XXIII. Über das Krystallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagernstätten.

Von

H. E. Boeke in Königsberg i. Pr.

(Mit 13 Textfiguren.)

Einleitung.

Bekanntlich wird der Brombedarf der Industrie in Europa ¹⁾ gedeckt aus den Endlaugen, welche bei der Verarbeitung der carnallitischen Kalisalze gewonnen werden. Nach Kubierschky ²⁾ enthält das Rohcarnallit genannte natürliche Salzgemisch 0,15 bis 0,25% Br, das Carnallitmineral 0,25 bis 0,42%. Allgemein wird angenommen, daß das Brom als isomorphe Vertretung des Chlors im Carnallit und ebenso im Bischofit und Tachhydrit vorhanden ist. Nach den angegebenen Zahlen würden also auf 100 Mol. Chlor in dem Mineral Carnallit 0,3 bis 0,5 Mol. Brom vorkommen. Auch für den Bischofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ der Kalisalzlagernstätten wird ein relativ hoher Bromgehalt (0,5%) angegeben ³⁾. Zahlen über den mittleren Bromgehalt von Tachhydrit $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ sind mir nicht bekannt.

Die nicht magnesiumhaltigen Chlorsalze der Lagerstätten dagegen, Steinsalz, Sylvit und weiterhin auch Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ kämen nach den bisherigen Ansichten in bezug auf Bromgehalt den ersteren gegenüber nicht in Betracht. Andererseits ist die Mischkrystallbildung von KCl und KBr von Fock ⁴⁾ nachgewiesen. Über isomorphe Vertretung von Chlor durch Brom im aus wässriger Lösung gebildeten Steinsalze und im Kainit sind keine Untersuchungen veröffentlicht.

1) In Amerika wird Brom aus den Mutterlaugen der Kochsalzgewinnung abgeschieden (Muspratt's Handbuch d. Techn. Chemie 1888, 1, 2004).

2) Die Deutsche Kaliindustrie, 1907, 60.

3) Vergl. E. Erdmann in Deutschlands Kalibergbau 1907, 9.

4) Diese Zeitschr. 1897, 28, 358—362.

Zur leichteren Übersicht der vorliegenden Abhandlung ist die Reihenfolge der Abschnitte nachfolgend zusammengestellt.

A. Synthetischer Teil S. 347.

- I. Untersuchungsmethoden S. 347. a) Darstellung der Krystalle.
b) Löslichkeitsbestimmungen. c) Analytische Methoden.
- II. Gleichgewichtsdiagramm der Salze und Lösungen, bestehend aus K, Mg, Cl, Br mit Wasser bei 25° S. 351. a) $KCl-MgCl_2-H_2O$.
b) $KBr-MgBr_2-H_2O$. c) $MgCl_2-MgBr_2-H_2O$. d) $KCl-KBr-H_2O$.
e) Carnallit-Bromcarnallit. f) Die mit Carnallit-, bzw. Bromcarnallitmischkrystallen im Gleichgewichte stehenden Mischkrystalle von Kaliumchlorid und -bromid. g) Vollständiges Gleichgewichtsdiagramm des Systemes K, Mg, Cl, Br, H_2O bei 25° .
- III. Das System $NaCl-NaBr-H_2O$ S. 360.
- IV. Krystallisation der Lösungen von K, Mg, Cl mit kleinem Bromgehalt unter gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium S. 363.
a) Chlorkalium und $NaCl$. b) Carnallit und $NaCl$.
- V. Tachhydrit und Kainit S. 364.
- VI. Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichte bei kleinem Bromgehalt der Lösung S. 365.

B. Anwendungen auf das natürliche Vorkommen S. 366.

- I. Schlußfolgerungen aus dem synthetischen Teil S. 366.
- II. Analytische Methode der Bestimmung von Bromid neben stark überwiegendem Chlorid, sowie über die Bestimmung von Carnallit S. 367.
- III. Chemisches Profil der Salzablagerung von der Anhydritregion bis zum Salzton im Berlepsch-Bergwerk, Staßfurt S. 369.
- IV. Chemische Profile durch Salzablagerungen von Salzdetfurth S. 373.
- V. Die van 't Hoff'schen Versuchsergebnisse im Vergleich mit den natürlichen Vorkommnissen S. 374.
- VI. Überblick über den Bromgehalt der Norddeutschen Kalisalze S. 382.

C. Über das Fehlen von Jod in den Kalisalzen S. 388.

A. Synthetischer Teil.

I. Untersuchungsmethoden.

a) Darstellung der Krystalle. Die in Frage kommenden Mischkrystalle wurden gezüchtet, indem einige hundert Gramme der entsprechenden Lösungen¹⁾ der langsamen Verdunstung ausgesetzt wurden. Die Lösungen

1) Alle benutzten Materialien waren von Merck pro analysi bezogen.

befanden sich über Chlorcalcium, resp. Schwefelsäure in einem teilweise evacuieren Exsiccator, welcher in einem Thermostaten bei 25° gehalten wurde. Die successive Krystallabscheidung wurde unter dem Polarisationsmikroskope verfolgt. War eine zur Analyse genügende Menge (ca. 1,5 g) Krystalle ausgeschieden, so wurde die Zusammensetzung von Lösung und Krystallen analytisch bestimmt.

Eine schon von vielen empfundene Schwierigkeit ist die Trennung von Krystallen und anhängender Mutterlauge.

Gewöhnlich wird Absaugen der Krystalle auf dem Saugeutrichter und Abpressen zwischen Filtrierpapier angegeben¹⁾. Diese Methode versagt aber, wenn die Krystalle an der Luft verderben, z. B. sehr hygroskopisch sind, wie es bei den Mischkrystallen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ der Fall ist. Es zeigte sich, daß sie bei dem Abpressen mehr Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, als sie an das Filtrierpapier abgeben. Überdies ist die Mutterlauge bei derartig löslichen Salzen so viskös, daß nach dem Absaugen häufig ca. ein Viertel der abgesonderten Masse aus Mutterlauge besteht²⁾. Von van Bijlert³⁾ ist deshalb eine indirecte Methode zur Bestimmung der Quantität anhängender Mutterlauge angegeben, welche vielfach befolgt wird. Er setzt eine bekannte Menge einer indifferenten Substanz zur Lösung hinzu und bestimmt den Gehalt der feuchten Krystallmasse an dieser Substanz. Eine einfache Proportionalitätsrechnung gibt dann die Menge der anhaftenden Mutterlauge. Diese Methode hat aber viele Mängel: 1. ist es in den meisten Fällen fraglich, ob die hinzugefügte Substanz wirklich indifferent ist, d. h. das Gleichgewicht nicht verschiebt⁴⁾; 2. muß die Menge Indicator klein sein, dadurch vergrößert sich aber der Analysenfehler stark bei der Berechnung; 3. möchte ich darauf hinweisen, daß der Methode ein theoretischer Fehler anhaftet. Die anhängende Mutterlauge befindet sich nämlich in einer adsorbierten Schicht, und in dieser wird der Gehalt an gelöster Substanz nicht übereinstimmen mit demjenigen in der Hauptmenge der Lauge, es muß eine Art Verteilungerscheinung auftreten. Die Proportionalitätsrechnung ist also principiell nicht berechtigt, und der hinzukommende Factor bleibt im allgemeinen unbekannt. Ein Beispiel möge das Gewicht des oben genannten Einwandes erläutern. Nehmen wir kubische Krystalle an von $0,2 \times 0,2 \times 0,2$ mm; zur Schätzung der Dicke einer adsorbierten Schicht benutzen wir Magnus' Zahl von 8μ für die Adsorption von Schwefeldioxyd auf Glas⁵⁾; setzen wir die spezifischen Gewichte von Krystall und Lauge gleich, dann ist also:

$$\frac{\text{Gewicht adsorbierte Mutterlauge}}{\text{Gewicht Krystalle}} = 0,24,$$

so daß auf 1 g Krystalle nach dieser Schätzung 0,24 g Lauge adsorbiert sein würde. Also kann der Einfluß dieser capillaren Adsorption unter Umständen deutlich ins Gewicht fallen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde die anhaftende Mutterlauge auf verschiedene Weise entfernt, resp. in Rechnung gebracht, je nach der

1) Z. B. Bakhuis Roozeboom $KClO_3 \cdot TiClO_3$. Zeitschr. f. phys. Chemie 1891, 8, 532. Ausz. diese Zeitschr. 22, 602.

2) Vergl. Feit, Journ. f. prakt. Ch. n. F. 1894, 39, 373.

3) Zeitschr. f. phys. Chemie 1894, 8, 343—366.

4) Eine solche Gleichgewichtsverschiebung erwähnt van Merum-Terwogt. Br — J. Zeitschr. f. phys. Chemie 1905, 47, 214.

5) Ostwald, Lehrb. d. Allg. Ch. 112, 387.

Art der betreffenden Salze. Nicht hygroskopische und weniger lösliche Salze, wie Mischkrystalle von KCl und KBr , wurden in einigen Fällen durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier rein erhalten, aber häufiger und — meiner Meinung nach — besser durch feines Pulverisieren und Auswaschen während des Absaugens mittels einiger Tropfen Wasser. Bei der kurzen Berührung von Lösungsmittel und Krystallen wird wohl eine gesättigte Lösung nicht entstehen können, es wird sich nur eine dünne äußere Schicht der Mischkrystalle auflösen, wodurch eine Änderung in der Zusammensetzung der Mischkrystalle nicht eintreten kann; die ursprüngliche Mutterlauge wird aber vollständig entfernt. Nach dem Auswaschen wurde bei 130° bis 140° getrocknet. Insbesondere ist diese Methode zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob eine Komponente der Lösung in den Krystallen überhaupt in isomorpher Mischung auftritt, da es ja in dem Falle ganz besonders darauf ankommt, die letzte Spur der Mutterlauge zu entfernen. Ein weiterer Vorteil der Auswaschmethode gegenüber dem Abpressen besteht darin, daß man die Krystalle viel mehr zerkleinern und so eventuelle Einschlüsse beseitigen kann.

Für die sehr hygroskopischen Salze mußte, wie gesagt, ein anderes Verfahren angewendet werden. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge so weit wie möglich getrennt durch Ausschleudern in einer Handzentrifuge, welche 10 000 Drehungen in der Minute machte. Die Menge anhaftender Mutterlauge blieb nach diesem Verfahren in den meisten Fällen unter 10%¹⁾. Diese Menge war aus den Analysendaten der Cl - und Br -Bestimmungen durch Berechnung festzustellen. Diese Berechnung setzt voraus, daß die stöchiometrische Formel der Mischkrystalle bekannt ist, und läßt den dritten der gegen die van Bijlertsche Methode eingebrachten Einwände (die Nichtberücksichtigung der capillaren Adsorption) bestehen.

Als concretes Beispiel für die Berechnung sei ein bestimmter Mischkrystall $Mg(Cl, Br)_2 \cdot 6H_2O$ genommen. Auf 100 g der analysierten Mischkrystalle + anhaftenden Mutterlauge sind:

	x g Krystalle
	100 — x g Lauge.
Es sind:	
in der Lauge auf	100 g k g Cl l g Br ,
in den Krystallen auf	100 g y g Cl z g Br ,
in der feuchten Krystallmasse auf	100 g m g Cl n g Br .

1) Feit (l. c.) bestimmte nach dem Absaugen auf dem Saugetrichter beim Bromcarnallit rund 22% anhängende Mutterlauge.

