

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DÄHELM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA,
T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

—
ACHTZIGSTER BAND

MIT 163 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1912

Über reziproke Salzpaare. II.

Das Salzpaar $K_2Cl_2—MgSO_4$, $MgCl_2—K_2SO_4$.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 12.)

Allgemeines.

In einer frühern Abhandlung¹⁾ ist das theoretische Verhalten der Schmelzen reziproker Salzpaare für zwei besondere Fälle auseinandergesetzt. Einer der beiden ist dann in dem Salzpaar $NaCl—K_2SO_4$; $KCl—Na_2SO_4$ praktisch verwirklicht²⁾.

Weitere Untersuchungen dieser Art liegen bis jetzt nicht vor, obwohl sie sowohl theoretisches wie manchmal auch erhebliches praktisches Interesse besitzen.

Die reziproken Salzpaare sind im allgemeinen den Dreiphasensystemen zuzurechnen, da alle Mischungen sich aus drei Salzen herstellen lassen. Es gibt zwar vier verschiedene Salze, die aber durch eine Gleichung miteinander verknüpft sind.

Die Gesetze für Schmelzen oder, was dasselbe ist, gesättigte Lösungen, in Dreiphasensystemen sind kürzlich von Schreinemakers³⁾ für den Fall ausführlich zusammengefasst, dass keine Mischkristalle auftreten, sich nur eine Flüssigkeit bildet, und der Dampf keine Rolle spielt. Hierdurch erscheint es überflüssig, die reziproken Salzpaare noch weiter theoretisch besonders zu behandeln, die den gleichen Bedingungen (keine Mischkristalle, kein Dampf) unterliegen. Man kann einfach das dort ausführlich auseinandergesetzte Verhalten auf die Schmelze reziproker Salzpaare anwenden.

Aus diesem Grunde soll auch hier nicht erst das allgemeine Ver-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 305, 327 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 343—356 (1908).

³⁾ „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre“ von Bakhuis Roozeboom, 3. Heft (1911).

halten der Schmelzen reziproker Salzpaare auseinandergesetzt werden¹⁾, bei denen Doppelsalze mit gleichen oder auch verschiedenen Metallen und Säureradikalen vorkommen, sondern es soll gleich auf das spezielle Salzpaar $(K_2, Mg)(Cl_2, SO_4)$ eingegangen werden.

Die Resultate, die die Untersuchungen des Salzpaars $(K_2, Mg)(Cl_2, SO_4)$ ergeben haben, sind leicht zu übersehen, wenn man das Verhalten der Salzmischungen, bei denen im Schmelzfluss nur vier Salze auftreten²⁾, berücksichtigt. Die Untersuchung hat ergeben, dass ausser den schon früher bekannten Salzen $(KMg)_2(SO_4)_3$ (Langbeinit) und $(KMg)Cl_3$ noch ein drittes Salz $(KMg)(ClSO_4)$ vorhanden ist. Letzteres ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von vier verschiedenen Radikalen von Interesse. Die Salze $(KMg)Cl_3$ und $(KMg)(ClSO_4)$ möchte ich Anhydro-carnallit und Anhydrokainit nennen, da Carnallit und Kainit die gleichen Formeln, aber mit $6H_2O$ und $3H_2O$ haben. Alle drei Salze schmelzen kongruent, so dass bei den gemischten Schmelzen Fälle vorkommen können, die bereits in den frühern Untersuchungen theoretisch genau auseinandergesetzt wurden.

Als Darstellungsform reziproker Salzpaare kann immer ein Quadrat benutzt werden. Hierbei ist es nötig, die Wertigkeit der Metalle und negativen Radikale derart zu berücksichtigen, dass alle vier Salze des reziproken Salzpaars gleichwertig sind. In dem untersuchten System hat man daher für die Darstellung als Salze $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 und K_2Cl_2 anzunehmen. Die Zusammensetzung irgend einer Mischung kann dann durch die Formel $x Mg(100 - x) K_2 y SO_4(100 - y) Cl_2$ angegeben werden. Sämtliche überhaupt denkbaren Mischungen werden umfasst, wenn x und y die Werte 0 bis 100 durchlaufen. Diese Darstellungsweise ist von mir mehrfach hervorgehoben worden³⁾.

Geht man auf das reguläre Tetraeder zurück, das alle Mischungen von vier verschiedenen chemischen Elementen oder Radikalen (z. B. SO_4) darstellen kann, so ersieht man sofort, dass sich ein Quadrat für die Mischungen reziproker Salzpaare als Durchschnitt des Tetraeders ergibt, wenn die Ecken desselben die beiden Metalle und Säurereste mit gleicher Wertigkeit darstellen. Hierbei ist die Zusammensetzung in Molprozenten und nicht in Gewichtsprozenten auszudrücken. Würde

¹⁾ Eine zusammenfassende Arbeit hierüber wird in den Abhandlungen für den VIII. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Amerika (Washington und New York) erscheinen.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 306—316 (1903).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 141, 142 (1906); 71, 1—18 (1911); Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 1559—1563 (1907); Kali 2, 207—212 (1908); Gesättigte Salzlösungen S. 134—156, Knapp, Halle 1908.

