

Phasentheoretisch interessante wässrige Salzsysteme. Die Gewinnung des Rubidiums aus Carnallit.

Von Dr. J. D'Ans, Berlin.

(Eingeg. 10. Mai 1933.)
Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Der Zweck dieser Ausführungen ist, auf allgemeinere phasentheoretische Gesichtspunkte und auf graphische Verfahren hinzuweisen, die bei Arbeiten in der Kaliforschungsanstalt angewandt wurden.

Es sei mit dem Einfacheren, mit einem System von drei Komponenten begonnen. Gewöhnlich macht man Löslichkeitsbestimmungen, um die Löslichkeit eines bestimmten Stoffes oder eines Gemenges mehrerer zu ermitteln. Man kann aber auch umgekehrt die Löslichkeit benutzen, um Bodenkörper zu identifizieren. Dies ist wertvoll bei instabilen Verbindungen. Das Magnesiumsulfat gibt eine große Zahl labiler Hydrate mit 7β , 6β , $5,4,2,5/4\text{H}_2\text{O}$ neben den stabilen mit $12,7\alpha,6\alpha,1\text{H}_2\text{O}$. Die gegenseitigen Existenzgrenzen dieser Hydrate sind in großen Zügen von van 't Hoff und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Aber Genaueres weiß man über die metastabilen Hydrate nicht. Es hat ein gewisses technisches Interesse, über diese Verhältnisse besser unterrichtet zu sein. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Magnesiumsulfate in dem Temperaturgebiet, in dem Kieserit beginnt, beständig zu werden, außerordentlich hartnäckig übersättigt bleibende Lösungen geben. Die Löslichkeitskurve der stabilen Magnesiumsulfate, unter Berücksichtigung aller diesbezüglichen Arbeiten, zeigt Abbildung 1.

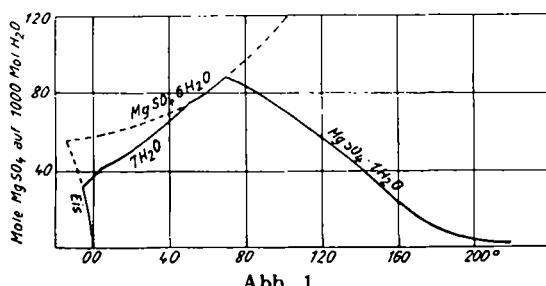


Abb. 1.

Die Löslichkeitskurven der metastabilen Hydrate vom Pentahydrat ab liegen zwischen dem metastabilen Ast der Kurve des Hexahydrates und der Kurve für den Kieserit. In rein wässriger Lösung gelingt es nicht, diese metastabilen Kurven sicher zu fassen. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind zu groß. Erniedrigt man die Umwandlungspunkte durch Zusatz eines zweiten Salzes zu den Lösungen, so kann man bei niederen Temperaturen arbeiten. Es gelang, im System $\text{MgCl}_2-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 55° vorläufig die Löslichkeitskurven, wie aus Abb. 2 ersichtlich, sicher zu bestimmen. Die des Heptahydrates ließ sich nur dann erreichen, wenn man das Salz erst in etwas Wasser brachte, um die Keime an Hexahydrat zu zerstören, dann die MgCl_2 -Lösung zusetzte und erhitzte.

Wesentlich ist die Erkenntnis, daß das $5/4$ -Hydrat sicher metastabil ist, aber dem Kieserit in seiner Löslichkeit sehr nahe steht.

Bei ternären Systemen kann man noch bei einer Isotherme die beiden unabhängigen Konzentrationen aus den Diagrammen ablesen. Aus einem ebenen Diagramm kann man mehr als zwei unabhängige Variable nicht entnehmen. Bei quaternären Systemen braucht man, um die absoluten Konzentrationen der drei Salzkomponenten zu kennen, neben dem Diagramm noch eine Zahlentabelle für mindestens eine der Komponenten. Die Zahlentabelle kann man aber durch ein zweites

