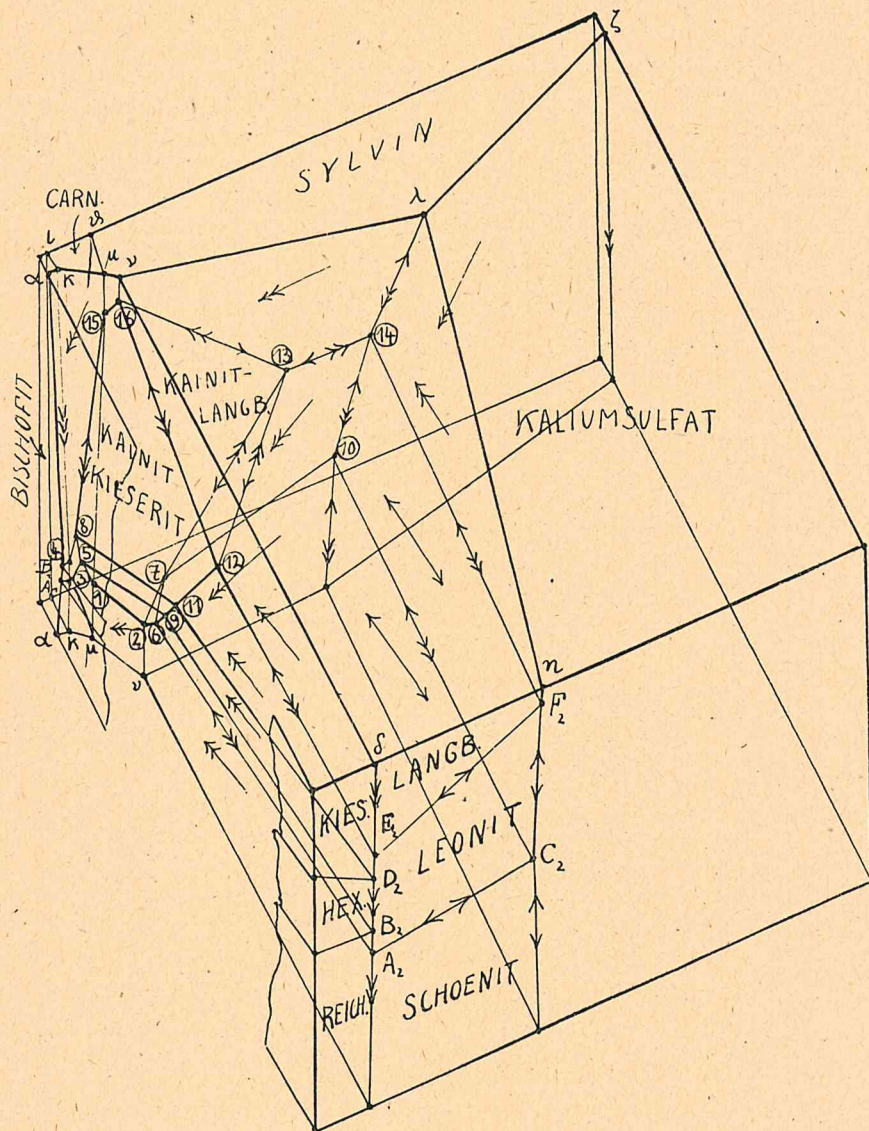


Abb. 64. Perspektivische Darstellung der Löslichkeit in bezug auf $\text{Cl}_2\text{—SO}_4$ und Mg—K_2 .

hat auch dazu geführt, das Sulfatsystem in der angegebenen Weise gegenüber den Auffassungen von van't Hoff und D'Ans zu ändern.

Aus der Abb. 64 kann man durch Projektion auf die Grundfläche gerade wie durch Projektion auf die Seitenflächen eine besonders beachtenswerte Abb. 65 erhalten. Diese Projektion gibt die Zusammensetzung der verschiedenen Grenzlösungen wieder, wenn von der Temperatur abgesehen wird. Es müssen sich

hierbei natürlich verschiedene Flächen überdecken, wie in der Abbildung mehrfach gezeigt ist. In der Abb. 65 ist die obere Ecke des Quadrats gezeichnet, da hier die wesentlichsten Punkte des Systems liegen. Die Projektion des Kainitkörpers ergibt eine Umrandung, die durch die Punkte 1, 5, 8, 11, 12, 13,

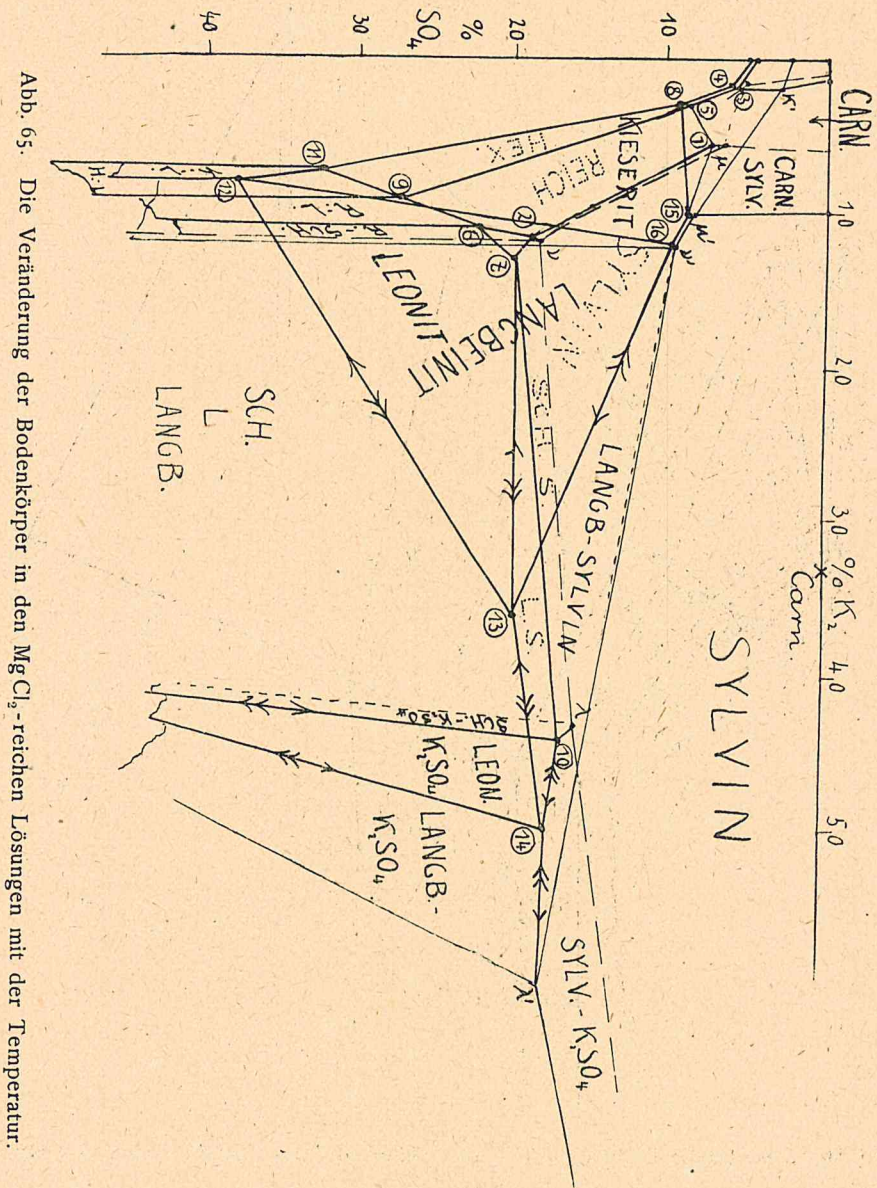


Abb. 65. Die Veränderung der Bodenkörper in den $MgCl_2$ -reichen Lösungen mit der Temperatur.

16, 15 angezeigt ist. Außer diesen Eckpunkten enthält der Kainit nur noch die Punkte 2, 6, 7. Die Abbildung zeigt deutlich, daß die Punkte 13 und 12 besonders wichtige Lösungen mit Kainit als Bodenkörper darstellen, Punkt 13 die kaliumreichste Lösung und Punkt 12 die schwefelsäurereichste. Die Lage des Körpers zeigt im übrigen wie die vorige Abbildung deutlich, daß sich

Kainit zwischen die Felder von Sylvin und schwefelsaurem Magnesium einschreibt. Einige eingeschriebene Namen zeigen die betreffenden vorkommenden Salze der verschiedenen Salzkörper beziehungsweise Salzgemenge auf den Begrenzungsflächen.

b) Die Löslichkeitsdarstellung bei Berücksichtigung des Wassergehaltes.

Ein wirkliches Verständnis der Lösungen ist natürlich erst zu erzielen, wenn nicht nur die Zusammensetzung der Lösungen in bezug auf die negativen und positiven Bestandteile berücksichtigt wird, sondern auch der Wassergehalt. Die Angabe des Wassergehaltes in bezug auf eine Einheitsmenge Salz gibt ja im Grunde genommen überhaupt die eigentliche Löslichkeit an. Die benutzte Darstellungsart ist gerade in dieser Hinsicht besonders anschaulich. Sie beruht darauf, wie in anderen Abhandlungen mehrfach auseinandergesetzt wurde, die Moleküle Wasser anzugeben, welche auf 1 g-, „Molekül“ Salz nötig sind, um daraus die gerade gesättigten Lösungen zu bilden. In dem vorliegenden Falle hat man also anzugeben, wie viele Moleküle H_2O auf ein Molekül Salzgemenge kommen, wofür man die Formel $xK_2(1-x)MgyCl_2(1-y)SO_4$ benutzen muß.

In Abb. 66 ist diese Löslichkeit für das System zwischen den tiefsten Temperaturen bis etwas über 100° hinaus gezeichnet worden. Diejenigen Lösungen, die Kainit als Bodenkörper enthalten können, sind in dem oberen Teile der Abbildung noch einmal in größerem Maßstab gesondert dargestellt. Sollte tatsächlich die vollständige Löslichkeit des ganzen Systemes in dieser Abbildung angegeben werden, so müßten noch die Löslichkeitsdaten der Grenzlösungen ebenfalls eingezeichnet werden; um das Bild nicht zu sehr zu verwirren, sind sie fortgelassen. Die Teile der früheren Abb. 58 bis 61, die sich auf die Beziehung zwischen Wassergehalt und Temperatur beziehen, müßten also eigentlich mit in diese Abb. 66 einbezogen werden.