man aber nicht Elemente oder Radikale gleicher, sondern verschiedener Wertigkeit benutzen, z. B. K , Mg , Cl und SO_4 , so wäre der ebene Durchschnitt des Tetraeders, der alle Mischungen der reziproken Salzpaare umfasst, kein Quadrat. Die Figur, die dann erhalten wird, könnte man natürlich auch für die Darstellung benutzen. Ja es wäre sogar möglich, sich gleich auf Gewichtsverhältnisse zu beziehen, wobei man ein bestimmtes unregelmässiges Viereck als Darstellung erzielte. Auf die Verwendung dieser Art von Vierecken soll anderswo ausführlich eingegangen werden.

Hier soll das Quadrat zur Darstellung benutzt werden. Will man ohne Umrechnung auf Gewichtsprocente der Salze kommen, so hat man eine graphische Darstellung hinzuzunehmen, die an anderer Stelle¹⁾ näher auseinandergesetzt wurde.

In dem System $(K_2, Mg)(Cl_2, SO_4)$ hat man also sieben verschiedene Salze, die alle ein Schmelzpunktsmaximum besitzen. Jedes der Salze hat ein bestimmtes Ausscheidungsgebiet, und es muss sich die Fläche des Quadrats derart zerlegen, dass sechs verschiedene Mischungen entstehen, die ein Gleichgewicht von Schmelze mit drei verschiedenen Salzen darstellen. Eine Anzahl derselben muss eutektischen Mischungen entsprechen, andere können Übergangspunkte darstellen.

Um festzustellen, ob Übergangspunkte, also inkongruent gesättigte Lösungen auftreten, oder ob ein derartiges System nur ternäre eutektische Mischungen besitzt, hat man nur das früher für reziproke Salzpaare auseinandergesetzte Verhalten sinngemäss zu übertragen²⁾: In den Figuren 1 und 2 stellen die Punkte I, II, III und IV irgendwelche Salze dar, von denen angenommen wird, dass ihre Ausscheidungsgebiete

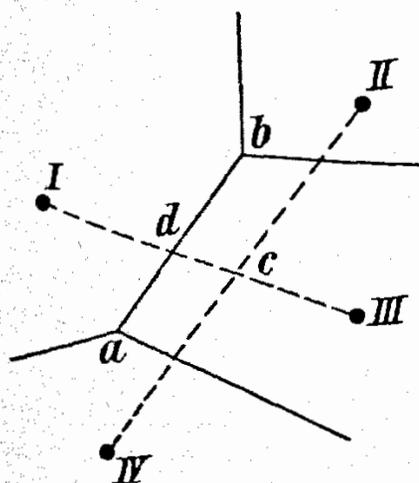


Fig. 1.

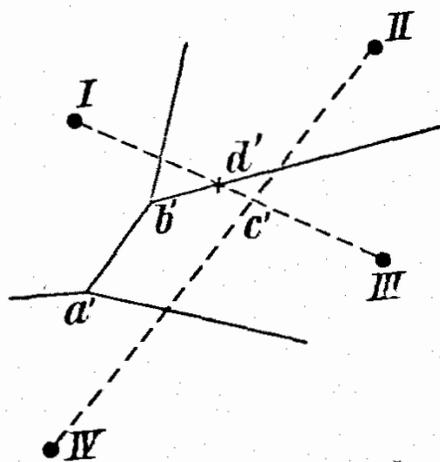


Fig. 2.

¹⁾ Über den Konversionssalpeter, Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 1—18 (1911); Metallurgie 1912 (im Druck).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 306—315 (1908).

zusammenstossen. Die beiden Figuren stellen dann die beiden Möglichkeiten dar, die auftreten können, wenn alle vier Salze ein Schmelzpunktsmaximum haben. Irgend ein Paar der gegenüberliegenden Salze muss ein stabiles Salzpaar darstellen, d. h. es muss eine Reihe geschmolzener Salzlösungen geben, die gleichzeitig beide Salze als Bodenkörper besitzen. In den Figuren ist I, III das stabile Paar, und die Mischungen auf ab und $a'b'$ sind die Schmelzen, die gleichzeitig beide als Bodenkörper enthalten.

Fig. 2 unterscheidet sich von 1 dadurch, dass beide Punkte a' und b' auf einer Seite der Verbindungslinie liegen. Mischung b' ist dann eine inkongruent gesättigte Schmelze oder Lösung, während die andern drei, a' , a und b , eutektische Mischungen sind: Mischung b' gibt das Gleichgewicht mit den drei Salzen I, II und III an, kann aber nicht aus einer Mischung dieser hergestellt werden.