Diagramm ersetzen. Es hat sich nun gezeigt, daß, wenn man zur orthogonalen Projektion des Raummodells noch die orthogonale Projektion einer Parallelprojektion hinzufügt, man ohne Zahlen und ohne Berechnungen aus dem Diagramm allein alles Wünschenswerte direkt abgreifen kann. Es sei hier nur das Grundsätzliche an einem möglichst einfachen Beispiel erläutert. Im dreiachsigem Raum (eine auf ihre Spitze gestellte Pyramide) ist das System $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ für 25° dargestellt. Die drei Konzentrationen werden vom H_2O -Punkt (0) aus in Richtung der drei Achsen nacheinan-

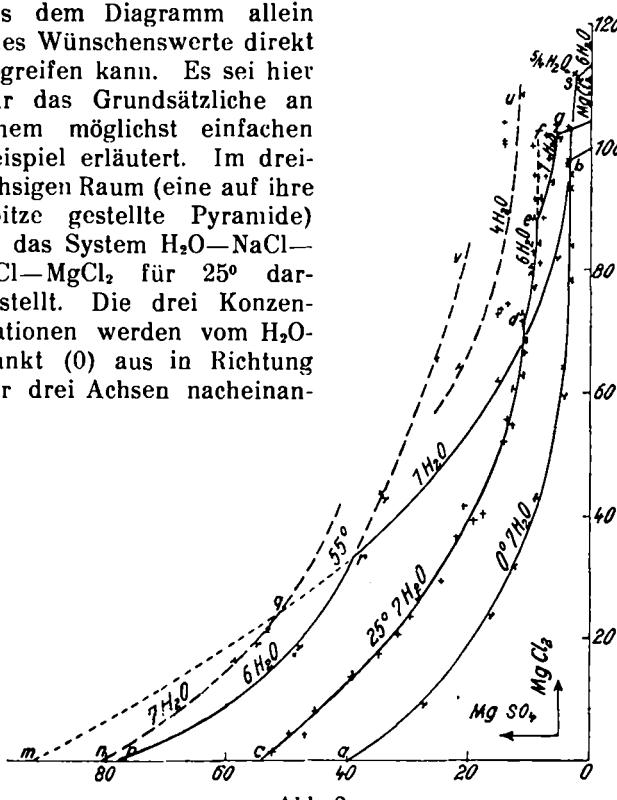


Abb. 2.

der aufgetragen. So erhält man das Raummodell, dessen orthogonale Projektion in Abb. 3 wiedergegeben ist. Die Parallelprojektion der Raumkurve ist gestrichelt auf die Koordinatenebene $\text{NaCl}-\text{O}-\text{MgCl}_2$ gezeichnet. Sie wird direkt erhalten, wenn man nur die zwei hierher gehörigen Koordinaten aufträgt. Nun kann man die Koordinaten eines jeden beliebigen Punktes der Grenzkurven direkt ablesen, man braucht nur von diesem aus eine Parallele zu $0 \dots \text{KCl}$ bis zum Schnitt mit der Parallelprojektion zu ziehen. Aber auch die absoluten Koordinaten eines Punktes x der Sättigungsfächen kann man in einfacherster Weise bestimmen, wenn man durch ihn eine oder besser zwei Hilfsgeraden legt $a \dots b$ und $c \dots d$ in Abb. 3. Es würde zu weit führen, hier zu zeigen, wie man nun aus dem Diagramm direkt ablesen kann,

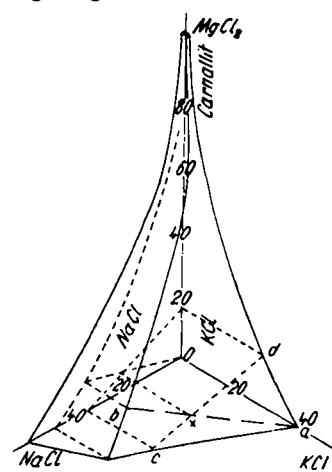
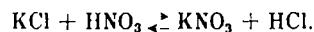


Abb. 3.

wieviel Salz und Lauge bei einem Eindampfprozeß entstehen, wie die Kristallisationswege konstruiert werden können, und wie man graphisch polythermale Kristallisationen mittels dieses Hilfsmittels quantitativ zeichnen kann. Das wird ausführlich an anderer Stelle geschildert werden. Dieses wertvolle graphische Verfahren läßt

sich auch für höhere Systeme und im vierachsigen Koordinatenraum anwenden, den man zur Darstellung reziproker Salzpaare braucht. Bekanntlich haben Löwenherz und van 't Hoff hierzu den auf die Spitze gestellten halben Oktaeder eingeführt. Man kann gleichermaßen in diesem halben Oktaeder reziproke Salzpaare graphisch darstellen, die nicht wie gewöhnlich neben Wasser aus vier festen Salzen bestehen, sondern auch solche, bei denen zwei der Komponenten flüssig sind, z. B.:



Bei der Untersuchung ähnlich gebauter Systeme sind wir auf einen phasentheoretisch bemerkenswerten Fall gestoßen. Feste Phasen sind nur die zwei festen Komponenten. Die Raumkurve, die die beiden Sättigungsflächen scheidet, ist stark gekrümmmt, und zwar so stark, daß vom Punkt D aus ein Kristallisationsweg läuft, der im Punkt F Tangente zur Grenzkurve E...F...G ist. Dies hat zur Folge, daß diese Grenzkurve nur von E bis F eine Kristallisationsbahn ist. Geht man von einer Lösung x aus und dampft isotherm ein, so scheidet sich erst Salz II aus, dann I + II bis F, dann aber wieder I. Läßt man beim Eindampfen den Bodenkörper in der Lösung, so geht nach F die Lösung gegen G unter Aufzehrung von I und Ausscheidung von II, und ist alles

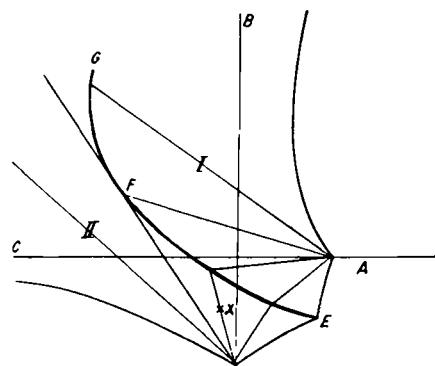


Abb. 4.

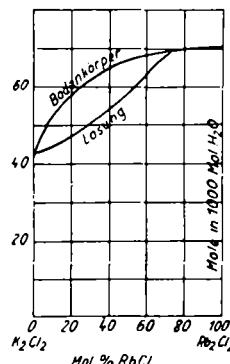


Abb. 5.

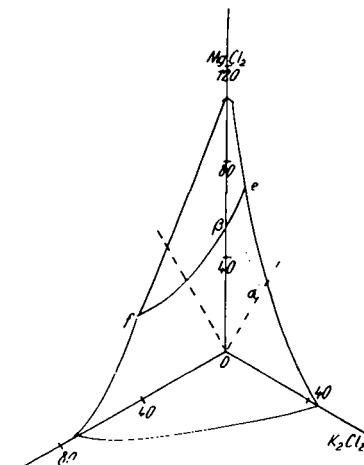


Abb. 6.

Salz I aufgezehrt, so kommt man oben wieder ins Feld des Salzes II längs eines Kristallisationsweges hinaus.

Am schwierigsten ist aber die experimentelle und graphische Behandlung von komplizierten isomorphen Mischkristallen.

Ein solcher Fall war zu bearbeiten, um zu versuchen, in rationeller Weise das Rubidium aus dem Carnallit herauszuholen. Im Carnallit sind etwa 0,02% RbCl. Feit und Kubierschky¹⁾ haben ein Verfahren angegeben, um das Rb aus dem Carnallit zu gewinnen. Durch Zersetzen des Carnallites wurde der RbCl-Gehalt auf etwa 5% angereichert, dann aus der Lösung der Alaun gefällt und dieser durch fraktionierte Kristallisation aufgearbeitet. Der Kaliumcarnallit läßt sich aus Wasser nicht umkristallisieren, er spaltet sich unter Ausscheidung von KCl und Bildung einer ziemlich konzentrierten MgCl_2 -Lösung. Der Rubidiumcarnallit löst sich dagegen, wie mit Dr. Busch gefunden wurde, unzersetzt in Wasser. Beide Carnallite bilden isomorphe Mischkristalle. In diesem quaternären System Abb. 6 waren nur die Isothermen des ternären Systems $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ bekannt.