Gerade wie in der Darstellung der Abb. 62 bis 65 diejenigen Lösungen, die zwei Bodenkörper enthalten können, durch bestimmte Flächegebiete dargestellt werden, ist dieses auch hier der Fall. In der Abb. 66 sind die beiden Bodenkörper für einzelne Flächen eingeschrieben worden. Hierbei kommt es vor, daß mehrere Flächen sich überdecken, insbesondere ist dieses für das gesondert gezeichnete Kainitgebiet der Fall, wie aus der oberen Zeichnung hervorgeht. Die Lösungen, die gleichzeitig Sylvin oder Carnallit enthalten, umfassen denselben Flächenraum derjenigen Lösungen, welche außer Kainit gleichzeitig Schönit, Leonit und Langbeinit sowie Reichardtfit, Hexahydrat und Kieserit als Bodenkörper enthalten. Die Flächenzerlegung des Gebietes ist also eine doppelte. Es ist dieses in der Abbildung durch verschiedene Schrift vermerkt worden.

Die Flächegebiete werden begrenzt von Kurven, das sind also die Dreisalzkurven: Lösungen mit drei Salzen als Bodenkörper. Der Verlauf derselben ist im allgemeinen derart, daß der Wassergehalt mit wachsender Temperatur abnimmt, die Löslichkeit nimmt also mit wachsender Temperatur in der Regel zu. Diejenigen Kurven, bei welchen dieses nicht der Fall ist, haben besonderes Interesse, es sind das zunächst die beiden Kurven 7,13 und 14,F₂. Den Grund dieser Löslichkeitsabnahme mit wachsender Temperatur erkennt man leicht, wenn man die sonstige Zusammensetzung der Lösung hinzunimmt, wie sie in der prismatischen Darstellung (Abb. 64) zum Ausdruck kommt. Auf der Kurve 7,13 ändert sich die Lösung sehr stark derart, daß sie reicher wird an den schwerer im Verhältnis zum Magnesiumchlorid löslichen Kaliumsalzen, und auf der Kurve 24,F₂ dadurch, daß sie reicher wird an den schwer löslichen schwefelsauren Salzen. Hierdurch wird die allgemein mit der Temperatur vorhandene Löslichkeitszunahme mehr als ausgeglichen und in eine Abnahme der Löslichkeit mit wach-

sender Temperatur verwandelt. In noch ausgesprochenerem Maße ist dieses der Fall für die Kurvenzüge 6, 7, 10 — 3, 5, 9 — 4, 8, 11 — 12, 13, 14 und 15, 16. Für alle diese dadurch dargestellten Lösungen ist die Veränderung in der Zusammensetzung so stark, daß die als Regel geltende Zunahme mit der Temperatur überkompensiert wird.

Bei Berücksichtigung des Wassergehaltes lassen sich jetzt auch sämtliche Beziehungen quantitativ genau verfolgen. Im besonderen ist man instandgesetzt, die Veränderung bestimmter gesättigter Lösungen mit der Temperatur genau anzugeben, wenn sie mit oder ohne Bodenkörper erhitzt oder abgekühlt werden. Alle Lösungen, die ein einziges Salz als Bodenkörper enthalten, steigern ihre Löslichkeit mit der Temperatur. Es ist dieses besonders zu beachten und steht im Gegensatz z. B. zu den natriumhaltigen Lösungen, bei welchen eine Löslichkeitsabnahme mit der Temperatur eintritt. Für unser System tritt dieses allerdings auch für die Lösungen ein, die sehr viel schwefelsaures Magnesium enthalten, jedoch erst bei Temperaturen über 100°, da die Löslichkeit des Kieserits alsdann mit wachsender Temperatur abnimmt. Da diese Temperatur nicht berücksichtigt wird, ist also die allgemein gültige Regel die, daß eine Lösung, die nur ein Salz als Bodenkörper enthalten kann, dieses beim Abkühlen zur Ausscheidung und beim Erwärmen zur Auflösung bringt.

Hat man Lösungen, die gleichzeitig mit zwei Salzen als Bodenkörper im Gleichgewichte sein können, so zeigt die Mehrzahl dieser Lösungen ein Verhalten derart, daß beim Abkühlen beide Salze zur Ausscheidung gelangen und beim Erwärmen sich lösen. Die Flächen, die solche Lösungen darstellen, werden Kristallisationsflächen genannt. Sie sind in der prismatischen Abb. 64 mit einem einfachen Doppelpfeil in gleicher Richtung versehen. Es gibt jedoch mehrere solcher Lösungen, bei denen das Verhalten ein anderes ist. Lösungen, die mit zwei Salzen dieser Art bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewichte sind, bringen beim Abkühlen ein Salz zur Ausscheidung, indem das zweite aufgezehrt wird. Dasselbe findet beim Erwärmen statt, indem jetzt das andere Salz zur Ausscheidung gelangt und das erste aufgezehrt wird. Die Lösungen, die sich derartig verhalten, liegen auf sog. Übergangsflächen, die in der Abb. 64 durch zwei Pfeile, von denen der eine nach oben, der andere nach unten geht, dargestellt sind. Diese Flächen ergeben sich aus den Übergangskurven für bestimmte Temperaturen. Es ist dies bei Betrachtung der räumlichen prismatischen Abb. 64 leicht zu erkennen. Insbesondere sind die Grenzflächen zwischen den sulfathaltigen wasserhaltigen Doppelsalzen und dem Kaliumsulfat in dieser Art gezeichnet.

Auf den Begrenzungsflächen ließen sich Kristallisationsbahnen konstruieren, das sind diejenigen Kurven, die die Veränderung der Zusammensetzung der Lösungen, wenn sie zusammen mit dem Bodenkörper abgekühlt oder erwärmt werden, ergeben. Zu ihrer Konstruktion sind die Punkte heranzuziehen, welche den betreffenden beiden Salzen zugehören, an welchen die Lösung gesättigt ist. Für diese Betrachtung sei verwiesen auf ein früher auseinandergesetztes Verhalten ähnlicher Art (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1918, Bd. 103, Abb. 76, S. 30 und Abb. 77, S. 32). Es muß für die Konstruktion der Punkt aufgesucht werden, der sich ergibt als Durchschnittspunkt der Löslichkeitsfläche mit der Geraden, welche die beiden Salze miteinander verbindet.

Die Grenzflächen berühren sich in Grenzkurven, den schon mehrfach erwähnten „Dreisalzkurven“. Auch auf diesen ist ein verschiedenes Verhalten möglich, wie es bereits auch früher für ähnliche Lösungen genau auseinandergesetzt wurde (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1918, Bd. 103, Abb. 78, 79 und 80, S. 35). Hat man bei einer bestimmten Temperatur eine derartige Lösung mit drei Salzen im Gleichgewichte, so kann sich beim Abkühlen entweder die Menge

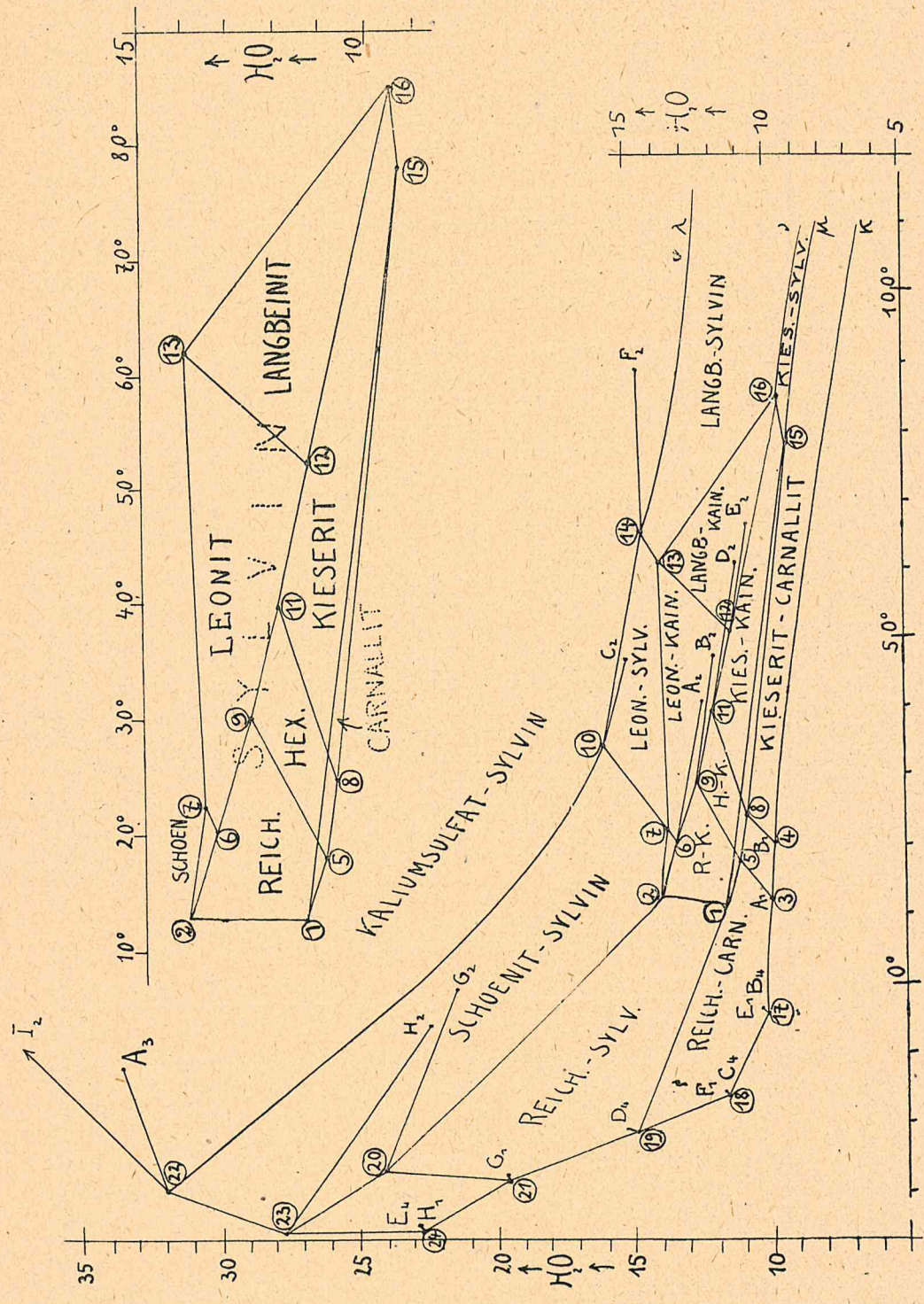


Abb. 66. Der Wassergehalt der gesättigten Lösungen von $(K, Mg)Cl_2SO_4$.

aller drei Salze vermehren oder es kann ein Salz aufgezehrt werden unter Vermehrung der beiden anderen oder endlich, es können zwei Salze aufgezehrt werden unter Bildung des dritten. Die verschiedenen Fälle treten ein, je nachdem, welche räumliche Lage die beiden Lösungen und die drei Salze zueinander haben. Um diese aufzufinden, muß man eine Darstellung wählen, in der senkrecht zu der quadratischen Darstellung der Zusammensetzung der Wassergehalt aufgetragen wird (vgl. z. B. Abb. 70). In den Abb. 64 und 65 sind diese verschiedenen Lösungen in der Art vermerkt, daß Lösungen, welche drei Salze zur Ausscheidung bringen, wenn sie abgekühlt werden, durch drei Pfeile nach unten vermerkt sind, Lösungen mit Ausscheidung zweier Salze und Aufzehrung eines dritten, durch zwei Pfeile nach unten und einem nach oben, und Lösungen mit Ausscheidung eines Salzes und Aufzehrung zweier beim Abkühlen mit einem Pfeil nach unten und zweien nach oben. Die Abb. 64 und 65 lassen dieses Verhalten klar erkennen.

