



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,
Petrographie und Geologie**

Marc, Robert

Jena, 1911

a) Mitberücksichtigung des Chlornatriums

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)

XI. Vorlesung.

Die Untersuchungen van't Hoff's über die ozeanischen Salzablagerungen (Fortsetzung).

Literatur.

van't Hoff: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, 1. u. 2. Heft.
H. Precht: Die norddeutsche Kaliindustrie; herausgegeben von Ehrhardt.
Ders., Sekundäre Salzbildungen im Kalisalzlager. Zeitschr. d. Ver. d. Ingen.
1898, 42, S. 677.

Ders., Kalisalze, primäre und sekundäre. Zeitschr. für angew. Chem. 1899,
S. 186.

Sowie die im vorigen Kapitel angeführte Literatur.

Eine große Vereinfachung in dem bisher betrachteten System bestand darin, daß ein ganz wesentlicher Bestandteil, der an den Salzen der Staffurter Lager in erster Linie beteiligt ist, bisher vernachlässigt wurde. Es ist dies das Chlornatrium. Dieses Chlornatrium müssen wir aber naturgemäß bei unseren Betrachtungen mit berücksichtigen und es entsteht nun die Frage, wie in einer einzelnen Figur dieser weiteren Komponente Rechnung zu tragen ist.

Hier hilft nun der glückliche Umstand, daß das Chlornatrium im Meerwasser in großem Überschuß vorhanden ist und daß infolgedessen stets zuerst Sättigung an Chlornatrium auftreten muß. Vor allen anderen Stoffen scheidet sich eine große Menge Steinsalz ab und wenn schließlich bei fortgesetzter Einengung Sättigung auch an den anderen Stoffen eintritt, so kristallisiert jeder von ihnen stets gleichzeitig mit Chlornatrium. Längs einer Kristallisationsbahn kristallisieren zwei Stoffe neben Chlornatrium und in einem Kristallisationsendpunkt drei Stoffe neben Chlornatrium. Dadurch wird es überflüssig, die Lösungslinie des Chlornatriums zur Darstellung zu bringen.

Durch das Hinzukommen des Natriumchlorids kommen aber nun noch eine ganze Reihe von Salzen in Frage und zwar:

Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Thenardit}$,
 Natriumkaliumsulfat $\text{Na}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 = \text{Glaserit}$,
 Natriummagnesiumsulfat $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Astrakanit}$,
 Magnesiumkaliumsulfat $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 (ein Teil des Kaliums isomorph durch Natrium vertreten) =
 Leonit;

ferner werden durch die Gegenwart des Chlornatriums bei 25°
 beständig:

Magnesiumsulfatkaliumchlorid $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Kainit}$,
 und bei Gegenwart von Chlornatrium und reichlich Chlor-
 magnesium:

Magnesiumsulfat-Monohydrat $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Kieserit}$.

Das Natriumsulfat können wir nun immer als durch doppelte
 Umsetzung aus Natriumchlorid und Magnesiumsulfat entstanden
 denken nach der Formel:

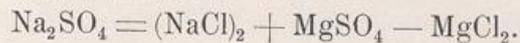


Tabelle V.

Sättigung aus Chlornatrium und:	Auf 1000 Mole H_2O in Molen				
	(ClNa) ₂	(KCl) ₂	MgCl_2	MgSO_4	Na_2SO_4
O.	55,5	—	—	—	—
A. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1	—	106	—	—
B. KCl	44,5	19,5	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	12,5
D. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Carnallit	1	0,5	105	—	—
E. KCl , Carnallit	2	5,5	70,5	—	—
F. KCl , Glaserit	44	20	—	—	4,5
G. Na_2SO_4 , Glaserit	44	10,5	—	—	14,5
H. Na_2SO_4 , Astrakanit	46	—	—	16,5	3
I. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Astrakanit	26	—	7	34	—
J. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4	—	67,5	12	—
K. $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Kieserit	2,5	—	79	9,5	—
L. Kieserit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1	—	101	5	—
M. KCl , Glaserit, Schönit	23	14	21,5	14	—
N. KCl , Schönit, Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	—
P. KCl , Leonit, Kainit	9,5	9,5	47	14,5	—
Q. KCl , Kainit, Carnallit	2,5	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85,5	8	—
S. Na_2SO_4 , Glaserit, Astra- kanit	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	27,5	10,5	16,5	18,5	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10,5	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10,5	7,5	42	19	—

