



J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer, Norman Smith

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers : XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°

Abschluss und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chlornatrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate

In:

Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. – Berlin: Verlag der Königlich Akademie der Wissenschaften (in Commission bei Georg Reimer)

Jahrgang 1901 : Zweiter Halbband (Juli bis December)

S. 1034-1044

Persistent Identifier: urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-41163

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers.

XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°.

Abschluss und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chlor-
natrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von
Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate.

VON J. H. VAN'T HOFF, W. MEYERHOFFER UND NORMAN SMITH.

Kieserit ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$), ein Product der Wasserentziehung aus dem gewöhnlichen Magnesiumsulfat ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) lässt sich bekanntlich durch Erhitzen auf trockenem Wege und durch Anwendung von wasserentziehenden Mitteln, wie Magnesiumchloridlösung, auf nassem Wege¹ erhalten. Wir haben uns bemüht, die Temperaturgrenze im ersten Fall und die Concentrationsgrenze bei gegebener Temperatur im letzten Fall zu bestimmen.

In erster Hinsicht wurde gefunden, dass Kieserit aus Magnesiumsulfat, nach dessen Umwandlung in Hexahydrat bei 48°, schon bei einer unerwartet tiefen Temperatur (67°—68°) entsteht.² Damit scheiden die früher beschriebenen Hydrate³ $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die sich erst bei 77½° bilden, aus der Untersuchung als instabil aus; deren Auftreten ist nur einer Verzögerung bez. dem Ausbleiben von Kieserit zuzuschreiben, und schon bei deren Bildungstemperatur werden sie sich bei Berührung mit Kieserit, allerdings langsam, in denselben umwandeln. Das ebenfalls beschriebene Fünfviertelhydrat $(\text{MgSO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴ hat eine Bildungstemperatur, die derjenigen des Kieserits so nahe liegt,

¹ PRECHT, Ber. der D. Chem. Ges. 14, 2131.

² ÉTARD fand, wohl durch Ausbleiben der Kieseritbildung, erst bei 123° einen Knick in der Löslichkeitscurve von Magnesiumsulfat (Comptes rendus 106, 741).

³ Diese Sitzungsberichte 1898, 487.

⁴ Ebenda 1899, 340.

dass, falls dieser Körper thatsächlich von Kieserit verschieden ist, dessen Existenzgebiet ein so kleines ist, dass seine Berücksichtigung für unseren Zweck werthlos ist.

Was die Bildung von Kieserit bei 25° unter Einfluss von wasserentziehenden Mitteln betrifft, so entspricht es dem obigen Verhalten, dass, wo $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in den magnesiumchloridreichen Lösungen auftritt, sich auch Kieserit bilden kann, und so haben wir die Grenzen seines Auftretens bei 25° ermittelt. Die drei oben erwähnten Hydrate fallen dabei aus der Untersuchung fort, was eine wesentliche Vereinfachung der Verhältnisse bedeutet.

Es sei hinzugefügt, dass Hr. COTTRELL, um dieser Untersuchung des Magnesiumsulfats eine weitere Abrundung zu geben, auch das sich bei tieferer Temperatur ausscheidende wasserreichere $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mitberücksichtigt hat.

I. Die stufenweise Entwässerung des Magnesiumsulfats bei ansteigender Temperatur.

A. Dodekahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Das wasserreichste Hydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, von FRITZSCHE¹ beschrieben, scheint bei tieferer Temperatur der weiteren Wasseraufnahme unfähig. Hr. COTTRELL verfolgte dessen Verhalten in Berührung mit wässriger Lösung bis zur kryohydratischen Temperatur -3.9° , welche mit dem Beckmann bestimmt wurde. Mit demselben Apparat liess sich auch die Verwandlung des betreffenden Salzes in das Heptahydrat bei $+1.98$ leicht verfolgen.

B. Hepta- und Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Auch die Untersuchung der oberen Existenzgrenze des Heptahydrats bietet keine Schwierigkeit, da die Verwandlung in Hexahydrat nur unbedeutend verzögert wird. Allerdings macht sie sich schon bei Anwendung der thermometrischen Methode geltend, welche sie noch gerade bestimmen lässt, während schon in diesem Fall die dilatometrische Methode die geeignetere ist, vermittelt derer VAN DER HEMDE² die Umwandlungstemperatur bei 48.2 fand.

