

Neuere Forschungsergebnisse über das System $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Von Dr. W. FROELICH, Berlin.

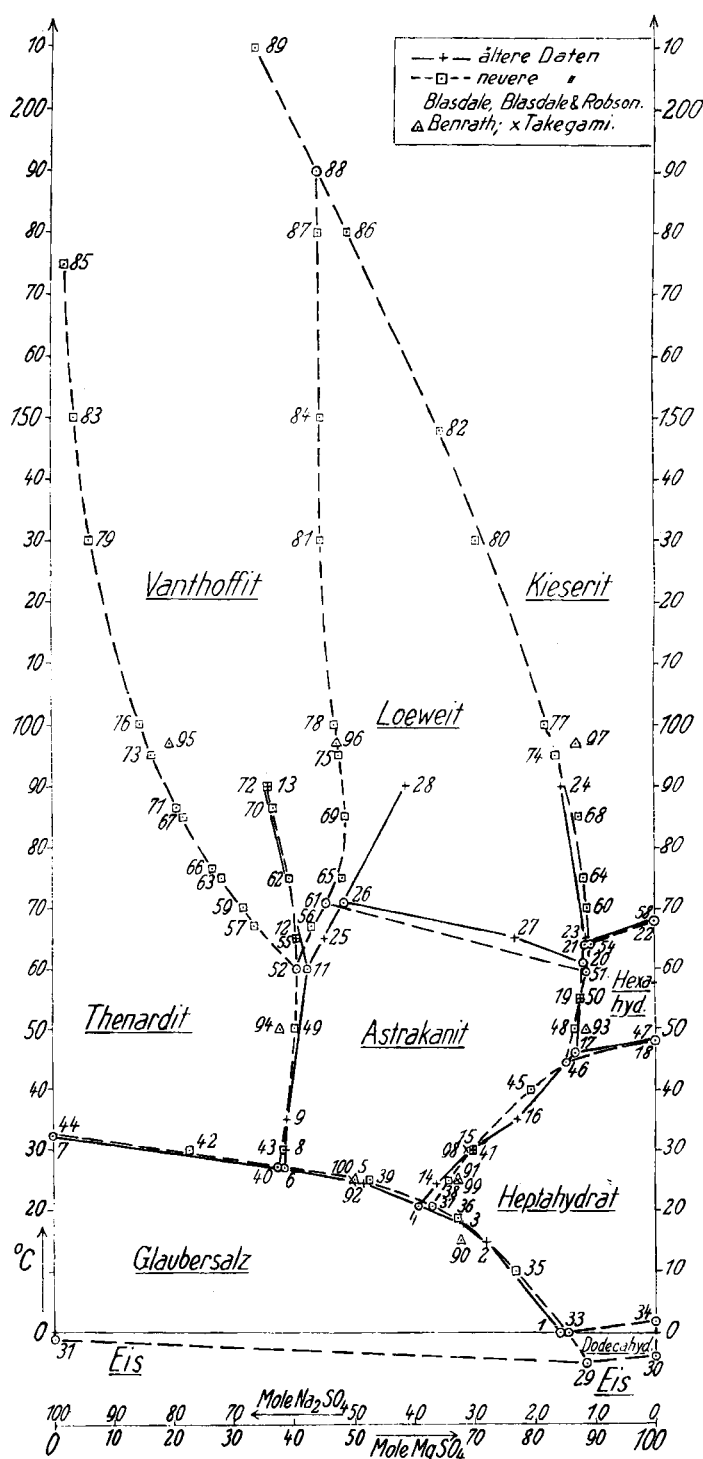
(Eingeg. 4. April 1929.)

Die grundlegenden Arbeiten van 't Hoffs über die Entstehung der ozeanischen Salzablagerungen haben bekanntlich für die Technik, vorzugsweise für die Kaliindustrie, 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 Hoffs 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 Meereswassers baut sich gewissermaßen auf einer Reihe von einfacheren Systemen auf, welche ebenfalls technisches Interesse haben. Unter diesen ist das System $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ verschiedentlich untersucht worden; aus älterer Zeit stammen die Untersuchungen von van 't Hoff und seinen Mitarbeitern¹⁾ und von Roozeboom²⁾, deren Ergebnisse D'Ans³⁾ zusammengefaßt und gemeinsam mit eigenen Bestimmungen veröffentlicht hat. In neuerer Zeit haben sich Mayeda⁴⁾, Archibald und Gale⁵⁾, Takegami⁶⁾, 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-

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,

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. chim. 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].