Die Mengen Mg und H_2O in den Krystallen sind von y und z stöchiometrisch abhängig. Setzen wir die durch ein Gramm Cl bedingte Menge $Mg + H_2O$:

$$\frac{24,36 + 6 \cdot 18,02}{2 \cdot 35,45} = A^1);$$

ebenso die einem Gramm Brom entsprechende Menge $Mg + H_2O$

$$\frac{24,36 + 6 \cdot 18,02}{2 \cdot 79,96} = B^1),$$

dann besteht die Gleichung:

$$Ay + Bz = 100 - y - z. \quad (1)$$

Für den Chlor- und Bromgehalt des feuchten Krystallmaterials gelten die Gleichungen:

$$\frac{x}{100} y + \frac{100 - x}{100} k = m \quad (2)$$

$$\frac{x}{100} z + \frac{100 - x}{100} l = n. \quad (3)$$

Aus diesen drei Gleichungen mit drei Unbekannten kann man $100 - x$, also den Prozentgehalt anhaftender Mutterlauge in der analysierten Krystallmasse, berechnen:

$$100 - x = 100 \frac{100 - (A + 1) m - (B + 1) n}{100 - (A + 1) k - (B + 1) l}.$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) ergeben sich y und z , und damit ist die wirkliche Zusammensetzung der Mischkrystalle bekannt.

b) Die Löslichkeitsbestimmungen. Wo nur die Zusammensetzung der Lösung, welche mit einem Bodenkörper oder mehreren im Gleichgewichte ist, festzustellen war und nicht die Zusammensetzung dieser Bodenkörper selbst, wurden Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt nach dem von Noyes²⁾ angegebenen Verfahren (bei dem ein im Wasserbade von bestimmter Temperatur rotierendes Rad benutzt wird, auf welchem Röhrchen mit den zu untersuchenden Körpern befestigt sind).

c) Analytische Methoden. In bezug auf die Analysen kam in erster Linie die quantitative Bestimmung von Br und J neben Cl in Betracht. Hierzu wurde die Methode von Friedheim und Meyer³⁾ gewählt; sie haben die zahlreichen Methoden zur Lösung der genannten Aufgabe zusammengestellt und untersucht, und nach eingehender Prüfung das beste und einfachste Verfahren combinirt. Aus der gemischten Lösung von

1) Die Zahlen in der Gleichung sind die Molekulargewichte von Mg , H_2O , Cl und Br .

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 1892, 9, 606.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1892, 1, 407.

Chlorid, Bromid und Jodid wird nur das Jod (quantitativ) freigemacht mittels Kaliumarseniat und Schwefelsäure. Es wird überdestilliert, in *KJ*-Lösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert. Aus der Lösung von Chlorid und Bromid wird das *Br* ebenfalls für sich quantitativ ausgeschieden durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure und nach dem Auffangen in *KJ*-Lösung titriert. Das Chlorid kann im Rückstande gravimetrisch bestimmt werden, ich habe es aber vorgezogen — weil jedesmal nur *Cl* neben *Br* oder *Cl* neben *J* zu bestimmen war —, die beiden Halogene zusammen mit Silbernitrat zu titrieren. Diese Titration wurde nach Mohr ausgeführt, wenn nur Alkalihalogenid zu bestimmen war. Die Mohrsche Methode zeigte sich aber als weniger genau, wenn sich auch *Mg* in der Lösung befand — wahrscheinlich wegen einer spurenweisen Zersetzung von *Mg*-Halogenid während der Mischkrystallzüchtung —. In letzterem Falle wurde immer das Volhardsche Verfahren angewandt. Die Methode von Friedheim und Meyer lieferte bei den Kontrollbestimmungen mit bekannten Quantitäten Bromid und Jodid sehr gute Resultate. Nur zeigte es sich vorteilhaft, die Vorlage mit dem Ableitungsrohre des Destillationskolbens durch einen Kautschukstopfen fest zu verbinden, um einer Verdunstung des Halogens vorzubeugen.

Die Bestimmung der sehr kleinen Brommengen in den natürlichen Salzgemischen wird in dem entsprechenden Abschnitte besprochen werden.

Die Magnesiabestimmungen wurden nach der gewöhnlichen Methode von Gibbs durch Wägung als $Mg_2P_2O_7$ ausgeführt. Für Kalifeststellungen neben Magnesia habe ich nicht die directe Methode gewählt, welche z. B. Löwenherz¹⁾ angibt, sondern einer indirecten Methode den Vorzug gegeben, nämlich der Wägung von *K* und *Mg* zusammen als Sulfat und die Einzelbestimmung von *Mg*. Kalium kommt in den Lösungen, welche Carnallit oder Bromcarnallit als Bodenkörper enthalten, in bezug auf *Mg* nur in kleiner Menge vor, aber gerade dann sind die beiden einfachen und fehlerfreien Operationen der Sulfat- und gesonderten *Mg*-Bestimmung exacter als eine directe Trennung und Bestimmung von Kalium.

II. Gleichgewichtsdiagramm der Salze und Lösungen, bestehend aus *K*, *Mg*, *Cl* und *Br* mit Wasser bei 25°.

a) *KCl-MgCl₂-H₂O*. Das Diagramm bei 25° ist aus den Untersuchungen von van 't Hoff und Meyerhoffer²⁾ bekannt. Es tritt dabei ein Doppelsalz auf, der rhombische, pseudohexagonale Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1894, 13, 473. Ausz. diese Zeitschr. 26, 637.

2) Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1897, 487—507. Ausz. diese Zeitschr. 32, 88.

b) $KBr \cdot MgBr_2 \cdot H_2O$ bildet ebenfalls ein Doppelsalz $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$, das von Feit¹⁾ dargestellt und analysiert wurde. Später hat de Schulten²⁾ dasselbe Doppelsalz erhalten, analysiert und krystallographisch untersucht. Die Krystalltracht unterscheidet sich recht deutlich von derjenigen des Carnallits; während der letztere vielflächige, hexagonal aussehende Krystalle bildet, ist Bromcarnallit nach de Schulten zwar auch rhombisch, zeigt aber immer nur die Basis und ein Prisma. Die Winkelverhältnisse beim Carnallit und Bromcarnallit sind gänzlich verschieden³⁾.

Von Löwig⁴⁾ wurde ein anderes Doppelsalz, $MgBr_2 \cdot 2KBr \cdot 6H_2O$ beschrieben, das aber von Feit nicht erhalten werden konnte. Systematische Untersuchungen bei bestimmter Temperatur sind allerdings von Feit nicht angestellt worden. Ich habe deshalb eine Lösung von ca. 3 Molekülen $MgBr_2$ auf 1 Mol. KBr bei 25° der Verdunstung überlassen. Zuerst schied sich reichlich KBr aus, darauf eine doppelbrechende Krystallart, welche das ausgesonderte KBr allmählich aufzehrte. Jetzt wurde das feste Salz abfiltriert und das Filtrat weiter eingengt. Die weitere Ausscheidung bestand nur aus Krystallen⁵⁾, welche mit den von de Schulten beschriebenen optisch übereinstimmten. Der Bromgehalt dieser Krystalle stimmte auf die Formel $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$, wie sie auch de Schulten nachgewiesen hat. Bei fortschreitender Verdunstung traten schließlich große, monokline Krystalle von $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ auf, und beide Krystallarten vermehrten sich, bis alle Flüssigkeit verschwunden war.

Diesen Versuchsergebnissen zufolge stimmt das Löslichkeitsschema für KBr , $MgBr_2$ und Wasser in seiner allgemeinen Art überein mit demjenigen für die entsprechenden Chloride, und ein Doppelsalz $MgBr_2 \cdot 2KBr \cdot 6H_2O$ tritt bei 25° nicht auf.

Zur Feststellung des Diagramms wurden Löslichkeitsbestimmungen bei 25° ausgeführt, welche in der nachfolgenden Tabelle vereinigt sind:

1) Journ. f. prakt. Chemie 1889, n. F. **39**, 373.

2) Bull. Soc. Chimie 1897, **17**, 167. Ausz. diese Zeitschr. **81**, 179.

3) Vergl. Groth, Chemische Krystallographie 1906, **1**, 376 u. 377. Die Ergebnisse einer näheren krystallographischen Untersuchung gedenke ich in einer besonderen Abhandlung zu veröffentlichen.

4) Rep. Pharm. (Buchner) **29**, 261.

5) Die von Feit erwähnte Schwierigkeit, daß er nie das Doppelsalz ganz frei von KBr erhalten konnte, läßt sich also in dieser Weise beseitigen.

Sättigung an	Gehalt in Gew.-Proc.			Mol a. 100 g Lösung			Mol a. 1000 Mol H_2O	
	Br	Mg	K	Br_2	Mg	K_2	$MgBr_2$	KBr
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$ Mittel	43,66	6,66		0,2734	0,2736		99,1	
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$ u. 1.	43,44	6,69	0,02					
Bromcarnallit 2.	43,59	6,70	0,05					
Mittel	43,52	6,70	0,04	0,272	0,275	0,004	99,0	0,4
Bromcarnallit 1.	39,34	5,67	1,03					
u. KBr 2.	39,60	5,76	1,00					
Mittel	39,47	5,72	1,02	0,247	0,235	0,013	78,6	8,7
KBr Mittel	27,38							104,2

Löslichkeitsbestimmungen von $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen sind vor kurzem von B. Menshutkin¹⁾ ausgeführt. Die von mir gefundene Zahl stimmt mit der aus den Angaben von Menshutkin für 25° extrapolierten (42,95% Br) genügend überein.

Über die Löslichkeit von KBr liegen nur ältere Bestimmungen von de Coppet²⁾ vor. Die lineare Extrapolierung für 25° aus seinen Zahlen für 20° und 40° ergibt 68 g KBr auf 100 g Wasser, wäh-

rend meine Bestimmung 68,87 g KBr auf 100 g Wasser liefert, also befriedigend damit übereinstimmt.

Aus den Daten der Tabelle ergibt sich das Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 1. Zum Vergleich ist das Diagramm von $MgCl_2$ -KCl- H_2O punktiert daneben gezeichnet. Zwischen den Concentrationen, welche durch A und E angegeben sind, scheidet sich zuerst KBr aus; E ist der Umwandlungspunkt $KBr \rightarrow$ Bromcarnallit. Zwischen E und F bildet Bromcarnallit die erste Ausscheidung, während die kurze Linie BF die Erstausscheidung von $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ darstellt. F ist als Krystallisationsendpunkt für Bromcarnallit + $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ aufzufassen. Die Lage von F ganz nahe an der Ordinatenaxe

Gleichgewichtsdiagramm KBr - $MgBr_2$ - H_2O bei 25°.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1907, 52, 152.

2) Ann. chim. phys. 1883, [5], 30, 416.

zeigt, daß eine an $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ gesättigte Lösung nur eine sehr geringe Menge Kalium aufzulösen imstande ist.

c) $MgCl_2$ - $MgBr_2$ - H_2O . Über die Krystalle, welche sich aus gemischten Lösungen von $MgCl_2$ und $MgBr_2$ ausscheiden, liegen keine Bestimmungen vor. Es ist lediglich bekannt, daß die beiden Componenten für sich bei gewöhnlicher Temperatur als Hexahydrat auskrystallisieren ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bis 117^{01}), $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ bis zu seinem Schmelzpunkt 164^{02}). $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ besitzt monokline Krystallform³⁾. $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ ist nicht gemessen worden wegen der starken Zerfließlichkeit; van't Hoff und Dawson⁴⁾ erwähnen die Ähnlichkeit mit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und die Fähigkeit der Mischkrystallbildung mit dem letzteren.