C. Instabilität von Penta- und Tetrahydrat.

Bei der weiteren Wasserabspaltung macht sich nun die Verzögerung in steigendem Grade bemerkbar und führt zum Auftreten von

¹ Ann. Phys. und Chem. 42, 57.

² Inaug.-Diss. Amsterdam 1893, p. 12.

einer ganzen Reihe von Hydraten, die sich nachher dem Kieserit gegenüber als instabil gezeigt haben, wie aus einer systematischen Bestimmung der Umwandlungstemperaturen hervorging.

In dieser Hinsicht stellte Hr. ESTREICHER-ROSZBIERSKY fest, dass die Verwandlung von Hexa- in Pentahydrat sich oberhalb $77\frac{1}{2}^{\circ}$ vollzieht unter Ausdehnung und unterhalb dieser Temperatur unter Contraction rückgängig wird. Die Verwandlung von Penta- in Tetrahydrat erfolgt eigenthümlicherweise unter Contraction¹, bei einer Temperatur, die von $77\frac{1}{2}^{\circ}$ so wenig verschieden ist, dass es mit dem Dilatometer nicht gelang, eine Differenz festzustellen, was ganz dem früher beschriebenen² kleinen Existenzgebiet des Pentahydrats entspricht.

Ganz unerwartet stellte sich dann heraus, dass die weitere Entwässerung bis zum Kieserit nicht erst bei höherer, sondern schon bei tieferer Temperatur erfolgt, wodurch sich die eben erwähnten Hydrate als instabil herausstellen. Bemerket sei, dass sie dasselbe ohne Weiteres nicht verrathen und als wohlausgebildete durchsichtige Krystalle sich Jahre lang halten können; die Instabilität geht jedoch aus den folgenden Versuchen unzweifelhaft hervor.

In denselben wurde, um den Bildungsverhältnissen des Kieserits näher zu treten, die Bildungstemperatur von Fünfviertelhydrat festzustellen gesucht und ein Dilatometer mit der Mischung von diesem und Tetrahydrat im Verhältniss 1:10 beschiekt.

Die ursprüngliche Niveaueinstellung war:

$$N = 29 + 3.29 \text{ t.}$$

Die Verwandlung wurde bei etwas höherer Temperatur eingeleitet, und so zeigte sich bei 100° ein Anstieg von 86^{mm} , welcher sich bei 80° noch um 190^{mm} vermehrte. Abgekühlt war nach Rückverwandlung die Einstellung jedoch nicht mehr die ursprüngliche, sondern bei 8° 210^{mm} , während 55^{mm} sich aus obiger Formel berechnet. Hierdurch wurde der Gedanke nahe gelegt, dass sich nicht $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gebildet hatte und $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als instabil ausscheidet, indem schon unterhalb $77\frac{1}{2}^{\circ}$ (wobei die Bildung von Tetrahydrat erfolgt) $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sich in $(\text{MgSO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verwandelt. Dementsprechend zeigte das Dilatometer nunmehr ein Steigen bei 71° um 32^{mm} in 20 Stunden, bei 64° dagegen ein Fallen um 14^{mm} in 12 Stunden, also thatsächlich eine unterhalb $77\frac{1}{2}^{\circ}$ liegende Umwandlungstemperatur.

Um hierüber völlig im Klaren zu sein, wurde nunmehr ein Dila-

¹ Dieselbe wurde wohl auch schon von E. WIEDEMANN bei 92° beobachtet (WIEDEMANN'S Ann. Phys. und Chem. 17, 571).

² Diese Sitzungsberichte 1898, 487.

tometer direct mit der Mischung $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{MgSO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Verhältniss 9:1 angefüllt. Die Anfangseinstellung war:

$$N = -513 + 10.14 t.$$

Wie erwartet zeigte sich jetzt unterhalb $77\frac{1}{2}^\circ$ die Umwandlung: bei 74.6° steigt das Niveau 50^{mm} in 72 Stunden,

» 59.4° fällt das Niveau in 20 Minuten zum ursprünglichen Stand 99 (ber. 100) zurück,

» 72° steigt dasselbe 26^{mm} in 24 Stunden,

» 67.2° fällt dasselbe 4^{mm} in 36 Stunden.

Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt also unterhalb $77\frac{1}{2}^\circ$ und zwar unweit 68° .

Um dieses unerwartete Resultat zu bestätigen, wurde nunmehr die tensimetrische Methode angewendet und die Tension der Mischung $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{MgSO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit derjenigen der gesättigten Lösung von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verglichen.

Ein mit Paraffinöl gefülltes Tensimeter gab bei 67.8° einen Überdruck von 36^{mm} seitens der Lösung, welcher bei 72° sich zu Gunsten des trocknen Salzgemisches mit 10.5^{mm} Überdruck verwandelte.

Die Lage der Umwandlungstemperatur unterhalb $77\frac{1}{2}^\circ$ ist damit bestätigt und unzweifelhaft festgestellt.

D. Der Kieserit ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Als obiger Tensimeterversuch mit durch Entwässerung erhaltenem Kieserit wiederholt wurde, erhielten wir ein so wenig verschiedenes Resultat:

	Tension in Millimeter Hg bei der betreffenden Temperatur	
	65.3°	70°
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kieserit	151.2	190.1
» , Lösung	154.2	187.4

dass die Unterscheidung zwischen Kieserit und Fünfviertelhydrat, als ohne jeden Belang, falls thatsächlich eine Differenz vorliegt¹, aufge-

¹ Ob damit die Existenz dieses Hydrats in Frage gestellt ist, haben wir vergeblich zu entscheiden gesucht. Thatsache ist, dass die künstliche Erhaltung eines Productes von der Formel $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine schwierige Aufgabe ist und man meistens auf Producte stösst, die, der Zusammensetzung nach, zwischen Fünfviertelhydrat und Kieserit liegen; auf trockenem Wege, bei Anwendung von Magnesiumchlorid oder Salpetersäure als wasserentziehende Mittel, war dies der Fall. Nur unter Benutzung von Schwefelsäure wurde ein Product von richtiger Zusammensetzung erhalten.

Hr. CENTNERSZWER erhielt z. B. beim Erhitzen von 200^{cem} SO_4H_2 und 100^{cem} einer Lösung von 60^{gr} $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 150^{gr} H_2O während 6 Stunden bei 100° ein Product, das unter dem Mikroskop sich als rechtwinkelig abgegrenzte Vierecke zeigte und mit Alkohol gewaschen nach Trocknen 13.55 Procent statt 13.02 Procent Wasser enthielt. Hr. SMITH behandelte 50^{gr} $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit 50^{gr} SO_4H_2 während 20 Stunden bei 80° — 90° . In derselben Weise gereinigt, ergab die Analyse 13.12 Procent und bei zweiter Darstellung 13.08 Procent Wasser, was dem Kieserit sehr nahe entspricht.

geben wurde und die Bildungstemperatur von Kieserit nunmehr direct ermittelt, ohne die zwischen demselben und dem gewöhnlichen Magnesiumsulfat liegenden Hydrate besonders zu berücksichtigen.

Das Erhärten des natürlichen Kieserits und die umgekehrte Erscheinung, das Erweichen der einmal erhärteten Masse, gaben dabei die orientirenden Anweisungen, wobei uns ein von Dr. PRECHT geschenkter secundärer Kieserit, der nach Auswaschen mit Wasser sich als analysenrein erwies, vorzügliche Dienste leistete.

Bekanntlich bildet der mit Wasser angemischte Kieserit bei gewöhnlicher Temperatur unter Heptahydratbildung den Kieseritstein. Diese Bildung wurde nun bei ansteigender Temperatur unter begünstigten Umständen verfolgt. Als solche dienten feine Vertheilung des Kieserits und Zusatz von Heptahydrat in inniger Mischung, unter Anfeuchtung mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung. Wir haben in dieser Weise festgestellt, dass beim Eintauchen in Bäder von constanter Temperatur die betreffende halbflüssige Mischung (unter Paraffinöl, um Wasserverdunstung zu vermeiden) noch bei 65° , allerdings erst nach mehreren Tagen, erhärtet.

Um die obere Grenze festzustellen, wurden dann erhärtete Stäbchen in Paraffinöl bei constanter Temperatur gehalten und gefunden, dass noch bei 68° , allerdings wieder erst nach mehreren Tagen, Erweichen eintritt.

