

Ueber das gegenseitige Verhalten des Zinnchlorürs und der Chloride des Kaliums und Natriums beim Kristallisieren aus dem Schmelzfluss.

Von G. Rack in Berlin.

Mit 2 Textfiguren.

Die thermischen Untersuchungen wurden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase in einem Nickeldrahtwiderstandsofen ausgeführt. Die Röhren hatten einen inneren Durchmesser von 25 mm und eine Länge von 80 mm.

Als Ausgangsmaterial wurde das reinste von C. A. F. KAHLBAUM-Berlin aus Schmelzfluß dargestellte Material verwendet.

Die Schmelztemperaturen der regulär kristallisierenden Komponenten Kaliumchlorid¹ und Natriumchlorid² sind bereits von einer großen Anzahl von Beobachtern bestimmt worden. Einige der neuesten Angaben sind für

KCl	NaCl
774° H. BRAND ³	798° H. BRAND ³
776 O. MENGE ⁴	803 O. MENGE ⁵ .

Meine Untersuchung ergab, daß KCl mit einer Unterkühlung von 2° bei 777° und NaCl mit einer Unterkühlung von ca. 2° bei 800° kristallisierte.

Über die Schmelztemperatur des Zinnchlorürs liegen bis jetzt nur wenige Angaben vor:

250° MARX ⁶
245 O. MENGE ⁷
247,2 G. HERRMANN ⁸
250 C. SANDONNINI und G. SCARPA ⁹ .

Nach meinen Abkühlungskurven liegt der Schmelzpunkt des Zinnchlorürs bei 239°. SnCl₂ schmilzt unter teilweiser Zersetzung. Es entweicht Chlor, und das Zinn bildet mit dem Sauerstoff der Luft SnO₂, das sich im unteren Teile der Schmelze absetzt. Der Abbrand ist sehr gering, nach G. HERRMANN⁸ beträgt er beim Er-

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen. 1912. p. 216.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN. l. c. p. 222.

³ H. BRAND, Diss. Berlin 1911. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXII p. 628. 1911.

⁴ O. MENGE. Diss. Göttingen 1911. Zeitschr. f. anorg. Chem. 72. 171.

⁵ O. MENGE, l. c. p. 177.

⁶ GMELIN-KRAUT. Handb. d. anorg. Chemie. 4. Abt. 1. p. 302.

⁷ O. MENGE, l. c. p. 194.

⁸ G. HERRMANN, Diss. Göttingen 1911. Zeitschr. f. anorg. Chem. 71. 266. 1911.

⁹ C. SANDONNINI und G. SCARPA, Rend. Acc. Lincei. [5.] 20, 2. p. 61. 1911.

hitzen bis 500° im Durchschnitt $0,5\%$. In einem Dünnschliffe, der den unteren Teil eines Regulus euthielt, konnte man beobachten, daß die ganze dunkle Partie des Schmelzkuchens nicht durchweg aus Zinndioxyd bestand, sondern daß SnO_2 nur die Spalten zwischen den SnCl_2 -Kriställchen ausfüllte. Das geschmolzene SnCl_2 ist grau, hygroskopisch und besitzt Fettglanz und muscheligen Bruch; außen ist der Regulus seidenglänzend.

SnCl_2 siedet bei ca. 620° ¹. Um bei den KCl- bzw. NaCl-reichen Schmelzen der binären Systeme den Verlust an SnCl_2 möglichst einzuschränken, wurde im Glasröhrchen zuerst Alkalichlorid zum Schmelzen gebracht und dann die zugehörige Menge SnCl_2 hinzugefügt. Auf diese Weise wurde der Substanzverlust bis zum Beginn der primären Ausscheidung auf ein Minimum beschränkt.

SnCl_2 kristallisiert in den Drusenräumen, die beim Zerschlagen des Schmelzkuchens zum Vorschein kamen, in ca. 1 cm langen Nadeln. U. d. M. löschen die Kriställchen gerade aus und zeigen im konvergenten polarisierten Lichte die Interferenzerscheinungen zweiachsiger Kristalle, sie gehören also dem rhombischen System an. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Über die Kristallform des Zinnchlorürs lagen bis jetzt Angaben noch nicht vor. NORDENSKIÖLD² beschreibt zwar SnCl_2 -Kristalle, die er durch Sublimation von wasserfreiem Zinnchlorür erhalten hat. Indessen ist nicht festgestellt worden, ob die chemische Zusammensetzung dieser Kriställchen wirklich der Formel SnCl_2 entspricht.

1. Das System Zinnchlorür-Kaliumchlorid.

Die thermische Untersuchung (Tab. 1) ergab, daß die Komponenten SnCl_2 und KCl zwei Verbindungen miteinander bilden, die beide einen echten Schmelzpunkt besitzen. Merkliche Mischbarkeit zwischen den Stoffen im kristallisierten Zustande ist nicht vorhanden.