Um das ganze Diagramm zu beherrschen, wurde zunächst das System $\text{KCl}-\text{RbCl}-\text{H}_2\text{O}$ der Umrandung bei 25° untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 5 wiedergegeben. Wir haben es mit einer

lückenlosen Reihe von Mischkristallen zu tun, die besonders bei kleinem Rb-Gehalt der Lösung im Verhältnis zum KCl sehr viel weniger an RbCl enthalten, als die Lösung. Anfangs würde eine Fraktionierung ganz ordentlich verlaufen, aber bei höherem RbCl-Gehalt kommen sich die beiden Kurven so nahe, daß eine weitere Befreiung des RbCl von den KCl-Resten nicht mehr möglich wird. Im System $\text{RbCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ der Umrandung ist Punkt f, die Lösung, gesättigt an $\text{RbCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ermittelt worden.

Für die dritte Kurve, die Lösungen umfaßt, die gesättigt sind an einer bestimmten festen Lösung von $(\text{RbK})\text{Cl}$ und einer zweiten von $(\text{RbK})\text{Cl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ergaben mühsame Untersuchungen, daß die Carnallite im Gegensatz zu den Chloriden verhältnismäßig mehr an RbCl enthalten als die Lösung, aus der sie kristallisieren.

Man hat es bisher vermieden, fraktionierte Kristallisationen mit spaltbaren Doppelsalzen durchzuführen. Bei diesem Beispiel hat die genaue phasentheoretische Durchuntersuchung erlaubt, diese grundsätzlich neue Methode mit Erfolg

durchzuführen. Das Prinzip des Trennungsganges sei kurz erläutert. Nehmen wir einen Carnallit α und behandeln ihn mit Wasser, so spaltet er ein RbCl-armes KCl aus, die Lösung reichert sich an MgCl_2 und RbCl an. Hat die Lösung das Carnallitfeld in β erreicht, so scheidet sich daraufhin ein Carnallit aus, in dem Rb angereichert ist, die konzentrierte MgCl_2 -Mutterlauge enthält noch KCl, aber nur sehr wenig RbCl. Nimmt man nun den so erhaltenen Carnallit II und verfährt analog, so erhält man einen neuen Carnallit III, der schon sehr viel Rb-reicher ist. Der Erfolg der Fraktionierung besteht darin, daß bei jeder Stufe drei Fraktionen entstehen, ein RbCl-armes Chlorid, eine ebensolche Mutterlauge und ein RbCl-reicher Carnallit. Ordnet man alles zu einer systematischen Reihe, so kommt man mit der Anreicherung sehr rasch voran. Schließlich wird der Carnallit so Rb-reich, daß er nicht mehr spaltet. Dieser wird dann wie üblich bis zum 100%igen Rubidiumcarnallit fraktioniert kristallisiert.

Als wir nun dieses theoretisch ermittelte und praktisch erprobte Verfahren an natürlichen Carnalliten anwandten, versagte das Verfahren genau wie vor vierzig Jahren. Da aber die theoretische Grundlage keinen Zweifel an der Durchführbarkeit des Verfahrens gestattete, war der Grund des Versagens bald gefunden. Der natürliche Carnallit enthält etwa 0,03–0,04% NH_4Cl , das sich ebenso wie das RbCl anreichert und schließlich

¹⁾ Feit u. Kubierschky, Chem.-Ztg. 16, 335–339 [1892].

das RbCl aus den Carnallitmischkristallen herausdrängt. Entfernt man das Ammoniak, so ist die Störung behoben. Um die Wirksamkeit des Verfahrens darzulegen, seien folgende Zahlen erwähnt. Man geht von einem Carnallit mit 0,02% RbCl aus, nach 7 Spaltungen hat man 14%, nach der Entfernung des NH₄Cl hat die nächste Fraktion

schon 25% RbCl. Dann ist es ein leichtes, zum reinen Rb-Carnallit zu kommen. Auch die Trennung des Rb vom Mg ist recht einfach. Nach diesem Verfahren hat die Kaliindustrie die Gewinnung von Rubidium wieder aufgenommen. Ein Vorzug des Verfahrens ist der, daß es fast keine Chemikalien erfordert. [A. 54.]

Bericht Hauptversammlung Würzburg.

Berichtigung.