Die weitere Bestätigung und wo möglich Einschränkung der Grenzen ist dann dilatometrisch erfolgt, unter Anfüllung des Dilatometers mit aus Kieserit erhaltenem Kieseritstein. Ein erstes Dilatometer wurde von 65° an erhitzt, um festzustellen, wo eine allmähliche Ausdehnung, als Zeichen der Kieseritbildung, anfängt, ein zweites von 75° abwärts, um festzustellen, wo diese aufhört. Das erste fing bei 68° zu steigen an (5^{mm} in 18 Tagen), blieb bei 67° constant während 10 Tagen. Das zweite stieg noch bei 69° (4 Minuten in 13 Tagen) an, sank bei 67° (7^{mm} in 10 Tagen). Wir können also die gesuchte Temperatur als zwischen 67° und 68° festgestellt betrachten.

II. Die stufenweise Entwässerung des Magnesiumsulfats bei 25° .

Die Andeutungen, welche die erwähnte Untersuchung gab, dass bei ansteigender Temperatur zwei Hydrate als instabil ausfallen, und ein drittes so wenig in Existenzbedingungen vom Kieserit abweicht, dass es damit praktisch zusammenfällt, vielleicht identisch ist, sind nun auf die bei 25° durchgeführte Untersuchung angewendet.

Eine hieraufbezügliche Andeutung lag schon in der Tensionsbestimmung von Hrn. EULER vor. Als derselbe die Tension der an $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{H}_2\text{O}$ gesättigten Lösung ($1000\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Na}_2\text{Cl}$, $83\frac{1}{2}\text{MgCl}$, 9MgSO_4), sowie die an $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($1000\text{H}_2\text{O}$ $1\text{Na}_2\text{Cl}$, 86MgCl , 8MgSO_4) in Berührung mit den beiden Salzen bestimmte, zeigte sich anfangs nahezu Gleichheit und eine Zeit lang Constanz. Bei Fortsetzung stieg jedoch die Tension allmählich an, was auf Instabilität des betreffenden Systems und Ausscheidung irgend eines Körpers aus der Lösung hinwies.

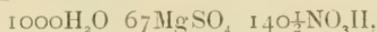
Wir haben uns darum bemüht, die Reihenfolge der Hydrate bei 25° direct festzustellen, indem als wasserentziehendes Mittel Salpetersäure benutzt wurde.

In erster Linie wurde die Salpetersäure aufgesucht, welche mit $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Gleichgewicht ist. Unter dem Mikroskop wurden verschieden concentrirte Säuren mit Hepta- und Hexahydrat in Berührung gebracht und die Verwandlung verfolgt. Bei so erlangter ungefährer Kenntniss der Grenzconcentration wurde eine etwas zu concentrirte und eine etwas zu verdünnte Säure mit der Mischung beider Hydrate bei 25° gerührt und so von zwei Seiten die Grenze erreicht, welche der Zusammensetzung:

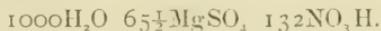


entsprach.

Die in Berührung mit $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ befindliche Lösung, welche nach früheren wenig von der mit $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Berührung befindlichen differiren muss, wurde dann untersucht und zeigte sich als:



dann wurde, in derselben Weise, die Flüssigkeit dargestellt, welche mit $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{MgSO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Gleichgewicht ist: sie hatte die Zusammensetzung:



Auch hier geht also das Fünftiertelhydrat dem Penta- und Tetrahydrat voran, welche also aus der Untersuchung bei 25° fortfallen. Bei der ungefähren Gleichheit der Bildungsbedingungen von Fünftiertelhydrat und Kieserit kann dann auch ersteres ausser Betracht gelassen werden und ist die letzt erwähnte Lösung als im Gleichgewicht mit Hexahydrat und Kieserit zu betrachten.

