

Zufluß von den größeren Becken, bis sie schließlich vollständig entrockneten. Alsdann wurden sie von Wüstenstaub zugedeckt und damit durch diese undurchlässliche Schicht, den sogenannten „grauen Salzton“, vor weiterer Veränderung geschützt. Bei fortschreitender Senkung wurden die Gebiete von neuem von den Laugen der noch nicht eingetrockneten Seen überflutet. Es folgte eine neue Salzausscheidung, jetzt beginnend mit Anhydrit, dem wichtigen Leithorizont der Kalilager, dem „Hauptanhydrit“, auf den sich eine neue Salzfolge auflegte. So entstanden die „älteren“ und „jüngeren“ Lager. Da ein derartiger Vorgang zeitlich und örtlich verschieden sein konnte, sind es auch die jetzt aufgeschlossenen Kalilager. So besteht z. B. ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lagern im Werra- und Fulda-Gebiet gegenüber den anderen. Hier haben jedenfalls Überflutungserscheinungen eine besondere Rolle gespielt und die ausgeschiedenen Salzlagere bereits primär wesentlich verändert. In einzelnen Gebieten wird es auch nicht zur Ausscheidung aller Salzfolgen gekommen sein. Die oberste, die Bischofsschicht, wird, besonders in der jüngeren Salzfolge, manchmal ganz oder teilweise gefehlt haben. Auch die jüngere Salzfolge wurde schließlich mit Wüstenstaub zugedeckt, der sich jetzt als „roter Salzton“ findet. Manchmal entwickelte sich noch eine dritte Salzfolge, einleitend mit dem sogenannten Pegmatit-Anhydrit, bis schließlich die gesamten Zechsteinmeerausscheidungen zugedeckt wurden.

Die nach völligem Austrocknen vorhandenen Salzschichten, wie sie die Theorie ergibt, zeigen nur oberflächlich Übereinstimmung mit den jetzt vorhandenen Lagern. Vor allen Dingen enthält die hauptsächlich Kali führende Schicht, wie sie in der Natur gefunden wird, nicht Kainit, sondern Carnallit, Hartsalz (Sylvin, Kieserit) oder auch Sylvin für sich. Es hat lange gedauert, ehe diese Unstimmigkeit aufgeklärt wurde, und erst die richtige Vereinigung der chemischen Tatsachen mit den geologischen führte zu vollständiger Übereinstimmung. Auf die zwischendurch gemachten Erklärungsversuche, besonders über die Entstehung des Hartsalzes, die eine umfangreiche Literatur ergeben haben, kann hier, so interessant sie sind, nicht eingegangen werden.

Auf die Zechsteinzeit folgte die des Buntsandsteins, Muschelkalks und Keupers, auf die Trias folgte dann die Jura- und Kreidezeit. Während dieser ganzen Zeit des Mesozoikums war Mitteldeutschland im wesentlichen in ruhiger Senkung begriffen. Die Zechsteinlager wurden von kilometerstarken anderen Schichten überlagert und versanken in die Erde. Dieses führte neben gewaltigen Pressungen zu Temperaturerhöhungen, die wesentliche Veränderungen in den Kalilagern hervorriefen. Es ist dies leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die vorhin angegebenen Salzschichten mehrfach wasserhaltige Salze enthalten. Alle kristallwasserhaltigen Salze oder Salzgemische schmelzen entweder einfach als solche bei bestimmten Temperaturen, oder sie werden in wasserärmere, feste Salze unter Bildung bestimmter Laugen zerlegt. Durch die Untersuchungen van't Hoff's und seiner Mitarbeiter sind die Umsetzungstemperaturen und die sich bildenden Salze genau bekannt, und es läßt sich auch angeben, bei welcher Temperatur, also in welcher Tiefe ungefähr, die Umsetzung vor sich gehen muß. So bilden sich aus den primären Schichten andere. In den Kalk führenden Schichten tritt bei etwa 100° Anhydrit an Stelle von Gips. In weit höherem Maße noch verändern sich die übrigen Schichten. Die kalifreie Schicht wird bei etwa 60° oder 110° eine Loewit und Vanthoffit führende Schicht, aus der Kali-Magnesienschicht bei etwa 62° eine solche mit Langbeinit. Vor allen Dingen aber zerfiel bei 83° die Kainitschicht in eine solche von Sylvin-Kieserit. Die primäre Carnallitschicht blieb unzersetzt, da hierfür eine Temperatur von 160° erforderlich wäre, die aber nicht erreicht wurde. Sie blieb also erhalten, wie sie primär entstanden war. Vollständig flüssig wurde die oberste Schicht, die Bischofsschicht bei 117°. Nach dem Einsinken in die Erde waren also die Kalisalzlagere mehr oder minder stark mit Laugen durchtränkt.

Das weitere Schicksal der Salze hing jetzt davon ab, in welcher Art bei der im Tertiär einsetzenden Aufwärtsbewegung der Salze die Laugen sich verhielten. Wurden sie noch in der Tiefe durch Erdspalten nach oben gepresst, so entstand ein Schichtenstoß, der sich durch folgende Reihenfolge kennzeichnen läßt: Zechsteinkalk, Anhydrit, Polyhalit, Loewit, Vanthoffit, Langbeinit, Hartsalz, Carnallit. Genau diese Reihenfolge hat man mehrfach gefunden und auch gerade vielfach dort, wo eine starke Pressung angenommen werden muß. Wesentlich anders wurden die Lager jedoch, wenn die durchtränkenden Laugen nicht schon in der Tiefe weggepresst wurden. Vor allen Dingen fand eine Wechselwirkung statt zwischen der oberen Chlormagnesiumlauge und den durchtränkten Salzmassen. Hier war es besonders die aus dem Kainit entstandene Sylvin-Kieseritschicht, die eine wesentliche Veränderung erfuhr. Das Eindringen von Chlormagnesium führte zu Gemischen, die die Bildung von Carnallit ($KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$) ermöglichten. Und zwar vollzog sich die Bildung dieses Salzes, wenn sich die Lager beim Aufwärtsbewegen in der Erde abkühlten. So entstanden also aus Kainit über Sylvin unter der Einwirkung von Chlormagnesium neue Carnallitlager. Auch diese sind vielfach in der Natur gefunden worden. Ebenfalls ist deren Zusammenhang mit den Hartsalzlagern mit aller Schärfe festgestellt und zeigt, daß beide derselben primären Salzausscheidung (Kainit) ihre Entstehung verdanken. Es gibt also in der Natur zwei verschiedene Carnallitlager, eine primäre und eine sekundäre, die sich äußerlich stark unterscheiden. Die sekundäre ist nicht geschichtet und enthält oft andere Salze die, besonders aus den Hangenden, in die früher

