

Neuere Forschungsergebnisse über das System $MgSO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O .

Von Dr. W. FROEHLICH, Berlin.

(Eingeg. 4. April 1929.)

Die grundlegenden Arbeiten van 't Hoff's über die Entstehung der ozeanischen Salzablagerungen haben bekanntlich für die Technik, vorzugsweise für die Kaliproduktion, besondere Geltung erlangt, da die Kenntnis von der Existenz gewisser Salze oder Doppelsalze unter besonderen Bedingungen gestattet, hieraus die Grundlage für fabrikatorische Darstellungsverfahren zu gewinnen. Die Untersuchungen van 't Hoff's erstreckten sich hauptsächlich auf Lösungen, welche an Kochsalz gesättigt waren und die Sulfate und Chloride von Natrium, Kalium und Magnesium enthielten. Dieses komplizierte System von Salzen des Meerwassers baut sich gewissermaßen auf einer Reihe von einfacheren Systemen auf, welche ebenfalls technisches Interesse haben. Unter diesen ist das System $MgSO_4$ — Na_2SO_4 — H_2O verschiedentlich untersucht worden; aus älterer Zeit stammen die Untersuchungen von van 't Hoff und seinen Mitarbeitern¹⁾ und von Rozeboom²⁾, deren Ergebnisse D'Ans³⁾ zusammengefaßt und gemeinsam mit eigenen Bestimmungen veröffentlicht hat. In neuerer Zeit haben sich Mayeda⁴⁾, Archibald und Gale⁵⁾, Taguegamian⁶⁾, Benrath⁷⁾ und ferner Blasdale und Robson⁸⁾ mit dem Studium dieses Systems beschäftigt. Die Arbeiten der beiden zuletzt genannten Autoren verdienen besondere Beachtung, einerseits, weil ihre Ergebnisse teilweise erhebliche Abweichungen von den früheren Daten zeigen, andererseits, weil diese Untersuchungen sich auch auf Temperaturen oberhalb 100° erstreckten und somit neue interessante Aufschlüsse über die Existenzgebiete der Salze gegeben haben.

Bei diesen Arbeiten wurden die Gleichgewichtsbestimmungen unterhalb des Siedepunktes in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Die unter der Gleichgewichtslösung befindlichen festen Phasen wurden durch Analyse und auf optischem Wege identifiziert. Zuweilen wurden die Lösungen mit den bei bestimmten Temperaturen zu erwartenden Bodenkörpern geimpft, um schneller zum Gleichgewicht zu kommen.

Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes verwendeten Blasdale und Robson (l. c.) zur Löslichkeitsbestimmung eine Bombe aus Stahl mit aufschraubbarem Kopf, in welchen ein Filter und ein Ausflußventil eingebaut war. Die Bombe wurde in ein Ölbad getaucht und in eine Rührvorrichtung eingehängt, welche etwa 60 Umdrehungen pro Minute machte. Nach Verstreichen der zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderlichen Zeit wurde die Bombe aus dem Ölbad ge-

¹⁾ van't Hoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 36 [1887].
van't Hoff u. Deventer, Ztschr. physikal. Chem. 1, 170
bis 173, 175—185.

2) Roozeboom, Rec. trav. chini. Pays-Bas 6, 333 [1887]; Ztschr. physikal. Chem. 2, 513 [1888].

³⁾ D'Ans, Kali 9, 177 [1915].

⁴⁾ Mayeda, Journ. chem. Soc. Japan **23**, 573 [1920].