Aus den Analysen der gemischten Lösungen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ und der auscentrifugierten Krystalle, welche bei 25^0 mit diesen Lösungen im Gleichgewichte sind, ergab sich eine stetige Änderung des Verhältnisses von Cl und Br in der Lösung und in den Krystallen. Auch die optische Untersuchung steht mit der Annahme, daß eine discontinuierliche Änderung des Bodenkörpers nicht auftritt, im Einklange. Es bilden also $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Weil dadurch der chemische Typus der Krystalle $Mg(Cl, Br)_2 \cdot 6H_2O$ bekannt ist, kann die Correctur für die anhaftenden Mutterlaugen nach der auf S. 350 angegebenen Rechnungsweise angebracht werden.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Feuchte Kryst. Gew.-Proc.		Proc. Mutterl. in d. Kryst.	Reine Kryst. Gew.-Proc.		Cl	Br
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl		
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$									
1	4,56	23,75	3,22	31,64	14,7	2,98	34,86		
2	8,92	21,34	7,00	29,30	13,5	6,70	32,96	7,8	3,9
3	13,14	18,87	11,58	26,53	12,6	11,36	30,55	15,7	8,8
4	17,40	16,37	17,18	23,23	9,2	17,15	27,63	23,6	15,4
5	21,69	13,62	24,13	18,49	13,4	24,54	23,92	32,0	24,1
6	25,50	11,37	32,28	13,56	10,0	33,03	19,25	44,4	36,1
7	30,45	8,54	39,57	9,05	8,6	40,42	13,80	49,9	51,5
8	33,63	6,27	45,74	5,13	8,1	46,84	9,40	61,4	66,3
9	38,77	3,04	50,36	2,29	6,7	54,20	3,03	70,4	80,5
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$	43,66					54,65	2,23	85,0	91,4
								100	100

In der letzten Spalte ist angegeben, in welchem Molekularverhältnisse Br und Cl , also ebenfalls $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, in der Lösung und in den Mischkrystallen stehen. Die Molekularprocente 100 $\frac{\text{Mol. Br}}{\text{Mol. Br} + \text{Mol. Cl}}$

1) van't Hoff und Meyerhoffer, Zeitschr. f. ph. Chem. 1898, **27**, 90.

2) B. Menshutkin l. c.

3) Marignac, Ann. d. Mines 1856, [5], **9**, 3.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. 1897, **22**, 598.

werden durch C_L für die Lösung, durch C_{Kr} für die Krystalle gekennzeichnet. Diese Verhältniszahlen sind in Fig. 2 dargestellt. Es ergibt sich aus diesem Diagramm, daß bei ca. 50 Mol.-% Br das Verhältnis der beiden Componenten in der Lösung und in den Mischkrystallen gleich ist. Dieser Fall ist von Bakhuis Roozeboom in seiner grundlegenden Arbeit über Lösungen von Mischkrystallen¹⁾ eingehend besprochen. Eine derartige Lösung dampft bei 25° bis zur Trockne ohne Änderung der Concentration ein.

Aus dem Ergebnisse der lückenlosen Mischkrystallreihe geht hervor, daß $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ mit Bischofit isomorph, also auch monoklin ist. Es sei erwähnt, daß die Mischkrystalle bei allen Zwischenconcentrationen sehr gut ausgebildet waren, während man sonst häufig in der Mitte einer Mischkrystallreihe kleine, verkrüppelte Krystalle antrifft.

d) $KCl-KBr-H_2O$. Dieses System ist von Fock²⁾ untersucht worden. Er findet, daß nur Mischkrystalle von 0 bis 92 Mol.-% KBr möglich sind. In den Lösungen wächst dabei das Molekularverhältnis $KBr : KBr + KCl$ von 0 bis 86,5% heran. Aus Lösungen mit weniger als 13,5 Mol.-% KCl soll reines KBr sich ausscheiden. Diese kleine, einseitige Mischungslücke hat etwas Befremdendes, was sich noch vermehrt in Anbetracht einer später von Fock ausgeführten Controllbestimmung, nach der eine Lösung mit 12,86 Mol.-% KCl — also innerhalb der angeblichen Mischungslücke der Bodenkörper — Mischkrystalle mit 8,23 Mol.-% KCl ausscheidet. Nach seinen Mitteilungen auf S. 348 sind die Krystallabscheidungen bei 25° vorgenommen. Über die Methode der Analyse wird nur berichtet, daß »eine indirecte Methode« benutzt wurde. — Aus meinen Analysen³⁾ geht hervor, daß die erwähnte Mischungslücke nicht besteht, wie aus den Nr. 9 und 11 in der Tabelle S. 356 und aus der Fig. 3 ersichtlich ist.

Gleichgewichtsdiagramm $MgCl_2-MgBr_2-H_2O$.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, 8, 522. Ausz. diese Zeitschr. 22, 602.

2) Diese Zeitschr. 1897, 28, 337—413.

3) Auf S. 349 ist erwähnt worden, wie die anhaftende Mutterlauge von den Krystallen vollständig entfernt wurde. Einer Correctur bedürfen die Krystallanalysen also nicht.

Es zeigen die Untersuchungen von Ruff und Plato¹⁾, daß sich auch aus den trocknen Schmelzen von *KCl* und *KBr* eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen ausscheidet. Eine Wiederholung dieser Versuche bis zu 10 Mol. % *KCl* bestätigte mir, daß keine merkliche Depression des Erstarrungspunktes von *KBr* durch den Zusatz von *KCl* zur Schmelze stattfindet. Diese Tatsache ist nur durch eine Mischkrystallbildung zu erklären. Bei der Abkühlung der Mischkrystalle war auf der Abkühlungskurve keinerlei Anzeichen eines Zerfalles in zwei Phasen zu beobachten, und die erstarrte Masse blieb klar durchsichtig und einheitlich bis zur gewöhnlichen Temperatur²⁾. Schließlich wurden die so erhaltenen und fein pulverisierten Mischkrystalle mit Wasser bei 25° ca. 3,5 Stunden geschüttelt und Lösung und Bodenkörper analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle mit Sternen und in Fig. 3 mit stehenden Kreuzen angegeben; sie stimmen mit den oben angeführten Verdunstungsversuchen gut überein. Es geht hieraus hervor, daß gemischte Lösungen von *KCl* und *KBr* auch von 0 bis 13,5 Mol.-% *KCl* Mischkrystalle ausscheiden, mit ungefähr demselben Verhältnisse von *KCl* zu *KBr* wie in den Lösungen. Diese Tatsache ist auch technisch von Wichtigkeit. Denn wäre die von Fock angegebene Mischungslücke reell, so könnte *KBr* von einer *KCl*-Verunreinigung durch Umkrystallisation getrennt werden, während in Wirklichkeit dieses Umkrystallisieren nichts, oder besser, fast nichts helfen würde.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Krystalle Gew.-Proc.		Controlle		C_L	C_{K^r}
	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	Gew.-Proc. <i>K</i> ber.	<i>Br</i> + <i>Cl</i> + <i>K</i>		
<i>KCl</i>								
1	4,92	14,69	0,99	47,52	52,41	100,42	5,47	0,92
2	7,94	9,48	7,91	41,70	49,92	99,53	27,1	7,8
3	13,34	7,43	17,69	35,08	47,40	100,17	44,4	18,3
4	15,09	6,79	27,53	27,93	44,32	99,78	49,7	30,4
5	18,70	5,07	45,37	14,96	38,73	99,06	62,1	37,4
6	21,00	3,86	55,40	8,08	36,05	99,53	70,7	75,2
*7	24,39	1,73	64,02	3,88	34,16	99,06	86,1	87,5
*8	25,16	1,21	63,38	2,41	33,69	99,48	90,3	92,1
9	25,37	1,22	63,89	1,94	33,42	99,25	90,2	93,5
*10	26,08	0,70	64,80	1,51	33,41	99,71	94,2	95,0
11	25,95	0,68	64,73	1,39	33,23	99,35	94,4	95,3
<i>KBr</i>	27,38		67,13				100	100

1) Berl. Ber. 4903, 36, 2357—2368.

2) Vielleicht ist es nicht überflüssig, hervorzuheben, daß, wenn einheitliche Mischkrystalle im Vergleiche zu einem Gemische aus zwei Phasen (den beiden Komponenten) den stabilen Zustand bilden, dies auch der Fall bleibt, wenn eine gesättigte Lösung mitgegenwärtig ist, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel sich in dem Bodenkörper nicht fest löst. Ein Zerfall kann durch das Mitvorhandensein der Lösung nicht verursacht werden.

Die übrige von mir bestimmte Gleichgewichtslinie stimmt mit der Fock-schen (in Fig. 3 punktiert angegeben) teilweise gut überein und würde es noch besser tun, falls Fock die stark schlängelnde Linie von ca. 40 bis 50 Mol.-% KCl durch eine mehr stetige Mittelcurve ersetzt hätte.

e) Carnallit-Bromcarnallit- H_2O . Auf S. 352 wurde schon erwähnt, daß das Doppelsalz $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$ sich kristallographisch vom Carnallit stark unterscheidet, mit letzterem also nicht isomorph ist. Es wurde nun untersucht, ob und in wie weit Mischkrystalle von beiden möglich sind, ob somit eine Isodimorphie vorliegt. Daß Br dem Carnallit isomorph beigemischt sein kann, ist bis zu einem kleinen Prozentgehalt durch die natürlichen Vorkommnisse bewiesen.

Gleichgewichtsdiagramm $KCl-KBr-H_2O$.
(Die Focksche Curve punktiert.)

Zur experimentellen Erforschung der ganzen Mischungsreihe wurden bestimmte Mengen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ und KBr (resp. KCl) in wässriger Lösung — so daß jedesmal ungefähr ein gewünschtes Molekularverhältnis zwischen Cl und Br bestand — der Verdunstung bei 25° überlassen. Das zuerst ausgeschiedene $K(Cl, Br)$ wurde abfiltriert, sobald das anisotrope Doppelsalz auftrat, und das Filtrat weiter eingeengt, bis eine zur Analyse genügende Menge Krystalle vorlag. Die Krystalle wurden abgeschleudert und Mutterlauge und Krystalle analysiert. Die Berechnung der anhängenden Mutterlauge wurde nach dem S. 350 angegebenen Verfahren ausgeführt. Für A und B in der Endgleichung sind einzusetzen:

$$A = \frac{M_{Mg}^1) + M_K + 6M_{H_2O}}{3M_{Cl}},$$

$$B = \frac{M_{Mg} + M_K + 6M_{H_2O}}{3M_{Br}}.$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Analyse und Berechnungen zusammengestellt und in Fig. 4 graphisch eingetragen.

4) Mit M sind die Atom- resp. Mol.-Gewichte gemeint.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		Proc. Mutt.- Lauge i. d. Kr.	Trockne Kr. Gew.-Proc.		c_L	c_{Kr}	Bodenkörper
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl			
Carn.										
1	4,33	19,75	2,42	34,98	10,9	2,49	38,25	8,55	2,57	Mischkryst. Carn. + $K(Cl, Br)$
2	9,92	17,49	6,11	33,22	7,3	5,82	36,84	20,1	6,94	
3	13,27	15,26	9,94	30,94	5,6	9,74	34,47	27,8	12,0	Mischkr. Car. + Misch- kr. Bromc. + $K(Cl, Br)$
4	14,44	14,70					31,88	30,2		
	14,08	14,42								Mischkrystalle Bromcarnallittypus + $K(Cl, Br)$
5	18,44	12,65	20,83	23,55	7,8	24,03	24,48	39,3	27,6	
6	21,81	10,83	28,84	18,49	6,6	29,34	19,03	47,2	40,6	
7	25,39	8,74	36,87	13,17	7,1	37,75	13,52	56,4	55,3	
8	30,13	6,53	44,16	8,48	6,8	45,18	8,61	67,8	70,0	
9	32,32	4,30	48,31	5,02	12,3	50,56	5,16	77,0	84,3	
10	34,39	2,65	52,62	2,21	11,8	55,06	2,15	85,1	94,9	
Br- Carn.	39,47					58,29		100	100	

Es geht aus den Bestimmungen, verbunden mit der optischen Beobachtung der Bodenkörper hervor, daß aus Lösungen mit c_L von 0 bis 30,2

Fig. 4.