Wenn wir also dasselbe System wie das im vorhergehenden Kapitel betrachtete, aber unter Hinzuziehung des Natriumchlorids, wiederum so zur Darstellung bringen wollen wie dies dort geschehen ist, so kann der Gehalt an Natriumsulfat stets durch gleichviele Mole Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid (letztere negativ gerechnet) zum Ausdruck gebracht werden, da ja der Gehalt an Natriumchlorid nicht zur Darstellung gelangt. Wir erreichen dies, wenn wir die Konzentration des Natriumsulfats auf einer Geraden auftragen, die den Winkel zwischen der Verlängerung der Magnesiumchloridlinie AO über den Nullpunkt hinaus und der Magnesiumsulfatlinie OC halbiert. Mit Hilfe der vorstehenden Analysenwerte (Tabelle V) ermitteln wir die Zusammensetzung der invarianten Punkte und verbinden diese durch Linien. Auf diese Weise gelangen wir zu der Fig. 102, in der die einzelnen Existenzgebiete der bei 25° möglichen Salze, die neben Chlornatrium auftreten können, zur Darstellung gebracht sind.

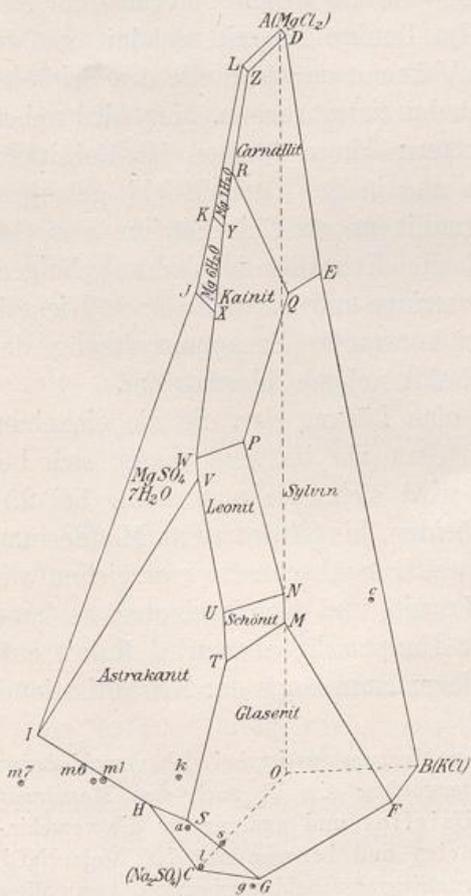


Fig. 102.

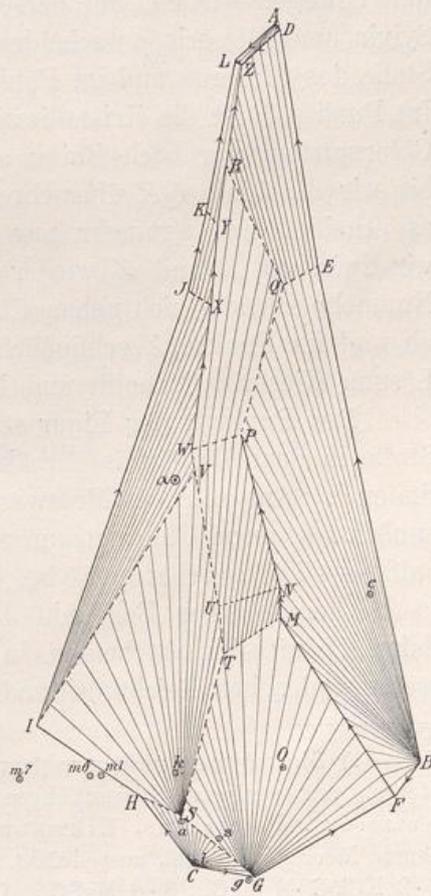


Fig. 103.

Die Punkte m_7 , m_6 , m_1 sind die Kristallisationsmittelpunkte derjenigen Lösungen, die neben Chlornatrium noch an Magnesiumsulfat + 7, 6 und 1 Wasser gesättigt sind, a ist der Kristallisationsmittelpunkt des Astrakanits, k des Kainits, l des Leonits, s des Schönits, g des Glaserits und c des Carnallits, während die Mittelpunkte des Bischoffits, Sylvins und Thenardits in den Achsenpunkten A , B und C liegen. Von diesen Mittelpunkten sind die Kristallisationswege der Fig. 103 gezogen worden und mit deren Hilfe die Kristallisationsbahnen konstruiert worden, die durch Pfeile angedeutet sind. Der Punkt Z ist Kristallisationsendpunkt, in ihm sind Carnallit, Bischoffit und Kieserit neben der Lösung und Chlornatrium beständig.

