© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Ueber das Löslichkeitsschema K Cl, Mg Cl_2 und Wasser (Carnallitschema) bei 50°.

Von J. Uhlig in Bonn.

Mit 1 Textfigur.

Benutzte Literatur:

1. J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. I. 1905
2. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers; von van't Hoff und seinen Mitarbeitern, herausgegeben von H. Precht und E. Cohen. 1912.
3. H. E. Boeke, Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagerstätten. Zeitschr. f. Krist. **45.** (1908.) p. 346—391.
4. W. Biltz und E. Marcus, Über Ammoniumcarnallit. Zeitschr. f. anorg. Chemie. **71.** (1911.) p. 166—181.

Das Löslichkeitsschema K Cl, Mg Cl_2 und Wasser ist von van't Hoff und seinen Mitarbeitern nur für die Temperaturen von 25° und 83° zahlenmäßig festgelegt worden, für die letztere Temperatur außerdem nur für den Fall, daß gleichzeitig Sättigung an Chlornatrium herrscht. Für irgendwelche zwischenliegende Temperaturen muß man sich begnügen, das Diagramm mit Hilfe der van't Hoff'schen Zahlen für die genannten Temperaturen zu interpolieren. Zur Prüfung der Frage, inwieweit die interpolierten Werte mit der Wirklichkeit übereinstimmen, wurden die im nachfolgenden besprochenen Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen. Da sich in einem Punkte eine bemerkenswerte Abweichung von dem van't Hoff'schen Zahlenmaterial ergab, welches danach in dieser Hinsicht einer kleinen Korrektur bedarf, so schien mir eine kurze Veröffentlichung meiner Resultate nicht überflüssig zu sein.

Für die Löslichkeitsbestimmungen wurde Wasser bezw. eine schon annähernd eingestellte Lösung mit den betreffenden Bodenkörpern (unter Verwendung Kahlbaum'scher Präparate) in einem 200 ccm fassenden Gefäß innerhalb eines Thermostaten, dessen Temperatur durch einen Ostwald'schen Thermoregulator konstant gehalten wurde, rotieren gelassen, bis der Chlorgehalt sich nicht mehr änderte. Außerdem wurden die Bodenkörper unter dem

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Mikroskop geprüft. Für den Sättigungspunkt $KCl/KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sylvin/Carnallit) bestehen nach van't Hoff (1. p. 31) hierbei insofern Schwierigkeiten, als der Sylvin sich gern durch Ausfällung von Chlormagnesium aus der Lösung mit Carnallit überkrustet und dadurch der Lösung entzogen wird. Davon konnte ich mich in der Tat auch unter dem Mikroskop überzeugen. Sind beide Bodenkörper getrennt vorhanden, so sieht man die optisch isotropen, oft einseitig verzerrten Würfelchen von Sylvin neben den gewöhnlich kleineren Körnchen oder sechsseitig begrenzten Kriställchen des im Weiß höherer Ordnungen polarisierenden Carnallits liegen. Mehrfach ließ sich dagegen auch beobachten, wie die Sylvinwürfel mit einem weißlich polarisierenden Carnallitaggregat vollständig überzogen waren. Um dieser Fehlerquelle zu entgehen, verfuhr ich folgendermaßen: Es wurde zunächst Sättigung an Carnallit bewirkt, bis eine größere Menge davon als Bodenkörper vorhanden war, und dann vorsichtig in kleineren Portionen Chlorkalium zugegeben, bis das Mikroskop erkennen ließ, daß es unverändert blieb. Hierauf wurde nochmals eine größere Menge davon zugegeben, und unter mehrfacher mikroskopischer und chemischer Prüfung weiter rotieren gelassen. Zur Probeentnahme der Lösung diente eine van't Hoff'sche Hahnpipette mit Watte-Filtriervorlage. Die Lösungen wurden gewogen, nicht volumetrisch ausgemessen. Des weiteren wurde dann Chlor nach Mohr titriert, Kalium nach der Perchloratmethode oder, wenn es nur in geringen Mengen anwesend war, teilweise zur Kontrolle als Kaliumplatinchlorid bestimmt. Magnesium bestimmte ich anfangs als Pyrophosphat, da aber die Kontrollbestimmungen hierbei weniger gut übereinstimmten als diejenigen des Chlors und des Kaliums, so zog ich vor, $MgCl_2$ aus dem gesamten Cl-Gehalt nach Abzug des im KCl enthaltenen geringen Anteils zu berechnen. Durch diese Abrechnung sind wegen der nahen Übereinstimmung der für KCl gefundenen Werte sicher keine bemerkenswerten Fehler entstanden. Im übrigen ist aber die Bestimmung von $MgCl_2$ aus dem Cl-Gehalt schon deshalb vorzuziehen, weil $MgCl_2$ ca. 75 Gewichtsprozente Cl und nur 25 % Mg enthält, außerdem die Titration des Chlors gewöhnlich sehr genaue Werte liefert. Der Wassergehalt der Lösung ergab sich nach Berechnung von KCl und $MgCl_2$ aus der Differenz.