Die Kurve ACDEF trennt das Gebiet der homogenen flüssigen Phase a von den Gleichgewichtsgebieten b, c, e, f, h je einer festen Phase mit der flüssigen Schmelze (Fig. 1.) Die Geraden DD' und FF' teilen das ganze System in drei Teilsysteme, von denen jedes einen einfachen Erstarrungstypus liefert. Während die beiden ersten Teilsysteme aus je zwei Kurvenästen bestehen, enthält das dritte Teilsystem nur einen Kurvenast. Es tritt hier nur eine primär kristallisierende Phase auf.

Im ersten Teilsystem schneiden sich die Kurven AC und DC der primären Ausscheidungen im eutektischen Punkte C

¹ Ueber die vorhandenen Angaben s. GMEIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chemie. 4. Abt. 1. p. 302.

² P. GROTH, Chemische Kristallographie I. p. 213. 1906.

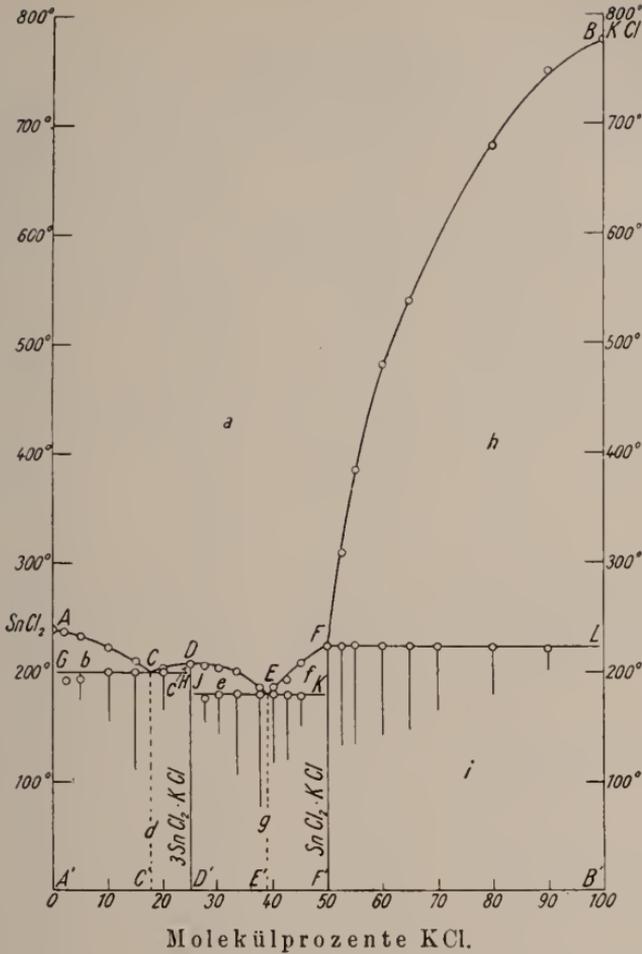


Fig. 1.

Konzentrationstemperatur-Diagramm der Mischungen aus Zinnchlorür und Kaliumchlorid,

- a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- b = Gleichgewichtsgebiet von SnCl_2 und Schmelzen a.
- c, e = Gleichgewichtsgebiet von $3\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und Schmelzen a.
- d = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus SnCl_2 und $3\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$.
- f = Gleichgewichtsgebiet von $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und Schmelzen a.
- g = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $3\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$.
- h = Gleichgewichtsgebiet von NaCl und Schmelzen a.
- i = Existenzgebiet der sekundär ausgesch. Kristallart $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (Grenzfall!).

Tabelle 1.

Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Zinnchlorür und Kaliumchlorid.

Gehalt an KCl		Beginn der Kristalli- sation	Eutektische Kristalli- sation	Dauer der eutektischen Kristallisation ¹
Molekül- procente	Gewichts- procente			
0	0	239 ⁰	—	—
2	0,846	238	192 ⁰	40 sec
5	2,02	234	194	160
10	4,18	223	201	240
15	6,47	206	201	410
20	8,94	204	201	200
25	11,57	208	—	—
27,5	12,96	207	175	140
30	14,40	205	179	180
33 $\frac{1}{3}$	16,41	203	180	—
35	17,45	200	181	400
37,5	19,06	180	180	560
40	20,74	187	179	340
42,5	22,49	192	179	300
45	24,28	208	177	150
50	28,19	224	—	(520)
52,5	30,26	310	224	500
55	32,43	385	224	480
60	37,06	481	224	440
65	42,16	541	224	400
70	47,81	580	223	300
80	61,09	679	222	240
90	77,94	752	221	120
100	100	777	—	—

bei der Temperatur 201⁰ und einer Konzentration von ca. 17 Mol.-% KCl + 83 Mol.-% SnCl₂. Ein aus dem Regulus der Schmelze 10 Mol.-% KCl und 90 Mol.-% SnCl₂ nach dem von E. KORRENG² angegebenen Verfahren hergestellter Dünnschliff zeigt primäre, leistenförmige SnCl₂-Kriställchen in regelloser Anordnung. Die Zwischenräume zwischen den Kriställchen werden durch die eutektische Grundmasse ausgefüllt. Im Punkte D kristallisiert das

Doppelsalz 3 SnCl₂ · KCl³

¹ Die Versuche wurden mit 30 g der Gesamtsubstanz ausgeführt.