Wir lassen zunächst eine Lösung, die durch den Punkt O dargestellt sein möge, isotherm verdampfen. Es scheidet sich Glaserit neben Chlornatrium aus. Wir bewegen uns auf der durch O gehenden Kristallisationslinie und treffen auf die Kristallisationsbahn FM und nun bewegen wir uns auf derselben, während neben Chlornatrium sich Sylvin und Glaserit ausscheiden. Im Punkte M tritt Schönit an die Stelle des Glaserits und im Punkte N Leonit an die Stelle des Schönits. Im Punkte P ist die Kristallisationsbahn unterbrochen, hier wird neben Chlornatrium nur noch Kainit auftreten; wir verbleiben im Kainitfeld, bis wir die Linie QR überschreiten und in das Carnallitfeld gelangen, es scheidet sich nunmehr nur Carnallit neben Chlornatrium aus, bis wir zwischen R und Z wieder auf die Kristallisationsbahn gelangen. Nunmehr scheidet sich neben Chlornatrium und Carnallit noch Kieserit ab und im Punkte Z schließlich bei konstanter Zusammensetzung der Lösung Kieserit, Carnallit und Bischoffit neben Chlornatrium.

Der Punkt a der Figur stellt eine Lösung dar, die die einzelnen Stoffe in dem Verhältnis enthält, in dem sie im Meerwasser sich befinden¹⁾. Aus solchem Meerwasser wird sich, wie man sieht, bei 25° zunächst dauernd Chlornatrium abscheiden, bis Sättigung an Magnesiumsulfat + 7 Wasser erreicht ist, bei weiterer Abscheidung erreichen wir in W gerade einen Eckpunkt des Leonit- und Kainitgebietes, es kann daher Leonit sich abscheiden, in der Hauptsache aber wird Kainit auftreten und neben Reichardt- und Chlornatrium längs der Kristallisations-

1) Die relative Zusammensetzung des Meerwassers ist bei den verschiedenen Meeren nur geringen Schwankungen unterworfen; sie ist nach den Messungen Natterers, Pettersons, Eikmanns, Usiglios und anderer für die verschiedenen Meere im Mittel, ausgedrückt in Molen und bezogen auf 100 Mole NaCl: 2.2 KCl, 7.8 MgCl₂, 3.8 MgSO₄. Chlornatriumausscheidung beginnt, wenn diese Menge in 1064 Molen Wasser enthalten ist.

bahn WX kristallisieren. Im Punkte X muß der Reichardt durch Magnesiumsulfat + 6 Wasser und im Punkte Y dieses letztere durch Kieserit abgelöst werden, während im Punkte R an die Stelle des Kainits der Carnallit tritt. Im Punkte Z schließlich werden Chlornatrium, Kieserit, Carnallit und Bischoffit zur Abscheidung gelangen.

Diese vier Salze bilden also unter allen Umständen das Endprodukt der Kristallisation. Es sind dies die Komponenten des bekannten Hauptsalzes des Staßfurter Salzlagers, so genannt, weil es das Hauptmaterial zur Gewinnung des wertvollen Kalisalzes, des Carnallits, liefert.

Aus der Fig. 103 geht nun ohne weiteres hervor, daß bei einer sich bei 25° vollziehenden Eindampfung gewisse Mineralkombinationen nicht auftreten können, nämlich aller derjenigen Mineralien, deren Gebiete sich nicht berühren. So wäre bei dieser Temperatur z. B. „Paragenese“ von Sylvin und Kieserit ausgeschlossen.

Nun findet sich aber eine solche Paragenese in dem bekannten Hartsalz. Diese Tatsache zeigt uns, daß es wichtig ist, die Existenzgebiete der einzelnen Salze nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei einer Reihe verschiedener Temperaturen zu untersuchen, denn zweifellos war ja die Temperatur, bei der die Verdampfung erfolgte, starken Schwankungen unterworfen und gerade in den heißesten Zeiten wird sich dieselbe besonders kräftig vollzogen haben. So ist es klar, daß es wichtig ist, die Änderungen, die unsere Figur gerade bei höheren Temperaturen erfährt, zu studieren. Es hat denn auch van't Hoff diese Änderungen bis zu Temperaturen von 83° hinauf verfolgt und auch für einige tiefere Temperaturen dieselben ermittelt.

Die Umwandlungsvorgänge und die Methode ihrer Untersuchung.

Wie wir gesehen hatten, sind in den von uns betrachteten Fällen solche Lösungen, bei denen drei feste Stoffe neben Chlornatrium am Boden liegen, wo also drei Felder zusammenstoßen, nur bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur invariant. Druck und Temperatur können wir also noch variieren, ohne daß die Koexistenz dieser Felder gestört wird. Halten wir weiterhin den Druck konstant, so können wir immer noch über die Temperatur disponieren. Bei einer bestimmten Temperatur kann aber ein neuer Stoff bei der gegebenen Zusammensetzung der gesättigten Lösung stabil werden. Dann tritt ein neuer Bodenkörper auf und die Lösung wird nunmehr bei gegebenem Druck invariant. Ändern wir also jetzt die Temperatur weiter, so kann diese