Gleichgewichtsdiagramm Carnallit-Bromcarnallit- H_2O .

sich Mischkrystalle von dem Carnallittypus bilden, während die Lösungen mit mehr Brom mit den prismatischen Mischkrystallen von dem Bromcarnallittypus im Gleichgewicht sind. Eine Lösung mit 14,26 % Br 14,56 % Cl, also $c_L = 30,2$, enthält die beiden Krystallarten als Bodenkörper.

Merkwürdigerweise ist die chemische Zusammensetzung dieser beiden Bodenkörper, extrapoliert aus den Daten der obigen Tabelle, nicht merklich verschieden, während der ausgeprägte kristallographische Unterschied keine Verwechslung zuläßt. Es

liegt also hier der bislang, soviel mir bekannt, nicht beobachtete Fall vor, daß die Lücke in der Mischkrystallreihe von isodimorphen Körpern in bezug auf die chemische Zusammensetzung — wenn überhaupt vorhanden — innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Bestimmungen liegt.

f) Die mit Carnallit- bzw. Bromcarnallitmischkrystallen und Lösung im Gleichgewicht stehenden Mischkrystalle von Kaliumchlorid und -bromid. Auf S. 357 wurden schon die isotropen Kaliumhalogenidkrystalle erwähnt, welche vor der Doppelsalzausscheidung

auftreten. Eine Bestimmung dieser Krystalle ist für die Aufstellung des vollständigen Diagramms notwendig und hat noch in zwei weiteren Hinsichten Interesse. Erstens geht aus diesen Bestimmungen hervor, wie ein hoher Magnesiumgehalt der Lösung bei dem gleichen Verhältnis von *Cl* und *Br* die Mischkrystallbildung von Chlor- und Bromkalium beeinflußt. Zweitens kann man aus den Gleichgewichten ablesen, wie hoch der ungefähre Bromgehalt des Sylvins im Sylvinit resp. Hartsalz sein wird, weil diese sich aller Wahrscheinlichkeit nach in den meisten Fällen aus stark chlormagnesiumhaltiger Lösung abgesetzt haben.

Die Abtrennung der Kaliumhalogenidkrystalle wurde ausgeführt, indem aus größeren Mengen der gemischten Lösungen (ca. 700 g) die sich bei der Einengung allmählich abscheidenden isotropen Krystalle drei- bis viermal nach einander fortgenommen und von anhängender Mutterlauge gereinigt wurden. Als schließlich die Doppelsalzkrystalle¹⁾ auftraten, wurde die zuletzt abgetrennte Menge Kaliumhalogenid zur Analyse benutzt.

C_L	Kryst. Gew.-Proc.		Controlle		C_{Kr}
	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	Gew. Proc. <i>K</i> ber.	<i>Br + Cl</i> + <i>K</i>	
8,55	2,94	45,37	54,53	99,84	2,76
20,4	7,85	44,56	49,72	99,43	7,73
27,8	12,40	38,43	48,54	99,34	12,5
39,3	26,20	28,88	44,72	99,74	28,7
47,2	44,23	16,02	39,35	99,60	55,0
56,4	54,25	8,94	36,40	99,56	72,9
67,8	59,44	5,24	34,84	99,46	83,5
77,0	62,59	3,13	34,14	99,83	89,8
85,4	64,04	4,84	33,39	99,27	93,9

Man sieht aus der Fig. 5, wo die Linie der Fig. 3 punktiert mit angegeben ist, daß die Gegenwart von Magnesiumhalogenid die Aufnahmefähigkeit des Chlorkaliums für Brom bedeutend erhöht, im Gegensatz zu der üblichen Annahme, daß das Brom in Salzgemischen immer an Magnesium gebunden sei.

g) Vollständiges Gleichgewichtsdiagramm des Systems *K*, *Mg*, *Cl*, *Br*, H_2O bei 25°. In dem vollständigen Diagramm werden vier Flächen auftreten, welche die Concentrationen angeben für die Lösungen, die resp. mit $K(Cl, Br)$, mit Carnallitmischkrystallen, mit Bromcarnallitmischkrystallen und mit $Mg(Cl, Br)_2 \cdot 6H_2O$ im Gleichgewicht sind. In Fig. 6 sind diese Flächen gezeichnet. Sie schneiden sich in Linien, welche die Sättigung an zwei Bodenkörpern darstellen, und stoßen zweimal in einem Punkte zusammen bei gleichzeitiger Sättigung an drei Bodenkörpern. Die

1) Diese wurden wiederum analysiert und stimmten mit der Tabelle S. 358 gut überein.

Festlegung des Punktes *J* wurde schon auf S. 358 beschrieben. Der Punkt *K* wurde gefunden, indem erst zwei im Verhältnisse von *Cl* zu *Br* wenig

Fig. 5.

Gleichgewichtsdiagramm für $K(Cl, Br)$ aus an Carnallit- bzw. Bromcarnallitmischkrystallen gesättigter Lösung (punktiert dasselbe ohne Gegenwart von *Mg*).

Fig. 6.

Gleichgewichtsdiagramm K, Mg, Cl, Br, H_2O bei 25°.

verschiedene Lösungen gesucht wurden, die neben $Mg(Cl, Br)_2 \cdot 6H_2O$ nur Doppelsalzkrystalle von dem Carnallit- resp. Bromcarnallittypus zeigten. Zwischen diesen Grenzen wurden Lösungen gefunden, welche beide Doppelsalzmischkrystallarten neben einander als Bodenkörper enthielten. Die Analyse der Lösungen, welche von den Punkten *J* und *K* dargestellt werden, ergab:

	<i>J</i>		<i>K</i>	
	I	II	I	II
<i>Br</i>	14,44 %	14,08 %	17,10 %	16,65 %
<i>Cl</i>	14,70	14,42	16,93	16,49
<i>Mg</i>	6,78	6,75	8,36	8,36
<i>K</i>	1,45	1,43	0,03	0,05

Das Mittel ergibt bei Berechnung als Moleküle auf 1000 Mol. Wasser

Punkt *J* 1000 H_2O 51,0 *Br* 117,6 *Cl* 79,5 *Mg* 10,5 *K*

Punkt *K* 1000 H_2O 65,6 *Br* 146,4 *Cl* 106,8 *Mg* 0,3 *K*

Das Molekularverhältnis von *Br* zu *Br* + *Cl* ist für *J* 30,2; für *K* 30,9.

III. Das System $NaCl-NaBr-H_2O$.

Weil als Begleiter der Kalium- und Magnesiumsalze in den Lagerstätten auch immer Steinsalz auftritt, wurde das Verhalten der gemischten Lösungen

von NaCl und NaBr bei 25° untersucht. Über die Componenten ist bekannt, daß Bromnatrium bis zu einer Temperatur von $50,7^{\circ 1)}$ aufwärts aus wässriger Lösung als Dihydrat auskrystallisiert, oberhalb dieser Temperatur wasserfrei. Beim Chlornatrium ist das Dihydrat nach Meyerhoffer und Saunders²⁾ schon über $0,15^{\circ}$ nicht mehr existenzfähig. Weiterhin sind die wasserfreien gemischten Schmelzen von NaCl und NaBr von Ruff und Plato³⁾ untersucht worden; ihre Bestimmungen lassen auf eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen zwischen den beiden Salzen schließen.

Die Erzeugung und das Trocknen der Krystalle, ebenso die Analyse derselben und der gesättigten Lösung geschah in der für KCl-KBr angegebenen Weise. Aus den bromreichen Lösungen krystallisierte ein monoklines Hydrat aus; dieses wurde mittels Centrifugieren abgetrennt und die anhängende Mutterlauge nach der Methode von S. 350 in Rechnung gebracht. Dabei ist die Formel $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für die Mischkrystalle angenommen. Diese Annahme erscheint berechtigt, weil sich aus den Analysenzahlen der Krystalle, ohne Correctur für die anhaftende Mutterlauge, ein Molekularverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{Na} = 2,06$ ergibt.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Krystalle Gew.-Proc.		Controlle		C_L	C_{Kr}	Bodenkörper
	Br	Cl	Br	Cl	Gew.-Proc. Na ber.	Br + Cl + Na			
NaCl									
1	4,16	15,55	0,052	60,75	39,44	100,32	3,22	0,038	$\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br})$
2	2,30	15,40	0,108	60,42	39,52	99,84	6,32	0,079	
3	3,60	14,50	0,298	60,17	39,21	99,68	9,90	0,249	
4	11,17	14,16	1,339	59,60	39,14	100,08	30,72	0,986	
5	22,00	6,66	4,26	57,29	38,48	100,03	59,46	3,19	
6	28,09	4,67	10,23	52,13	36,84	99,20	72,75	8,04	
7	30,64	3,73	15,73	48,17	35,86	99,76	78,4	12,65	
8	32,48	3,12					82,2		$\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br})$ + $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Lösung Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		% Anh. Mutterl.	Reine Kr. Gew.-Proc.			
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl		
9	32,28	3,03	47,29	6,07	4,7	48,03	6,22	82,5	77,5
10	33,79	2,14	50,67	3,55	6,8	51,90	3,66	87,5	86,3
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37,61					57,50		100	100

Es geht aus den Bestimmungen hervor, daß die Aufnahmefähigkeit von Chlornatrium für Brom in fester Lösung außerordentlich gering ist. Erst bei ca. 65 Mol.-% Br biegt sich die Gleichgewichtslinie deutlich um;

1) Genau $50,674^{\circ}$, Richards und Churchill, Zeitschr. f. phys. Chem. 1906, 56, 348—361.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, 28, 461. Ausz. diese Zeitschr. 35, 376.

3) Berl. Ber. 1903, 36, 2357—2368.

sie wird dann aber abgeschnitten durch die Bildung von Dihydrat. Umgekehrt wird die Entwässerungstemperatur von $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Aufnahme von Chlor in fester Lösung heruntergedrückt und liegt (nach der Extrapolierung aus den Zahlen der Tabelle) für $C_{Kr} = 77,2$ schon bei 25° .

Fig. 7.

Gleichgewichtsdiagramm
 $\text{NaCl-NaBr-H}_2\text{O}$ bei 25° .

Fig. 8.

Gleichgewichtsschema
 $\text{NaCl-NaBr-H}_2\text{O}$ bei 25° .

Der Zerfall findet dann statt zu einer Lösung mit $C_L = 82,2$ und Mischkrystallen $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br})$ mit $17,5$ Mol.-% NaBr . Die Löslichkeit des $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25° wurde durch Schütteln im Thermostaten ermittelt und ergab: I. $37,60\%$ $\text{Br} = 48,43\%$ NaBr ; II. $37,64\%$ $\text{Br} = 48,45\%$ NaBr . Etard fand $47,86\%$ NaBr nach der von ihm angegebenen Formel¹⁾.

Es ist aus der Fig. 7 nicht ersichtlich, daß die bromreichen Mischkrystalle mit zwei Molekülen Wasser krystallisieren; deshalb ist eine Darstellung der Verhältnisse unter gleichmäßiger Berücksichtigung der drei Componenten in Fig. 8 angegeben. Die Linie de enthält die Dihydratmischkrystalle, welche mit den Lösungen auf ab im Gleichgewicht sind, ebenso sind die wasserfreien Mischkrystalle auf der Strecke gf neben den Lösungen auf cb existenzfähig. Das Dreieck bef gibt die Coexistenz dreier Phasen an (Lösung + Dihydrat + anhydrische Mischkrystalle). Aus den Daten läßt sich folgern, daß bei höherer Temperatur das Viereck $cbfg$ an Ausdehnung zunimmt, das Viereck $abed$ dagegen sich verkleinert; bei $50,7^\circ$ verschwindet das letztere (weil die Zerfalltemperatur von $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Aufnahme von Cl in fester Lösung nicht durch ein Maximum geht²⁾), und

1) Compt. rend, 1884, 96, 1432.