III. Die Umgrenzung des Kieseritfeldes bei 25° .

Das Auftreten von Kieserit bei 25° hat auf unsere frühere Löslichkeitsbestimmungen insoweit Einfluss, als einige derselben sich auf an

Kieserit übersättigte Lösungen beziehen können, was sich wohl am empfindlichsten zeigen würde im Krystallisationsendpunkt, bei gleichzeitiger Sättigung an Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Carnallit und Chlornatrium, mit einer Zusammensetzung:



Bei der Abrundung auf halbe Moleküle (wodurch Chlornatrium ganz fortfällt), musste die Änderung im Magnesiumsulfatgehalt mehr als 5 Procent betragen um sich im obigen Ausdruck geltend zu machen, was von vorn herein sehr unwahrscheinlich war. Ein directer Versuch ergab, dass die betreffende Lösung, mit einem specifischen Gewicht $d_4^{25} = 1.3513$ und 1.79 Procent SO_4 , nach siebzestündigem Rühren mit feingepulvertem Kieserit bei 25° keine merkbare Abnahme im Schwefelsäuregehalt zeigte: $d_4^{25} = 1.3517$ und 1.8 Procent SO_4 .

Können wir also von etwaiger Änderung in der Zusammensetzung der Lösungen Abstand nehmen, so bleibt nur die Umgrenzung des Kieseritfeldes zu ermitteln, was sich an Hand des vorliegenden Materials, mit Hülfe einiger Controlbestimmungen thun lässt.

Nur die Grenze zwischen Kieserit und Hexahydrat muss dabei festgestellt werden als eine Linie, die zwei Punkte auf der Sättigungscurve, resp. für Magnesiumsulfat und ClNa (*JL* in der Figur) und für Magnesiumsulfat, Kainit und ClNa (*XR* in der Figur) verbindet.

Die Lage dieser Grenze ist aus dem Salpetersäureversuche sehr annähernd bekannt.

Aus folgender Tabelle

	auf 1000 H_2O	
	MgSO_4	NO_3H
A. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$	$62\frac{1}{2}$	116
B. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Kieserit}$	$65\frac{1}{2}$	132
C. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$	67	$140\frac{1}{2}$

zeigt sich, dass die Differenz zwischen A und B zwei Drittel beträgt von derjenigen zwischen A und C. Auf dieser Grundlage ist die Zusammensetzung gesucht der magnesiumchloridhaltigen Lösung, welche bei Sättigung an Chlornatrium mit Hexahydrat und Kieserit im Gleichgewicht ist, und die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung durch den Versuch controlirt.

Bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid liegt die Grenze:

	Auf 1000 H_2O		
	MgSO_4	MgCl_2	Na_2Cl_2
A (Fig. J) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ ¹	12	$67\frac{1}{2}$	4
C (Fig. L) $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$ ²	$8\frac{1}{2}$	85	$1\frac{1}{2}$

¹ Diese Sitzungsberichte 1901, 426.

² Ebenda 1898, 595; das Mittel von L und M, die fast zusammenfallen.

Danach wird, auf halbe Moleküle abgerundet:



Diese Lösung wurde dargestellt und mit den Körpern, an denen sie gesättigt sein soll, Hexahydrat, Kieserit und Chlornatrium in Berührung gebracht. Eine Änderung zeigte sich auch nach längerer Zeit nicht und so ist die vermuthete Zusammensetzung als richtig aufzufassen.

Die Lage des entsprechenden Punktes auf der Kainitgrenze ist von der obigen wenig entfernt, da dem Magnesiumsulfatgebiet nur ein schmaler Streifen entspricht (s. Fig.). Überdies laufen auf diesem Gebiet zwei entsprechende Grenzlinien, *JX* für Magnesiumhepta- und -hexahydrat einerseits, andererseits *LZ* für Magnesiumsulfat und -chlorid, gegeben durch die auf 1000 H₂O enthaltene Menge:

	Na ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄
<i>J</i>	4	—	67 $\frac{1}{2}$	12
<i>X</i>	3 $\frac{1}{2}$	4	65 $\frac{1}{2}$	13
<i>L</i>	1	—	102	5
<i>Z</i>	0	$\frac{1}{2}$	100	5