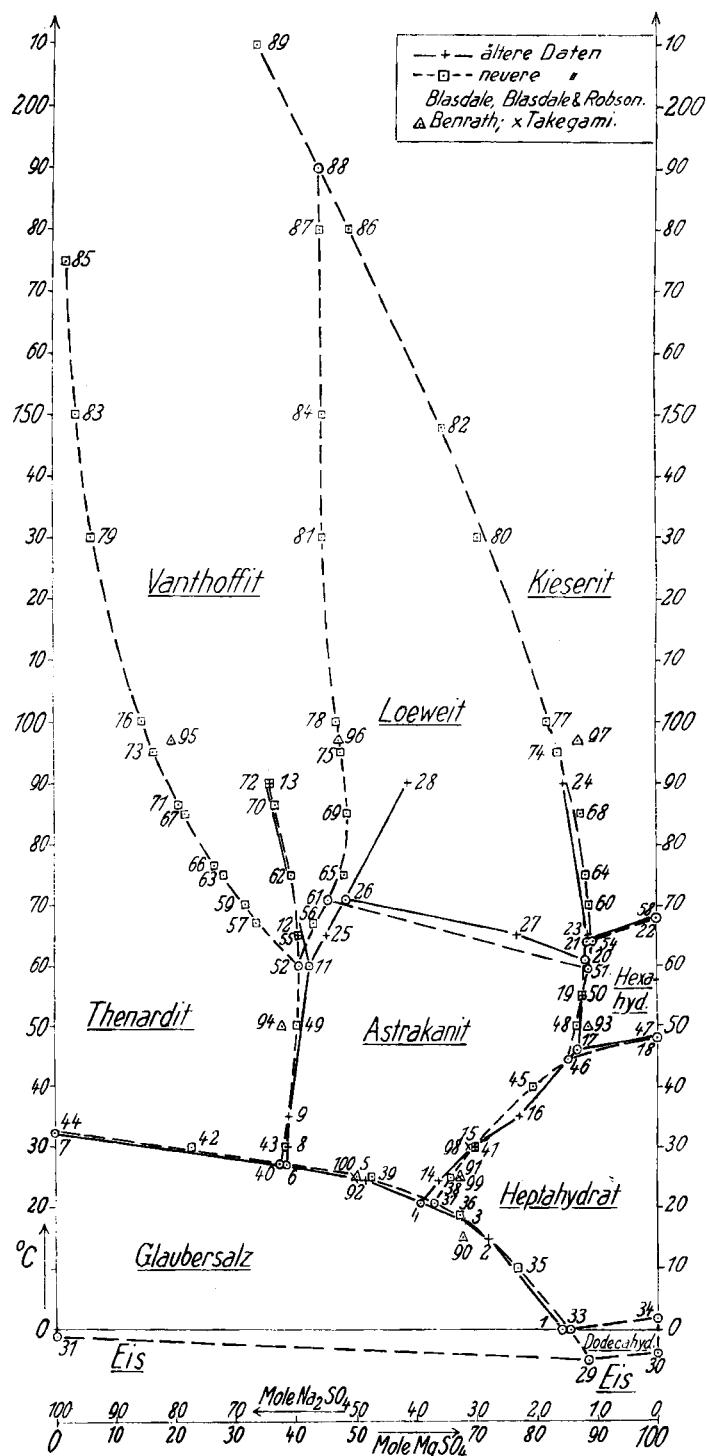
⁵⁾ Archibald u. Gale, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1760 [1924].

⁶⁾ Takegami, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A, 5, 191-199 [1922].

⁷⁾ Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, Heft 4, S. 257 [1928].

⁸⁾ Blasdale u. Robson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 35-46 [1928].

nommen, umgekehrt und geöffnet, worauf die filtrierte Lösung herausgepreßt wurde. Die Lösung wurde in einem Kondensator entspannt und gekühlt, eine Probe davon analysiert. Die vor dem Filter verbliebene feste Phase wurde in der gewöhnlichen Weise untersucht.



Die in dem System auftretenden festen Phasen sind folgende: Dodecahydrat, Heptahydrat (Bittersalz) Hexahydrat und Monohydrat (Kieserit) von Magnesiumsulfat; Natriumsulfat Decahydrat (Glaubersalz) und wasserfrei (Thenardit); und die Doppelsalze Astrakanit,

$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$, Loeweit $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 5/2 H_2O$ und Vanthoffit $MgSO_4 \cdot 3 Na_2SO_4$.