² E. KORRENG. Dies. Centralbl. 1913. im folg. Heft.

³ L. PEETZ (Metallurgie. 1. p. 281) gibt einige aus dem Schmelzfluß erhaltene Verbindungen des Zinnchlorürs mit den Alkalichloriden (darunter 3 SnCl₂ · KCl und SnCl₂ · KCl) an, auf deren Existenz er nur aus der Homogenität der erstarrten Gemische schließt. Eine genaue thermische und mikroskopische Untersuchung liegt nicht vor.

bei einer Temperatur von 208° . Ein Dünnschliff des Schmelzkuchens 25 Mol.-% KCl und 75 Mol.-% SnCl_2 ließ nur eine Kristallart erkennen. Im konvergenten polarisierten Lichte beobachtet man ein Achsenkreuz, dessen Hyperbeläste kaum merklich auseinandergehen. Die Auslöschung ist gerade, der Charakter der Doppelbrechung positiv.

Im zweiten Teilsystem schneiden sich die Kurvenäste DE und FE der primären Kristallisation im eutektischen Punkte E bei der Temperatur 180° und einer Konzentration von ca. 38 Mol.-% KCl. Das Existenzgebiet a der flüssigen Phase wird durch das Kurvenstück DE vom Gleichgewichtsgebiete e zwischen dem Doppelsalz D und der flüssigen Schmelze, durch das Kurvenstück EF vom Gleichgewichtsgebiete f der Kristallart $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (F) und der flüssigen Schmelze abgegrenzt. Der Punkt F gibt die Schmelztemperatur des kongruent schmelzenden

Doppelsalzes $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$

an. Die Abkühlungskurven des Gemisches aus 50 Mol.-% SnCl_2 + 50 Mol.-% KCl weisen nur einen thermischen Effekt auf. Der Dünnschliff zeigte nur eine Kristallart. Im konvergenten polarisierten Lichte sieht man das Achsenkreuz einachsiger Kristalle. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

J. REMSEN und G. M. RICHARDSON¹ erhielten das Hydrat $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, indem sie eine wässrige Lösung von KCl mit einem großen Überschuß von SnCl_2 -Lösung versetzten. Das Doppelsalz schied sich in weißen haarfeinen Kristallen aus.

Das dritte Teilsystem stellt einen Grenzfall dar. Es besteht aus nur einem Kurvenast, welcher das Gleichgewichtsgebiet h der primär kristallisierenden Phase KCl mit der flüssigen Schmelze vom Existenzgebiet a der flüssigen Phase trennt. Das Gleichgewichtsgebiet der zweiten primär sich ausscheidenden Kristallart $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ mit der flüssigen Schmelze schrumpft praktisch zum Punkte F zusammen. Ein Dünnschliff aus dem Regulus 70 Mol.-% KCl und 30 Mol.-% SnCl_2 enthielt Einsprenglinge von regulärem KCl in doppelbrechender Grundmasse, die die Zusammensetzung des Doppelsalzes $\text{SnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ besitzt.

Aus wässriger Lösung kristallisiert noch nach C. RAMMELSBURG¹ das Doppelsalz $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nach J. REMSEN und G. M. RICHARDSON¹ das Hydrat $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Es entsteht, wenn SnCl_2 und KCl in etwa gleichen Verhältnissen gemischt werden, oder wenn KCl im Überschuß ist. Aus dem Schmelzfluß konnte das entsprechende wasserfreie Salz nicht erhalten werden.

¹ GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chemie, 4. Abt. 1. p. 354.

Merkliche Mischfähigkeit beider Komponenten ist nicht vorhanden. Die Abkühlungskurven der Mischung 5 Mol.-% NaCl + 95 Mol.-% SnCl₂ zeigte noch eine deutliche Haltezeit von 40 sec Dauer, dagegen wiesen die Abkühlungskurven der Schmelze 2 Mol.-% NaCl + 98 Mol.-% SnCl₂ bei 176° nur einen Knick auf. In einem Dünnschliff aus letzterem Regulus konnte die Anwesenheit von Eutektikum nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Der eutektische Punkt liegt bei der Temperatur 183° und einer Konzentration von ca. 32 Mol.-% NaCl + 68 Mol.-% SnCl₂.