weiche Schicht eingepreßt wurde. Auch die sonstige Salzfolge, wie sie sich durch die Einwirkung der Laugen nach der Theorie ergeben muß, wurde in der Natur wiedergefunden. Hierfür ließen sich viele Beispiele anführen. Die Theorie der Entstehung, wie sie eben auseinandergesetzt wurde, erklärt auch das Vorkommen anderer Salze, die sich sekundär gebildet haben müssen, wie z. B. des Polyhalits, Klauberits, Borazits oder Rinneits. Sie erklärt auch das Vorkommen von Eisen, Brom, Ammonium oder anderer selteneren Stoffen in den Salzlagern, doch ist es nicht möglich, an dieser Stelle hierauf näher einzugehen.

Neben den schon primär wirkenden Bildungsursachen sind es also besonders auch die sekundären, die zu den Salzlagern geführt haben, wie sie jetzt gefunden werden. So erklärt es sich, daß gewisse Gebiete in sich gleichartig sind und von anderen unterscheiden. Z. B. zeigen die Lager im Südhartz Unterschiede von denen der Mansfelder Mulde, die Staßfurter Lager von den Hannoverschen, diese von denen des Werra-Fulda-Gebietes. In keinem Falle versagt aber die Theorie.

Besondere Beachtung verdient noch die Tatsache, daß die Kalilagere sich vielfach reihenweise anordnen. Geologisch erklärt sich dieses dadurch, daß sie vielfach auf Horsten liegen, auf denen durch die Faltung der Erde die ursprünglich tiefliegenden Salzlagere hochgepreßt wurden. Es ist aber als sicher anzusehen, daß auch das geringere spezifische Gewicht der Salze gegenüber den anderen Bestandteilen der Erdkruste dazu beigetragen hat, die Kalilagere der Oberfläche näherzubringen. An den Stellen geringen Widerstandes wurden durch den starken Gebirgsdruck die leichteren und plastischen Salzmassen nach oben gepresst. Aus diesem Grunde findet man oft jüngere Schichten über den Salzlagern, während die älteren fehlen.

Dort, wo die Salzlagere bei ihrem Aufsteigen mit Wasser in Berührung kamen, wurden sie charakteristisch verändert oder auch ganz aufgelöst. Der sogenannte Salzspiegel, der Gipshut und die Bildung von Kainit und anderer sekundärer Salze ist hierauf zurückzuführen.

Die bisherige Betrachtung bezieht sich auf die Zechsteinlager. Ganz anders sind die Kalilagere des Elsaß und Badens. Hier findet man wechselseitig Sylvin und Steinsalz mit Tonschichten. Zwei Kalilagere werden von einer Tonschicht getrennt, und beide enthalten in Hangenden eine Carnallitschicht. Außerdem haben die Salze eigentümliche Färbung und Kristallstruktur. Diese Salzlagere gehören dem Tertiär an, und ihre Entstehung ist keineswegs die gleiche wie die der Zechsteinsalze. Es kann wohl als sicher angenommen werden, daß sie ausgelaugten Zechsteinsalzen ihre Entstehung verdanken, die vielleicht ursprünglich im südlichen Teile Mitteldeutschlands ausschieden waren. Die Ausscheidungsfolge war vermutlich periodisch Carnallit und Steinsalz, und die Carnallitschicht wurde immer wieder durch neu hinzutretende Laugen unter Bildung von Sylvin zersetzt. Nur in der obersten Carnallitschicht geschah dieses nicht, so daß diese erhalten blieb, nachdem sie von undurchlässigen Stoffen überdeckt war.

Diese kurze Betrachtung dürfte gezeigt haben, daß die Theorie der Entstehung der Kalilagere in ihren Grundzügen jetzt einwandfrei feststeht. Sie baut sich auf wenige Tatsachen auf, die im Einklang mit Chemie und Geologie sind: auf die Ausscheidung der Salze aus einem großen Meeresbecken, die primär bereits an verschiedenen Orten etwas verschieden sein konnte; auf das Einsinken der Salze in die Erde infolge Überlagerung jüngerer Schichten; auf die sich hierbei ergebenden Umsetzungen durch die Temperaturerhöhung und auf das Wiederauftauchen der Salze aus der Erdtiefe beim Abtragen der älteren Gesteine. So ist die Theorie der Entstehung der Kalilagere in vollster Übereinstimmung mit den chemischen und geologischen Tatsachen.

[A. 151.]

Anwendung der van't Hoff'schen Untersuchungen über die ozeanischen Salze auf die Fabrikpraxis der Kaliindustrie.

Von K. KOELICHEN, Leopoldshall.

Den phasentheoretischen Untersuchungen van't Hoff's¹⁾ über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salze und den nachfolgenden Arbeiten von Boeke²⁾, Jänecke³⁾ und d'Ans⁴⁾ ist bisher leider von verhältnismäßig nur wenigen Fachgenossen unserer Industrie diejenige Beachtung geschenkt worden, welche für diese Arbeiten mit Rücksicht auf ihre grundlegende Wichtigkeit für die Kaliindustrie erwartet werden müßte. Der Einfluß dieser Arbeiten machte sich zunächst auf dem Gebiete der Petrographie der Kalisalze geltend, während ihre Auswertung in chemisch-technischer

¹⁾ Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1897—1910; „Unters. ü. d. Bildungsverh. d. ozean. Salzablagerungen“. Ausg. Precht u. Cohen. 1912. Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H.; „Zur Bildung d. ozean. Salzablagerungen“. 2 Bände Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig.