Zur graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse haben Blasdale und Robson die gleiche Form wie D'Ans gewählt. Sie drückten die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen aus in Molen der Salzkomponenten pro 1000 Mole H_2O und zeichneten die Polythermen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem, auf dessen Abszisse die Temperaturen und auf dessen Ordinate die Mole Salz aufgetragen wurden, und zwar bei der letzteren derart, daß vom Nullpunkt aus senkrecht nach oben die Mole $MgSO_4$ und senkrecht nach unten die Mole Na_2SO_4 abgemessen wurden. Die erhaltene Figur stellt also eine Projektion des räumlichen Diagrammes auf die vertikale $MgSO_4$ -Ebene und die horizontale Na_2SO_4 -Ebene dar.

Eine übersichtlichere Darstellung ergibt sich, wenn man die Molwerte der beiden Komponenten so umrechnet, daß ihre Summe gleich 100 ist. Sie sei deshalb hier gewählt. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem sind auf der vertikalen Achse die Temperaturen aufgetragen und die erhaltenen Molwerte für $MgSO_4$ und Na_2SO_4 auf der horizontalen Achse, welche in 100 Einheiten eingeteilt ist, und zwar sind die Mole $MgSO_4$ von links nach rechts, die Mole Na_2SO_4 von rechts nach links abgemessen (s. Abb.). Die ausgezogenen Linien oder Kurven verbinden die Werte der früheren Autoren, die unterbrochen gezeichneten Linien entsprechen den Ergebnissen neueren Datums.

Dodecahydrat tritt mit Eis zusammen bei $-3,9^\circ$ als feste Phase auf (Punkt 30). Der Umwandlungspunkt von Dodecahydrat zum Heptahydrat liegt bei $+1,8^\circ$ (Punkt 34). Beide Punkte wurden von Cottrell, Meyerhofer und Smith⁹⁾ bestimmt. Heptahydrat wird in Hexahydrat nach van der Heide¹⁰⁾ bei 48° umgewandelt, nach einer neueren Angabe von Carpenter und Jette¹¹⁾ bei $48,4^\circ$ (Punkt 18/47). Der Umwandlungspunkt von Glaubersalz-Dodecahydrat-Eis liegt nach Blasdale und Robson bei -5° (Punkt 29). Eine genaue Bestimmung liegt dafür nicht vor.

Glaubersalz und Eis befinden sich nach deCoppet¹²⁾ bei $-1,2^\circ$ (Punkt 31) als feste Phasen in der Lösung. Bei $32,383^\circ$ wandelt sich Glaubersalz in Thenardit um (Punkt 7). Dieser Punkt ist von Richards und Wells¹³⁾ bestimmt worden.

Im Innern des Diagramms liegen die Dreisalzpunkte. Blasdale und Robson nehmen an, daß der Dreisalzpunkt oder invariante Punkt (33) Glaubersalz-Dodecahydrat-Heptahydrat bei etwa 0° liegt. Der invariante Punkt (4) Glaubersalz-Astrakanit-Heptahydrat ist von van't Hoff thermometrisch bei $20,6^\circ$ bestimmt worden, der invariante Punkt (6) Glaubersalz-Thenardit-Astrakanit ebenso von D'Ans bei 27° . Der invariante Punkt (46) liegt nach Blasdale wahrscheinlich um 4°

⁹⁾ Cottrell, van't Hoff, Meyerhofer u. Smith, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1901, 1035.

¹⁰⁾ Van der Heide, Ztschr. physikal. Chem. 12, 418 [1893].

¹¹⁾ Carpenter u. Jette, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 578 [1923].

¹²⁾ DeCoppet, Ztschr. physikal. Chem. 22, 239 [1897].