Tabelle 2.

Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Zinnchlorür und Natriumchlorid.

Gehalt an NaCl		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation bei 30 g Versuchssubstanz
Molekülprocente	Gewichtsprocente			
0	0	239°	—	—
2	0,53	237	176°	Knick
5	1,59	235	178	40 sec
10	3,31	231	181	160
15	5,15	225	181	240
20	7,15	210	182	360
30	11,65	187	183	420
33 $\frac{1}{3}$	13,34	250	183	520
40	17,03	398	183	460
50	23,54	510	183	400
66 $\frac{2}{3}$	38,10	673	184	340
80	55,17	721	182	240
100	100	800	—	—

Berlin, Mineralog.-petrographisches Institut der Universität, Januar 1913.

Ueber vulkanische Erscheinungen am Aetna und in Japan.

Von Immanuel Friedländer in Neapel.

Herr Dr. KARL SCHNEIDER glaubt sich gegen einige Vorwürfe verteidigen zu müssen, die ihm von verschiedenen Kritikern über sein Buch, betreffend die vulkanischen Erscheinungen der Erde, gemacht wurden. Er wendet sich unter anderem dabei wesentlich gegen mich und ich glanze, daß aus sachlichen Gründen einige seiner Behauptungen nicht unbesprochen bleiben sollten. Ich bemerke, daß ich sein Buch sehr ausführlich besprochen habe, weil

ich es in mancher Beziehung als bedeutend und jedenfalls der allgemeinen Aufmerksamkeit wert befand und daß ich mit meiner Besprechung durchaus nicht die Absicht hatte, den Verfasser irgendwie anzugreifen. Ich hatte in meiner Besprechung hervorgehoben, daß der Ätna, im Gegensatze zur Auffassung des Herrn SCHNEIDER, zurzeit immer noch ganz wesentlich Laven und nur in geringer Menge Aschen fördert, im Gegensatze zum Vesuv, wo beim letzten Ausbruch 1911 das Verhältnis umgekehrt war. Herr SCHNEIDER behauptet nun in seiner Entgegnung, daß ihm die Berichte von Riccò und von PONTE über den Ätnaausbruch vom Jahre 1910—11 recht gäben. Es handelt sich um zwei ganz verschiedene Ausbrüche des Ätna; der eine fand 1910 auf der S-Seite, der andere 1911 auf der N-Seite statt. Die von SCHNEIDER erwähnten Berichte, von denen der eine sich ausführlich mit der Asche befaßt, geben ihm aber absolut nicht recht. Es findet sich in diesem Bericht nicht die Behauptung, daß die Aschenförderung des Ätna im Gegensatze zur Lavaförderung sehr bedeutend gewesen wäre. Aus dem ziemlich ausführlichen Werke über den Ausbruch des Ätna 1910, das vom Geologischen Institut der Universität Catania von P. VINASSA DE REGNY, A. Riccò, S. ARCIDIACONO, F. STELLA STARABBA, L. TAFFARA, O. DE FIORE herausgegeben wurde, befindet sich eine sehr genaue Beschreibung des ganzen Ausbruches, aus der die große Bedeutung der Lavaförderung bei diesem Ausbruche hervorgeht.

Betreffs der Abnahme des Vulkanismus seit dem Diluvium und Alluvium bis zur historischen Zeit ist SCHNEIDER übrigens sowohl in seinem Buche wie in seiner Erwiderung den Beweis schuldig geblieben.

Zum Schlusse behauptet SCHNEIDER, daß seine irrthümlichen Angaben über die Eruptionsdaten der japanischen Vulkane eigentlich meine Schuld wären, da sie aus meinem Buche entnommen und erst in meiner Kritik richtiggestellt seien. Der Sachverhalt ist folgender: SCHNEIDER hat anscheinend, ohne den übrigen Text zu lesen, die von mir bei der Geschichte des Sakurashima-Vulkans angegebenen Daten einfach als Eruptionsdaten aufgeführt, obwohl in meinem Buche klar zu lesen war, daß es sich bei einigen der Daten um Eruptionen, bei anderen aber um andere an den betreffenden Daten beobachtete Erscheinungen, wie Veränderung von Quellen, leichten Rauchwolken und dergleichen handelt. Er hat also, was ich in meiner ersten Kritik vielleicht nicht deutlich genug zum Ausdruck gebracht habe, die gegebenen Quellen nicht mit der nötigen Sorgfalt benützt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913](#)

Autor(en)/Author(s): Rack Georg

Artikel/Article: [Ueber das gegenseitige Verhalten des Zinnchlorürs und der Chloride des Kaliums und Natriums beim Kristallisieren aus dem Schmelzfluss. 373-380](#)