Für die einfachen Löslichkeiten von Chlorkalium und Chlormagnesium konnten die bereits bekannten Werte benutzt werden. Eine gesättigte Chlorkaliumlösung enthält bei 50° (2. p. 15):

A'. 103,3 Mole KCl auf 1000 Mole H_2O.

Was die Sättigung an Chlormagnesium betrifft, so sind nach Biltz und Marcus die in den van't Hoff'schen Tabellen und Diagrammen (1. p. 14, 17 usw.) angegebenen Werte den älteren Bestimmungen von Löwenherz entnommen und etwas zu hoch,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

obwohl van't Hoff und Meyerhoffer nachträglich noch die richtigen Werte bestimmt haben. Nach Biltz und Marcus (4. p. 169) beträgt die Löslichkeit des Chlormagnesiums bei 50°:

110,6 Mole $MgCl_2$ auf 1000 Mole H_2O.

Nach meinen Bestimmungen müßte der Wert für $MgCl_2$ ein wenig höher (ca. 112) sein, da ich bereits für den Sättigungspunkt $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O/KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ bei 50° fand: 111,9 Mole $MgCl_2$, 1,2 Mole KCl auf 1000 Mole H_2O, und die an Chlormagnesium allein gesättigte Lösung dann wohl noch etwas mehr als 111,9 Mole $MgCl_2$ enthalten muß. In Anpassung an die übrigen Werte ist daher in das Diagramm ein Sättigungspunkt (B′) für Chlormagnesium mit reichlich 112 Mole $MgCl_2$ eingetragen[1]. Übrigens möchte ich hierzu bemerken, daß Biltz und Marcus (4. p. 171) selbst bei ihren Bestimmungen an Ammoniumcarnallit für den Sättigungspunkt $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O/(NH_4)MgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ bei 50° fanden: 111,2 Mole $MgCl_2$, 0,8 Mole NH_4Cl auf 1000 Mole H_2O.

Die von mir ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, wobei zu erwähnen ist, daß bei Kontrollbestimmungen die Lösung jedesmal mit von neuem hergestellten Bodenkörpern gerührt wurde:

1. Sättigung an Chlorkalium und Carnallit:

	gefunden:		berechnet:			
	% Cl	% KCl	% $MgCl_2$	% H_2O	Mole pro 1000 Mole H_2O	
I.	23,10	4,13[1]	28,38	67,49	79,55 $MgCl_2$,	14,78 KCl
II.	23,08	4,21[1]	28,31	67,48	79,37 $MgCl_2$,	15,07 KCl

Im Mittel: **79,5 Mole $MgCl_2$ und 14,9 Mole KCl auf 1000 Mole H_2O (E′).**

2. Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat und Carnallit:

	gefunden:		berechnet:			
	% Cl	% KCl	% $MgCl_2$	% H_2O	Mole pro 1000 Mole H_2O	
I.	27,79	0,34[2]	37,10	62,56	112,2 $MgCl_2$,	1,31 KCl
II.	27,69	0,33[2]	36,97	62,70	111,5 $MgCl_2$,	1,28 KCl
III.	27,74	0,27[3]	37,07	62,65	111,9 $MgCl_2$,	1,04 KCl
IV.	27,77	0,31[3]	37,10	62,59	112,1 $MgCl_2$,	1,18 KCl

Im Mittel: **111,9 Mole $MgCl_2$ und 1,2 Mole KCl auf 1000 Mole H_2O (F′).**

[1] Nach Wilson (2. p. 124. 125) existiert für 25° die Regel, daß in gemischten Lösungen „jedes eintretende Doppelmolekül Chlorkalium ein Fünftel Molekül Chlormagnesium verdrängt", während nach van't Hoff, Sachs und Biach (2. p. 253) bei 83° eine „äquimolekulare Verdrängung" stattfindet, für jedes Molekül KCl also ein Molekül $MgCl_2$ ausscheidet.

[2] Als $KClO_4$ bestimmt.