Um nun in einem bestimmten Falle zu entscheiden, ob der Fall 1 oder 2 vorliegt, ist es nur nötig, die Mischung, die auf die auf der Verbindungslinie I, III—II, IV liegt, in bezug auf ihre Abkühlungskurve genau zu untersuchen. Im Fall 1 hat man eine Verzögerung (Ausscheidung von Salz III) und ein eutektisches Halten (Ausscheidung von I und III gemeinsam bei d); im Fall 2 hat man dagegen zweimalige Verzögerung bei c' bis d' (Ausscheidung von III) und d' bis b' (Ausscheidung von III und II gemeinsam) und Halten beim Umwandlungspunkt b' (Ausscheidung von I bei der Reaktion $b' + II = I + III$ bis zum Verschwinden von II).

Eine weitere Verfolgung der Mischungen auf den Linien I, III II, IV kann dann leicht Aufschluss darüber geben, welches der beiden Salzpaare stabil oder instabil ist: Bei der stabilen Mischung I, III ist das letzte Halten der Temperatur bei allen Mischungen von I und III in beiden Fällen stets bei der gleichen Temperatur (d oder b'), bei dem instabilen Paar II, IV dagegen bei zwei verschiedenen Temperaturen (b und a oder b' und a').

Die untersuchten Mischungen (K_2 — Mg) (Cl_2 — SO_4) ergaben folgendes. Es zeigte sich, dass es nur eine inkongruent gesättigte Schmelze gibt, während sich fünf ternäre Eutektika bilden. Dadurch zerlegt sich das Gebiet des Quadrats in fünf Teile. Vier derselben stellen für sich ein einfaches Dreistoffsystem dar mit einem ternären Eutektikum, das fünfte bezieht sich auf das Ausscheidungsgebiet der vier Salze, die einen ternären Übergangspunkt und ein Eutektikum besitzen. Jedes der fünf Gebiete enthält die neue Verbindung $KMgClSO_4$. Die Fig. 5 zeigt ihre Verbindung in dem Quadrate.

Die vier binären Systeme.

Von den vier binären Systemen waren bis jetzt drei bekannt. Die Mischungen K_2SO_4 — $MgSO_4$ wurde von Nacken¹⁾ untersucht. Die Verbindung $(KMg)_2(SO_4)_3$, der Langbeinit, bildet mit $MgSO_4$ und K_2SO_4 zwei Eutektika. αK_2SO_4 , das oberhalb 595° das beständigere Salz ist, soll Mischkristalle in beschränkter Masse auf Zusatz von $MgSO_4$ bilden, βK_2SO_4 dagegen nicht. Das System K_2SO_4 — K_2Cl_2 wurde von mir untersucht²⁾. Es bildet sich ein Eutektikum aus. Das dritte System KCl — $MgCl_2$ untersuchte Menge³⁾. Er glaubte, ausser dem Doppelsalze $KMgCl_3$ noch das Salz K_2MgCl_4 gefunden zu haben. Letzteres sollte ein geringes Schmelzpunktsmaximum besitzen. Rechnet man aber seine Zahlen auf die Moleküle K_2Cl_2 und $MgCl_2$ statt KCl und $MgCl_2$ um, so erhält man folgende Werte:

Mol-% K_2Cl_2	0	5.0	8.5	15.6	23.5	27.2	28.5	30.2
Erste Verzögerung	711	684	651	609	527	—	475	479
Eutektisches Halten	—	468	470	472	475	473	470	473
Mol-% K_2Cl_2	31.6	36.9	37.9	41.5	46.3	50.0	51.6	52.9
Erste Verzögerung	485	484	486	464	446	—	449	474
Eutektisches Halten	478	432	436	433	431	437	423	427
Mol-% K_2Cl_2	55.9	59.0	65.6	75.2	86.2	97.2	100	
Erste Verzögerung	512	561	616	697	740	752	776	
Eutektisches Halten	426	427	426	425	426	426	—	

Werden diese Zahlen graphisch dargestellt, so erhält man die Fig. 3. Man erkennt, dass hiernach zu der Annahme einer Verbindung K_2MgCl_4 durchaus keine Veranlassung vorliegt. Neu zu untersuchen war das System $MgSO_4$ — $MgCl_2$. Es zeigte sich, dass dieses gleich K_2SO_4 — K_2Cl_2 ein Eutektikum aufwies. Gefunden wurden folgende Werte:

¹⁾ Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1907.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 343 (1908).

³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 72, 173 (1911).