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Loewit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$ und Vanthoffit $\text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$.

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 Salzkomponten pro 1000 Mole H_2O und zeichnen 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 Nullpunkte 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, Meyerhoffer 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 de Coppet¹²⁾ 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°

niedriger als der Umwandlungspunkt (18/47) von Heptahydrat zu Hexahydrat, und zwar bei $44,4^\circ$, ebenso der invariante Punkt (21/54) Hexahydrat-Kieserit-Loewit um 4° niedriger als der Umwandlungspunkt (22/58) von Hexahydrat zu Kieserit. Der invariante Punkt (51) Astrakanit-Loewit-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-Loewit-Vanthoffit wurde von van 't Hoff und O'Farrelly¹⁴⁾ dilatometrisch bei 71° gefunden. Der Umwandlungspunkt von Loewit 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 Loewit deutlich feststellen. Bei 210° war kein Loewit 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 Takegami und Benrath (l. c.) über dieses System vor; während zwei von den drei Werten von Takegami (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 erklärlich, scheint jedoch in experimentellen Unsicherheiten zu liegen.

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

⁹⁾ Cottrell, van 't Hoff, Meyerhoffer 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⁾ De Coppet, Ztschr. physikal. Chem. 22, 289 [1897].

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

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

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

Löslichkeitszahlen $\text{Mg, Na}_2\text{SO}_4$

Nr.	Temperatur	Bodenkörper	Autor	Gew.-%			Mole $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 100$		
				MgSO_4	Na_2SO_4	H_2O	MgSO_4	Na_2SO_4	H_2O
1.	0	7 + 10	1	19,90	4,34	75,76	84,4	16,6	2148
2.	15	7 + 10	1	21,06	9,10	69,84	73,2	26,8	1623
3.	15,5	7 + 10	1	20,94	10,15	68,94	70,8	29,2	1558
4.	17,9	7 + 10	1	20,66	11,36	67,98	68,2	31,8	1499
5.	20,6	7 + 10 + A.	1	—	—	—	—	—	—
6.	24,5	A. + 10	1	16,13	17,94	65,93	51,4	48,6	1406
7.	27	A. + 10 + Th.	1	—	—	—	—	—	—
8.	32,383	10 + Th.	2	—	—	—	—	—	—
9.	30	A. + Th.	1	12,50	23,22	64,28	38,8	61,2	1335
10.	35	A. + Th.	1	12,10	22,25	65,65	39,0	61,0	1416
11.	55	A. + Th.	1	14,32	22,48	63,20	43,0	57,0	1266
12.	60	A. + Th. + V	1	—	—	—	—	—	—
13.	65	Th. + V.	1	13,39	23,02	63,59	40,8	59,2	1293
14.	90	Th. + V.	1	11,40	24,16	64,44	35,77	64,23	1351
15.	24,5	7 + A.	1	20,78	13,86	65,36	63,8	36,2	1342