²⁾ H. E. Boeke, „Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie“. Verl. Gebr. Borntraeger, Berlin.

³⁾ E. Jänecke, „Die Entstehung der deutschen Kalisalzlagere“. Verl. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

⁴⁾ J. d'Ans, „Untersuchungen über d. Salzsysteme ozean. Salzablagerungen“, Kali 1915, H. 10—17.

Richtung in verhältnismäßig nur bescheidenem Umfange in Erscheinung getreten ist. Es mag das darauf zurückzuführen sein, daß das tiefere Eindringen in die komplizierten Löslichkeitsverhältnisse der ozeanischen Salze einen erheblichen Aufwand an Zeit und Arbeit erfordert, andererseits vielleicht darauf, daß durch die Begrenzung des untersuchten Temperaturgebietes durch die höchste Existenztemperatur des Kainits bei 83° eine Reihe von Fragen noch offen geblieben ist, deren Aufklärung erst die Grundlage für die kritische Beurteilung der wichtigsten Prozesse der Kaliindustrie geben kann.

Die nachfolgenden Zeilen haben den Zweck, die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der von van't Hoff eingeleiteten Untersuchungen für die Kaliindustrie zu lenken und das Interesse für die phasentheoretische Behandlung der einschlägigen technischen Prozesse zu erwecken.

Der Zweck aller Vorgänge unserer chemischen Industrie ist die Gewinnung hochwertiger Stoffe aus weniger wertvollen Ausgangsprodukten mit dem geringsten Zeit- und Energieaufwand. Voraussetzung hierfür ist die eingehende Kenntnis aller Faktoren, welche für die Erreichung dieses Ziels ausschlaggebend sind. Zu diesen Faktoren gehört in erster Linie die Kenntnis der Existenzbedingungen der Ausgangs- und Endstoffe, da erst diese die Möglichkeit gibt, die günstigsten Bildungsbedingungen der erstrebten Endprodukte zu erkennen und die einschlägigen Umwandlungsprozesse in ihren Zusammenhängen richtig zu beurteilen.

Die Prozesse der Kaliindustrie bestehen in der Hauptsache in Löse-, Kristallisierungs- und Umsetzungsvorgängen, welche sich auf die Hauptbestandteile der Kalirohsalze, die Ionen K, Na, Mg²⁺, Cl⁻ und SO₄²⁻, beziehen. Die große Mannigfaltigkeit der Salzhydrate und Doppelsalze, welche in dem Temperaturgebiet von 0° bis über 100° auftreten, bedingt eine Fülle von Kombinationsmöglichkeiten, deren Beherrschung uns nur durch die Phasenlehre möglich ist.

Bereits in den Anfängen der Kaliindustrie machte sich das Bedürfnis geltend, Klarheit in die verwickelten Löslichkeitsverhältnisse der Kalisalze durch Löslichkeitsbestimmungen der Einzelsalze und Salzkombinationen zu bringen, und die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken wir unter anderm Precht und Wittjen⁶⁾. Entsprechend dem damaligen Stande unserer Wissenschaft konnten diese Untersuchungen nur den Charakter orientierender Tastversuche haben, und ein tieferes Eindringen in das komplizierte System der ozeanischen Salze war nur durch planmäßige, nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten gerichtete Untersuchungen möglich. Dieser mühevollen Aufgabe hat van't Hoff die letzten Jahre seines Lebens gewidmet, und ihm ist das Verdienst zuzuschreiben, daß wir jetzt die Grundlage für das Verständnis der Existenz- und Bildungsbedingungen fast der gesamten in den Salzlagern vorkommenden chemischen Verbindungen besitzen. Das allgemeine wissenschaftliche Interesse, welches van't Hoff bei seinen Untersuchungen geleitet hat, hatte zur Folge, daß sein Augenmerk sich in erster Linie auf grundsätzliche Fragen richtete unter Zurückstellung aller Einzelheiten von geringerer allgemeiner Bedeutung. Hierdurch ist in dem von van't Hoff errichteten genetischen System der ozeanischen Salze für das Temperaturgebiet zwischen 25° und 83° noch manche Lücke geblieben, welche durch die von d'Ans für 0° und 55° ermittelten Isothermen im wesentlichen ausgefüllt worden sind. Außer diesen Arbeiten wurden zur Klärstellung der Verhältnisse beim Lösen der Rohsalze, also von technischen Gesichtspunkten aus, von Feit und Przibylla⁷⁾ eingehende Untersuchungen über die Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium nebeneinander in Magnesiumchloridlösungen im Temperaturgebiet zwischen 15° und 90° ausgeführt. Die erstmalige systematische Anwendung der Ergebnisse der vorstehend genannten Untersuchungen auf die modernen Fabrikationsprozesse der Kaliindustrie verdanken wir, abgesehen von einigen diesbezüglichen Betrachtungen von Meyerhoffer⁸⁾, K. Kubierschky⁹⁾, welcher die außerordentliche Bedeutung dieser Arbeiten erkannt und in seinem Buche „Die deutsche Kaliindustrie“ an verschiedenen Beispielen den Weg zur rechnerischen Behandlung der verschiedenen Fabrikationsvorgänge unter dem Gesichtspunkte der Phasengleichgewichte gewiesen hat. Zwei Jahre später wurde die Verarbeitung der Hartsalze von W. Feit¹⁰⁾ auf Grund der Löslichkeitsuntersuchungen einer eingehenden Betrachtung unterzogen. In neuerer Zeit wurde von O. Krull¹¹⁾ die Darstellung der schwefelsauren Kalisalze phasentheoretisch untersucht und in einer anderen Arbeit¹²⁾ einige Fabrikationsvorgänge auf dieser Grundlage in einem Beitrag behandelt. Eingehende Berechnungen über verschiedene bei Rohcarnallit angewandte Löseverfahren finden wir ferner in einer Abhandlung von H. Friedrich¹³⁾.