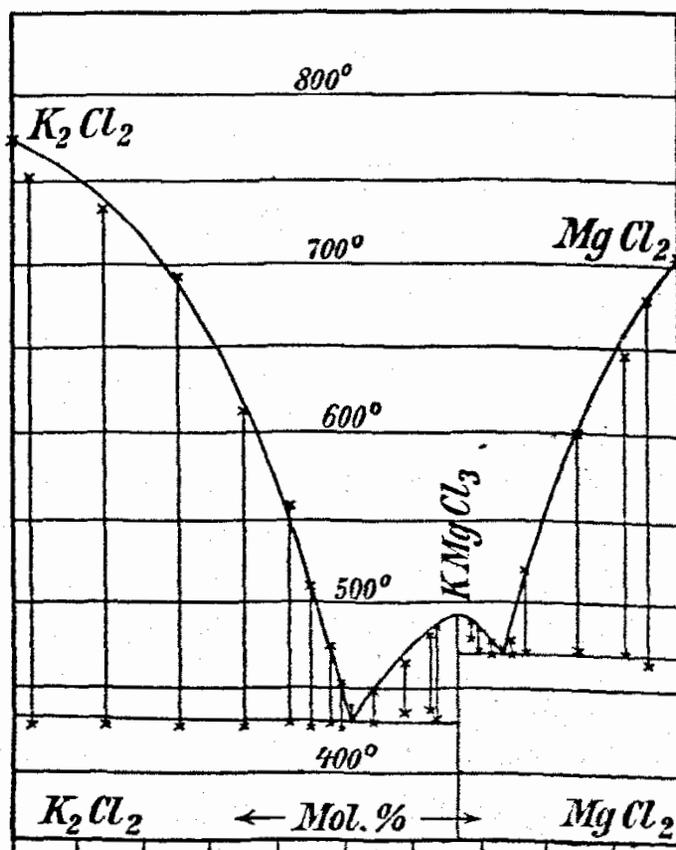


Fig. 3.

Tabelle 1.

Versuchsnummer	19	17	11	9	8	6	5	4
Mol-% $MgCl_2$	0	40	50	60	70	80	90	100
Erste Verzögerung	1185	1040	950	908	808	—	708	703
Eutektisches Halten	—	650	673	664	667	667	667	—

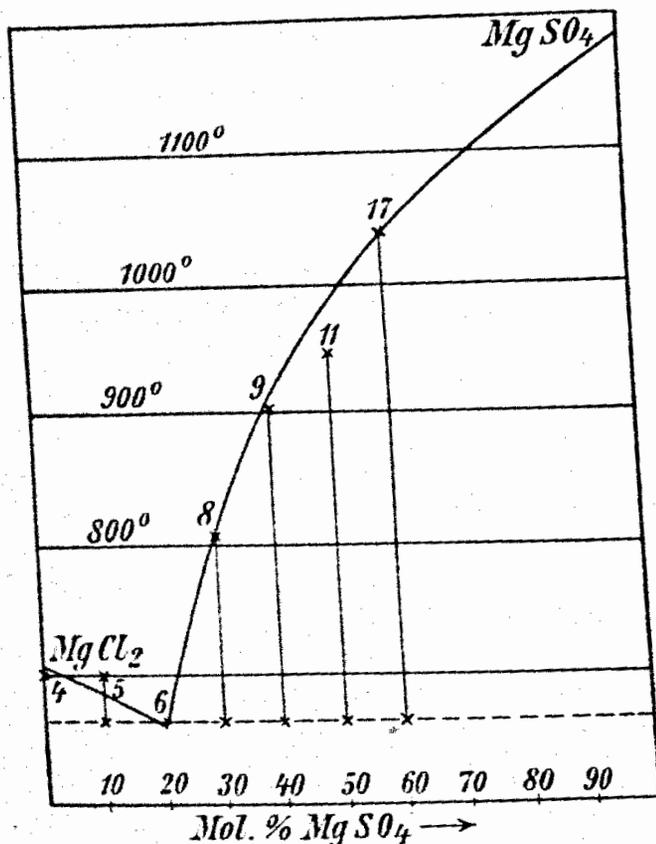


Fig. 4.

Ausser dem Schmelzpunkt 1185° wurde für $MgSO_4$ bei andern Versuchen 1132 und 1145° gefunden. Die verschiedenen Zahlen sind auf teilweise Zersetzung zurückzuführen. Als bester Wert wurde der Maximalwert 1185° angenommen, bei dem auch die Haltezeit die längste war. Es wurde auch bei dem Schmelzpunkt 1132° eine zweite Verzögerung bei 1008° beobachtet, die vielleicht der Mischung mit MgO zukommt. Trägt man die Werte graphisch auf, so erhält man Fig. 4. Die Beobachtung bei $MgSO_4$ -

reichen Mischungen ist schwierig, da bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur starke Zersetzung unter Bildung MgO eintritt.

Die Art der Versuche.

Zum Schmelzen bei den Versuchen benutzte ich einen elektrischen Ofen, den ich bereits mehrfach beschrieben habe¹⁾. Der Ofen ist ähnlich den von Prof. Friedrich benutzten Widerstandsöfen. Widerstandsmasse ist gepulverte und gesiebte Retortenkohle, die einen Tiegel aus Magnesit oder Dynamidon (hauptsächlich Al_2O_3) umgibt. In dem Tiegel befindet sich ein anderer, der die zu schmelzenden Salze aufnimmt. Bei den Versuchen wurde entweder ein Platintiegel oder ein Tiegel aus Silundum (eine Art von Siliciumcarbid) benutzt. Die Silundumtiegel sind für diesen Zweck ausgezeichnet zu gebrauchen und ersetzen das Platin vollständig.

¹⁾ Metallurgie VIII, 597–608 (1911); Zeitschr. f. anorg. Chemie 73, 214 (1911).