16.	30	7 + A.	1	23,10	11,80	65,10	69,8	30,2	1314
17.	35	7 + A.	1	25,69	8,91	65,42	77,2	22,8	1314
18.	46	7 + 6 + A.	1	—	—	—	—	—	—
19.	48	7 + 6	3	—	—	—	—	—	—
20.	55	6 + A.	1	31,67	5,24	63,09	87,8	12,2	1168
21.	61	6 + A. + L.	1	—	—	—	—	—	—
22.	64	6 + 1 + L.	1	—	—	—	—	—	—
23.	68	6 + 1	1	—	—	—	—	—	—
24.	65	1 + L.	1	34,21	5,22	60,57	88,6	11,4	1048
25.	90	1 + L.	1	31,44	6,63	61,93	84,8	15,2	1116
26.	65	A. + V.	1	14,60	20,93	64,47	45,2	54,8	1332
27.	71	A. + V. + L.	1	—	—	—	—	—	—
28.	65	A. + L.	1	26,61	9,39	64,00	77,0	23,0	1238
29.	90	L. + V.	1	19,58	16,28	64,14	58,6	41,4	1283
30.	-5	12 + 10 + Eis	4	—	—	—	—	—	—
31.	-3,9	12 + Eis	5	—	—	—	—	—	—
32.	-1,2	10 + Eis	6	—	—	—	—	—	—
33.	0	7 + 10	4	19,59	3,90	76,51	85,55	14,45	2233
34.	0	7 + 10 + 12	4	—	—	—	—	—	—
35.	1,8	7 + 12	5	—	—	—	—	—	—
36.	10	7 + 10	7	20,92	7,45	71,63	76,82	23,18	1758
37.	18,7	7 + 10	7	20,55	11,83	67,62	67,21	32,79	1478
38.	20,6	7 + 10 + A.	4	—	—	—	—	—	—
39.	25	7 + A.	8	21,15	12,98	65,87	65,79	34,21	1370
40.	25	10 + A.	8	16,66	17,77	65,57	52,52	47,48	1382
41.	27	10 + Th. + A.	1	—	—	—	—	—	—
42.	30	7 + A.	9	23,00	11,86	65,14	69,60	30,40	1314
43.	30	10 + Th.	7	6,82	27,61	65,57	22,57	77,43	1450
44.	30	Th. + A.	9	12,31	23,28	64,43	38,44	61,56	1345
45.	32,5	10 + Th.	10	—	—	—	—	—	—
46.	40	7 + A.	7	28,00	8,51	63,49	79,52	20,48	1205
47.	44,4	7 + 6 + A.	4	—	—	—	—	—	—
48.	48,4	7 + 6	11	—	—	—	—	—	—
49.	50	6 + A.	7	31,27	5,67	63,06	86,67	13,33	1168
50.	50	Th. + A.	7	13,30	23,09	63,61	40,45	59,55	1293
51.	55	6 + A.	1	31,67	5,24	63,09	87,71	12,29	1168
52.	59,5	6 + A. + L.	4	—	—	—	—	—	—
53.	60	Th. + A. + V.	4	—	—	—	—	—	—
54.	60	6 + A.	7	32,85	4,45	62,70	89,70	10,30	1145
55.	64	1 + 6 + L.	1	—	—	—	—	—	—
56.	65	A. + Th.	1	13,36	23,03	63,61	40,64	59,36	1293
57.	67	A. + V.	4	14,12	21,98	63,90	43,12	56,88	1304
58.	67	V. + Th.	4	10,42	24,43	65,15	33,49	66,51	1396
59.	68	1 + 6	12, 13	—	—	—	—	—	—
60.	70	V. + Th.	4	9,82	24,74	65,44	31,89	68,11	1421
61.	70	1 + L.	4	31,90	4,81	63,29	88,67	11,33	1176
62.	71	A. + L. + V.	14	—	—	—	—	—	—
63.	75	A. + Th.	4	12,80	23,18	64,02	39,47	60,53	1319
64.	75	V. + Th.	4	8,47	25,40	66,13	28,22	71,78	1474
65.	75	1 + L.	4	31,36	4,91	63,73	88,29	11,71	1199
66.	75	L. + V.	4	15,28	19,40	65,32	48,18	51,82	1376
67.	76,5	V. + Th.	4	7,97	25,63	66,40	26,84	73,16	1495
68.	85	V. + Th.	4	6,26	26,40	67,34	21,87	78,13	1572
69.	85	1 + L.	4	30,46	5,15	64,39	87,46	12,54	1236
70.	85	L. + V.	4	15,18	18,81	66,01	48,78	51,22	1417
71.	86,5	A. + Th.	4	11,64	23,72	64,64	36,66	63,34	1361
72.	86,5	V. + Th.	4	5,94	26,59	67,47	20,86	79,14	1584
73.	90	A. + Th.	1	11,40	24,16	64,44	35,77	64,23	1351
74.	95	V. + Th.	4	4,57	27,27	68,16	16,50	83,50	1646