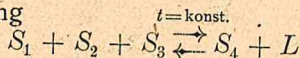
Am wichtigsten sind natürlich in dem System diejenigen Lösungen, bei welchen gleichzeitig vier Bodenkörper vorkommen können, die sich also in den Abbildungen als Schnittpunkte von vier Dreisalzkurven darstellen. Wie die Abb. 62 bis 66 zeigen, kommen in dem System unterhalb 100° 24 verschiedene derartige Lösungen vor. Von diesen sind 16 besonders zu beachten, da sich die anderen auf Temperaturen unter 0° beziehen. Das Verhalten der Lösungen, welche gleichzeitig mit vier Bodenkörpern bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewichte sein können, ist von mir für das natriumhaltige System genau auseinandergesetzt worden (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1917, Bd. 100, S. 202 bis 205). Alle die in dem natriumfreien System vorkommenden invarianten Punkte kommen in gleicher Weise auch in den natriumhaltigen Lösungen vor. Die Punkte entsprechen sich in der Art, wie es die Tabelle 12 angibt, indem einerseits die hier benutzte Numerierung vermerkt, andererseits die Numerierung, wie sie in dem natriumhaltigen System benutzt wurde. Außer diesem gibt es noch eine Anzahl invarianter Lösungen, welche sich auf Salze beziehen, die auch Natriumsulfat enthalten und in den chlorfreien Lösungen enthalten sind. Es geht dies auch aus der Tabelle 11 hervor, in welcher nicht alle invarianten Punkte des natriumhaltigen Systemes vorkommen.

Am beachtenswertesten ist der Vorgang, der sich zwischen den Phasen im invarianten Gleichgewichte bei Wärmezufuhr oder bei Wärmeentziehung vollzieht. Es findet bei konstanter Temperatur eine Umsetzung zwischen den vier Salzen und der invarianten Lösung statt.

Tabelle 11. Bezeichnung der invarianten Punkte im natriumfreien und natriumhaltigen System (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1917, Bd. 100, S. 194).

Na-freies System	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Na-System	28	30	29	26	25	24	23	22	18	19	16	14	9	6	4	3

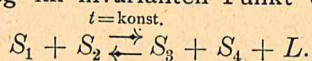
Da nun ein trockenes Salzgemisch nur beim Erwärmen flüssig werden kann, so müssen in einer Gleichung zwischen diesen fünf Phasen die an der Umsetzung beteiligten Lösungen stets an der rechten Seite stehen, wenn die Wärmezufuhr von rechts nach links erfolgt. Die in unserem Systeme im invarianten Gleichgewichte vorkommenden vier verschiedenen Reaktionen sind die folgenden: Erstens ist es möglich, daß bei der konstanten invarianten Temperatur drei Salze unter Bildung eines vierten und einer Lösung schmelzen, ein Vorgang, der sich durch die Gleichung



wiedergeben läßt, wenn S_1, S_2, S_3 und S_4 die Salze und L die Lösung darstellt. Die quantitativ richtige Gleichung läßt sich bei Berücksichtigung des Wasser-

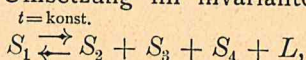
gehaltenes der invarianten Lösung finden und zwar entweder durch Rechnung oder besser durch Zeichnung. Wegen der Einzelheiten muß auf die Auseinandersetzung der natriumhaltigen Lösungen verwiesen werden (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1918, Bd. 103, S. 39 bis 43). In unserem System findet sich eine solche Umsetzung einmal in dem wichtigen Punkt 1, in welchem sich Kainit aus den drei Salzen Carnallit, Sylvin und Reichardtite unter Bildung der Lösung 1 umsetzt. Ein trockenes Gemisch dieser drei Salze schmilzt also unter Bildung von Kainit und der Lösung 1. Umgekehrt würde Kainit in Berührung mit dieser Lösung 1 bei konstanter Temperatur und Wärmeentziehung vollständig erstarren müssen unter Bildung der Salze Carnallit, Sylvin und Reichardtite. Der Vorgang wird sich in Wirklichkeit wohl nur dann in der angegebenen Art vollziehen, wenn genügend Zeit für die Umsetzung vorhanden ist.

Eine zweite Umsetzung im invarianten Punkt wird ausgedrückt durch die Gleichung



Dieser Vorgang tritt bei verschiedenen invarianten Lösungen unseres Systemes auf. Es ändert sich in diesen Punkten die Paragenese, indem oberhalb einer gewissen Temperatur andere Salze miteinander im Gleichgewichte sind als unterhalb. Außer dieser Änderung findet aber auch beim Erwärmen der beiden ersten Salze ein teilweises Schmelzen unter Bildung der beiden anderen statt, und umgekehrt würden die beiden anderen Salze mit der gebildeten Lösung bei derselben Temperatur bei Wärmeentziehung unter Bildung der beiden anderen Salze vollständig erstarren.

Eine dritte mögliche Umsetzung im invarianten Gleichgewichte läßt sich ausdrücken



also ein Salz schmilzt beim Erwärmen unter Bildung dreier anderer und einer Lösung. Dieser Vorgang tritt in dem System einmal auf und zwar auch wieder beim Kainit, indem dieser beim Erwärmen unter Bildung von Sylvin, Kieserit und Langbeinit und der Lösung 16 schmilzt. Umgekehrt muß auch das Gemenge dieser drei Salze und der Lösung bei Wärmeentziehung mit gleicher Temperatur sich in Kainit umsetzen. In Wirklichkeit wird der Vorgang jedenfalls nur dann zu beachten sein, wenn man das System lange auf der Temperatur des Punktes 16 läßt. Noch weiter auf diese Umsetzung einzugehen, würde zu weit führen und sei auf die ausführlichen Auseinandersetzungen in dem natriumhaltigen Systeme verwiesen.

c) Die Zustandsdiagramme für die Temperaturen von 0°, 15°, 25°, 35°, 45°, 55°, 65°, 75° und 90°.

Aus den bisherigen Angaben lassen sich durch Rechnung oder Zeichnung für alle Temperaturen die zugehörigen Zustandsdiagramme finden. In den Abb. 67 und 68 ist dieses für die Temperaturen zwischen 0° und 90° geschehen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind in der Tabelle 12 vermerkt. Aus den Abbildungen läßt sich, vom Wassergehalt abgesehen, genau das Verhalten ablesen, dieser selbst muß der Tabelle 12 entnommen werden.

Da in der Chlormagnesiumecke die größten Veränderungen vor sich gehen, ist diese in vergrößertem Maßstabe in Abb. 68 dargestellt worden.

Die Abbildungen zeigen, in welcher Art sich die Zustandsfelder verschieben. Man erkennt, wie sich das Kainitfeld bei 15° zwischen das Sylvin- und Reichardtitefeld schiebt, wie es sich mit wachsender Temperatur erweitert oder wieder verengt und schließlich bei 90° wieder verschwunden ist. Von den übrigen Feldern verändern ihre Lage das Sylvin- und Kaliumsulfatfeld nur sehr wenig.

Die Abbildungen zeigen, wie allmählich an Stelle der stärker wasserhaltigen Salze die wasserärmeren treten. Die Lage der Felder für die verschiedenen Magnesiumsulfate und der sulfatischen Doppelsalze ändert sich ebenfalls nur wenig. Von den verschiedenen Temperaturen hat das Diagramm für 25° wohl das komplizierteste Bild. Es liegt das daran, daß, abgesehen von Langbeinit, bei dieser Temperatur alle Salze, die überhaupt zwischen 0° und 100° auftreten können, auch schon bei 25° auftreten. Auf diese Abbildung soll später noch einmal eingegangen werden.

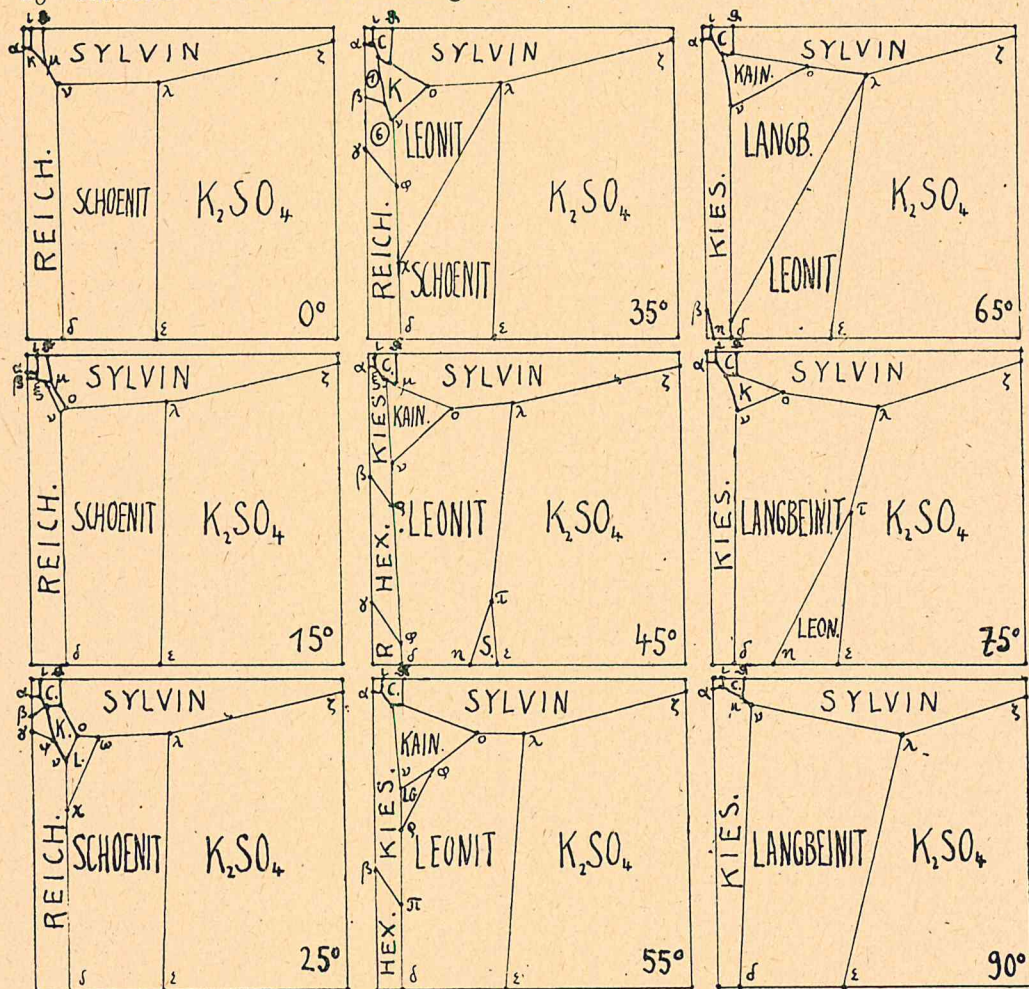


Abb. 67. Zustandsfelder für die verschiedenen Temperaturen.