Im Bericht der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie über die Hauptversammlung in Würzburg stehen die Diskussionsbemerkungen zum Vortrag Dr. H. Pichler, Mülheim-Ruhr: „Über die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Acetylen“ (Heft Nr. 25, Seite 407) auf Seite 406,

rechte Spalte, 24. bis 17. Zeile von unten, beginnend mit: „Auf eine Anfrage von Il. v. Baumbach . . .“ bis „. . . Knudsen, Altona-Rissen.“

Berichtigung

zur Arbeit Hvistendahl: „Das Zymophosphat und die alkoholische Gärung“ Seite 335. Irrtümlicherweise wurde in der Überschrift ein falscher Titel genannt. Es muß statt Prof. Lic. Phil. Hvistendahl heißen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Hauptversammlung, Berlin, Ingenieurhaus, 17. und 18. Juni 1933.

Vorsitz: Dr. G. Masing.

Prof. Dr.-Ing. C. Matschoß, Berlin: „Werkstoff und Formgebung in der Geschichte der Technik.“

Ein Ausschnitt aus der Berufsgeschichte der Metallkundigen, der besonders die Entwicklung der Bildgießerei behandelt. —

Prof. Dr. P. Ludwijk, Wien: „Das Verhalten metallischer Werkstoffe bei ruhender und wechselnder Beanspruchung.“

Gleitflächenblockierung und Gitterverspannung bestimmen das mechanische Verhalten der Metalle sowohl bei statischer wie bei schwingender Beanspruchung. Kerb- und Korrosionsdauerversuche sind in großem Umfang zur Bewertung der Werkstoffe herangezogen. Die Wechselbiegefestigkeit bei Meerwasserkorrosion ist selbst bei hochwertigen Stählen mit 14 kg/mm² nur doppelt so hoch wie die von Leichtmetallen. Bei Erhöhung der statischen Festigkeit durch Aushärtung bleibt die Korrosionsdauerfestigkeit unverändert. Wert und Eigenart wichtiger Werkstoffe werden am sichersten durch Dauerversuche verschiedener Art mit jeweils veränderter Vorspannung ermittelt. Durchweg steigt die Dauerfestigkeit mit zunehmender Vorspannung. —

Dr. W. Schmidt, Bitterfeld: „Kristallstruktur und praktische Werkstoffgestaltung am Beispiel des Elektronmetalls.“

Zur besseren Beherrschung der bei der technischen Bearbeitung von Elektronmetall (Hauptbestandteil Magnesium) sich abspielenden Vorgänge hat sich die Untersuchung von einzelnen großen Magnesiumkristallen als sehr nützlich erwiesen. Es zeigte sich zum Beispiel, daß oberhalb 200° die Verformung des Einzelkristalls durch Abgleiten auf mehreren Kristallflächen erfolgt, während bei tieferen Temperaturen nur eine Flächen-schar, die Basis, die Translation bestreiten muß. Daher wird auch die Verarbeitung des Elektrons zweckmäßig bei Temperaturen oberhalb 200° vorgenommen. Ein zweiter Vorgang, der für die Verformung des Magnesiums wesentlich ist, die mechanische Zwillingsbildung, wurde ebenfalls am Einzelkristall eingehend studiert. Auch in den einzelnen Kristalliten des technischen Werkstoffes tritt Zwillingsbildung auf und verhindert die weitere Verformbarkeit. Um die ungünstige Wirkung einer Verzwilligung möglichst herabzumindern, empfiehlt es sich, ein feinkörniges Material zu verwenden. Bei der Kaltverformung stellt sich leicht eine geregelte Kristallorientierung ein; die die Verformung bestreitenden Basisebenen kommen in die Verformungsrichtung zu liegen und verhindern die weitere Verformbarkeit sehr stark. Um dieses zu verhindern, empfiehlt es sich, die Verformungsrichtung wiederholt zu wechseln. Die Basisflächen kommen dadurch immer wieder in eine für die weitere Verarbeitung günstige Lage. Da dieses Verfahren beim Walzen von Blechen kaum möglich ist, ist die Formgebung durch Walzen möglichst zu vermeiden. Die Zwillingsbildung tritt oft schon bei ganz geringfügigen Verformungen (z. B. Richten von Blechen) auf und kann die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes wesentlich ändern. Schließlich muß die Formgebung der Werkstücke noch anderen Eigenheiten des Elektrons, namentlich seiner Kerbempfindlichkeit, Rechnung tragen. Auch

hier konnte durch Untersuchung von Einzelkristallen eine Klärung der Erscheinungen gewonnen werden. —