Nr.	Temperatur	Bodenkörper	Autor	Gew.-%			Mole $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 100$		
				MgSO_4	Na_2SO_4	H_2O	MgSO_4	Na_2SO_4	H_2O
74.	95	1 + L.	4	28,39	6,51	65,10	83,73	16,27	1283
75.	95	L. + V.	4	14,50	18,70	66,80	47,77	52,23	1471
76.	100	V. + Th.	4	3,97	27,53	68,50	14,55	85,45	1676
77.	100	1 + L.	4	27,37	7,14	65,49	81,90	18,10	1309
78.	100	L. + V.	4	14,10	18,74	67,16	47,04	52,96	1497
79.	130	V. + Th.	4	1,60	28,96	69,44	6,11	93,89	1776
80.	130	1 + L.	4	22,19	10,96	66,85	70,49	29,51	1419
81.	130	L. + V.	4	12,95	18,88	68,17	44,73	55,27	1573
82.	148	1 + L.	4	19,11	12,40	68,49	64,53	35,47	1546
83.	150	V. + Th.	4	0,98	29,19	69,83	3,81	96,19	1815
84.	150	V. + L.	4	12,12	17,80	70,08	44,56	55,44	1721
85.	175	V. + Th.	4	0,49	29,28	70,23	1,94	98,06	1854
86.	180	1 + L.	4	11,37	13,84	74,79	49,22	50,78	2164
87.	180	L. + V.	4	11,30	16,70	72,00	44,40	55,60	1890
88.	190	1 + L. + V.	4	—	—	—	—	—	—
89.	210	1 + V.	4	6,64	15,23	78,13	33,96	66,04	2670
90.	15	10 + 7	15	21,04	11,72	67,24	67,93	32,07	1452
91.	25	7 + A.	15	21,53	12,47	66,00	67,08	32,92	1374
92.	25	10 + A.	15	15,90	18,47	65,63	50,39	49,61	1390
93.	50	6 + A.	15	31,32	4,74	63,94	88,65	11,35	1210
94.	50	Th. + A.	15	11,98	23,25	64,77	37,99	62,21	1358
95.	97	Th. + V.	15	5,88	26,90	67,22	19,81	80,19	1563
96.	97	V. + L.	15	14,53	19,15	66,32	47,50	52,50	1441
97.	97	1 + L.	15	32,20	5,55	62,25	87,25	12,75	1128
98.	30	7 + 8	16	23,00	12,49	64,51	68,44	31,56	1286
99.	25	7 + A.	17	21,60	12,45	65,95	67,18	32,82	1371
100.	25	A. + 10	17	15,63	18,63	65,74	49,74	50,26	1398

Autoren.

1. D'Ans, Kali 9, 177 [1915].
2. Richards u. Wells, Ztschr. physikal. Chem. 43, 471 [1903].
3. Van der Heide, ebenda 12, 418 [1893].
4. Blasdale u. Robson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 35—46 [1928].
5. Cottrell, s. 13.
6. De Coppet, Ztschr. physikal. Chem. 22, 239 [1897].
7. Archibald u. Gale, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1760 [1924].
8. Blasdale, Ind. Engin. Chem. 12, 164 [1920].
9. Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 333 [1887]; Ztschr. physikal. Chem. 2, 513 [1888].
10. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, I, 675.
11. Carpenter u. Jette, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 578 [1923].
12. Van 't Hoff, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1904, 1418.
13. Van 't Hoff, Meyerhoffer u. Smith, ebenda 1901, 1035.
14. Van 't Hoff u. O'Farely, ebenda 1902, 370.
15. Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. (4) 170, 257 [1928].
16. Takegami, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., Serie A, 5, 191—199 [1922].
17. Takegami, ebenda 4, 317—342 [1921].

Bezeichnungen: Bodenkörper.

1. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kieserit.
6. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Hexahydrat.
7. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Bittersalz.
12. $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Dodecahydrat.
10. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Decahydrat.
- A. Astrakanit.
- L. Loewit.
- Th. Thenardit.
- V. Vanthoffit.