[3] Als K_2PtCl_6 bestimmt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Interpoliert man nach den van't Hoff'schen Daten für die entsprechenden Sättigungspunkte für 25 und 83° unter der Voraussetzung, daß die Löslichkeit genau proportional der Temperatur wächst, so ist zu berücksichtigen, daß die bei van't Hoff (1. p. 60) für 83° angegebenen Zahlen sich unter gleichzeitiger Sättigung an $NaCl$ verstehen. Je nachdem man die an der zitierten Stelle zu findenden Werte unmittelbar benutzt oder eine Korrektur nach der oben erwähnten Regel van't Hoff's anbringt, ergeben sich für $MgCl_2$ die an erster bezw. an zweiter Stelle stehenden Mittelwerte für 50°, nämlich:

1. bei Sättigung an Chlorkalium und Carnallit:

auf 1000 Mole H_2O 80,9 bezw. 82 Mole $MgCl_2$ und 14,9 Mole KCl,

2. bei Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat und Carnallit:

auf 1000 Mole H_2O 110,2 bezw. 111 Mole $MgCl_2$ und 2,9 Mole KCl.

Die Übereinstimmung zwischen den interpolierten Werten und den von mir für 50° direkt bestimmten ist also eine befriedigende bis auf den KCl-Gehalt beim zweiten Sättigungspunkt ($MgCl_2 \cdot 6\,H_2O/KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$), wofür sich nach van't Hoff ein etwa $2\frac{1}{2}$ mal so hoher Wert ergibt als nach meinen Feststellungen. Nun ist daran zu erinnern, daß die von van't Hoff in seinen Tabellen und Diagrammen für 25° benutzten Werte teilweise noch auf den älteren Bestimmungen von Löwenherz beruhen, und daß hierzu van't Hoff selbst gelegentlich bemerkt (vgl. 2. p. 16 Fußnote, p. 25 usw.), daß für die Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat und Carnallit bei 25° (1000 H_2O, 105 $MgCl_2$, 2 KCl) „wahrscheinlich die Kaliumchloridmenge noch etwas hoch ist" (2. p. 25). Eine später wiederholte Bestimmung des vermeintlichen Sättigungspunktes „Chlorkalium, Carnallit" (vgl. 2. p. 16 Fußnote) ergab: 1000 H_2O, 98 $MgCl_2$, 0,6 KCl. Infolge von Überkrustung des Chlorkaliums (vgl. 1. p. 31) bei der Löslichkeitsbestimmung entspricht dieser Wert aber näher dem Sättigungspunkt „Chlormagnesium, Carnallit", so daß für diesen selbst jedenfalls ein ähnlich niedriger KCl-Wert in Betracht kommt, also etwa einzusetzen ist:

Sättigung an Chlormagnesium und Carnallit bei 25°

1000 H_2O, 105 $MgCl_2$, 0,6 KCl.

Hiermit stimmen dann auch gut die von van't Hoff und Meyerhoffer für den gleichen Sättigungspunkt bei Anwesenheit von Chlornatrium für 25° ermittelten Werte überein (2. p. 74), nämlich:

1000 H_2O, 103,5 $MgCl_2$, 0,56 KCl, 2 $NaCl$.

In dem beigegebenen Diagramm (Fig. 1) entspricht der Punkt F im unteren Linienzug den so korrigierten van't Hoff'schen Werten (1000 H_2O, 105 $MgCl_2$, 0,6 KCl) für 25°. Der Sättigungspunkt E

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

(KCl, Carnallit) ist nach späteren, offenbar genauen Wiederholungsbestimmungen van't Hoff's (vgl. 1. p. 30, 31) eingezeichnet (72,5 $MgCl_2$, 11 KCl), für A wurde der Wert 87 KCl auf 1000 H_2O (nach Landolt und Börnstein's Angaben interpoliert, vgl. 2. p. 15) benutzt. Der Sättigungspunkt für Chlormagnesium B (104,5 $MgCl_2$ auf 1000 H_2O nach Biltz und Marcus, 4. p. 169) fällt im Dia-

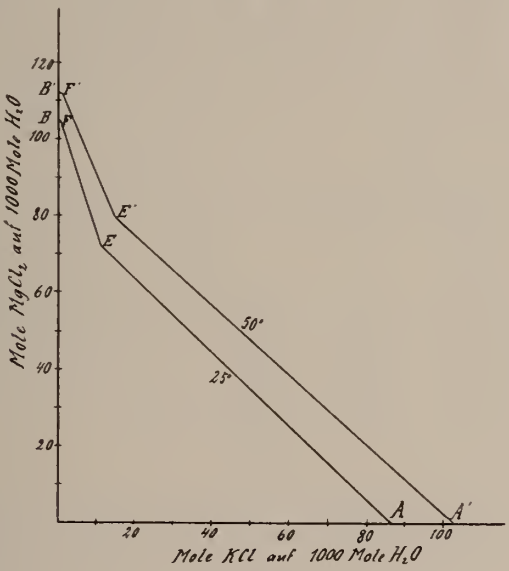

Fig. 1.
Sättigungsdiagramm KCl/$MgCl_2$ bei 25° und 50°.