2) Vgl. Richards und Churchill, Zeitschr. f. phys. Chem. 1906, 56, 348—361.

Punkt *f* ist mit *h* zusammengefallen. Umgekehrt kommt durch Temperaturerniedrigung das Viereck *cbfg* bei $0,45^{\circ}$ zum Verschwinden.

Daß auch die wasserfreien Mischkrystalle mit höherem Bromgehalt bei gewöhnlicher Temperatur instabil existenzfähig sind, geht aus der Beobachtung hervor, daß eine Schmelze von gleichen molekularen Mengen *NaCl* und *NaBr* zu einer homogenen, klaren Mischkrystallmasse erstarrte, die bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur keine Änderung erfuhr; allmählich aber wurden die Krystalle beim Liegen an der Luft trübe und zeigten sie sich dann zerfließlich.

IV. Krystallisation der Lösungen von *K*, *Mg*, *Cl* mit kleinem Bromgehalt, unter gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium.

Die natürlichen Salzablagerungen führen regelmäßig Steinsalz als Begleiter der Kalium- und Magnesiumsalze. Deshalb wurde für kleinere Gehalte an Brom in der Lösung der Einfluß einer gleichzeitigen Sättigung an Chlornatrium auf den Bromgehalt der Chlorkalium- und der Carnallitmischkrystalle studiert.

a) Chlorkalium und Chlornatrium. Wie früher wurden die bei 25° gesättigte Lösung und die ausgeschiedenen Krystalle analysiert. Nach der indirecten Chloridmethode wurden *K* und *Na* im Krystallgemisch bestimmt. Man kann aber selbstverständlich aus der vollständigen Analyse des Gemisches nicht entscheiden, wieviel Brom an *K*, wieviel an *Na* gebunden ist. Deshalb wurde aus den Tabellen auf S. 356 und 364 für *KCl-KBr-H₂O* und *NaCl-NaBr-H₂O* berechnet, wie groß der Bromgehalt des kalium- und natriumhaltigen Gemisches sein müßte, wenn nur C_L , nicht die Mitwesenheit von *Na* resp. *K* in der Lösung auf die Mischkrystallbildung von Einfluß wäre. Aus den untenstehenden Zahlen geht hervor, daß die Berechnung mit dem Gefundenen übereinstimmt. Weiter zeigte sich bei der Lösung mit einem $C_L = 49,76$, daß die zuerst ausgefallenen und analysierten Krystalle kaliumfrei waren. Hier konnte also das Natriumsalz bei fast erreichter Sättigung an Kaliumsalz für sich analysiert werden, und ergab sich wiederum kein merklicher Einfluß der Gegenwart des Kaliums in der Lösung.

C_L	Krystalle, Gewichts-Procente				Berechn. Bromgehalt in Gew.-Proc.		
	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	für <i>K</i> -Salz	für <i>Na</i> -Salz	Total
9,46	1,242	52,53	28,64	17,62	4,286	0,423	1,409
43,0	1,421	55,67	45,36	27,55	4,04	0,348	1,36
49,76	0,871	60,42	—	—	—	0,79	0,79

b) Carnallit und Chlornatrium. Weil Chlornatrium in der an

Carnallit gesättigten Lösung nur sehr wenig löslich ist, war ein Einfluß des Chlornatriums auf den Bromgehalt des Carnallits nicht zu erwarten. Zur zahlenmäßigen Prüfung wurden aus zwei Lösungen die etwas chlornatriumhaltigen Carnallitmischkrystalle analysiert in bezug auf *Br*, *Cl* und *Mg*¹⁾. Nach Anbringen der Correctur für die anhaftende Mutterlauge wurde das Verhältnis von Brom und Magnesium mit dem nach der Tabelle für Carnallit-Bromcarnallit-Wasser (S. 358) berechneten verglichen. Es ergab sich das folgende:

<i>C_L</i>	Gew.-Proc. i. d. Kryst. corr. auf Laugenfreiheit			berechnet f. Carnallit-Brom-Carnallit- <i>H</i> ₂ <i>O</i>		
	<i>Br</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Br}{Mg}$	<i>Br</i>	<i>Mg</i>	$\frac{Br}{Mg}$
8,45	2,00	8,42	0,238	2,16	8,66	0,250
18,98	5,33	7,87	0,678	5,48	8,58	0,640

Einen Einfluß in einer bestimmten Richtung übt also die Gegenwart von Chlornatrium auf den Bromgehalt der Carnallitkrystalle nicht aus.

Von größerem Interesse ist es, den umgekehrten Einfluß, nämlich denjenigen von einem großen Magnesiumgehalt in der Lösung auf den Bromgehalt des Chlornatriums zu bestimmen. Dazu wurden die aus einer größeren Menge von fast an Chlormagnesium gesättigter Lösung zuerst ausfallenden Chlornatriumkrystalle analysiert.

<i>C_L</i>	Kryst.-Gew.-Proc.		Controle		<i>C_{Kr}</i>	
	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	Gew.-Proc. <i>Na</i> ber.	<i>Br + Cl + Na</i>	gef.	ber. f. <i>NaCl-NaBr-H</i> ₂ <i>O</i>
5,91	0,178	60,23	39,20	99,61	0,13	0,074
12,26	0,567	59,88	39,09	99,54	0,42	0,31

Magnesiumhaltige Mutterlauge war in diesen Krystallen nicht merklich eingeschlossen.

Ebenso wie es beim Chlorkalium gefunden wurde (S. 359), vergrößert das Vorhandensein eines großen Magnesiumgehaltes in der Lösung die Aufnahmefähigkeit des Chlornatriums für Brom; die letztere bleibt allerdings auch in diesem Falle noch sehr gering.

V. Tachhydrit und Kainit.

Von den in größeren Mengen vorkommenden Chlorverbindungen der Kaliumsalzlagerstätten sind noch Tachhydrit und Kainit zu nennen.

1) Eine Trennung der beiden Krystallarten nach dem spezifischen Gewichte ließ sich nicht ausführen, weil die Krystallmasse sich zusammenballt (wohl infolge der anhängenden Mutterlauge) und gleichzeitig in der schweren Flüssigkeit steigt, resp. sinkt.

Tachhydrit. Dieses Mineral $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ wurde dargestellt nach van't Hoff¹⁾, und daneben eine entsprechende Lösung, in welcher ca. 5% des Chlors durch äquivalentes Brom ersetzt war, der Krystallisation bei 25° überlassen. Die dem Tachhydrit ähnlichen Krystalle wurden zerkleinert und zentrifugiert.

	Lös. Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		Gew.-Proc. Mutterl. i. d. Kryst.	Trockne Kryst. Gew.-Proc.		C_L	C_{Kr}
	Br	Cl	Br	Cl		Br	Cl		
Tachhydrit	3,99	28,87	4,43	39,24	9,3	4,47	44,09 40,34	5,77	1,27

Daraus geht hervor, daß der Tachhydrit Brom in isomorpher Vertretung des Chlors aufnehmen kann, aber bei demselben C_L weniger als es beim Carnallit der Fall ist. Die Analysen von natürlichem Tachhydrit (S. 388) bestätigen diesen Befund.

De Schulten²⁾ hat vergeblich versucht, einen Bromtachhydrit darzustellen. Vielleicht würde sich bei systematischen Bemühungen dennoch ein Existenzgebiet für diese Verbindung ergeben, wie es sich für den verwandten Bromcarnallit gefunden hat.

Kainit. Bei meinen Versuchen, Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$) aus bromhaltiger Lösung auskrystallisieren zu lassen unter Benutzung der von van't Hoff³⁾ für die Kainitdarstellung angegebenen Zahlen sind außer Chlornatrium auch immer noch andere Salze (vor allem Carnallit) mit ausgefallen. Weil der natürliche Kainit nur äußerst wenig Brom enthält (vergl. S. 388), wurde auf die Bildungsverhältnisse dieses gemischten Doppelsalzes nicht näher eingegangen. Von de Schulten²⁾ wurden vergebliche Versuche zur Darstellung eines Bromkainits ($MgSO_4 \cdot KBr \cdot 3H_2O$) ausgeführt.

VI. Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichte bei kleinem Bromgehalt der Lösung.

Es liegen einige Beobachtungen vor, welche darauf hindeuten, daß die Bildung der Salzablagerungen bei einer höheren Temperatur als 25° vor sich gegangen ist (vergl. S. 375 ff.). Deshalb war die Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Bromaufnahme der in Betracht kommenden Salze von Wichtigkeit. Zur Beantwortung dieser Frage wurden für kleineren Bromgehalt in der Lösung auch bei 45° Krystallisationen von Chlornatrium, Chlorkalium und Carnallit ausgeführt.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, **47**, 274. Ausz. diese Zeitschr. **44**, 347.

2) Bull. Soc. Chem. 1897, **17**, 465—467. Ausz. diese Zeitschr. **31**, 479.

3) Oz. Salzabl. 1903, **1**, 70.

Die Bestimmungen sind in den untenstehenden Tabellen vereinigt, und in der letzten Spalte ist angegeben, welche Mischkrystalle bei 25° durch dasselbe Verhältnis von Brom und Chlor in der Lösung bedingt werden. Die letzteren Zahlen sind durch Interpolierung aus den Krystallisationsergebnissen bei 25° abgeleitet.

Chlornatrium.

Lös. Gew.-Proc.		Kryst. Gew.-Proc.		Controlle		C_L	$C_{Kr. b. 45^0}$	$C_{Kr. b. 25^0}$
<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	Gew.-Proc. <i>Na</i> ber.	<i>Br + Cl</i> + <i>Na</i>			
5,40	43,91	0,486	60,30	39,34	100,13	44,0	0,36	0,37
9,44	44,99	1,203	59,67	39,14	100,01	25,9	0,89	0,81

Chlorkalium.

Lös. Gew.-Proc.		Kryst. Gew.-Proc.		Controlle		C_L	$C_{Kr. b. 45^0}$	$C_{Kr. b. 25^0}$
<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	Gew.-Proc. <i>K</i> ber.	<i>Br + Cl</i> + <i>K</i>			
3,39	42,92	2,334	46,12	52,07	100,42	10,4	2,19	2,49
6,77	44,32	5,66	43,35	50,64	99,65	21,0	5,48	5,0

Carnallit.

Lös. Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		Proc. Mutterlauge i. d. Krystallen	Trockne Kr. Gew.-Proc.		C_L	$C_{Kr. b. 45^0}$	$C_{Kr. b. 25^0}$
<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>Cl</i>		<i>Br</i>	<i>Cl</i>			
2,419	21,96	1,503	35,93	9,2	1,44	37,34	4,66	1,65	1,40
4,65	20,88	2,901	35,02	9,5	2,72	36,51	8,98	3,20	2,73
9,75	48,16	7,11	32,43	8,6	6,86	33,65	19,24	8,30	6,62

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß beim Natrium- und Kaliumchlorid kein merklicher Temperatureinfluß vorhanden ist; in bezug auf Carnallit ist bei zunehmendem Bromgehalt allerdings eine etwas gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Brom in den Krystallen bei der höheren Temperatur zu beobachten.

B. Anwendungen auf das natürliche Vorkommen.

I. Schlußfolgerungen aus dem synthetischen Teile.

Aus den mitgeteilten Krystallisationsversuchen läßt sich folgern, daß die bisherige Auffassung, daß nur die magnesiumhaltigen Chlorsalze der Lagerstätten (Carnallit, Bischofit, Tachhydrit) bromhaltig sind, und daß bei der Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium alles Brom in die Endlauge hineingeht, nicht richtig ist. Vielmehr hat sich gezeigt, daß auch das

Chlorkalium einen recht merklichen Bromgehalt beim Krystallisieren aus einer bromidhaltigen Lösung erhält, und daß diese Fähigkeit zur Mischkrystallbildung durch die Gegenwart von viel Chlormagnesium in der Lösung steigt anstatt zu fallen.