Die Begrenzung des Temperaturgebietes durch die Temperaturen 0°–90° gestattet vorläufig über die Verhältnisse bei höheren Temperaturen nur durch Extrapolation, also auf ziemlich unsicherer Basis, Betrachtungen anzustellen. Die wichtigsten Vorgänge der Fabrikation

spielen sich aber gerade bei höherer Temperatur ab, und so sind wir zurzeit noch nicht in der Lage, solche Prozesse, wie z. B. das Lösen des Rohcarnallits nach den verschiedenen Verfahren mit Sicherheit zu beurteilen. Ein Fortschritt in dem Ausbau der wichtigsten Arbeitsverfahren kann erst erzielt werden, wenn die einschlägigen Gleichgewichtsbedingungen in allen ihren Einzelheiten erkannt werden.

Die Ermittlung dieser Bedingungen ist allein jedoch nicht in der Lage, uns völlige Aufklärung über die technischen Vorgänge zu bringen, denn sie betrifft Grenzfälle, welche nur durch einen entsprechenden Zeitaufwand mit einem Überschuß der Bodenkörper realisiert werden können. Die Gleichgewichtsverhältnisse geben uns zwar Aufschluß über die Maximalwerte der Zusammensetzung der flüssigen Phase und damit Richtlinien, nach welchen ein angestrebter Vorgang zu leiten ist. In der Praxis spielt jedoch außerdem der Zeitaufwand eine wichtige, zuweilen ausschlaggebende Rolle. Neben der Ermittlung des Gleichgewichts ist somit die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs des Vorganges für die Fabrikpraxis von ebenso großer Bedeutung, wie diejenige des Gleichgewichts. Bekanntlich zeigen verschiedene Salze des ozeanischen Systems, insbesondere Sulfate, harnäckige Verzögerungsscheinungen, andere Salze weisen wiederum in starkem Maße Übersättigungsscheinungen auf. Durch derartige Erscheinungen können unter Umständen die Umsetzungsvorgänge erst nach außerordentlich langer Rührdauer und unter Anwendung verschiedener Hilfsmittel, wie z. B. der Keimwirkung, eingeleitet und durchgeführt werden. Diesem Umstand muß selbstverständlich bei der Anwendung der Ergebnisse phasentheoretischer Untersuchungen auf die Fabrikpraxis Rechnung getragen werden.

Ein weiterer Faktor von großer Wichtigkeit ist der Energieaufwand in Form von Wärme, welcher zur Durchführung der er strebten Vorgänge notwendig ist. Bei den wichtigsten Arbeitsprozessen der Kaliindustrie ist der Wärmeaufwand recht beträchtlich, so daß dieser Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Fabrikation bei den gegenwärtigen Brennstoffpreisen von ausschlaggebender Bedeutung geworden ist. Neben dem Aufschluß über die Gleichgewichtsbedingungen und den zeitlichen Verlauf der Prozesse ist die Ermittlung des Wärmeverbrauchs derselben durch thermochemische Messungen ein unabdingtes Erfordernis. Ein näheres Eingehen auf diese beiden vorstehend kurz gestreiften Fragen dürfte über den Rahmen der vorliegenden kleinen Abhandlung hinausgehen.

Zur Erläuterung der Bedeutung der phasentheoretischen Untersuchungen für die Fabrikpraxis der Kaliindustrie dürfte es sich empfehlen, mit einigen Worten auf die Methode der Behandlung technischer Fragen hinzuweisen. Als Beispiel ist hier zunächst die von van't Hoff auf den Vorgang der Verdunstung des Meerwassers angewandte Berechnung zu nennen. Ferner die Berechnung von Kubierschky in seiner bereits zitierten Schrift und die vorbildliche Anwendung der graphischen und rechnerischen Methode von Boeke¹⁴⁾, auf die Kristallisation heißgesättigter Rohsalzlösungen auf Grund der Untersuchungen von Feit und Przibylla. Des Weiteren wären die geologisch wichtigen Ergebnisse der Berechnungen von Jänecke in seiner Monographie „Die Entstehung der deutschen Kalisalzlagen“ zu nennen. Einige weitere Beispiele der Berechnung technischer Verfahren finden sich in der bereits zitierten Arbeit von d'Ans.

Im folgenden möge als Beispiel ein einfacher technischer Vorgang der Kaliindustrie zur Veranschaulichung solcher Berechnungen, nämlich die Zersetzung des Carnallits mit Wasser bei 25°, angeführt werden. Ist der Carnallit chemisch rein, so läßt sich der Vorgang an Hand der von van't Hoff und Meyerhoffer¹⁴⁾ und von Precht und Wittjen¹⁵⁾ für das Salzsystem: KCl–MgCl₂–H₂O für 25° ermittelten Löslichkeitswerte rechnerisch verfolgen. Für das kochsalzgesättigte System: KCl–NaCl–MgCl₂–H₂O sind die Werte der Untersuchung von Feit–Przibylla¹⁶⁾ zu entnehmen.

In dem nachstehenden Diagramm, dessen Koordinaten die Konzentrationen von Chlorkalium und Magnesiumchlorid in Molen auf 1000 Mole Wasser angeben, stellt die ausgezogene Kurve die Löslichkeitswerte des Chlorkaliums, des Carnallits und des Bischofites dar mit den invarianten¹⁷⁾ Punkten A, B, D und E, d. h. den gesättigten Lösungen der beiden Einzelbestandteile und den an Bischofit + Carnallit und Chlorkalium + Carnallit gesättigten Lösungen, während die strichpunktiierte Kurve sich auf das kochsalzgesättigte System nach Feit–Przibylla bezieht. Durch diese Kurven werden die unterhalb derselben liegenden Felder der ungesättigten und der oberhalb derselben anschließenden übersättigten Lösungen begrenzt.