Eingehend wird das Bild für 15° noch weiter untersucht werden. Die Abbildungen brauchen sonst nicht weiter auseinandergesetzt zu werden, da das Verhalten bei konstanten Temperaturen prinzipiell genügend bekannt ist.

D. Die gesättigten Lösungen bei 15°.

- a) Angaben der spezifischen Gewichte und nach dem Molekularverhältnis.

Wie soeben gezeigt wurde, ist es möglich, für jede beliebige Temperatur ein Bild der Sättigung zu bekommen. Allerdings ist in den früheren Abbil-

dungen genau genommen nur die Löslichkeit der Dreisalzlösungen und der invarianten Viersalzlösungen angegeben worden, sofern es sich um Lösungen handelt, die alle vier Ionen gleichzeitig enthalten. Bei den Grenzlösungen, die nur drei Ionen enthalten, sind die entsprechenden monovarianten Zweisalzlösungen und invarianten Dreisalzlösungen angegeben worden. Mit Hilfe dieser

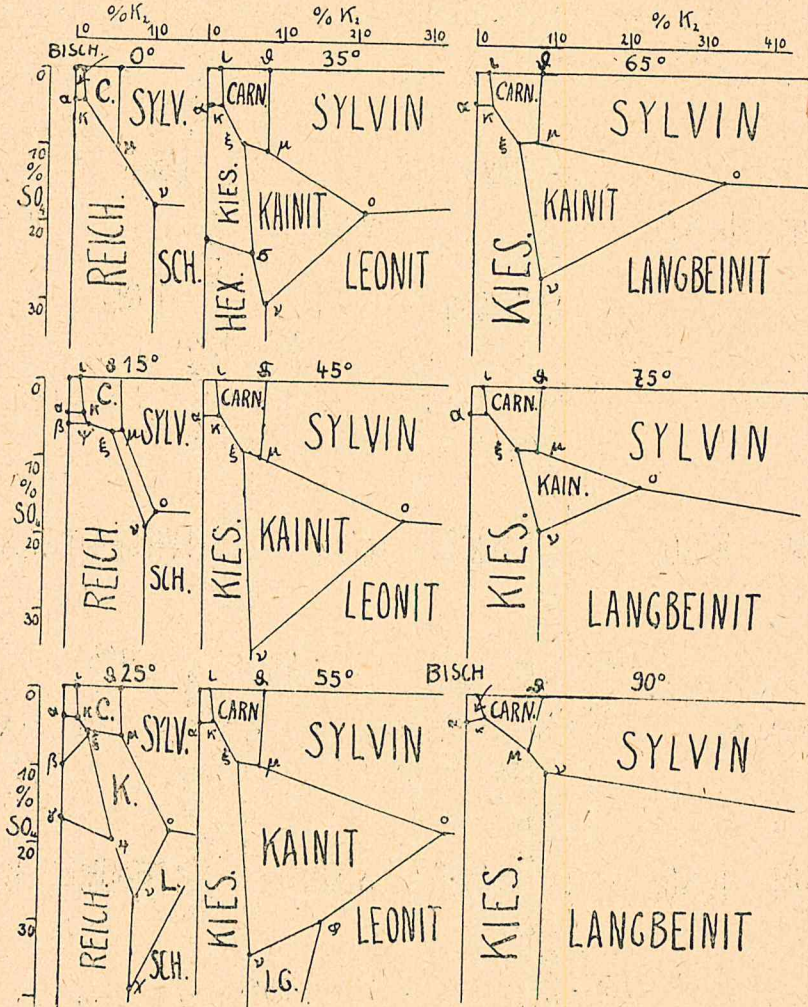


Abb. 68. Die Bodenkörper in den $MgCl_2$ -reichen Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen.

Daten läßt sich, wie gezeigt, für jede beliebige Temperatur ein Sättigungsbild konstruieren (Abb. 67 u. 68). Aus den experimentellen Daten lassen sich die Sättigungsfelder für bestimmte Salze leicht umgrenzen. Um die Löslichkeit jedoch zu bestimmen von solchen Lösungen, die nur ein Salz am Boden enthalten, muß man interpolieren. Diese Interpolation ist durchaus nicht linear, wie das Folgende zeigen wird, sondern es bilden sich bestimmte Kurven daraus. Um also ein wirkliches genaues Löslichkeitsbild für eine bestimmte Temperatur zu erhalten, müssen auch noch solche Lösungen untersucht werden, die nur ein Salz am Boden enthalten.

In technischer Hinsicht sind die Diagramme für niedrige Temperatur von größerer Bedeutung als die für höhere. Es liegt das daran, daß in der Technik in Wirklichkeit die Sättigung in höherer Temperatur wohl nur selten erreicht wird, anders dagegen für tiefere Temperatur. Werden Lösungen, die in der Hitze annähernd gesättigt sind, abgekühlt, so fallen Salze aus und man erhält dann tatsächlich Lösungen, die vollständig gesättigt sind.

Aus diesem Grunde wurden noch die Löslichkeitsverhältnisse bei 15° eingehend untersucht. Die Temperatur von 15° wurde gewählt, weil die Sättigung hierfür bequem herzustellen ist, ferner, weil auch die spezifischen Gewichte bestimmt wurden und für diese gerade die Temperatur von 15° eine Normaltemperatur darstellt. Die Resultate sind in den folgenden Abbildungen niedergelegt, im besonderen ist auch noch eine ganz neue graphische Darstellung der Löslichkeit angegeben nach der in der Technik gebräuchlichen Art: Gramm Salz im Liter.

Aus einer großen Reihe von Untersuchungen wurden die drei Bilder interpoliert, die in den Abb. 69, 70 und 71 niedergelegt sind. Die etwa 50 untersuchten Lösungen waren aus den verschiedensten Gründen in ihrer Genauigkeit verschieden. Als richtig wurden nur die Werte angesehen, die sich harmonisch zusammenfügen ließen. Die Abb. 69 zeigt zusammengefaßt die interpolierten Werte des Wassergehaltes, bezogen auf ein Molekül Salzge-

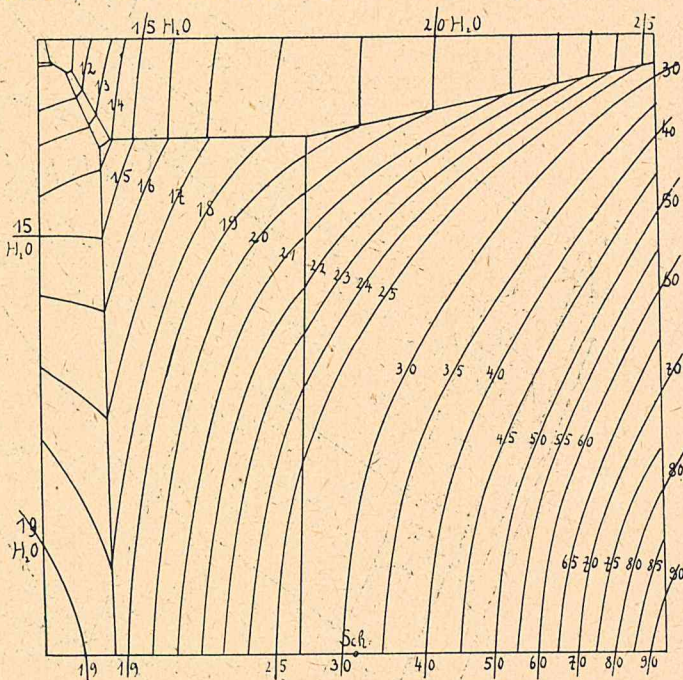


Abb. 69. Wassergehalt in Molen H₂O bei 15°.

menge. In der Abb. 70 ist in Militärperspektive der Wassergehalt in Beziehung zur Zusammensetzung zeichnerisch ausgedrückt, und in Abb. 71 sind die interpolierten Werte des spezifischen Gewichtes graphisch dargestellt. Die Abb. 70 enthält noch einzelne senkrechte Querschnitte durch das körperliche Modell, die später genauer auseinandergesetzt werden sollen. Abb. 69 zeigt, daß der Wassergehalt durch gewisse krumme Linien zum Ausdruck kommt, die derart verlaufen, daß das Salz, auf welches sich die Löslichkeit bezieht, einen Gipfelpunkt darstellt. Für die kleinen Felder für Bischofit und Carnallit ist die Löslichkeit nicht weiter vermerkt worden. Das perspektivische Bild (Abb. 70) zeigt, wie eine starke Zunahme des Wassergehaltes, also eine starke Abnahme der Löslichkeit besonders in dem Kaliumsulfatfelde vorhanden ist. Die Angaben des Wassergehaltes sind von 25 Molen H₂O aufwärts in Intervallen von je 5 H₂O gemacht worden. Die Kurven liegen mit wachsendem K₂SO₄-Gehalt immer enger aneinander als Zeichen dafür, daß die Löslichkeit immer stärker abnimmt.

Erheblich flacher liegen die Löslichkeitskurven in den drei Flächengebieten für Schönit, Sylvin und Reichardt. Hier ist der Wassergehalt in Intervallen

von einem H_2O eingezeichnet worden. Die Löslichkeit der Salze nimmt also auch ab je näher die Lösungen dem zugehörigen Salzpunkte liegen, jedoch keineswegs in dem Maße wie beim K_2SO_4 . In perspektivischer Darstellung sind, wie schon bemerkt, die Angaben nochmal in Abb. 70 dargestellt, auf die noch weiter eingegangen werden wird.