Die schon längst bekannte sehr geringe Bromführung des Steinsalzes findet ihre Erklärung in den auf S. 364 mitgeteilten Ergebnissen. Auch wenn die Mutterlauge schon relativ reich an Bromid ist, scheidet das Steinsalz sich fast rein aus, und dieses Verhalten wird durch Mitvorhandensein von Kaliumchlorid in der Lösung nicht merklich, durch Chlormagnesium etwas beeinflußt. Andererseits ist der zu erwartende Bromgehalt des Steinsalzes gar nicht etwa unmerklich klein, nämlich immerhin ca. $\frac{1}{12}$ desjenigen vom Carnallit beim Krystallisieren aus derselben etwas bromhaltigen Lösung.

Eine Übersicht über den Bromgehalt der verschiedenen in Betracht kommenden Salze für eine Temperatur von 25° bis 45° bei einem Bromgehalt von einem Molekülprocent Brom bezogen auf Chlor plus Brom in der Lösung, gibt die nachfolgende Tabelle.

	$\frac{100 \text{ Mol. Br}}{\text{Mol. Br} + \text{Mol. Cl}}$	Gew.-Proc. Br in den Krystallen
Lösung	1	
Bischofit	0,5	0,39
Carnallit	0,32	0,28
Sylvin, aus an Carnallit gesättigter Lösung	0,34	0,36
Sylvin aus Mg-freier Lösung	0,18	0,19
Tachhydrit	0,22	0,20
Steinsalz, aus stark Mg-haltiger Lösung	0,018	0,025
Steinsalz, aus Mg-freier Lösung	0,012	0,016

Bei den natürlichen Salzvorkommen ist zu berücksichtigen, daß auch Sulfate in der Lösung vorhanden waren; inwieweit dadurch eine Verschiebung in den Zahlen bewirkt wird, wurde noch nicht untersucht.

Zur Prüfung der oben mitgeteilten Verhältnisse bei den natürlichen Vorkommen mußte erst eine einwandfreie Bestimmungsmethode ausgearbeitet werden.

II. Analytische Methode der Bestimmung von Bromid neben stark überwiegendem Chlorid, sowie über die Bestimmung von Carnallit.

Von den älteren Methoden sei nur mitgeteilt, daß eine Nachprüfung mit Zusätzen einer bekannten Bromidmenge zu den sorgfältig entbromten Salzgemischen schwankende und im allgemeinen zu niedrige Zahlen ergab.

Eine genaue und zuverlässige Methode wurde gefunden in einer zweimaligen Destillation nach dem Friedheim-Meyerschen Princip (vgl. S. 350). Die Salzprobe (bei Carnallit 10 g, bei weniger bromhaltigen Proben entsprechend mehr) wird mit 10 g Kaliumbichromat in Wasser gelöst und durch den eingeschliffenen Hahntrichter des Destillierkolbens¹⁾ 20 ccm von mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure eingeführt; darauf wird mit Wasser auf ca. 200 ccm angefüllt. In der Vorlage, welche fast ganz in ein Gefäß mit Kühlwasser eintaucht, befindet sich eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in Wasser, und auch das Perlröhr auf der Vorlage ist mit Kalilauge beschickt. Vorlage und Ableitungsröhr des Kolbens sind mittels eines Kautschukpfropfens verbunden, welcher während der Destillation ein- oder zweimal gelüftet wird. Der Inhalt des Kolbens wird ca. 20 Minuten gekocht und dabei auf 150 ccm eingeeengt, dann wird noch 20 Minuten lang ein Kohlensäurestrom eingeleitet bei Verkleinerung der untergestellten Flamme. Hierbei geht alles Brom in die Vorlage über und etwas, aber sehr wenig Chlor²⁾; auch verflüchtigt sich etwas Salzsäure. Während der Destillation wird das Kühlwasser der Vorlage nicht im Strömen gehalten, damit der Inhalt der Vorlage sich erwärmt, und das mitgebildete Kaliumhypobromit in Bromat übergeht.

Nach beendeter Destillation wird der Kolben von der Vorlage entfernt und das Einleitungsrohr abgespült, ebenso die Glasperlen. Das Destillat wird jetzt mit 2 g Zinkstaub in einem geräumigen, mittels eines Trichters abgeschlossenen Erlenmeyer während ca. 10 Minuten gekocht, damit die Halogensauerstoffsalze in Halogenide übergehen, und in den Destillationskolben hineinfiltriert. Wiederum werden 10 g Kaliumbichromat und 20 ccm Schwefelsäure zugefügt und event. mit Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt. Die Vorlage wird diesmal mit einer Lösung von 1 bis 2 g Jodkalium beschickt und mit strömendem Wasser gekühlt; dabei läßt sich bequem ein beliebiges Niveau im Kühlgefäß innehalten, indem man ein vertikal gestelltes Glasrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbindet und das unten einströmende Wasser oben absaugt. Der Kolbeninhalt wird in 20 Minuten auf ca. 150 ccm eingeeengt und noch 20 Minuten unter Einleiten von Wasserdampf mit verkleinerter Flamme kochend gehalten. Jetzt wird das Destillat mit 0,01 *N*-Thiosulfat titriert.

Bei den Kontrollversuchen mit bekannten Bromidmengen, welche sorgfältig entbromten Salzproben zugefügt wurden, zeigte sich, daß sich niemals ein zu hoher Wert bei dieser Methode ergibt; die Bromverluste bei den beiden Destillationen übersteigen aber nicht 0,5 mg, d. i. auf 10 g Salz 0,0050%. Bei den Wiederholungen stimmten die Analysen auf einige Tausendstel Procente überein.

Bei den Salzanalysen kam auch die Bestimmung des Carnallits im Gemisch in Frage. Dabei wurde die »Zusammenstellung der in der Staßfurter Kali-Industrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden« (S. 5) im Prinzip befolgt³⁾. Eine passende Quantität fein zerriebenen Salzgemisches (bei fast reinem Carnallit 2,5 g)

1) Vgl. für die Abbildung Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, 1, 419.

2) 10 g reines Chlornatrium schieden beim Destillieren nur 1 ccm 0,01 *N* Jod in der mit Jodkalium beschickten Vorlage aus, 0,35 mg *Cl* war also übergegangen. — 10 g Carnallit ergaben bei einmaliger Destillation eine Abscheidung von 27,12 ccm 0,01 *N* Jod, bei zweimaliger eine solche von 24,37 ccm.

3) Vgl. auch J. und S. Wiernik, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 43, welche Solenrückstände und *MgCl*₂-haltiges Kochsalz mit absolutem Alkohol auszogen und *Mg* und *Cl* bestimmten. — Die Methode des Ausziehens mit Alkohol ist von Precht (Zeitschr. f. anal. Chem. 1879, 18, 438) zuerst angegeben.

wurde mit 100 ccm absolutem (nicht 96% igem) Alkohol 10 bis 15 Minuten tüchtig in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geschüttelt und 10 oder 20 ccm des alkoholischen Filtrats mit Silbernitrat titriert, unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator. Es liegt hierbei eine Fehlerquelle vor: durch die Auflösung des Chlormagnesiumhydrats wird die Flüssigkeitsmenge sich nämlich etwas über 100 ccm ausdehnen und die Carnallitberechnung etwas zu niedrig ausfallen. Weil umgekehrt auch Steinsalz und Sylvin etwas alkohollöslich sind¹⁾ und Spuren von mitanwesendem Tachhydrit und Bischofit als Carnallit berechnet werden, wodurch das Resultat etwas zu hoch würde, ist eine Beseitigung dieser Fehlerquelle (z. B. durch Auswaschen des Salzrückstandes mit absolutem Alkohol und Anfüllen auf 200 oder 250 ccm) nicht versucht worden.

Werden 10 g Salzgemisch mit 100 ccm Alkohol extrahiert, und verbrauchen 10 ccm des Filtrats p ccm 0,1 N Silbernitrat, dann ist der %-Gehalt Carnallit $= p \cdot 1,3896$.

Als Beleganalysen sind diejenigen der reinen Carnallite in der Tabelle auf S. 384—385 zu betrachten.

III. Chemisches Profil der Salzablagerung von der Anhydritregion bis zum grauen Salztou im Berlepsch-Bergwerk, Staßfurt.

Zur Untersuchung der Bromverteilung in einer unzweifelhaft in einem Zuge abgesetzten Salzfolge, wie diese im Staßfurter Typus der Salzablagerungen vorliegt, wurde ein ganzes Querprofil chemisch aufgenommen. Es wurde dazu eine Stelle im Berlepsch Bergwerk, Staßfurt, gewählt, welche schon früher von Herrn Professor Rinne für einschlägige Untersuchungen mit Meterzahlen versehen war. Das Profil erstreckt sich über 187 m. Von 0 bis 140,5 m befindet sich die Strecke auf der 394 m-Sohle; der erste Teil des Profils bis zu 94 m bildet die Wand einer Bergemühle²⁾. Von 140,5 m bis 151 m (Carnallitregion) wurde das Profil auf einer 6 m höheren Etage aufgenommen, weil diese Strecke unten abgebaut war; weiter bis 180 m wieder auf der 394 m-Sohle, wo das Profil eine breite Steinsalzbank in der

Fig. 9.

Querprofil im Berlepsch-Bergwerk bei Staßfurt.

Carnallitregion durchquert, und schließlich von 178 m bis zum Salztou bei 186 m wieder auf der oberen Etage; in diesem letzten Teile sind Hartsalz

1) Bei 18,50 in 100 g absolutem Alkohol löslich KCl 0,034 g,
 $NaCl$ 0,065 g.

Lobry de Bruyn, Rec. trav. Chim. 1894, 11, 44.

2) Stelle, wo Steinsalz gewonnen wird, zum Ersatz des an anderen Orten abgebauten Kalisalzes.

und darüber Carnallit aufgefunden worden. Die Schichten fallen unter ca. 45° ein, und die Zahlen auf den beiden Etagen entsprechen sich den Schichten nach genau. In der Fig. 9 sind die ungefähren Ausdehnungen der verschiedenen Regionen angegeben.

Die Proben wurden derart genommen, daß erst die äußere, verwitterte Zone entfernt, und im frischen Salze ein horizontaler Schlitz ausgehackt wurde. Die über eine bestimmte Strecke auf ein Tuch abfallende Menge wurde zerkleinert, gemischt und für sich aufgehoben. Später wurden die Proben in einem Porzellanmörser fein gerieben und noch einmal tüchtig gemischt. Bei den Übergängen auf die höhere Etage wurden auch horizontale Bohrlöcher angesetzt und das ausgebohrte Salz gesammelt.

In den Proben wurden Brom-, Chlor- und Carnallitgehalt bestimmt. Die Brombestimmungen wurden häufig wiederholt ausgeführt; stets sind die auffallend hohen oder niedrigen Zahlen durch mehrfache Analyse sichergestellt. Die Chlorbestimmungen wurden ausgeführt, indem 5 g des feingepulverten Gemisches in 500 cm Wasser gelöst und 40 cm mit 0,4 N Silbernitrat titriert wurden unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Die Titrationen wurden immer mehrere Male gemacht. Weil im wesentlichen als Chloride nur Steinsalz und Carnallit vorliegen, wurde der Steinsalzgehalt aus dem Gesamtchlor- und dem Carnallitgehalt durch Subtraction ermittelt. Nur dort wo eine größere Menge von Syngenit kristallisiert ist, entsteht in dieser Weise ein merklicher Fehler.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Aus den Zahlen der Tabelle sind verschiedene Schlüsse zu ziehen. Erstens wohl dieser, daß auch das Steinsalz in der Anhydritregion schon merklich bromhaltig ist. Bei der Destillation von 50 g mit Bichromat und Schwefelsäure sieht man im Anfang deutlich die gelbe Farbe der Bromdämpfe im Ableitungsröhre des Destillierkolbens. Nimmt man als spezifisches Gewicht des älteren Steinsalzes die Zahl 2,2, so ist bei einem Bromgehalt von 0,043 % schon 4 kg Brom in 3,5 cbm Salz enthalten. Ein merklicher Chlormagnesium- bzw. Carnallitgehalt findet sich in dieser Region noch nicht vor¹⁾, das Brom ist als Bromid dem Chlornatrium isomorph beigemischt. — In der Polyhalitregion steigt der Bromgehalt etwas an.