Trägt man Carnallit in Wasser ein, so geht er zunächst unzersetzt in Lösung und die Zusammensetzung derselben ändert sich stetig mit steigender Konzentration, und zwar verschieben sich die darstellenden Punkte der Lösung vom Punkte O ab, gemäß dem Verhältnis der Bestandteile KCl : MgCl₂ = 1 : 1 auf der winkelhalbierenden des Koordinatenwinkels, der Geraden O–G. Im Punkte G tritt die Sättigung an Chlorkalium ein und bei weiterem Zusatz von Carnallit

⁶⁾ Precht u. Wittjen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1670; 15, 1667.

⁷⁾ W. Feit u. K. Przibylla, Kali 1909, H. 18.

⁸⁾ W. Meyerhoffer, Ztschr. f. anorg. Chem. 34, H. 2.

⁹⁾ K. Kubierschky, „Die Deutsche Kaliindustrie“. Verl. W. Knapp, Halle.

¹⁰⁾ W. Feit, Kali 1909, H. 12, 13, 14.

¹¹⁾ O. Krull, Kali 1918, H. 22.

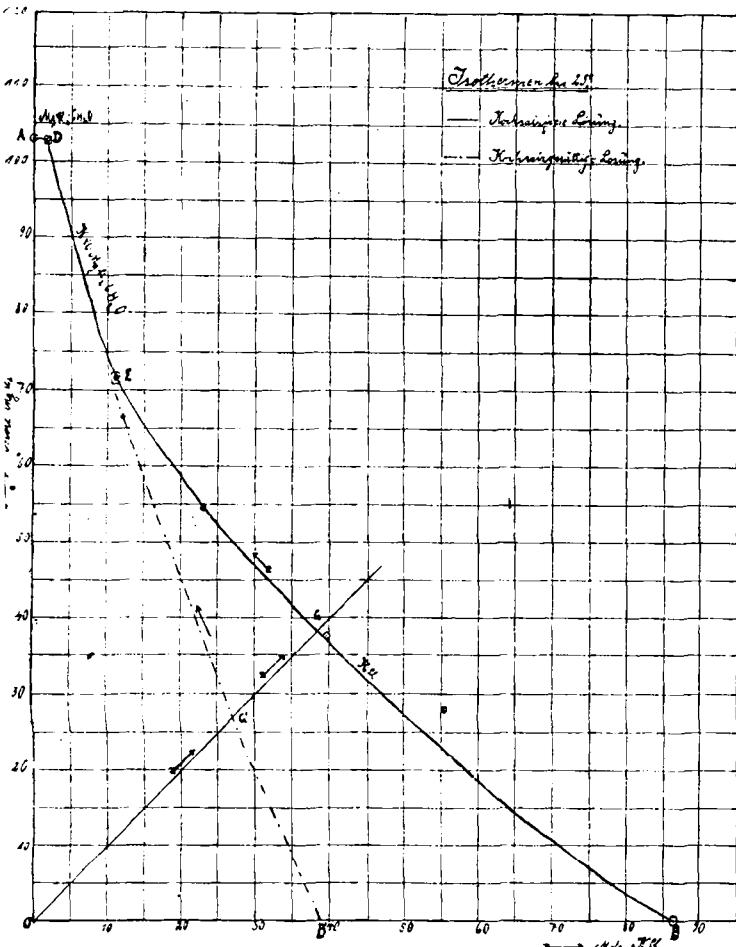
¹²⁾ O. Krull, Kali 1921, H. 2, 3, 5 u. 10.

¹³⁾ H. Friedrich, Kali 1920, H. 11, 12 u. 13.

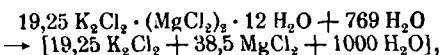
¹⁴⁾ Boeke, Kali 1910, H. 13 u. 14.
¹⁵⁾ van't Hoff u. Meyerhoffer, Zeitschr. f. ph. Ch. 30, 64 f.
¹⁶⁾ I. c.

¹⁷⁾ Strenggenommen und unter Berücksichtigung der allerdings geringen Veränderlichkeit des Systems mit dem Drucke müßten die Punkte „monovariant“ bezeichnet werden.

beginnt, falls sich keine Übersättigung einstellt, eine Spaltung des Carnallits. Das KCl scheidet sich als feinkörniger Niederschlag ab, während das MgCl₂ weiter in Lösung geht. Im Punkte G stellt sich somit ein scharfer Wechsel in der Bewegungsrichtung des darstellenden Punktes der Lösung ein und dieser verläuft jetzt auf der Kurve P—G bis zum Punkte E, dem Sättigungspunkte der Bodenkörper Chlorkalium und Carnallit. Ein weiterer Zusatz bietet kein technisches Interesse. Haben wir mit kochsalzhaltigem Carnallit zu tun, so tritt die Zersetzung des Doppelsalzes, gemäß der Lage des

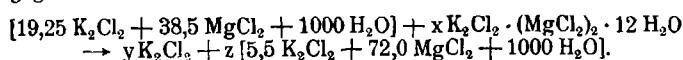


Punktes G' auf der Isotherme für kochsalzgesättigte Lösungen bereits bei einem wesentlich geringeren MgCl₂ und KCl-Gehalt der Lösung ein. Der Vorgang der Zersetzung des Carnallits mit Wasser verläuft demnach in zwei Stufen, von denen jede einzelne sich ermitteln und berechnen lässt. Man kann die Schnittpunkte G und G' rechnerisch oder graphisch ermitteln. Der Schnittpunkt G der Isotherme für kochsalzfreie Lösungen mit der Winkelhalbierenden entspricht den Koordinaten 38,5 Mol KCl und 38,5 Mol MgCl₂. Für die Auflösung des Carnallits lässt sich hierauf folgende Gleichung aufstellen:



welche die Konzentrationsverhältnisse einer bei 25° KCl-gesättigten Carnallitlösung angibt. Da in der Abhandlung von Precht-Wittjen die Angaben der spezifischen Gewichte fehlen, so lässt sich die Zusammensetzung der betreffenden Lösung in der üblichen Form in Grammen in einem Liter nur schätzungsweise unter Berücksichtigung der aus anderen Untersuchungen bekannten Kontraktion zu etwa 147 g Chlorkalium und 187 g Magnesiumchlorid in einem Liter ermitteln. Bei dem kochsalzhaltigen System dürfte die Zusammensetzung des Punktes G' etwa 100 g Chlorkalium, 135 g Chlornatrium und 125 g Magnesiumchlorid in einem Liter entsprechen.