Die eine im Handel erhältliche Grösse ist auch gerade die richtige (Inhalt ca. 20 ccm). Bei Temperaturen über 1000° scheint das Silundum das schmelzende Sulfat teilweise zu reduzieren unter Bildung von CO oder CO_2 . Man ersetzt es daher bei den $MgSO_4$ -reichen Mischungen besser durch einen Platintiegel.

Die Messung der Temperatur geschah mit einem Platin-Platinrhodium-element, indem die zweite Lötstelle auf 100° gehalten wurde. Einzelne Schmelzen wurden nach dem Versuche analysiert und zeigten nur geringe Abweichung von dem Mischungsverhältnis der zusammengebrachten Salze. Als Ausgangsmaterialien wurden Salze von Kahlbaum benutzt. $MgCl_2$ und $MgSO_4$ hatten einen geringen Gehalt an MgO .

Es wurden absichtlich nur so viel Versuche gemacht, dass das Verhalten aller Mischungen gerade zu übersehen war. Die Isothermen, die aus den Versuchen interpoliert sind, können daher in Wirklichkeit zum Teil etwas anders verlaufen. Die Untersuchung ist eben als Typus behandelt, da sich noch Hunderte von Salzpaaren finden werden, die ihm in vieler Beziehung ähnlich sind.

Besonders wichtig bei diesen Versuchen an reziproken Salzpaaren ist die Auffindung neuer Salze.

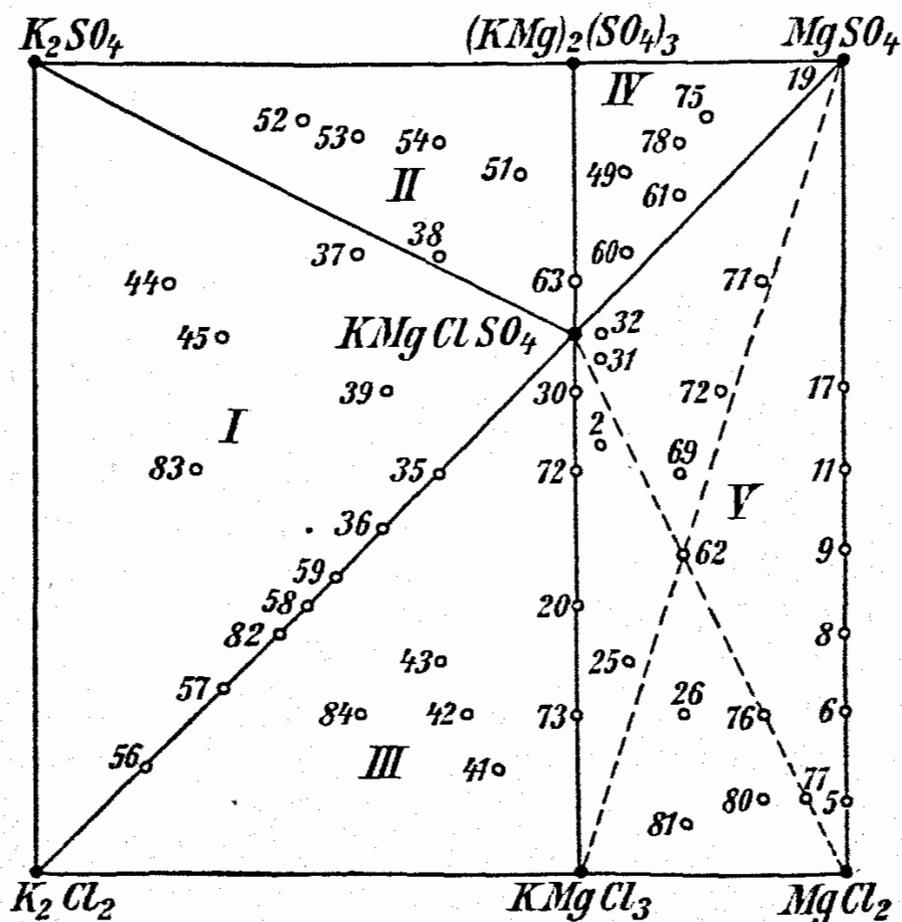


Fig. 5.

Die an $MgSO_4$ reichen Mischungen versetzen sich bei Erhitzung auf höhere Temperaturen, ihre Ableitungskurven zeigen daher auch gewisse Unregelmäßigkeiten. Bei der Beurteilung der verschiedenen Ableitungskurven wurde besonderer Wert auf die letzten Haltepunkte gelegt, da hierdurch die Gebiete mit gleichem Eutektikum (oder Übereingangsunkt) am besten zu bestimmen sind.

Das Salz $KMgClSO_4$.