¹³⁾ Richards u. Wells, ebenda 43, 471 [1903].

niedriger als der Umwandlungspunkt (18/47) von Heptahydrat zu Hexahydrat, und zwar bei $44,4^\circ$, ebenso der invariante Punkt (21/54) Hexahydrat-Kieserit-Loeweit um 4° niedriger als der Umwandlungspunkt (22/58) von Hexahydrat zu Kieserit. Der invariante Punkt (51) Astrakanit-Loeweit-Hexahydrat ist von Blasdale und Robson dilatometrisch neu bestimmt und bei etwa $59,5^\circ$ gefunden worden. Der invariante Punkt (52) Astrakanit-Vanthoffit-Thenardit wurde von Blasdale und Robson durch Interpolation bei 60° bestimmt. Ihre Versuche, diesen Punkt durch dilatometrische oder tensimetrische Methoden zu bestimmen, schlugen fehl, da das Gleichgewicht sich zu langsam einstellte. Der invariante Punkt (26) Astrakanit-Loeweit-Vanthoffit wurde von van't Hoff und O'Farrelly¹⁴⁾ dilatometrisch bei 71° gefunden. Der Umwandlungspunkt von Loeweit in Vanthoffit und Kieserit liegt nach Jänecke¹⁵⁾ zwischen 120 und 130° . Er will bei der Umwandlung eine starke Ausdehnung beobachtet haben. Bei einer Nachprüfung dieser Angaben konnten Blasdale und Robson keine Bestätigung erhalten, vielmehr konnten sie bei den Löslichkeitsbestimmungen in allen Mischungen bis 180° hinauf die Anwesenheit von Loeweit deutlich feststellen. Bei 210° war kein Loeweit mehr vorhanden. Der genaue Umwandlungspunkt wurde von ihnen nicht bestimmt, er liegt nach ihrer Vermutung bei etwa 190° (Punkt 88).

Die neueren Arbeiten haben durch eine große Anzahl von Bestimmungen Werte ergeben, welche die Feldergrenzen mit größerer Genauigkeit festlegen. Entsprechend der Verschiebung der Feldergrenzen haben auch einige Umwandlungspunkte teils mehr, teils weniger ihre Lage verändert. Punkt 1 hat sich nach Punkt 33 verschoben; Punkt 4 nach 37, 6 nach 40, 11 nach 52, 17 nach 46, 20 nach 51, 21 nach 54, 26 nach 61.

Die stärksten Abweichungen der neueren Daten befinden sich am Vanthoffitfeld. Die in der Mitte dieses Feldes liegende Kurve (von Punkt 52 bis Punkt 13/72) stellt metastabile Gleichgewichtsverhältnisse dar. Diese sowie die Abweichungen der neuen Umgrenzungslinien des Feldes von den alten haben ihre Ursache vermutlich darin, daß das stabile Doppelsalz nur mit außerordentlicher Langsamkeit mit seinen Lösungen ins Gleichgewicht kommt.

Aus neuerer Zeit liegen noch Untersuchungen von Tackegami und Benrath (l. c.) über dieses System vor; während zwei von den drei Werten von Tackegami (Punkt 98 und 100) recht gut zu den Ergebnissen von Blasdale und Robson passen, zeigen jedoch fast sämtliche Werte von Benrath (Punkt 90 bis 97) erhebliche Abweichungen. Die Ursache dafür ist ohne weiteres nicht erklärblich, scheint jedoch in experimentellen Unsicherheiten zu liegen.

Es erscheint wünschenswert, oberhalb 200° weitere Bestimmungen auszuführen, um das Existenzgebiet des Vanthoffs weiter zu verfolgen, da es nicht unmöglich erscheint, daß der Vanthoffit bei einer höheren Temperatur verschwindet und dann Thenardit und Kieserit koexistierende Phasen werden.

¹⁴⁾ Van't Hoff u. O'Farrelly, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1902, 370.

¹⁵⁾ Jänecke, Entstehung der deutschen Kalisalzlager, Verlag Vieweg, Braunschweig 1923.