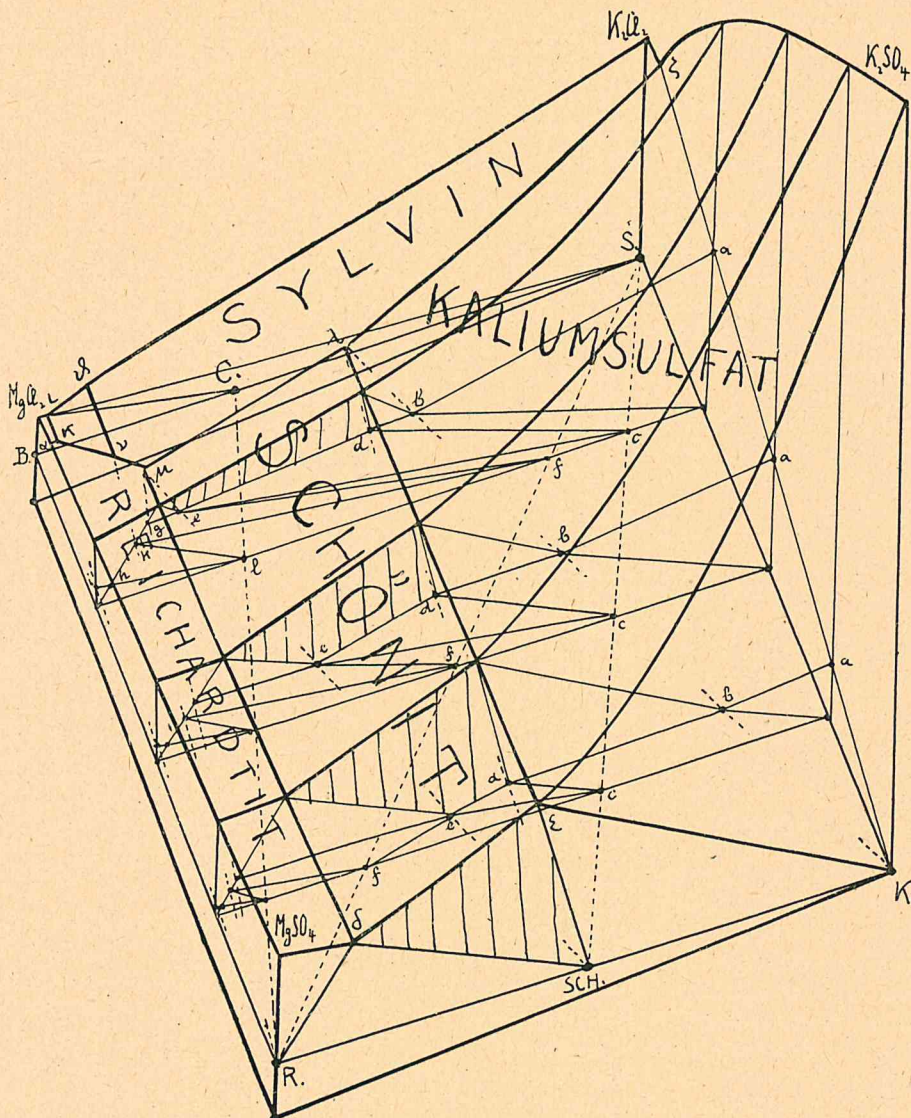


Abb. 70. Vollständiges räumliches Sättigungsbild bei 15° .

Die spez. Gewichte der Lösungen sind in der Abb. 71 zur Darstellung gebracht. Sie schwanken etwa zwischen 1,35 und 1,08. Je mehr $MgCl_2$ eine Lösung enthält oder, genauer gesagt, je näher sie sich dem Punkte befindet, in welchem gleichzeitig Sättigung an Carnallit, Bischofit und Reichardt vorhanden ist, um so schwerer ist sie. Dieser Punkt liegt sehr nahe dem Eckpunkt $MgCl_2$. Am leichtesten sind die Lösungen, die an K_2SO_4 gesättigt sind, entsprechend der Tatsache, daß die Löslichkeit dieses Salzes am geringsten ist.

Der Abfall des spez. Gewichts ist deswegen mit wachsendem K_2SO_4 -Gehalt auch ziemlich stark. Auffallend ist, daß die Kurven gleichen spezifischen Gewichts von der unteren Kante aus fast senkrecht nach oben gehen, manchmal sogar eine Neigung nach links zeigen, während dieses bei den Löslichkeitskurven in Abb. 69 nicht der Fall ist. In noch ausgesprochenerem Maße ist eine Neigung nach links vorhanden in dem Felde des Schönits, die auch dazu führt, daß der Sättigungspunkt für die chlorfreien Lösungen mit Reichardttit und Schönit als Bodenkörper ein Maximum des spez. Gewichts aufweist. In diesem Teil der Abbildung wächst also das spez. Gewicht nicht mit Zunahme des Chlorgehalts zu, sondern im Gegenteil mit der Zunahme des Sulfatgehalts. Hieraus folgt auch, daß die Grenzkurven zwischen Schönit und Reichardttit in bezug auf die spez. Gewichte ein Maximum etwa in der Mitte haben, und daß in dem Reichardttitfelde in einem sehr weiten Gebiete das spez. Gewicht fast dasselbe ist, obwohl sich das Mischungsverhältnis der Salze sehr stark ändert. Im Sylvinfelde nimmt das spez. Gewicht bei den $MgCl_2$ -reichen Lösungen rascher zu als bei den Lösungen, die weniger Magnesium enthalten.

Unter Berücksichtigung dieser Abbildung soll das Verhalten bestimmter Lösungen genau auseinandergesetzt werden, die auf den Grenzkanten oder auf Durchschnitten durch das Quadrat liegen. Diese Schnitte sind in der Abb. 70 angedeutet worden und in den folgenden Abbildungen

nochmals für sich dargestellt. Wie Abb. 70 zeigt, handelt es sich außer den Seitenflächen des quadratischen Prismas um drei Schnitte, die in gleichem Abstand durch das Modell gezogen sind. Außerdem sind auch noch die Diagonalschnitte berücksichtigt worden. In Abb. 72 sind diese verschiedenen Schnitte in Projektion auf die Quadratseite nochmals gezeichnet worden. Es handelt sich also um Lösungen auf den Kanten, die nur drei der Salzbestandteile enthalten, dann um Lösungen, bei denen das Molekularverhältnis von Cl_2 zu SO_4 wie 3:1, 1:1, 1:3 ist, und endlich um die Lösungen, welche sich aus den beiden Salzen $MgSO_4$ und K_2Cl_2 sowie $MgCl_2$ und K_2SO_4 herstellen lassen.

In der Abb. 70 ist der Wassergehalt die räumliche Ordinate, die verdünnten Lösungen liegen deshalb oberhalb der Sättigungsflächen. Auf diesen selbst liegen die gesättigten Lösungen mit den zugehörigen Salzen als Bodenkörper. Hieraus ergibt sich, daß in den Durchschnitten zwei Bodenkörper und in den Durchschnittecken drei Bodenkörper vorhanden sind. Um das Verhalten der Lösungen bei isothermem Verdunsten bei 15° verfolgen zu können oder um feststellen zu können, welche Lösungen und welche Bodenkörper sich

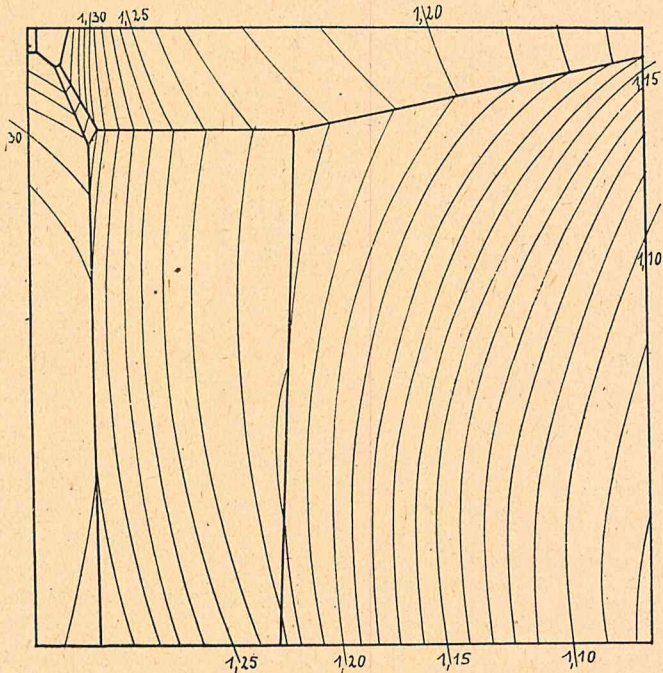


Abb. 71. Spezifische Gewichte der bei 15° gesättigten Lösungen.

bilden, wenn irgendwelche Lösungen mit irgendwelchen Salzen gemengt werden, ist es notwendig, den darstellenden Punkt, der sich hierbei ergibt, aufzusuchen. Dieser Punkt wird aus Gemischen bekanntlich gefunden nach dem sog. Hebelgesetz. Handelt es sich um gesättigte Lösungen, die gleichzeitig irgendwelche Bodenkörper enthalten, so liegt der darstellende Punkt unterhalb der Sättigungsflächen, und aus seiner Lage ist genau zu ersehen, in welchem Verhältnis die Bodenkörper mit der gesättigten Lösung gemengt sind. Um dieses zu erkennen, muß man noch die Punkte aufsuchen, welche den reinen Salzen entsprechen. In den Abb. 70 und 72 sind dieses außer den wasserfreien Salzen Sylvin und Kaliumsulfat die wasserhaltigen einfachen Salze Bischofit und Reichardt, sowie die wasserhaltigen Doppelsalze Carnallit und Schönit. Der Kainit, der ein ganz kleines Feld bei dieser Temperatur besitzt, ist vernachlässigt worden, er würde die Betrachtung unnötig komplizieren. Die Punkte, die für die wasserhaltigen Salze gelten, liegen naturgemäß in einer bestimmten Höhe oberhalb des Quadrats, für Reichardt ist die Höhe 7 H₂O, für Bischofit 6 H₂O, für Carnallit 4 H₂O und für Schönit 3 H₂O. Zahlen, die sich ergeben aus der Umrechnung auf ein Molekül Salzgemenge, wobei Carnallit (K Cl Mg Cl₂ 6 H₂O) die Formel (K₂)_{0,33} Mg_{0,67} Cl₂ 4 H₂O und Schönit (K₂SO₄ MgSO₄ 6 H₂O) die Formel (K₂)_{0,5} Mg_{0,5} SO₄ 3 H₂O erhält.

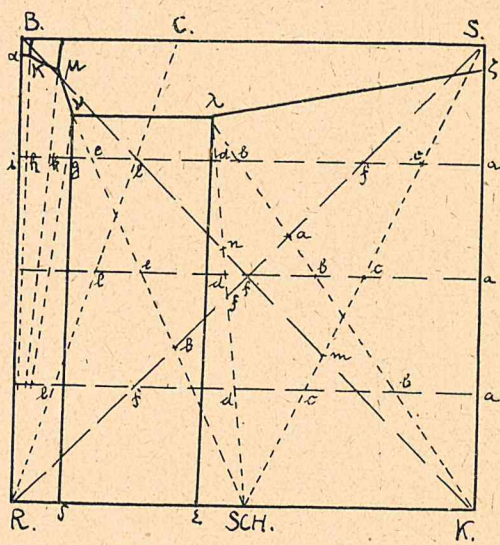


Abb. 72. Übersicht bei 15°.