Von besonderem Interesse ist das neue Salz $(K,Mg)(ClSO_4)$. Es hat einen konstanten Schmelzpunkt bei etwa 230° . Es ist schwierig, das Salz vollständig rein zu erhalten, da beim Erhitzen der Salze KCl und $MgCl_2$ bis zum Zusammenbruch nicht Zersetzung eintritt und auch $MgSO_4$ an und für sich nicht chemisch rein ist. Der Schmelzpunkt wurde daher aus Nachbarwerten interpoliert. Am besten erhält man das Salz, wenn man die richtige Mischung der Salze fein pulvert und im zugehenden Paraffelsteigel vor dem Gefälle schmelzt. Die Temperatur kann hierbei nicht so hoch steigen, dass in grösserem Masse Zersetzung

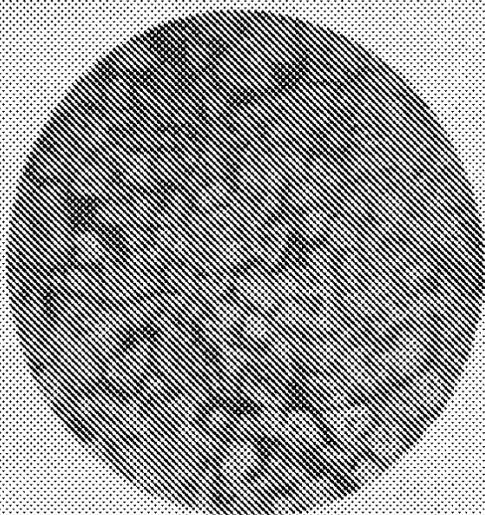


Fig. 6.

eintritt. Man erhält so eine fast klare Schmelze, die ein schönes Bild des Eutektikums zeigt. Es bilden sich von gewissen Kristallisationsaussetern aus kleine, scheinbar dreieckige Kristalle — wohl kleine Tetraeder —, die scheinlich die ganze Schmelze ausfüllen. Die Verbindung erwies sich im Dünnschnitt als regulär kristallisierend. Fig. 6 zeigt eine Mikrophotographie mit nur 35facher Vergrößerung. Die Kristalle liegen fast lückenlos aneinander, ein Zeichen dafür, dass die Zusammensetzung nur wenig von der der Salze $KMgClSO_4$ abweicht. Die Untersuchung einer Anzahl anderer Schmelzen im Dünnschnitt bestätigte die Verbindung $KMgClSO_4$.

Sehr interessant wäre es, wenn sich dieses Salz in den Kalklagern finde. Die Möglichkeit scheint vorhanden zu sein. Wie in den gesättigten Lösungen bei höherer Temperatur an Stelle des Schwefels $(K,Mg)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ der Leucht. $(K,Mg)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ tritt und an dessen Stelle scheinlich das wasserfreie Salz der Leucht. an könnte auch für das wasserfreie Salz, den Kalk, $KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$, das wasser-

freie Salz, der „Anhydrokainit“, treten. Der Name Anhydrokainit soll nur bedeuten, dass das Salz seiner chemischen Formel nach sich von dem Kainit durch den Mangel an Kristallwasser unterscheidet. Die Salze stehen sich kristallographisch vollständig fern. Nach den Untersuchungen von van Hoff¹⁾ verschwindet der Kainit bei 88° als Bodenkörper der gesättigten Lösungen. In Analogie mit andern Salzen könnte schon unterhalb dieser Temperatur das Anhydrid auftreten. Wenn das Salz von van Hoff nicht gefunden wurde, so ist es möglich, dass hierzu Verzögerungen bei seiner Bildung schuld sind, die durch den komplexen Charakter des Salzes und seiner verhältnismässig hohen Molekulare 15 begründet sind. Da das Salz regulär kristallisiert, muss es sich im Kalklager verhältnismässig leicht auffinden.

Auch $KMgCl_2$ tritt wohl bei höherer Temperatur an Stelle von Gemaalit als Bodenkörper auf. Das von van Hoff und Meyerhoffer angegebene Löslichkeitsdiagramm der Salzmischungen $KCl-MgCl_2$ ist daher bei höhern Temperaturen möglicherweise noch anders²⁾.

Die einzelnen Zustandsfelder.

Die 1 gibt die Verteilung der Zustandsfelder und die untersuchten Mischungen an.

1. Salzmischungen $K_2Cl_2-K_2SO_4-KClMgSO_4$.

Auf der Linie $K_2Cl_2-KClMgSO_4$ wurden folgende Mischungen untersucht, die ein binäres Eutektikum bei 665° zeigen.

Tabelle 2.

Vorbereitung	54	57	52	58	59	56	55	Verteilung Temperatur Eutektikum
Mol-% Mg	15.0	20.0	30	36.0	50.0	60.0	50	
Mol-% SO_4	13.3	20.0	35	38.0	50.0	60.0	50	
Erste Festschmelze	737°	687°	667°	—	730°	715°	750°	
Eutektische Haltemeit	685°	655°	665°	665°	657°	675°	672°	

Die Mischungen innerhalb des Dreiecks ergaben eine eutektische Schmelztemperatur von 665°.

Tabelle 3.

Vorbereitung	57	44	45	53	55	Verteilung Temperatur Eutektikum
Mol-% Mg	40	15	25	30	45	
Mol-% SO_4	57	75	67	55	55	
Erste Festschmelze	750°	695°	765°	—	705°	
Zweite Festschmelze	687°	707°	—	675°	675°	
Eutektische Haltemeit	665°	665°	665°	665°	670°	665°

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 61 (1900).