Weiter ins Hangende fängt ein merklicher Carnallitgehalt an aufzutreten, der mit starken Schwankungen in den einzelnen Proben durch die Kieseritregion hindurch anwächst. Nach dem van't Hoff'schen Schema würde man einen schroffen Übergang von Kieserit- und Carnallitregion erwarten, also einen plötzlich auftretenden hohen Carnallitgehalt. Die Natur

1) Die kleinen in der Tabelle S. 374 angegebenen Carnallitgehaltszahlen in der Anhydritregion sind wohl auf die Alkohollöslichkeit des Steinsalzes zurückzuführen (vergl. S. 369).

Nr.	Strecke	Brom-Bestimmung			Carn.-Best.		Gew.- Proc. Cl	Gew.- Proc. NaCl ber.	Brom- gehalt auf 100 g Carn.
		g Salz	ccm 0,04 N Thios.	Gew.- Proc. Br	g Salz	Gew.- Proc. Carn.			
1	0 — 4,5 m	50	7,95	0,013	50	0,29	58,60	96,54	
2	15 — 16,5	50	8,67	0,014					
3	30 — 34,5	50	8,30	0,013					
4	50 — 51,5	50	11,51	0,018	50	0,33	57,18	94,17	
5	70 — 71,5	50	15,35	0,025	40	0,78	51,90	85,15	
6	85 — 86,5	30	9,42	0,025	30	4,29	56,11	89,91	
7	90 — 91,5	30	14,16	0,038	20	6,98	54,87	86,16	
8	95 — 96,5				20	3,86			
9	97,5 — 99				20	2,45			
10	100 — 101,5	30	10,00	0,027	20	2,78	58,53	94,84	
11	102,5 — 104				30	11,61			
12	105 — 106,5	30	18,30	0,050	20	13,36	45,55	66,74	0,27
13	107,5 — 109				20	8,59			
14	110 — 111,5				20	5,78			
15	112,5 — 114	30	10,59	0,028	20	4,29	57,53	92,23	
16	115 — 116,5				20	15,29			
17	117,5 — 119				20	14,56	51,19	75,30	
18	120 — 121,5	20	22,37	0,090	20	23,09	36,76	46,10	0,33
19	122,5 — 124	20	16,36	0,065	10	12,60	51,26	76,65	0,34
20	125 — 127	20	36,02	0,144	10	32,17	45,76	55,20	0,39
21	127 — 129	20	31,52	0,126	10	29,29	45,02	55,82	0,37
22	129 — 131	20	24,28	0,097	10	20,93	49,18	67,90	0,36
23	131 — 133	20	36,34	0,145	10	32,38	44,41	52,84	0,39
24	133 — 135	20	27,10	0,108	10	24,35	48,56	64,76	0,36
25	135 — 137	20	33,68	0,135	10	32,43	44,99	53,78	0,37
26	137 — 139	10	17,15	0,137	5	42,77	41,16	40,94	0,297
27	139 — 140,5	20	19,41	0,078	10	17,50	49,53	70,71	0,33
		10	9,42	0,075	10	17,43			
28	139,5 — 140,5 1)	10	15,62	0,125	5	39,63	37,41	36,71	0,295
29	140,5 — 142	10	21,55	0,172	10	53,71	38,25	29,21	0,307
30	142 — 144	10	23,21	0,186	5	61,37	36,37	21,27	0,295
31	144 — 146	10	21,90	0,175	5	64,25	39,34	24,36	0,263
32	146 — 148	10	17,63	0,141	5	50,94	38,54	31,45	0,264
33	148 — 150	20	25,44	0,102	5	35,01	47,04	55,51	0,258
34	150 — 151,5 1)	20	14,15	0,057	50	0,83	46,72		
35	158 — 160	50	34,15	0,055	50	0,34	55,91		
36	168 — 170	50	19,43	0,030			53,44		
37	178 — 180	20	7,43	0,030	50	0,67	43,06		
38	180 — 182	20	18,60	0,074	50	0,99	40,72		
39	182 — 184	10	14,41	0,115	5	53,01	35,69	25,42	0,209
40	184 — 186	10	16,74	0,134	5	59,51	35,20	20,51	0,220
41	187 — 187,6 1)				20	1,31			
42	Schnüre zw. 83 u. 87 m				20	14,86			
43	Carnallit-Knolle 91 m	10	18,97	0,152	2,5	59,92	46,25	38,50	0,242
44	Carnallit 133—135 m	4	14,00	0,280	3,374	79,87			0,35
45	Carn. 186 m	10	24,37	0,195	2,5	78,70	38,43	13,73	0,244

1) Bohrloch.

hat es offenbar anders gemacht. Weiter unten wird auf die Frage näher eingegangen werden.

Entsprechend der relativ großen Aufnahmefähigkeit des Carnallits in bezug auf Brom geht der Bromgehalt der Mischproben mit dem Carnallit-

Fig. 40.

gehalt auf und ab. In der letzten Spalte der Tabelle ist der Bromgehalt auf 400 g Carnallit berechnet unter Annahme, daß das Steinsalz einen Bromgehalt von $\frac{1}{2}$ desjenigen vom Carnallit besitzt (Tabelle auf S. 367). Man sieht hieraus, daß der Carnallit in der Kieseritregion regelmäßig stärker bromhaltig ist als in der eigentlichen Carnallitregion. Sogar tritt in der oberen Curve der Fig. 40 für den Bromgehalt auf 400 g Carnallit ein deutliches Maximum heraus. Daß die stärkere Bromführung in der Kieseritregion nicht auf einen Sylvingehalt zurückzuführen ist (obgleich gelegentlich Sylvinit daselbst vorgefunden wurde¹⁾), beweist der Versuch Nr. 44. Es wurde der Carnallit aus der Probe 133—135 m mittels Acetylentetrbromid als schwerer Flüssigkeit abgetrennt und für sich analysiert, nachdem das Tetrabromid durch sehr häufiges Ausschütteln und Auswaschen mit Benzol und Äther vollständig entfernt war. Dieser Carnallit zeigte sich relativ stark bromhaltig und stimmt im Bromgehalt mit der aus der ganzen Mischprobe berechneten Zahl überein.

Die Carnallitregion ist im vorliegenden Profile nur teilweise ausgebildet,

¹⁾ Vergl. van't Hoff Oz. Salzabl. I, 85.

weil eine dicke Steinsalzbank zwischen gelagert ist. Im Contact mit Carnallit befindet sich im Steinsalzmittel eine Zone mit 0,05% Bromgehalt, welcher auf Sylvinführung schließen ließ; in der Tat zeigte die Probe 158—160 m einen Sylvingehalt von ca. 8%. Einen geringen Sylvingehalt im ganzen Steinsalzmittel erwähnt Everding¹⁾.

Kurz vor der Abscheidung der grauen Salztondecke sind auch aus diesem Steinsalzmittel, das wohl als das Resultat einer localen Überflutung des Kalimutterlagers resp. einer Verdünnung der über dem Lager stehenden Mutterlauge zu betrachten ist, noch Mutterlauge salze auskrystallisiert, zuerst Hartsalz von einigen Metern Mächtigkeit, dann Carnallit. Der Übergang in die Carnallitregion ist hier ganz schroff. Weil unter dem Hartsalz Langbeinit führendes Salz angetroffen wurde, ist der Krystallisationsgang mit dem van't Hoff'schen Diagramm ohne Kalksalze für 83° Fig. 12 S. 376 (Oz. Salzabl. I, Fig. 30, Taf. II) vollkommen im Einklange und wird dort ungefähr durch *YRQZ* dargestellt.

Auffallend ist die Tatsache, daß der relativ jüngere Carnallit weniger bromhaltig ist als der ältere.

Besonders sei noch erwähnt, daß bei 94 m, also auf der Grenze der Polyhalit- und Kieseritregion eine im Steinsalze eingewachsene Knolle (ca. 8 cm Durchmesser) von rotem Carnallit²⁾ vorgefunden wurde. Die Analyse desselben ist in der Tabelle unter Nr. 43 angegeben. Ebenso wurde eine herauspräparierte Carnallitprobe bei 186 m für sich analysiert.

IV. Chemische Profile durch Salzablagerungen von Salzdetfurth.

Ein ununterbrochenes Querprofil der älteren Carnallitablagerung und ebenso des descendenten Sylvinits und Carnallits wurde im Bergwerke Salzdetfurth aufgenommen. Ein Schema des Lagers ist in Fig. 14 angegeben. Ob im älteren Steinsalze eine Polyhalit- und Kieseritregion sich vorfinden, ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Jedenfalls sind die üblichen Jahresringe vorhanden. Das ältere Carnallitprofil wurde mittels acht Mischproben über je 5 m aufgenommen beim Schachte am Nordflügel des sogen. südlichen Querschlag auf der 700 m-Sohle. Die Schichten fallen an dieser Stelle ungefähr senkrecht ein.

Das Profil im jüngeren Kalisalzager befand sich im Südostfelde auf der 700 m-Sohle, Untersuchungsquerschlag 85 m östlich vom blinden Schachte II²⁾.

1) In Deutschlands Kalibergbau 1907, 76.

2) Vergl. Precht-Ehrhardt, Norddeutsche Kaliindustrie 6. Aufl., 1906, 18.

Die Analysenergebnisse sind die nachfolgenden:

Nr.	Strecke	Brombestimmung			Carnallitbestimmung		Gew.-Proc. Chlor	Gew.-Proc. NaCl berechn.	Bromgehalt auf 100 g Carnallit
		g Salz	ccm 0,01 N Thiosulfat	Gew.-Proc. Br	g Salz	Gew.-Proc. Carn.			
1	0—5 m	10	16,34	0,131	5	36,29	40,37	43,70	0,328
2	5—10	10	26,62	0,213	5	55,98	36,86	23,58	0,350
3	10—15	10	30,82	0,247	5	62,87	36,40	20,36	0,382
4	15—20	10	23,86	0,234	5	60,15	35,58	20,73	0,373
5	20—25	10	26,76	0,244	5	54,78	31,94	18,12	0,380
6	25—30	10	26,49	0,242	5	64,48	37,61	21,36	0,320
7	30—35	10	30,89	0,247	5	69,07	37,56	18,39	0,350
8	35—40	10	21,54	0,172	5	50,08	40,37	35,00	0,324
	Salzton								
9	0—4 m	10	30,04	0,240	2,5	80,84	43,10	20,10 ¹⁾	0,294
10	4—8	10	31,77	0,254	2,5	82,66	42,78	18,40 ¹⁾	0,304
11	8—12	10	29,50	0,236	2,5	80,50	43,25	20,54 ¹⁾	0,287
12	12—15	10	14,20	0,114	50	4,32	53,59	—	—
13	15—19	20	30,60	0,122	50	0,53	53,63	—	—
14	19—23	20	26,17	0,105	50	0,58	55,26	—	—

Die Schlüsse aus den obigen Zahlen sind in den Abschnitten V und VI angeführt.