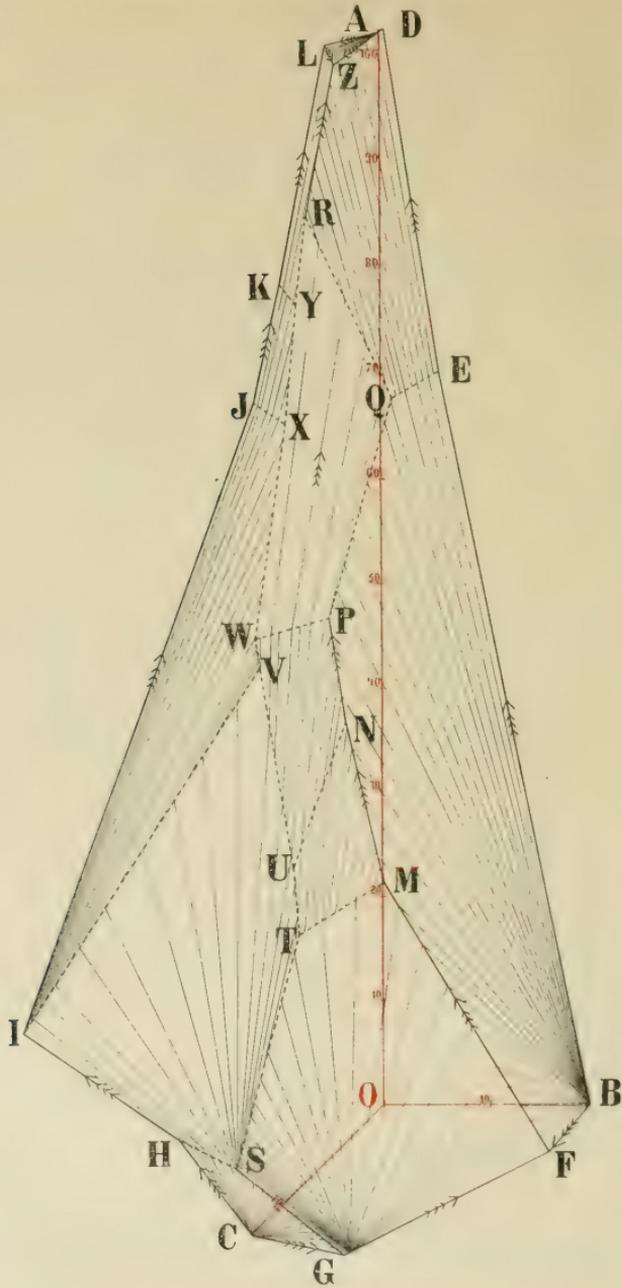
In beiden ist bei Sättigung an Kainit die Magnesiumchloridmenge um 2 vermindert; anzunehmen ist, dass dasselbe mit der zwischenliegenden Grenze ebenfalls so sein wird und der auf *RX* liegende Grenzpunkt einer Magnesiumchloridmenge von 77 entsprechen wird. Interpolirt würde dann diese Lösung folgende Zusammensetzung haben:

	Na ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄
<i>R</i>	$\frac{1}{2}$	1	85 $\frac{1}{2}$	8
<i>X</i>	3 $\frac{1}{2}$	4	65 $\frac{1}{2}$	13
gesuchte Lösung	1 $\frac{1}{2}$	2	77	10

Diese Lösung ist dann ebenfalls mit den Bodenkörpern, woran Sättigung vorliegen soll, in Berührung gebracht und zeigte sich ebenfalls wesentlich ungeändert (vielleicht noch etwas übersättigt an Kainit).

IV. Zusammenstellung der Bestimmungen, welche sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium beziehen, bei 25° und Sättigung an Chlornatrium.

Mit der Umgrenzung des Kieseritfeldes sind wohl die Bestimmungen zum Abschluss gebracht, welche sich bei 25° und Sättigung an Chlornatrium auf die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium be-



ziehen. Unerwartet traten dabei schon Leonit, Kainit und Kieserit auf; von sonstigen Mineralvorkommnissen fehlen nur zwei, Langbeinit und Löweit. Diese treten aber bei 25° ganz bestimmt nicht auf und verwandeln sich bei dieser Temperatur in Berührung mit denjenigen Lösungen, worin sie sich in erster Linie bilden würden; diese Mineralien weisen also auf eine oberhalb 25° liegende Temperatur bei der natürlichen Salzlagerbildung hin.