II. Salzmischungen K_2CO_3 — $KMgCl_2$ — $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$

Untersucht wurden folgende Mischungen:

Tabelle I.

Versuchsnummer	37	38	39	40	41	Temperatur- punkt der Umkehrung
Mol-% K_2CO_3	40	45	50	55	60	
Mol-% $KMgCl_2$	60	55	50	45	40	
Reine Zusammeng.	730°	670°	607°	570°	500°	
Reine Salze	630°	630°	630°	630°	630°	

Die zweiten Halbwerten der Mischungen 37 und 38 bei 650 und 673°, die besonders deutlich waren, lassen auf eine eutektische Temperatur von 650° zwischen K_2CO_3 und $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ schließen. Die Mischungen 39, 41, 44, 52 und 53 zeigen auch noch mehr oder weniger scharf eine Verzögerung zwischen 550—565°, die auf die Umwandlung von K_2CO_3 zurückzuführen ist.

III. Salzmischungen K_2CO_3 — $KMgCl_2$ — $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$

Untersucht wurden folgende Mischungen:

Tabelle II.

Versuchsnummer	42	43	44	45	Temperatur- punkt der Umkehrung
Mol-% K_2CO_3	40	45	50	55	
Mol-% $KMgCl_2$	60	55	50	45	
Reine Zusammeng.	630°	600°	570°	520°	
Reine Salze	630°	630°	630°	630°	

Auf der Gemischlinie fand sich eine höhere eutektische Schmelztemperatur K_2CO_3 — $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ von 433°.

Tabelle III.

Versuchsnummer	46	47	48	49	Temperatur- punkt der Umkehrung
Mol-% K_2CO_3	60	65	70	75	
Mol-% $KMgCl_2$	40	35	30	25	
Reine Zusammeng.	500°	460°	420°	380°	
Reine Salze	630°	630°	630°	630°	

IV. Salzmischungen $(KMgCl_2 \cdot 6H_2O)$ — $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ — K_2CO_3

Bei den Mischungen in diesem Bereich trat beim Schmelzen Zer-
setzung auf. Mischung 50 zeigte eine Verzögerung bei 525° und eine
lange Halbwertzeit von 2 Minuten bei 502°, weshalb diese Temperatur
als eutektische Temperatur zwischen $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $(KMgCl_2 \cdot 6H_2O)$ an-
genommen wurde.

In dem Dreieck wurden untersucht:

Versuchsnummer	60	49	61	46	76	Temperat. Eutaktikum
Mol-% Mg	78	73	63	55	48	
Mol-% Mg_2	77	77	66	59	50	
Erste Verzögerung	870°	825°	825°	850°	815°	
Zweite Verzögerung	---	---	800°	---	---	
Statistische Halbwertzeit 545°	530°	545°	545°	540°	540°	

Als eutaktische Halbwertzeit wurde 545° angenommen, da Versuch 61 besonders deutlich war. Als Temperatur des Eutaktikums zwischen $MgSO_4$ und $KMgClSO_4$ wurde aus der zweiten Verzögerung von 61 der Wert 870° angenommen.

V. Salzmischungen: $MgSO_4$ — $MgCl_2$ — $KMgCl_2$ — $KMgClSO_4$.

Die Salzmischen in diesem Viereck lassen auf eine Übergangstemperatur bei 480° und eine eutaktische Temperatur bei 415° schließen (vgl. Tabelle 8, S. 12).

Als Resultate lassen sich eine Zerlegung des Vierecks in zwei Dreiecke nicht an, daher ist es notwendig, einen ternären Übergangspunkt und ein Eutaktikum anzunehmen.