Dr. F. Thomas, Berlin: „Theorie und Praxis der Auswertung der spezifischen Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen unter besonderer Berücksichtigung konstruktiver Fragen.“

Die Grundlage für die Erschließung neuer Absatzgebiete für Aluminium und seine Legierungen bildet die bewußte Ausnutzung ihrer spezifischen Eigenschaften: geringes spez. Gewicht, chemische Widerstandsfähigkeit, gute elektrische Leitfähigkeit und Wärmefähigkeit, hohes Wärmereflektionsvermögen. Die thermischen Eigenschaften haben neuerdings die Verwendung von Al zu Isolierzwecken (Al-Folien) und zu Wärmeaustauschapparaten (Heizkörpern) ermöglicht. Absorptions- und Emissionsvermögen lassen sich durch künstlich verstärkte Oxydschicht (Eloxal) außerordentlich steigern. Von den Legierungen werden dem Hydronium (Mg-Al-Legierung) wegen seiner guten mechanischen Eigenschaften und guten Korrosionsbeständigkeit weitere Anwendungsgebiete insbesondere in hoch beanspruchten Konstruktionsteilen erschlossen werden können. —

Prof. Dr. M. v. Schwarz, München: „Einfluß des Gußquerschnittes bei Aluminiumlegierungen.“

Der Einfluß des Gußquerschnittes auf die Festigkeitseigenschaften wurde an vier verschiedenen Aluminium-Sandgußlegierungen untersucht. Bei der Legierung mit 2–5% Cu und 8–12% Zn (deutsche Legierung) nimmt die Elastizitätsgrenze entgegen der Erwartung mit steigendem Querschnitt zu, der Elastizitätsmodul dagegen etwas ab. Härte und Zugfestigkeit ändern sich nur wenig. Bei der Legierung mit 8% Cu (amerikanische Legierung) ist die Zunahme des Gußquerschnittes bis zu 25 mm Dmr. ohne Einfluß auf die E-Grenze und E-Modul, bei höheren Querschnitten tritt geringe Abnahme dieser Eigenschaften ein. Eine selbstveredelnde Al-Zn-Legierung hat eine dreimal größere E-Grenze als die deutsche Legierung, während der E-Modul nur wenig höher ist. Mit zunehmendem Gußquerschnitt nimmt die Zugfestigkeit stark, die Härte etwas zu, die E-Grenze sinkt etwas ab. Eine selbstveredelnde Al-Cu-Legierung besitzt eine doppelt so große E-Grenze als die amerikanische Legierung. Da E-Grenze und E-Modul über dem ganzen Querschnitt (bis 60 mm Dmr.) sehr gleichmäßig sind, ist diese Legierung die beste Legierung für verschiedene Gußquerschnitte. —

Dr.-Ing. E. v. Ende, Berlin: „Lagerbronzen und ihre Normung (Gefüge und Laufeigenschaften).“

Bei Lagerlaufversuchen an Sn-Bronzen, die insbesondere als Lagermetall für hochbeanspruchte Lager verwendet werden, hat sich eine gezogene Bronze mit 8% Sn gut bewährt, die aus einem einheitlichen α -Mischkristallgefüge ohne große Härteunterschiede aufgebaut ist. Schmiertechnisch geeignet ist diese Bronze nur, wenn durch Kaltbearbeitung in den Körnern Gleitlinien geschaffen werden, an denen der Ölfilm gut haftet. Von großen glatten Körnern gleicher Härte (homogenes Gefüge) gleitet der Ölfilm ab. Bei heterogenem Gefüge mit Körnern verschiedener Härte wird der Schmierfilm leicht durch die aus der Grundmasse hervorragenden harten Kristallite durchbrochen. Aus diesen Gründen haben offenbar die Gußbronzen mit 10% Sn (homogene α -Mischkristalle) und mit 14% Sn (heterogenes $\alpha + \delta$ -Gefüge) versagt. —