Werden von diesen Salzpunkten der Abb. 70 aus nach allen den Lösungen, welche diese Salze als Bodenkörper enthalten, Strahlen gezogen, so erhält man verschiedene pyramidenartige Gebiete mit den zugehörigen Sättigungsflächen als Basis und den Salzpunkten als Spitze. Innerhalb dieser Gebiete befinden sich alle die Gemenge, die aus einer gesättigten Lösung und aus einem Bodenkörper bestehen. Außer diesen körperlichen Gebilden unterhalb der Sättigungs-

flächen erhält man noch bestimmte, von vier Flächen begrenzte Körper, die eine Grenzante des Sättigungsbildes enthalten und außer den Eckpunkten dieser Grenzante zwei Salzpunkte als Ecken. Innerhalb dieser Tetraeder liegen solche Lösungen, die zwei Bodenkörper enthalten. Endlich gibt es noch pyramidenförmige Gebiete mit drei Salzpunkten als Eckpunkten der Pyramidenbasis und einem Löslichkeitspunkt als Spitze. Diese Löslichkeitspunkte sind die Punkte λ , ν , μ , λ , das sind diejenigen Punkte, in welchen drei Sättigungsflächen zusammenstoßen. Alle darstellenden Punkte innerhalb dieser Pyramiden stellen Lösungen dar aus den betreffenden Lösungen λ , ν , μ oder λ und den drei zugehörigen Salzen als Bodenkörper. Die Menge aller Salze und Bodenkörper wird für irgendeinen Punkt nach dem erwähnten Hebelgesetz graphisch gefunden. Sie kann natürlich auch, wenn man die Zusammensetzung der Lösungen und Bodenkörper kennt, rechnerisch festgestellt werden.

Wenn bestimmte Querschnitte in bezug auf die Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper untersucht werden sollen, so hat man die Durchschnitte der eben auseinandergesetzten verschiedenen körperlichen Gebilde der Abb. 70 mit den betreffenden Schnitten durch die Fläche anzugeben. Dieses ist in den

folgenden Abb. 73 bis 76 näher auseinandergesetzt worden. In der Abb. 73 sind zunächst die beiden Grenzflächen des Prismas, die gleichzeitig Kaliumsulfat enthalten, gezeichnet worden. Am einfachsten ist das Bild auf der rechten Seite, welche nur die Kaliumsalze enthält. Das Gebiet unterhalb der Sättigungskurven wird in drei Teile zerlegt, I, II und III. Innerhalb I und II hat man eine gesättigte Lösung und ein Salz als Bodenkörper, innerhalb III die an beiden Salzen gesättigten Lösungen mit diesen als Bodenkörper. Der linke Teil der Abbildung bezieht sich auf die schwefelsauren Salze. Es ergeben sich drei Felder, I, II und III, die nur ein Salz als Bodenkörper enthalten, IV und V sind solche Lösungen, die zwei Salze enthalten. Das Verhalten sämtlicher gemischter Lösungen in der angegebenen Art ist aus diesen Abbildungen leicht abzulesen. Es besteht, abgesehen von dem Doppelsalz in dem einen System,

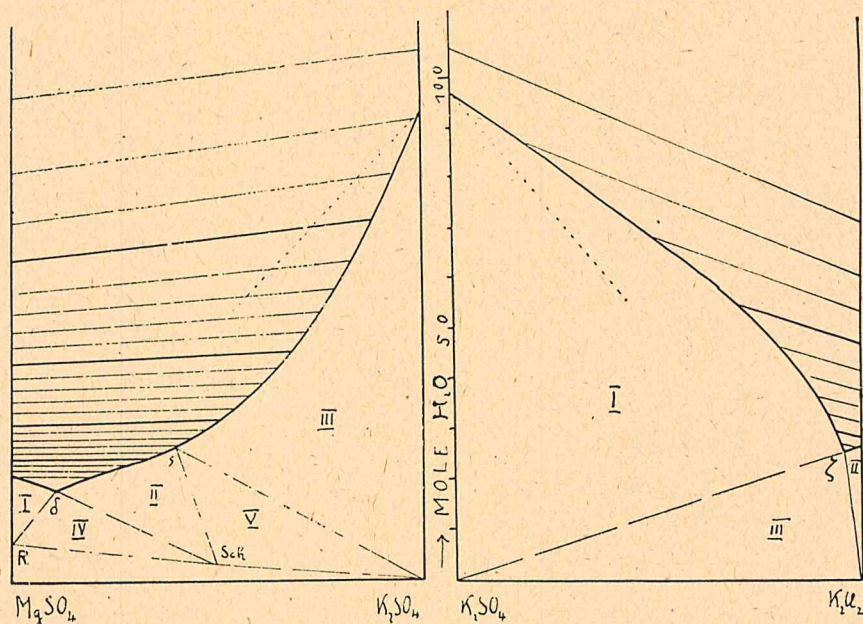


Abb. 73. Löslichkeit bei 15° und spez. Gewichte der verdünnten Lösungen.

zwischen den beiden ein wesentlicher Unterschied, der dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Verbindungsgerade von der an Kaliumsulfat gesättigten Lösung mit dem zweiten einfachen Salz in dem einen Falle vollständig unterhalb der Sättigungsfläche, in dem anderen Falle größtenteils oberhalb derselben verläuft. Dies bedeutet, daß beim Zusatz von Chlorkalium zu der gesättigten Lösung von Kaliumsulfat sich dieses ausscheidet, daß andererseits aber beim Zusatz von Bittersalz zu der gesättigten Lösung von Kaliumsulfat eine verdünnte Lösung entsteht. Wird einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat festes Bittersalz zugefügt, so löst sich dieses nicht nur vollständig auf, sondern man kann der Lösung auch noch festes Kaliumsulfat hinzusetzen, das sich ebenfalls löst. Die sich lösende Menge Kaliumsulfat ist erheblich und läßt sich aus der Abbildung berechnen.

Im Sinne der Phasentheorie ist die vom Kaliumsulfat ausgehende Kurve im System mit Chlorkalium eine sog. Verdrängungskurve, im anderen Falle eine Löslichkeitskurve. In geringem Maße zeigt sich ein ähnliches Verhalten auch für Lösungen von Magnesiumsulfat auf Zusatz von festem Kaliumsulfat.

In dieser Abb. 73 und den folgenden Abb. 74 und 76 ist auch das spez. Gewicht der verdünnten und gesättigten Lösungen eingezeichnet worden. Es hat sich durch Versuche gezeigt, daß innerhalb der Beobachtungsfehler bei Vermengung von Lösungen gleicher spez. Gewichte keine Änderung desselben eintritt. Dieses Verhalten hat besonderes Interesse, da sich aus diesem Verhalten sogar unbekannte spez. Gewichte von Lösungen reziproker Salzpaare berechnen lassen, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll. Die spez. Gewichte sind in den Abb. 73 bis 76 als Gerade gezeichnet, was der angegebenen Regel entspricht.

Die Abb. 74 zeigt die beiden anderen Grenzflächen des quadratischen Prismas. Für die Lösungen, die nur Magnesium enthalten, hat man wiederum

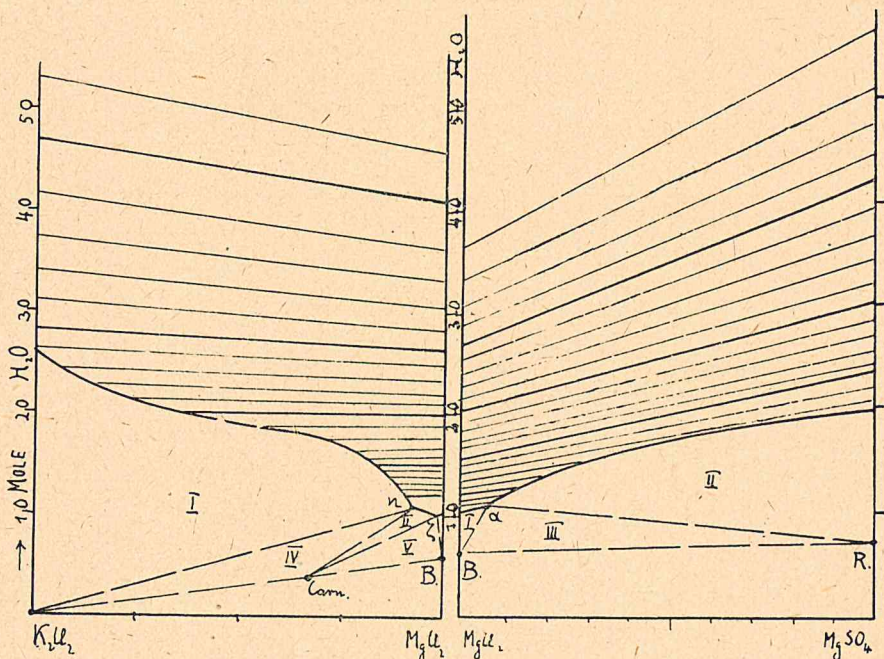


Abb. 74. Löslichkeit bei 15° und spez. Gewichte der verd. Lösungen.

zwei Gebiete I und II, die nur ein Salz als Bodenkörper enthalten, und ein Gebiet III, das gleichzeitig zwei Salze im Gleichgewicht mit der Lösung α enthält. In den chlorhaltigen Lösungen sind drei Gebiete mit einem Bodenkörper vorhanden, I, II und III, und zwei Gebiete IV und V, die zwei Salze als Bodenkörper einer Lösung enthalten. In den Systemen, in denen die beiden Doppelsalze Carnallit und Schönit auftreten (Abb. 74 u. 73 links), gibt es keine Lösung, die diese Salze als Bodenkörper enthält und dabei nur aus ihnen und Wasser hergestellt werden könnte; der Sättigungspunkt, der für die gesättigten Lösungen gilt, welcher oberhalb der Salzpunkte Schönit und Carnallit liegt, bezieht sich auf Lösungen mit den anderen Salzen Sylvin und Kaliumsulfat als Bodenkörper. Dieses bedingt das mehrfach ausführlich auseinandergesetzte Verhalten derartiger inkongruent gesättigter Lösungen von Doppelsalzen.