gramm nahezu mit dem Punkte F zusammen. Der obere Linienzug stellt das Löslichkeitsschema für 50° nach meinen oben mitgeteilten Bestimmungen dar. Die entsprechenden Löslichkeiten für 83° sind von van't Hoff nur bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium ermittelt worden unter Benutzung seines Interpolationsverfahrens (vgl. 2. p. 253). Von ihrer Eintragung in das Diagramm ist daher abgesehen worden. Da ich meine diesbezüglichen Arbeiten leider unterbrechen mußte, konnte ich selbst bisher keine Kontrollbestimmungen für 25° und 83° vornehmen.

Es ist bemerkenswert, daß die Punkte F und F' des Diagramms, das sind zugleich die Kristallisationsendpunkte, außerordentlich nahe an die Ordinate fallen, auf welcher die Sättigungspunkte für Chlormagnesium allein liegen, so daß also in einer gesättigten Chlormagnesiumlösung Chlorkalium bei 25° und 50° nahezu unlöslich ist. Dabei ist bedeutsam, daß das gleiche für den Kristallisationsendpunkt im Kaliumbromcarnallitdiagramm von Boeke (3. p. 353, 354) und für das

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Ammoniumchlorcarnallitdiagramm von Biltz und Marcus (4. p. 171) festgestellt wurde. Die beiden letzteren Autoren (a. a. O.) bezeichneten unter Zugrundelegung der bei van't Hoff sich findenden Daten es geradezu als eine Besonderheit des Kaliumchlorcarnallitdiagramms, daß der Sättigungspunkt $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O/KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wesentlich weiter von der $MgCl_2$-Achse abliege als die entsprechenden Punkte im Ammoniumchlorcarnallit- und im Kaliumbromcarnallitdiagramm. Nach der mitgeteilten Berichtigung der Daten bei van't Hoff ist dies also nicht mehr aufrecht zu erhalten. Eine Zusammenstellung der Werte der F-Punkte für die drei verschiedenen Carnallitdiagramme, soweit sie bisher vorliegen, wird die nahe Übereinstimmung am besten dartun:

Sättigungspunkt:	Mole pro 1000 Mole H_2O: bei 25°	bei 50°
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O/KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$	105 $MgCl_2$; 0,6 KCl	111,9 $MgCl_2$; 1,2 KCl
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O/NH_4MgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (Biltz und Marcus. p. 170, 171)	103,8 $MgCl_2$; 0,5 NH_4Cl	111,2 $MgCl_2$; 0,8 NH_4Cl
$MgBr_2 \cdot 6\,H_2O/KMgBr_3 \cdot 6\,H_2O$ (Boeke, p. 353)	99,0 $MgBr_2$; 0,4 KBr	—

Der vorliegende kleine Beitrag zur Kenntnis des Carnallitdiagramms ist im Mineralogischen Institut der Universität Halle entstanden, wo ich mich im März und April d. J. aufhielt, um mich in die Methoden der physikalisch-chemischen Mineralogie einzuarbeiten. Herrn Professor Dr. H. E. Boeke möchte ich für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut sowie für die unausgesetzte Anteilnahme und Förderung meiner Arbeiten auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Epidesmin, ein neuer Zeolith.

Von **V. Rosický** in Prag und **St. J. Thugutt** in Warschau[1].

An das mineralogische Institut der Böhmischen Universität in Prag wurden von Herrn Ing. W. Maucher in München einige Stufen, die von Schwarzenberg (aus der Grube „Gelbe Birke") im Erzgebirge stammten, eingeschickt. Herr Hofrat Prof. Dr. K. Vrba hatte das Material den Unterzeichneten zur Untersuchung übergeben, sowie erlaubt, die morphologischen und physikalischen Eigenschaften mit den Apparaten des genannten Institutes durchzuführen.

[1] Mitgeteilt in der Sitzung der Böhm. Akad. in Prag am 7. März 1913 und in der Sitzung der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften am 13. März 1913.

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): Uhlig Johannes

Artikel/Article: Ueber das Löslichkeitsschema KCl. Mg Cl2 und Wasser (Carnallitschema) bei 50°. 417-422