Die bei weiterem Zusatz von Carnallit bis zur Sättigung nunmehr erfolgende Zersetzung desselben kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Hieraus lassen sich die gesuchten Werte aus den Einzelbeziehungen zwischen den Unbekannten ermitteln.

$$\begin{aligned} x &= 29,49 \\ y &= 41,30 \\ z &= 1,3539. \end{aligned}$$

auf Grund einer Bestimmung deren spezifischen Gewichts von 1,287 die Werte:

$$\begin{aligned} 40 \text{ g KCl} \\ 343 \text{ g MgCl}_2 \\ 894 \text{ g H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Eine Multiplikation mit den Molekulargewichtszahlen ergibt aus den Zahlenwerten der vorstehenden Gleichungen ohne weiteres, daß zur Zersetzung von einem Doppelzentner Carnallit rund 51 Liter Wasser erforderlich sind, hierbei entstehen rund 22,3 kg Chlorkalium = 84,4% des im ursprünglichen Carnallit vorhandenen Chlorkalium und 74,4 Liter Lauge von der oben angegebenen Zusammensetzung. Dieses Ergebnis lässt sich nicht unmittelbar auf die Verhältnisse der Praxis übertragen, weil dort der zur Zersetzung kommende künstliche Carnallit kochsalzhaltig ist und sich nicht vollkommen von der anhaftenden Endlauge trennen lässt. In der Regel haften ihm noch etwa 20% Endlauge an. Des Weiteren kann in der Praxis zur Gewinnung eines möglichst carnallitfreien Chlorkaliums die Zersetzung des künstlichen Carnallits nicht bis zur vollkommenen Sättigung durchgeführt werden. Bei zweistufiger Durchführung der Zersetzung oder bei Behandlung des Carnallits im Gegenstrom mit Wasser lässt sich immerhin eine ziemlich weitgehend konzentrierte, bis über 300 g Magnesiumchlorid in einem Liter enthaltende Ausrührlauge erzielen, deren darstellender Punkt auf der strichpunkteten Kurve etwa an der durch ein Kreuz bezeichneten Stelle liegt.

Nachstehend ist die Berechnung durchgeführt unter Bedingungen, welche annähernd denen der Praxis entsprechen dürfen. Der künstliche Carnallit hat z. B. die Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} 20,3\% \text{ KCl} &= 0,1362 \text{ Mol K}_2\text{Cl}_2 \\ 5,2\% \text{ NaCl} &= 0,0444 \text{ Mol Na}_2\text{Cl}_2 \\ 31,0\% \text{ MgCl}_2 &= 0,3263 \text{ Mol MgCl}_2 \\ 0,8\% \text{ MgSO}_4 &= 0,0151 \text{ Mol MgSO}_4 \\ 41,7\% \text{ H}_2\text{O} &= 2,3160 \text{ Mol H}_2\text{O} \end{aligned}$$

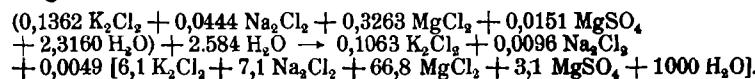
während die Zersetzungslauge etwa bei einem spez. Gew. von 1,28 bei 25°

$$\begin{aligned} 44 \text{ g KCl} \\ 40 \text{ g NaCl} \\ 307 \text{ g MgCl}_2 \\ 18 \text{ g MgSO}_4 \\ 871 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

in Grammen in einem Liter enthält, oder auf 1000 Mole Wasser umgerechnet:

$$\begin{aligned} 6,1 \text{ K}_2\text{Cl}_2 \\ 7,1 \text{ Na}_2\text{Cl}_2 \\ 66,8 \text{ MgCl}_2 \\ 3,1 \text{ MgSO}_4 \\ 1000 \text{ H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Die Zersetzung wird durch folgende stöchiometrische Gleichung dargestellt:



Zur Zersetzung von einem Doppelzentner künstl. Carnallit sind erforderlich 46,5 Liter Wasser, und es entstehen 16,96 kg kochsalzhaltiges Chlorkalium mit 93,3% KCl, entsprechend 78,0% Ausbeute und 101 Liter Zersetzungslauge.

Die Berechnung gibt Aufschluß über die zur Zersetzung erforderliche Wassermenge und über die Ausbeute und Beschaffenheit der Umsetzungsprodukte, sie verschafft uns somit alle wünschenswerten Unterlagen zur sachgemäßen Durchführung des Prozesses, welche sonst auf empirischem Wege nur durch Probieren ermittelt werden können.

Das gewählte Beispiel bezweckt, die Art der Behandlung von Betriebsaufgaben unter Benutzung der Gleichgewichtswerte in Anwendung auf einen ganz einfachen Fall darzustellen. In derselben Weise lassen sich jedoch auch wesentlich kompliziertere Vorgänge in ihre einzelnen Phasen zerlegen und zahlenmäßig beherrschen. Die graphische Darstellung gestattet im voraus, den zu erwartenden Verlauf des betreffenden technischen Prozesses zu übersehen und die Umsetzungsprodukte zu bestimmen. Auf diesem Wege können die günstigsten Arbeitsbedingungen vorausbestimmt und das Experiment kann in planmäßiger Weise mit großer Zeit- und Arbeitsersparnis durchgeführt werden.

An dieser Stelle sei noch die treffende Schlussbemerkung W. Meyerhoffer in seiner Abhandlung „Über tetragene Doppel-salze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits“¹⁸⁾ in bezug auf die phasentheoretische Behandlung der Arbeitsverfahren der Kaliproduktion angeführt.