Nr.	Temperatur	Bodenkörper	Autor	Löslichkeitszahlen			Mg, Na_2			Nr.	Temperatur	Bodenkörper	Autor	Gew.-%			Mole $MgSO_4 + Na_2SO_4 = 100$					
							$MgSO_4$										$MgSO_4$					
				MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O				MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O				
1.	0	7 + 10	1	19,90	4,34	75,76	84,4	16,6	2148	74.	95	1 + L.	4	28,39	6,51	65,10	83,73	16,27	1283			
(15	7 + 10	1	21,06	9,10	69,84	73,2	26,8	1623	75.	95	L. + V.	4	14,50	18,70	66,80	47,77	52,23	1471				
2.	15,5	7 + 10	1	20,94	10,15	68,94	70,8	29,2	1558	76.	100	V. + Th.	4	3,97	27,53	68,50	14,55	85,45	1676			
3.	17,9	7 + 10	1	20,66	11,36	67,98	68,2	31,8	1499	77.	100	1 + L.	4	27,37	7,14	65,49	81,90	18,10	1309			
4.	20,6	7 + 10 + A.	1	—	—	—	—	—	—	78.	100	L. + V.	4	14,10	18,74	67,16	47,04	52,96	1497			
5.	24,5	A. + 10	1	16,13	17,94	65,93	51,4	48,6	1406	79.	130	V. + Th.	4	1,60	28,96	69,44	6,11	93,89	1776			
6.	27	A. + 10 + Th.	1	—	—	—	—	—	—	80.	130	1 + L.	4	22,19	10,96	66,85	70,49	29,51	1419			
7.	32,383	10 + Th.	2	—	—	—	—	—	—	81.	130	L. + V.	4	12,95	18,88	68,17	44,73	55,27	1573			
8.	30	A. + Th.	1	12,50	23,22	64,28	38,8	61,2	1335	82.	148	1 + L.	4	19,11	12,40	68,49	64,53	35,47	1546			
9.	35	A. + Th.	1	12,10	22,25	65,65	39,0	61,0	1416	83.	150	V. + Th.	4	0,98	29,19	69,83	3,81	96,19	1815			
10.	55	A. + Th.	1	14,32	22,48	63,20	43,0	57,0	1266	84.	150	V. + L.	4	12,12	17,80	70,08	44,56	55,44	1721			
11.	60	A. + Th. + V	1	—	—	—	—	—	—	85.	175	V. + Th.	4	0,49	29,28	70,23	1,94	98,06	1854			
12.	65	Th. + V.	1	13,39	23,02	63,59	40,8	59,2	1293	86.	180	1 + L.	4	11,37	13,84	74,79	49,22	50,78	2164			
13.	90	Th. + V.	1	11,40	24,16	64,44	35,77	64,23	1351	87.	180	L. + V.	4	11,30	16,70	72,00	44,40	55,60	1890			
14.	24,5	7 + A.	1	20,78	13,86	65,36	63,8	36,2	1342	88.	190	1 + L. + V.	4	—	—	—	—	—	—			
15.	30	7 + A.	1	23,10	11,80	65,10	69,8	30,2	1314	89.	210	1 + V.	4	6,64	15,23	78,13	33,96	66,04	2670			
16.	35	7 + A.	1	25,69	8,91	65,42	77,2	22,8	1314	90.	15	10 + 7	15	21,04	11,72	67,24	67,93	32,07	1452			
17.	46	7 + 6 + A.	1	—	—	—	—	—	—	91.	25	7 + A	15	21,53	12,47	66,00	67,08	32,92	1374			
18.	48	7 + 6	3	—	—	—	—	—	—	92.	25	10 + A.	15	15,90	18,47	65,63	50,39	49,61	1390			
19.	55	6 + A.	1	31,67	5,24	63,09	87,8	12,2	1168	93.	50	6 + A.	15	31,32	4,74	63,94	88,65	11,35	1210			
20.	61	6 + A. + L.	1	—	—	—	—	—	—	94.	50	Th. + A.	15	11,98	23,25	64,77	37,99	62,21	1358			
21.	64	6 + 1 + L.	1	—	—	—	—	—	—	95.	97	Th. + V.	15	5,88	26,90	67,22	19,81	80,19	1563			
22.	68	6 + 1	1	—	—	—	—	—	—	96.	97	V. + L.	15	14,53	19,15	66,32	47,50	52,50	1441			