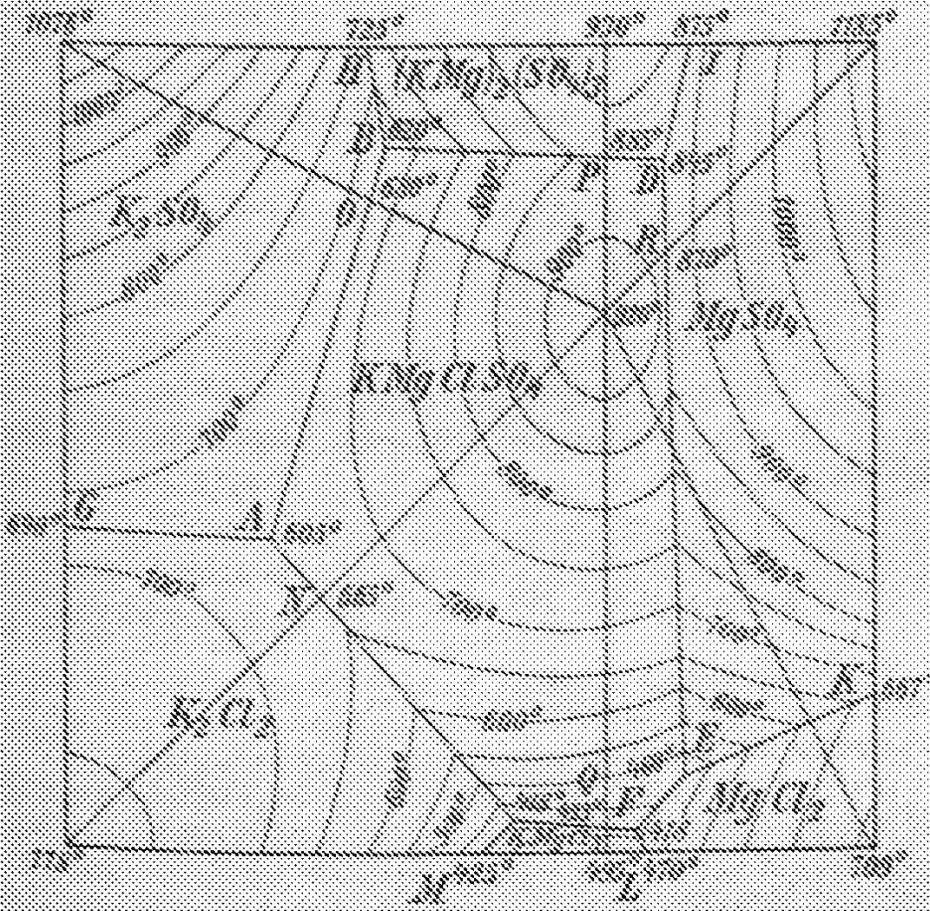


Fig. 7.

Tabelle 8.

Versuchsnummer	71	32	31	72	2	69	62	78	76	25	26	77	80	8
Mol-% Mg	90	70	70	85	70	80	80	97	90	73	80	95	90	8
Mol-% SO ₄	73	67	63	60	53	50	40	20	20	27	20	5	90	8
Erste Verzögerung	885°	918°	910°	920°	797°	853°	800°	665°	600°	695°	575°	578°	590°	48
Zweite Verzögerung	800°	—	—	735°	—	737°	—	625°	—	—	—	—	460°	47
Dritte Verzögerung	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eutekt. Haltezeit	408°	—	—	425°	—	425°	422°	—	—	418°	—	—	—	43

Zusammenfassung zu einem Gesamtbilde.

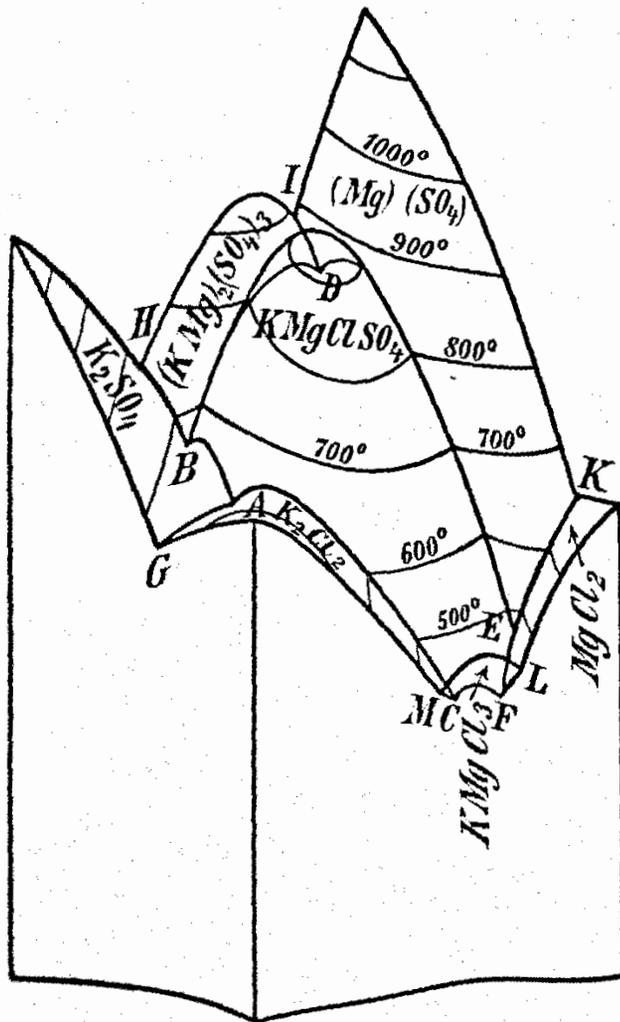


Fig. 8.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.
Im Februar 1912.

Die erhaltenen Resultate wurden in der Art zusammengefasst, wie es Fig. 7 zeigt. Die Isothermen sind möglichst genau interpoliert, ebenso die eutektischen Punkte. Das Bild lässt sich auch räumlich darstellen, wie dieses in Fig. 8 geschehen ist. Die Bezeichnung in beiden Figuren ist dieselbe. Die Verbindung $KMgClSO_4$ zeigt sich deutlich in der Kuppe der Figur. Die Punkte A, B, C, D und F sind die fünf ternären Eutektika; E ist der Übergangspunkt. Die binären Eutektika im Innern des Quadrates sind durch die Punkte N, O, P, Q und R dargestellt. Die Figuren bedürfen sonst weiter keiner Erklärung.

Lö

sä
gi
di
di
d
n
c
t
s