Da die diesbezüglichen Daten in verschiedenen Abhandlungen enthalten sind, seien dieselben hier zusammengestellt und graphisch wiedergegeben in einer Figur, welche nunmehr das ganze Verhalten beim Auskristallisiren der betreffenden Lösungen wiedergibt:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H ₂ O in Mol.			
	Na ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄ , Na ₂ SO ₄
O. —	55½	—	—	—
A. MgCl ₂ · 6 H ₂ O	2½	—	103	—
B. KCl	44½	19½	—	—
C. Na ₂ SO ₄	51	—	—	12½
D. MgCl ₂ · 6 H ₂ O, Carnallit	1	½	103½	—
E. KCl, Carnallit	2	5½	70½	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	4½
G. Na ₂ SO ₄ , Glaserit	44½	10½	—	14½
H. Na ₂ SO ₄ , Astrakanit	46	—	—	16½ 3
I. MgSO ₄ · 7 H ₂ O, Astrakanit	26	—	7	34 —
J. MgSO ₄ · 7 H ₂ O, MgSO ₄ · 6 H ₂ O	4	—	67½	12 —
K. MgSO ₄ · 6 H ₂ O, Kieserit	2½	—	79	9½ —
L. Kieserit, MgCl ₂ · 6 H ₂ O	1	—	102	5 —
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21½	14 —
N. KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	14½ —
P. KCl, Leonit, Kainit	9	7½	45	19½ —
Q. KCl, Kainit, Carnallit	2½	6	68	5 —
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	½	1	85½	8 —
S. Na ₂ SO ₄ , Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14 8
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	27½	10½	16½	18½ —
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10½	23	19 —
V. Leonit, Astrakanit, MgSO ₄ · 7 H ₂ O	10½	7½	42	19 —
W. Leonit, Kainit, MgSO ₄ · 7 H ₂ O	9	7½	45	19½ —
X. MgSO ₄ · 6 H ₂ O, Kainit, MgSO ₄ · 7 H ₂ O	3½	4	65½	13 —
Y. MgSO ₄ · 6 H ₂ O, Kainit, Kieserit	1½	2	77	10 —
Z. Carnallit, MgCl ₂ · 6 H ₂ O, Kieserit	0	½	100	5 —

Sämmtliche Daten sind in der früher angegebenen Weise in die Figur eingetragen, worin *OA*, *OB* und *OC* die Axen für bez. Magne-

siumchlorid. Kaliumchlorid und Natriumsulfat darstellen. Die Felder entsprechen der Sättigung an Chlornatrium und folgenden Körpern:

Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1. <i>ALZD</i>	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bischofit
2. <i>BFMNPQE</i>	KCl	Sylvin
3. <i>CGSH</i>	Na_2SO_4	Thenardit
4. <i>DZRQE</i>	$\text{MgCl}_3\text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carnallit
5. <i>FMTSG</i>	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Glaserit
6. <i>SHIVUT</i>	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Astrakanit
7. <i>VIJXW</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Reichardt
8. <i>JXYK</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nicht gefunden
9. <i>KYRZL</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kieserit
10. <i>TUNM</i>	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Schönit
11. <i>NUVWP</i>	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Leonit
12. <i>PWXYRQ</i>	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Kainit

Dann ist aus der Figur auch der Krystallisationsgang ersichtlich. Der Krystallisationsendpunkt liegt in *Z*, wo die drei Krystallisationsbahnen *DZ*, *LZ* und *FZ* zusammentreffen. letztere durch das Kainitfeld unterbrochen. Eine vierte Bahn *GS* kommt eben oberhalb 25° zum Verschwinden. Überdies ist angegeben, welche Wege über die Sättigungsfelder beim Auskrystallisiren befolgt werden, unter Anwendung des Princip's, dass bei Ausscheidung irgend eines Körpers der Weg gegangen wird, welcher sich entfernt vom Punkt, der der Sättigung an diesem Körper allein entspricht. So strahlen diese Wege auf das Chlormagnesiumfeld von *A*, auf das Chlorkalium- und Natriumsulfatfeld bez. von *B* und *C* aus. Für die anderen Körper müssen diese Punkte durch Construction gefunden werden. für Glaserit liegt derselbe z. B. in der Nähe von *G*, für die anderen ausserhalb deren Felder. Der ganze Krystallisationsgang für jede beliebige Lösung ist nunmehr erhältlich. indem zuerst durch darstellende Geometrie der Ort gesucht wird, wo das Sättigungsfeld erreicht wird, wo also die erste Ausscheidung nach Chlornatrium erfolgt. Der weitere Gang giebt sich dann sofort an Hand der Hülfslinien in der Figur.

Ausgegeben am 7. November.