In der Abb. 75 sind die senkrechten Querschnitte dargestellt mit veränderlichem Gehalt an Cl_2 und SO_4 . In jeder der drei Abbildungen ist das Verhältnis von Cl_2 zu SO_4 konstant (3:1, 1:1, 1:3) und verändert sich der Magnesium-Kaliumsulfatgehalt von links nach rechts. Der Höhenmaßstab, der für den

Wassergehalt gilt, ist aus zeichnerischen Gründen für die Abb. 75a halb so groß gewählt wie für 75b und 75c. Aus den verschiedenen soeben auseinander-gesetzten körperlichen Gebilden des quadratischen Prismas ergeben sich für

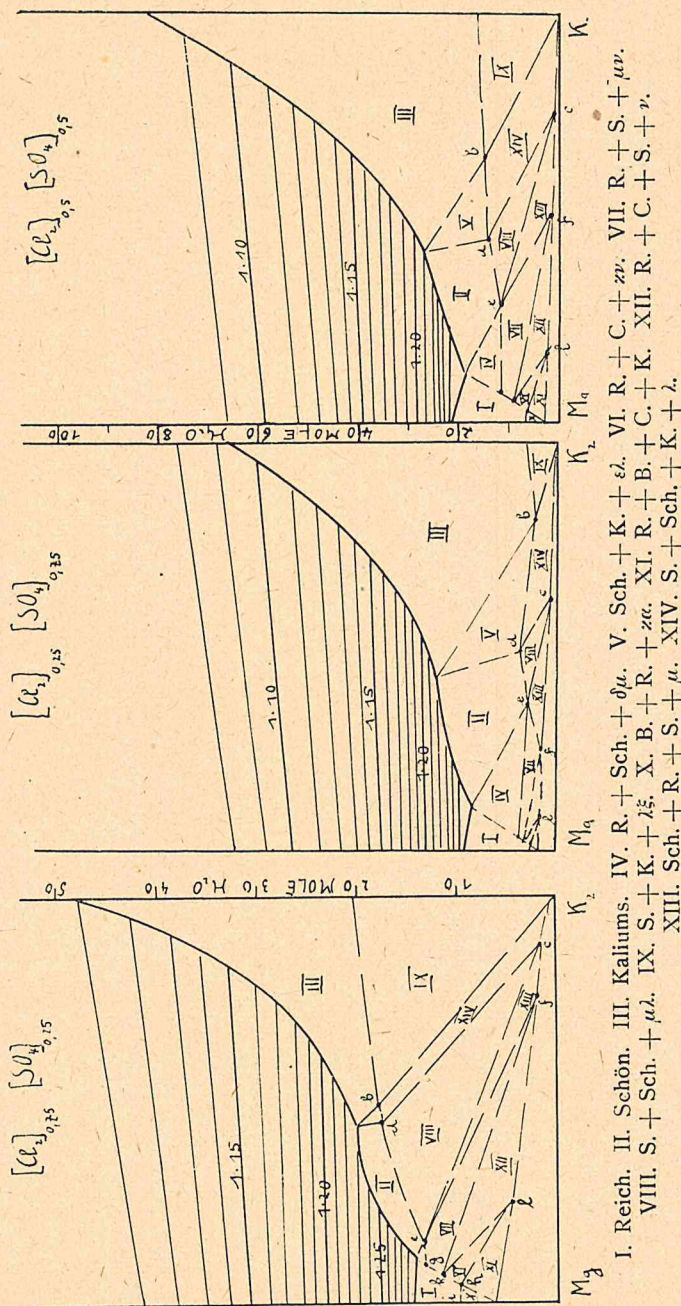
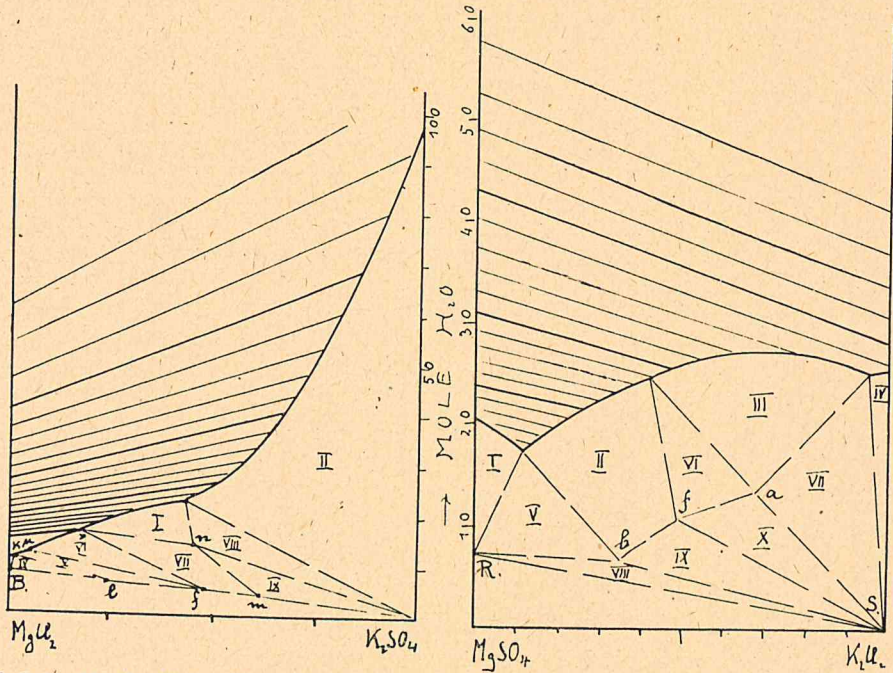


Abb. 75.

diese Abbildung verschiedene Flächen. Die Anzahl der Flächen ist für alle Abbildungen dieselbe und beziehen sich auf dieselben gleichartigen Lösungen und Bodenkörper. Die Größe der einzelnen Flächen ist für die einzelnen Ge-

biete sehr verschieden. Wie die Abbildungen zeigen, ergibt sich ein recht kompliziertes Bild, obwohl sich die Konstruktion der einzelnen Punkte aus der Projektion auf das Quadrat unter Berücksichtigung der Höhen mit dem Wassergehalt ziemlich leicht konstruieren läßt. Die Abbildung zeigt, aus welchen ganz verschiedenen Bodenkörpern und Lösungen ein Gemenge je nach dem Wassergehalt der Lösungen besteht. Die Salze und Lösungen sind unten vermerkt worden.

Von großer Wichtigkeit sind die Abbildungen, die sich aus den Diagonalschnitten ergeben und die in der Abb. 76a und 76b dargestellt sind. 76a ist die Diagonale $MgCl_2K_2SO_4$ und 76b $MgSO_4K_2Cl_2$. Der Höhenmaßstab ist



- I. Sch. II. K. III. B. IV. B. + C. + R. + K.
 V. C. + R. + zu. VI. S. + R. + uv.
 VII. Sch. + S. + R. + v.
 IX. Sch. + R. + S. + l.

- I. R. II. Sch. III. K. IV. S.
 V. R. + Sch. + ν K_2Cl_2 . VI. Sch. + K. + $\lambda\epsilon$.
 VII. K. + S. + $\lambda\zeta$. VIII. R. + S. + Sch. + ν .
 IX. Sch. + S. + $\nu\lambda$. X. Sch. + K. + $\lambda\epsilon$.

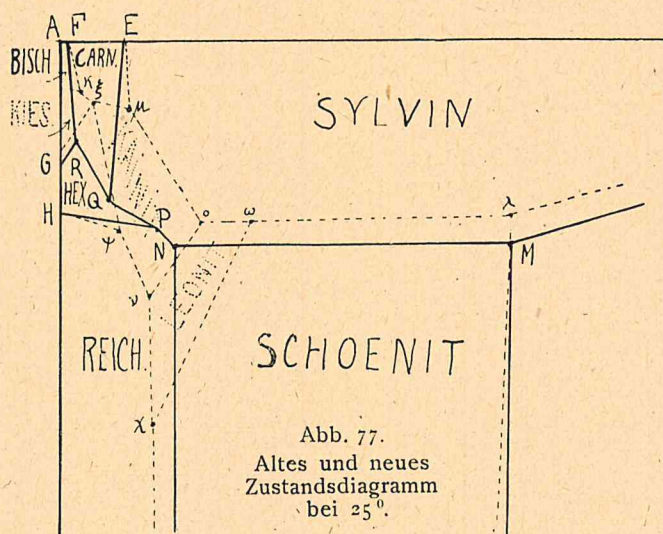
Abb. 76a u. 76b.

bei letzterer doppelt so groß gewählt, da die Löslichkeit hier in diesem Falle größer ist. Für die Lösungen auf der ersten Diagonale hat man wiederum ein Bild, ähnlich dem vorhergehenden, auf das hier nicht weiter eingegangen werden soll. Wesentlich größeres Interesse beansprucht Abb. 76b, da sie mit einem technischen Verfahren in Beziehung steht, nämlich der Gewinnung der Kaliummagnesia aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat. Das Gebiet unterhalb der sich aus vier Teilen zusammensetzenden Sättigungskurven enthält zehn verschiedene Gebiete. Die Felder I, II, III und IV beziehen sich auf Lösungen mit einem Salz als Bodenkörper, die übrigen Felder auf Lösungen mit mehreren Bodenkörpern, wie es unter der Abbildung vermerkt ist. Von den Feldern ist das Feld II das wichtigste, da es sich auf gesättigte Lösungen mit Schönit als Bodenkörper bezieht. Diese Lösungen sind also herstellbar aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat. Die Menge des sich ausscheidenden Schönits ist natur-

gemäß um so größer, je geringer der Wassergehalt der entstehenden Lösung ist. Als günstigster Punkt kam demnach der Punkt *b* in Frage, da dieser diejenigen Lösungen darstellt, welche am wenigsten Wasser und am meisten Schönit als Bodenkörper enthält. Falls nicht andere Gründe als die der reinen Löslichkeit bei der technischen Darstellung eine Rolle spielen, müßte man dahin streben, nach Möglichkeit die Zusammensetzung des Punktes *b* durch Vermengen von Chlorkalium, Magnesiumsulfat und Wasser oder ihrer Lösungen zu erhalten. An anderer Stelle soll hierauf weiter eingegangen werden.

b) Das Zustandsdiagramm bei 25°.

Von besonderem Interesse ist es noch, das Löslichkeitsbild zu konstruieren, wie man es jetzt nach den genauen Daten für 25° feststellen kann. In den älteren Untersuchungen, die auch von van't Hoff in seinen Mitteilungen aufgenommen wurden, fehlen die Gebiete für die Salze Kieserit, Kainit und Leonit als Bodenkörper. Werden nach den oben auseinandergesetzten Untersuchungen diese Gebiete genau interpoliert, so erhält man eine Abbildung, die bereits



früher (Abb. 67 und 68) angegeben wurde und in Abb. 77 nochmals dargestellt ist. Hier sind auch die Punkte eingetragen, welche sich auf zweifellos metastabile Lösungen beziehen. Da sich ein Kainit- und Leonitfeld zwischen die Lösungen Sylvin und Reichardtite schiebt, so kann es keine stabilen Lösungen *NPQ* geben, welche als Bodenkörper die Salze enthalten, wie die Abb. 77 anzeigt. Die beiden Felder Kainit und Leonit schieben sich in das Gebiet hinein, ebenso tritt ein kleines Zustandsfeld für Kieserit auf.