23.	65	1 + L.	1	34,21	5,22	60,57	88,6	11,4	1048	97.	97	1 + L.	15	32,20	5,55	62,25	87,25	12,75	1128			
24.	90	1 + L.	1	31,44	6,63	61,93	84,8	15,2	1116	98.	30	7 + 8	16	23,00	12,49	64,51	68,44	31,56	1286			
25.	65	A. + V.	1	14,60	20,93	64,47	45,2	54,8	1332	99.	25	7 + A.	17	21,60	12,45	65,95	67,18	32,82	1371			
26.	71	A. + V. + L.	1	—	—	—	—	—	—	100.	25	A. + 10	17	15,63	18,63	65,74	49,74	50,26	1398			
27.	65	A. + L.	1	26,61	9,39	64,00	77,0	23,0	1238													
28.	90	L. + V.	1	19,58	16,28	64,14	58,6	41,4	1283													
29.	—5	12 + 10 + Eis	4	—	—	—	—	—	—													
30.	—3,9	12 + Eis	5	—	—	—	—	—	—													
31.	—1,2	10 + Eis	6	—	—	—	—	—	—													
32.	0	7 + 10	4	19,59	3,90	76,51	85,55	14,45	2233													
33.	0	7 + 10 + 12	4	—	—	—	—	—	—													
34.	1,8	7 + 12	5	—	—	—	—	—	—													
35.	10	7 + 10	7	20,92	7,45	71,63	76,82	23,18	1758													
36.	18,7	7 + 10	7	20,55	11,83	67,62	67,21	32,79	1478													
37.	20,6	7 + 10 + A.	4	—	—	—	—	—	—													
38.	25	7 + A.	8	21,15	12,98	65,87	65,79	34,21	1370													
39.	25	10 + A.	8	16,66	17,77	65,57	52,52	47,48	1382													
40.	27	10 + Th. + A.	1	—	—	—	—	—	—													
41.	30	7 + A.	9	23,00	11,86	65,14	69,60	30,40	1314													
42.	30	10 + Th.	7	6,82	27,61	65,57	22,57	77,43	1450													
43.	30	Th. + A.	9	12,31	23,28	64,43	38,44	61,56	1345													
44.	32,5	10 + Th.	10	—	—	—	—	—	—													
45.	40	7 + A.	7	28,00	8,51	63,49	79,52	20,48	1205													
46.	44,4	7 + 6 + A.	4	—	—	—	—	—	—													
47.	48,4	7 + 6	11	—	—	—	—	—	—													
48.	50	6 + A.	7	31,27	5,67	63,06	86,67	13,33	1168													
49.	50	Th. + A.	7	13,30	23,09	63,61	40,45	59,55	1293													
50.	55	6 + A.	1	31,67	5,24	63,09	87,71	12,29	1168													
51.	59,5	6 + A. + L.	4	—	—	—	—	—	—													
52.	60	Th. + A. + V.	4	—	—	—	—	—	—													
53.	60	6 + A.	7	32,85	4,45	62,70	89,70	10,30	1145													
54.	64	1 + 6 + L.	1	—	—	—	—	—	—													
55.	65	A. + Th.	1	13,36	23,03	63,61	40,64	59,36	1293													
56.	67	A. + V.	4	14,12	21,98	63,90	43,12	56,88	1304													
57.	67	V. + Th.	4	10,42	24,43	65,15	38,49	66,51	1396													
58.	68	1 + 6	12,13	—	—	—	—	—	—													
59.	70	V. + Th.	4	9,82	24,74	65,44	31,89	68,11	1421													
60.	70	1 + L.	4	31,90	4,81	63,29	88,67	11,33	1176													
61.	71	A. + L. + V.	14	—	—	—	—	—	—													
62.	75	A. + Th.	4	12,80	23,18	64,02	39,47	60,53	1319													
63.	75	V. + Th.	4	8,47	25,40	66,13	28,22	71,78	1474				</td									