„Es sei der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß in künftigen Darstellungen dieses Teiles der chemischen Technologie die Gleichgewichtslehre — oder wie der populäre Ausdruck lautet — die Phasenlehre die theoretische Grundlage abgeben möge. Dann erst ist die Aussicht vorhanden, daß dieser Zweig der chemischen Technik in wissenschaftlicher Hinsicht jene Höhe erreicht, die beispielsweise die Fabrikation der Farbstoffe und die elektrochemische In-

¹⁸⁾ W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 34, H. 2.

dustrie auszeichnet. Der Verfasser darf in diesem Sinne hier nochmals den Schluß seiner ersten Abhandlung über die „reziproken Salzpaare“ zitieren:

„Wie für den Aufbau, so sind Gleichgewichtsuntersuchungen auch für den Abbau der natürlichen Salzlager von wesentlicher Bedeutung. Die hochentwickelte und wirtschaftlich so bedeutende Salzindustrie wird durch sie nur gewinnen und aus ihrem jetzigen Stadium empirisch festgestellter vorteilhafter Darstellungsweisen in eine Periode eines auf rein wissenschaftlichen Grundlagen ruhenden Betriebes eintreten.“

Diese Stellungnahme Meyerhoffers zu den rein empirischen Arbeitsmethoden der Kaliindustrie enthält die Antwort auf die Frage, in welcher Richtung die Entwicklung der technischen Verarbeitung der Kalirohsalze zu hochwertigen Fabrikaten gehen muß, wenn sie die Verbesserung ihrer Arbeitsmethoden in chemisch- und in wärmetechnischer Beziehung anstreben will. Unsere Aufgabe als Chemiker ist es, die Kaliindustrie aus dem Zustand einer empirischen Kochkunst in das Stadium einer mit dem Rüstzeug der modernen Wissenschaft arbeitenden, hochentwickelten Technik hinüberzuleiten. In den Untersuchungen van't Hoff's ist uns der Weg zu diesem Ziele gewiesen. [A. 176.]

Bemerkungen zum Stereogramm des kristallinen Chlornatriums.

Von F. RINNE, Leipzig.¹

Der Aufforderung seitens der Schriftleitung, mich an der Ausgabe einer Sondernummer der Zeitschrift für angewandte Chemie zu Ehren von Prof. Dr. H. Precht zu beteiligen, folge ich sehr gern. Ich wähle zu dem Zwecke als Thema die feinbauliche Würdigung des Steinsalzes als eines Materials, dem der Jubilar bei seinen Studien stets ein besonders reges Interesse gewidmet hat.

1. Das Steinsalz ist das erste und damit klassische Beispiel einer erfolgreich vollzogenen Erkundung der stereochemischen Verhältnisse von Stoffen mittels Röntgenstrahlung.

Es setzt sich im Sinne der bekannten Fig. 1 aus atomionistischen Natrium- und Chlorbaugruppen zusammen. Die Hüllsphäre der Natriumionen hat man sich somit elektronenzählig entsprechend der des Neons, die der Chlorionen nach Art der Argonschale zu denken. Die Natriumkerne sind, soviel man weiß, untereinander gleich; die des Chlors sind isotopisch verschieden, insofern die Ionen $\text{Cl}_{(35)}$ und $\text{Cl}_{(37)}$ im Verhältnis von rund 75 zu 25% am Kristall teilnehmen¹⁾. Da im Raumgitter des Chlornatriums an einem Punkte natürlich nur eine Plejadenform des Chlors Platz hat, so muß man sich das Stereogramm des Steinsalzes nach Art der schematischen Fig. 2 aufgebaut denken, in der $\text{Cl}_{(35)}$ und $\text{Cl}_{(37)}$ verteilt sind. Damit gewinnt dies Chlornatriumaggregat eine besondere feinbauliche, physikalisch-chemische Bedeutung: es stellt trotz seiner einfachen NaCl -Formel eine eigene Art isomorpher Mischung dar.

Die drei Forderungen für das Bestehen des Isomorphismus: 1. chemische Analogie, 2. Fähigkeit des Zusammenkristallisierens und 3. ähnliche Kristallform, sind im vorliegenden Falle in extremer Art, also ideal, erfüllt. Die chemische Analogie ist bei $\text{NaCl}_{(35)}$ und $\text{NaCl}_{(37)}$ zur chemischen Identität gesteigert, da bezüglich der negativ elektronischen Ionhüllsphäre, als dem „Sitz“ der chemischen Verhältnisse, Gleichheit be steht. Daß die zwei Komponenten die Fähigkeit haben, in jedem Verhältnis zusammenzukristallisieren, kann nicht zweifelhaft sein, wenn auch nur ein einziges Mischungsverhältnis bislang gefunden ist²⁾, ebenso daß Kristalle $\text{NaCl}_{(35)}$ und $\text{NaCl}_{(37)}$ gleiche Kristallform zeigen würden.

2. Die Anordnung der Natrium- und Chlor-Teilchen im Steinsalz

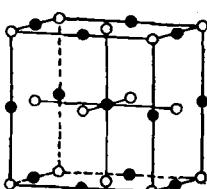


Fig. 1. Stereogramm des Steinsalzes. Nach W. H. und W. L. Bragg.

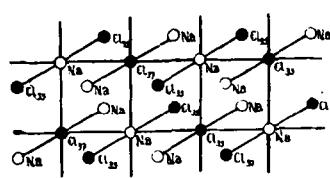


Fig. 2. Isotop-isomorpher Mischkristall $\text{NaCl}_{(35, 37)}$

ist als eine Kompromißstellung zufolge des lokalisierenden Einflusses anziehender und abstoßender Kräfte anzusehen. Demnach ist jeder Atomart ein „Bereich“ zuzuschreiben, den sie gewissermaßen als Raumreservat für sich in Anspruch nimmt und nach Möglichkeit von anderen

¹⁾ Auch geringe Beimengungen von $\text{Cl}_{(39)}$ werden angenommen.