Es ist von Interesse, daß dieses bestätigt wird durch die Bestimmung der spez. Gewichte und der Löslichkeit. Nach Umrechnung der Löslichkeit auf die von mir benutzten Formeln ergibt sich für *OPQR* ein Wassergehalt von 12,5, 13,3, 11,4, 8,9. Hiernach hätte also Lösung *P* eine geringere Löslichkeit als *N*, denn der Wassergehalt ist größer. Dieses ist unmöglich, da die Lösung *P* bei isothermem Verdunsten aus der Lösung *N* durch Salzausscheidung entstehen müßte. Auch die Bestimmung der spez. Gewichte, wie sie kürzlich von Przybilla vorgenommen wurde, weist darauf hin, daß das System nach der alten Darstellung kein stabiles sein kann. In der Reihenfolge *NPQR* wurde das spez. Gewicht der von Löwenherz angegebenen Lösungen bestimmt zu 1,303, 1,336,

1,260 und 1,350. Lösung Q hätte hiernach ein wesentlich geringeres spez. Gewicht als P , aus der sie, wenn ein stabiles System vorläge, entstünde. Dieses ist unmöglich. Die Angabe der Löslichkeit und des spez. Gewichts weisen also darauf hin, daß die Lösungen NPQ keinem stabilen System angehören können. Innerhalb der Versuchsfehler dürfte das System der von mir angegebenen Darstellungen entsprechen.

c) Darstellung der Löslichkeit von 15° nach Gewichtsverhältnissen.

Die bisherige Darstellung der Löslichkeit bezog sich stets auf Beziehungen, die durch Molekularformeln zum Ausdruck gebracht werden konnten. Es ist mehrfach betont worden, daß es nicht möglich ist, in anderer Art eine anschauliche Darstellung zu gewinnen. Bei wirklich genauen Untersuchungen wird man

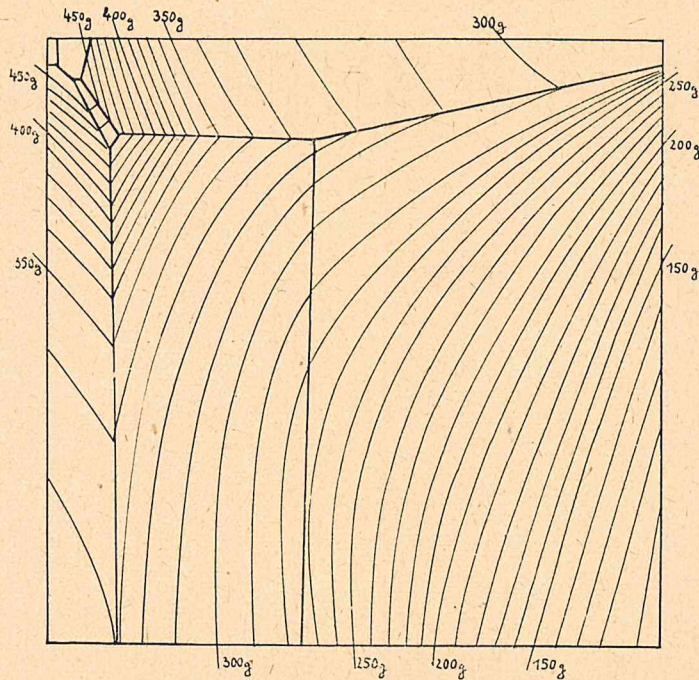


Abb. 78. Löslichkeitsdarstellung für 15° : Gramm Salze im Liter.

kaum eine andere als die gewählte Darstellung benutzen können. Es ist jedoch möglich, auch eine Darstellung in der Technik gebräuchlichen Art Gramm Salz im Liter Lösung anzugeben. Doch ist, wie bereits früher betont wurde, die Genauigkeit dieser Darstellung weniger groß, weil naturgemäß das spez. Gewicht herangezogen werden muß und dieses eine verhältnismäßig große Unsicherheit aufweist. In Abb. 78 ist die neue Darstellung Gramm Salz im Liter Lösung für die Temperatur von 15° angegeben. Die gezogenen Kurven beziehen sich auf so viel Gramm Salz im Liter, als die darangeschriebenen Zahlen anzeigen. Durch die Abbildung sind also die absoluten Werte der Gewichtsmenge Salz im Liter für jede gesättigte Lösung leicht zu entnehmen. Das Mischungsverhältnis der Salze jedoch ist wiederum durch das Quadrat ausgedrückt und bezieht sich also zunächst auf ein „Molekül“ Salzmenge. Es ist jedoch möglich, wie an anderer Stelle auseinandergesetzt wurde, durch zeichnerische Darstellung das Mischungsverhältnis eines Gramm-Moleküls zu finden, wie es auch

in den Abb. 79 und 80 geschehen ist. Die betreffenden Geraden laufen alle nach einem bestimmten Punkte, dessen Lage durch die Molekulargewichte der vier Salze bestimmt ist (Zeitschr. f. phys. Chemie 1913, 82, 9). Man kann also für jeden Punkt des Quadrats leicht angeben, aus wieviel Gewichtsprozent

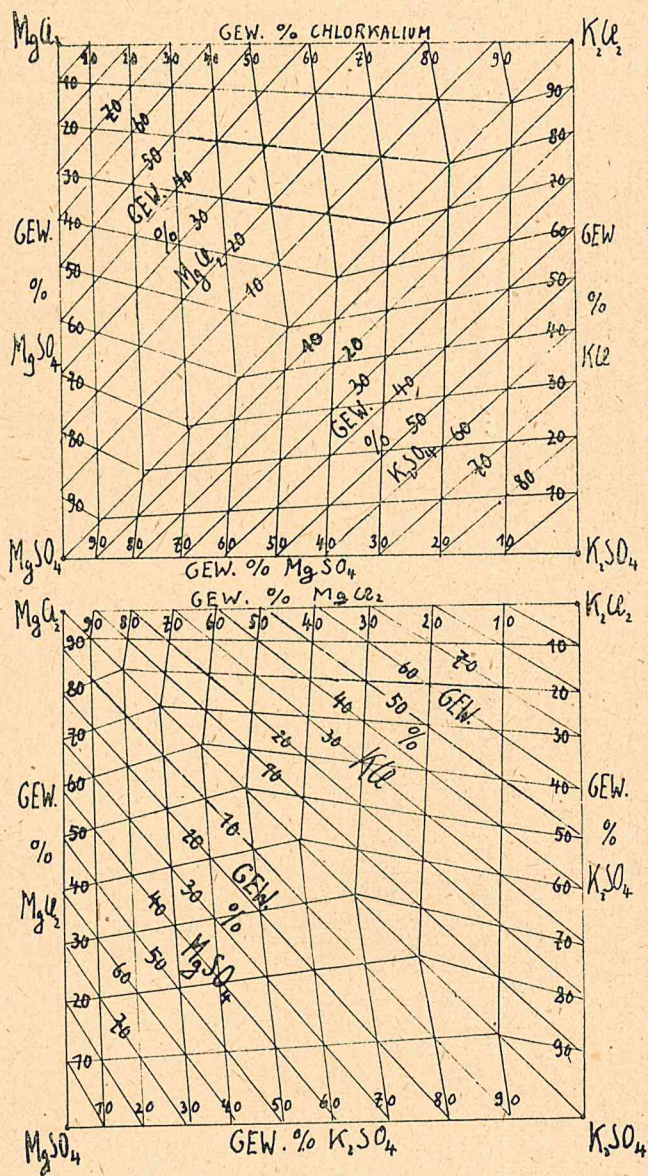


Abb. 79. Gewichtsbeziehungen der Salzgemeenge.

Salz die durch den Punkt dargestellte Mischung besteht. Damit ist es auch möglich, in Verbindung mit der vorhergehenden Abbildung anzugeben, wieviel Gramm Salz im Liter bei Sättigung von 15° aufgelöst sind. Man hat zwei Angaben in der Abb. 78: die absolute Menge Gramm Salz im Liter und in der Abb. 79 das Gewichtsverhältnis der Salze in der gelösten Salzmenge, ausgedrückt

in Prozenten. Wie die Abbildung zeigt, ist es selbstverständlich, daß ein jedes Gemenge in doppelter Art durch drei Salze ausgedrückt werden kann.

Die Abb. 80 endlich zeigt noch an, in welcher Art die vier Salzbestandteile in 100 g Salzgemenge in einem bestimmten Gemisch enthalten sein können. Die gezogenen Geraden laufen nach gleichen Punkten wie die der Abb. 79. Es wurde dieses auch anderswo ausführlich auseinandergesetzt. Es ist selbstverständlich, daß hierbei die Summe der vier Salzbestandteile sich in jedem Punkt zu 100 ergänzen muß. In der Abbildung hat man z. B. einen Punkt P, der ungefähr liegt bei 10 % Mg, 25 % K, 15 % Cl und 50 % SO₄. Die Summe dieser Zahlen ist 100. Bei der Darstellung ist natürlich zu beachten, daß die angegebenen Salze in allen Fällen die wasserfreien Salze sind und nicht etwa

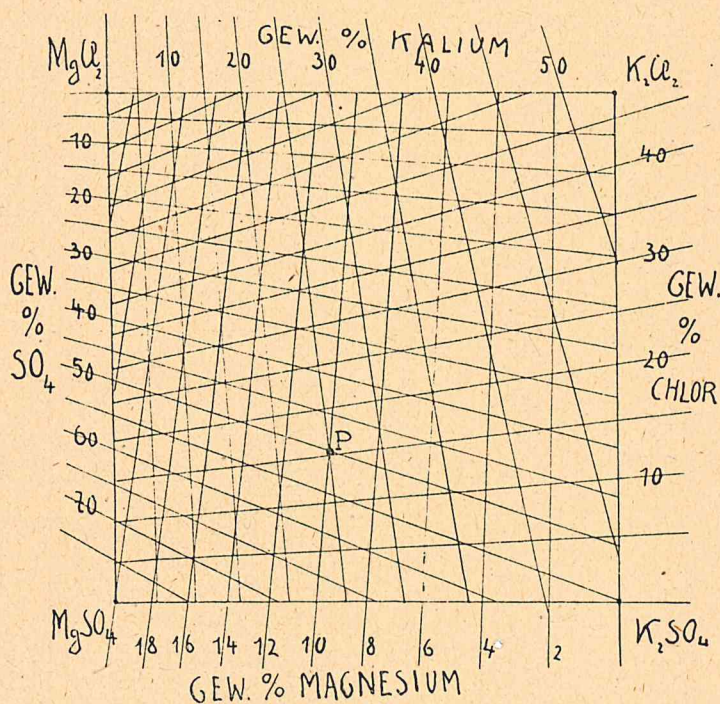


Abb. 80. Gewichtsprozente der Salzbestandteile.

die kristallwasserhaltigen. Es ließe sich auch hier eine graphische Darstellung bei Berücksichtigung dieser finden, doch dürfte es wohl praktischer sein, durch Rechnung in einem gegebenen Falle die wasserhaltigen Salze festzustellen.

E. Schluß.

In der vorhergehenden Auseinandersetzung ist unter Berücksichtigung der älteren Versuche durch eine große Reihe neuer Untersuchungen ein genauer Überblick über die Lösungen des ganzen Systems $K_2MgCl_2SO_4$ gewonnen. Außerdem wurde noch das System bei 15° genau untersucht. Dem Halleschen Verband zur Erforschung und Verwertung der mitteldeutschen Bodenschätze, dem ich die Möglichkeit zur Anstellung dieser Versuche verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.