²⁾ Es wäre zu untersuchen, ob Steinsalz sehr verschiedenen geologischen Alters, etwa der Lagerstätten des Zechsteins und des Tertiärs, oder Materialien stark abweichender Entstehungsart, wie solche eruptiv-fumaroler und solche sedimentär Natur, gleiche oder verschiedene Isotopenmischung aufweisen

Teilchen freihält. Diese „Atombereiche“ fallen also weder mit der „körperlichen“ Grenze der Atome zusammen, die durch die Bahnen der äußeren Elektronen markiert wird, noch mit seiner „Wirkungssphäre“ im eigentlichen Sinne des Wortes; die „Wirkung“ anziehender Kräfte geht naturgemäß über den jeweiligen Kompromißabstand der Teilchen hinaus und ist über mehrere Raumlängenperioden ausklingend zu denken.

Verfährt man im Sinne von W. L. Bragg³⁾ durch Übertragen der Dimensionen von Atombereichen kristallisierten Elementen auf den Feinbau von Verbindungen bei Voraussetzung dichter Packung, unter Vergleich und Ausgleich der so gefundenen Maße, so lassen sich auf

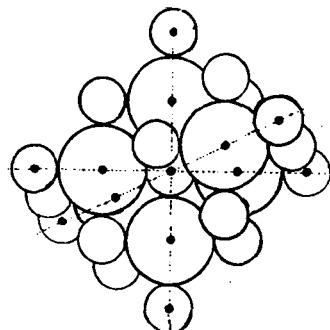


Fig. 3. Atombereiche des Steinsalzes in achsialer Zeichnung.

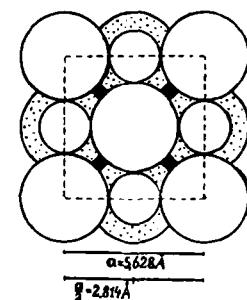


Fig. 4. Atombereiche und Kristallschächte des Steinsalzes im Würfelblick.

Grund einer Neuberechnung folgende Zahlen in Ångström einheiten (10^{-8} cm) für den Durchmesser d der Bereiche neutraler und ionistischer Atome der Alkalien, sowie für die Halogene aufstellen⁴⁾.

Li	3,02	Li^+	3,00
Na	3,72	Na^+	3,51
K	4,59	K^+	4,15
Rb	4,94	Rb^+	4,47
Cs	5,37	Cs^+	5,04
		F^-	1,17
		Cl^-	2,12
		Br^-	2,45
		J^-	2,93

Hinzugefügt seien noch d -Ausmaße für den chemisch zwiespältigen Wasserstoff, dessen Bereich im neutralen oder positiven (alkalischen) Falle nach Aminoff⁵⁾ voraussichtlich den beträchtlichen Durchmesser $d =$ etwa $1,6 - 2,2 \text{ \AA}$ besitzt; für H^- leitet sich unter Benutzung der Ausmaße der $\text{Li}^+ \text{H}^-$ -Zelle⁶⁾ der sehr kleine d -Wert von $1,10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ab.

Dementsprechend ist für das Chlornatrium die Fig. 3 mit den Ausmaßen der hier achsial angeordneten Atombereiche $d_{\text{Na}^+} = 3,51$ und $d_{\text{Cl}^-} = 2,12$ nach der Formel $\text{Na}(\text{Cl}_0)\text{Cl}(\text{Na})_0$ gezeichnet. Den Anblick eines Steinsalz-Elementarwürfels von vorn hat man in Fig. 4. In Ansehung der Kantenlänge $a = 5,628 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ einer würfelförmigen Steinsalzzelle beträgt das Volum dieses Elementarkörpers $178,26 \cdot 10^{-24} \text{ ccm}$. Auf 1 mm Länge sind 1,78 Millionen Würfelchen gereiht, und auf 1 ccm kommen 5600 Trillionen mit 1400 Trillionen Molekülen. Vom Volumen des Elementarkörpers nehmen die Atombereiche $110,53 \cdot 10^{-24} \text{ ccm}$ in Anspruch (90,57 für Na^+ und 19,96 für Cl^-), so daß ein freier Raum von $67,73 \cdot 10^{-24} \text{ ccm}$ verbleibt. Die Prozentzahl für diese Porosität der Steinsalzkristalle ist somit 38.

3. Zur näheren Kennzeichnung verschiedener Ausschnitte des Baues seien hier die Figuren 4–8 verglichen. Sie stellen das Aussehen des Steinsalzdiagramms auf den Flächen des Würfels, Rhombendodekaeders, Oktaeders und des Pyramidenwürfels (210) dar. Es handelt sich um Grundrisse entsprechend den jeweiligen Medianschnitten durch die kugeligen Atombereiche. Es gelten für sie folgende Zahlen:

Fläche in 10^{-16} qcm	Anteil in 10^{-16} qcm	Lücke in %	Verhältnis
1. Würfelbezirk 31,67	{ 2 $\text{Na}^{19,35}$ } { 2 $\text{Cl}^{7,06}$ }	26,41 5,26 16,62	1
2. Rhombendodekaederbezirk 44,58	{ 2 $\text{Na}^{19,35}$ } { 2 $\text{Cl}^{7,06}$ }	26,41 18,17 40,76	2,45
3. Oktaederbezirk	{ 2 $\text{Na}^{19,35}$ }	19,35 7,81 28,76	Mittel
a) Na^+ außen 27,16	{ $\text{Cl}^{0,00}$ }	7,06 20,10 74,01	51,38
b) Cl^- außen 27,16	{ $\text{Na}^{0,00}$ }	7,06 20,10 74,01	3,09
4. Pyramidenwürfelbezirk 70,91	{ 2 $\text{Na}^{19,35}$ } { 2 $\text{Cl}^{7,06}$ }	26,41 44,50 62,75	,69

³⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169 [1920].

⁴⁾ F. Rinne, Zeitschr. f. phys. Chemie, 100, 408 [1922].

⁵⁾ G. Aminoff, Meddel. Stockholms Högsk. Min. Inst. Geol. Fören, 43, 389 [1921].

⁶⁾ J. H. Bijvoet u. A. Klijssen, Akad. Wetensch. Amsterdam, 31, 49; Ref. Chem. Zentralbl., Bd. 1, 319 [1922].