V. Die van't Hoff'schen Versuchsergebnisse im Vergleiche mit den natürlichen Vorkommnissen.

An der Hand der oben mitgeteilten Daten ist es von Interesse zu untersuchen:

1. inwieweit die Ergebnisse mit dem van't Hoff'schen Schema übereinstimmen;

2. ob die Salztonbildung kurz oder lange vor der Bischofitausscheidung stattgefunden hat, ob also die primäre Staßfurter Carnallitregion bei normaler Krystallisation bis zum Schlusse eine bedeutend größere Mächtigkeit gezeigt hätte;

3. wie die Bromgehaltszahlen zu deuten sind in Hinsicht auf die Krystallisationsergebnisse im ersten Teile dieser Arbeit.

Bei der Besprechung der beiden ersten Fragen werden vorwiegend die Kieserit- und Carnallitregion in Betracht gezogen werden, weil sie zur Discussion genügen; nach van't Hoff²⁾ ist für 25° bei anfangender Magne-

1) Die drei Proben des farblosen descendenten Carnallits waren ohne Rückstand in Wasser löslich und enthielten kein Sulfat (Kieserit). Daß der Gehalt Carnallit + Steinsalz über 100% steigt, ist wohl so zu erklären, daß etwas Bischofit bzw. Tachhydrit mit als Carnallit in Rechnung gebracht wird.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, 47, 277. Ausz. diese Zeitschr. 44, 317.

siumsulfatausscheidung schon 97,5 % des ursprünglich vorhandenen Calciums ausgesondert, in der Kieserit- und Carnallitregion braucht das Calcium danach nicht mehr berücksichtigt zu werden.

In dem natürlichen Vorkommen ist die Zusammensetzung nach Gewichtsprozenten im Mittel nach meinen Bestimmungen, sowie nach den Analysen von Bischof, Precht, Kubierschky u. a.:

	Steinsalz	Kieserit	Carnallit
Kieseritregion	650/0	200/0	150/0
Carnallitregion	20	20	60

Von van 't Hoff ist für die Ausscheidung in molekularen Mengen bei 25° die folgende Tabelle zusammengestellt¹⁾.

	Steinsalz	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
Älteres Steinsalz	95,4	—	—	—	—
Kieseritregion	4,42	1,05	2,02	—	—
Carnallitregion	0,03	0,35	—	0,4	—
Schlußausscheid.	0,15	0,38	—	0,08	7,62

In Gewichtsprocente umgerechnet ergibt diese Tabelle:

	Steinsalz	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
Kieseritregion	28,50/0	160/0	55,50/0	—	—
Carnallitregion	2,25	62,1	—	35,60/0	—
Schlußausscheid.	0,54	3,2	—	1,4	94,90/0

Wie bereits van 't Hoff hervorgehoben hat, ist das natürliche Vorkommen mit dem Krystallisationsschema für 25° nicht im Einklange, es müßte das Salzgemisch in der Kieseritregion zu mehr als der Hälfte aus Kainit bestehen, während Kainit in den primären Lagerstätten nicht auftritt. Dem ist als weiteres Zeichen einer Abweichung hinzuzufügen, daß die Zusammensetzung in der Carnallitregion von den experimentellen Zahlen für 25° stark abweicht.

Deshalb wurden aus den Daten von van 't Hoff die absoluten und relativen Ausscheidungen auch für 83° berechnet. Geht man mit van 't Hoff aus von einer Lösung

1) Oz. Salzabl. 1905, 1, 74.

so wird das Loewitfeld getroffen in α , und fängt die Kieseritausscheidung an in der Mitte zwischen den Punkten K und Y in Fig. 12. Die Zusammensetzung der Lösung findet sich durch Interpolation zwischen K und Y zu

Nehmen wir an, daß alles Chlormagnesium bis dahin in Lösung geblieben ist, so wird

$$\text{zu } a \text{ (} 34 \text{ NaCl } 43,5 \text{ MgCl}_2 \text{ usw.)}, \text{ also } a = \frac{7,8}{43,5},$$

Chlornatriumrest in der Lösung $34 a = 6,4$,

Chlornatriumausscheidung $100 - 6,4 = 93,9$.

Hiernach würde 93,9% des Steinsalzes schon im Liegenden der Kieseritregion ausgeschieden sein.

Die Annahme, daß das Chlormagnesium in unveränderter Menge in Lösung bleibt, trifft nicht ganz zu, weil die Ausscheidung von Polyhalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Loewit ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eine Umsetzung von KCl bzw. NaCl mit MgSO_4 unter Bildung von K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 und MgCl_2 erfordert. Der Chlormagnesiumgehalt nimmt dadurch etwas zu,

und a ist etwas zu klein berechnet, dementsprechend die Zahl 93,9% etwas zu groß.

Betrachten wir weiter die Kieserit- und Carnallitregion nach den van't Hoff'schen Angaben für 83°. Die Lösung

geht in der Kieseritregion unter Kieserit- und Steinsalzausscheidung über in eine Lösung auf der Linie QZ (Fig. 12); der darstellende Punkt dieser Lösung muß ein Verhältnis $\text{KCl} : \text{MgCl}_2 = 10,5 : 43,5$ aufweisen, liegt also auf etwa 0,4 der Strecke QZ von Q entfernt und hat die Zusammensetzung

Unter Verbleib des Chlormagnesiums in Lösung wird:

$$\text{zu } b \text{ (} 4 \text{ NaCl } 89,5 \text{ MgCl}_2 \quad 4,5 \text{ MgSO}_4 \text{ usw.)}, \text{ also } b = \frac{43,5}{89,5}.$$

Chlornatriumrest in Lösung $4b = 2,0$

Kieseritrest in Lösung $4,5b = 2,2$

Fig. 12.

Krystallisationsschema der Salzablagerungen bei 83° (ohne Kalksalze) nach van't Hoff.

Chlornatriumausscheidung 34 — 2,0 = 32

Kieseritausscheidung 42,5 — 2,2 = 40,3.

In der Carnallitregion wird die ursprüngliche Lösung unter Ausscheidung von Steinsalz, Kieserit und Carnallit zu

Sei die Carnallitausscheidung x , dann ist

$$\begin{aligned} c \cdot 4 + x &= 40,5 & c \cdot 446 + x &= 43,5, \\ c &= \frac{33}{11\frac{1}{2}} & x &= 9,3 \end{aligned}$$

Chlornatriumrest in Lösung $2c = 0,6$

Kieseritrest — — $c = 0,3$

Carnallitrest — — $4c = 1,2$

Bischofitrest — — $442c = 33.$

Chlornatriumausscheidung 2,0 — 0,6 = 1,4

Kieseritausscheidung 2,2 — 0,3 = 1,9.

Zusammenfassend ergibt sich für 83°:

	Steinsalz	Kieserit	Carnallit	Bischofit
Kieseritregion	32	40,3	—	—
Carnallitregion	1,4	1,9	9,3	—
Schlußausscheidung	0,6	0,3	1,2	33
	34	42,5	40,5	43,5
	NaCl	MgSO ₄	KCl	MgCl ₂

oder in Gewichtsprozenten:

	Steinsalz	Kieserit	Carnallit	Bischofit
Kieseritregion	57 ⁰ / ₀	43 ⁰ / ₀	—	—
Carnallitregion	2,8	9,0	88,2 ⁰ / ₀	—
Schlußausscheidung	0,5	0,6	5	94 ⁰ / ₀

Man sieht, daß die Zahlen für 83° mit dem natürlichen Vorkommen sehr viel besser übereinstimmen als diejenigen für 25°. — Sehr auffallend ist es aber immer noch, daß der Steinsalzgehalt in der Carnallitregion nach dem van't Hoff'schen Schema nur 2,25 bzw. 2,8% beträgt bei 25° und 83°, während im natürlichen Vorkommen immer ca. 20%, also eine sehr viel größere Menge, gefunden wurden. Eine andere ursprüngliche Zusammensetzung des Salzgemisches kann dafür keine Erklärung geben; dadurch wären nur die vorhergehenden Ausscheidungen anders, sobald es aber zur Carnallitabsonderung kommt, muß immer dieselbe Krystallisationsbahn zurückgelegt werden.

Die reichlichere Ausscheidung des Steinsalzes in der natürlichen Carnallitregion würde auf eine sehr viel größere Löslichkeit des Chlornatriums in der chlormagnesiumreichen Lösung, als aus den van 't Hoff'schen Zahlen hervorgeht, hindeuten. Die Löslichkeit von Chlornatrium in an Carnallit bezw. Bischofit gesättigten Lösungen ist aber bei den van 't Hoff'schen Arbeiten in sehr vielen Fällen¹⁾ bestimmt und immer entsprechend klein befunden. Damit ist die sichere Basis für alle Schlußfolgerungen gegeben. — Auch die Endlaugen der Chlorkalium-Fabrikation, welche an Chlornatrium gesättigt sind, enthalten, übereinstimmend mit den van 't Hoff'schen Daten, weniger als 1% $\text{NaCl}^{2)}$.

Es wäre noch möglich, daß in den Lagerstätten nur der anfängliche Teil der Carnallitregion vorliegt, während der berechnete Steinsalzgehalt von 2,8% für die ganze Region bis zur Bischofitausscheidung gilt. Deshalb wurde aus den van 't Hoff'schen Daten für 83° berechnet, wie hoch der Steinsalzgehalt in der letzten Hälfte der Carnallitregion ist. Die Lösung, welche in der Mitte zwischen Q und Z vorliegt, enthält:

und wird zu

$$d \cdot 116 + x = 101$$

$$d \cdot 4 + x = 14$$

$$d = \frac{87}{112}$$

$$x = 10,9.$$

Chlornatriumrest in Lösung $2 d = 1,55$

Kieseritrest - - $d = 0,78$

Chlornatriumausscheidung $3 - 1,55 = 1,45$

Kieseritausscheidung $3 - 0,78 = 2,22$.

In Gewichtsprozenten:

Steinsalz:	Kieserit:	Carnallit:
2,5%	9,0%	88,5%.

Innerhalb der Carnallitregion ist also fast keine Änderung in der Zusammensetzung zu verzeichnen.

Nach dem Vorhergehenden ist es klar, daß der bedeutende Carnallitgehalt der natürlichen Kieserit- und der relativ hohe Steinsalzgehalt der Carnallitregion keine Gleichgewichtserscheinungen in dem Sinne der Laboratoriumsversuche sein können. Als eine Erklärung der Abweichung zwischen den Schlußfolgerungen nach dem van 't Hoff'schen Schema und den Beobachtungen in der Natur kann das Folgende gelten:

¹⁾ Oz. Salzabl. 1, S. 35: bei 25° Punkt A, D, E, L, Q, R und Z; S. 60: bei 83° Punkt A, D, E, L, Q und Z.

²⁾ E. Erdmann, in Deutschl. Kalibergbau 1907, 119.

In eintrocknenden Salinen hat man beobachtet, daß die unteren Schichten der Lauge salzreicher sind als die oberen¹⁾. Ähnlich wird auch die Mutterlauge beim Eindampfen des Zechsteinmeeres in den unteren Schichten concentrierter, d. h. in diesem Falle chlormagnesiumreicher gewesen sein können, als die oberflächlichen Partien. Nun ist nach den Bestimmungen von Precht und Wittjen²⁾ die Löslichkeit von Steinsalz in einer 20%igen Chlormagnesiumlösung zwischen 10° und 100° ca. 6% NaCl , also mehr als 6mal so groß als die Löslichkeit des NaCl in einer ca. 25%igen MgCl_2 -Lösung (Sättigung an Carnallit). Wenn sich nun aus verschiedenen Tiefen der Mutterlauge infolge von Temperaturwechsel und Verdunstung des Wassers gleichzeitig Salz ausscheidet, so werden die unteren Schichten Carnallit (mit wenig Steinsalz und Kieserit), die oberen nur Steinsalz mit Kieserit absondern können. Das jetzt verfestigt vorliegende Resultat kann danach als das gemeinsame Ergebnis der beiden örtlich gesonderten Krystallisationen angesehen werden. So erklärt sich 1) das Auftreten von Carnallit schon auf der Grenze der Polyhalit- und Kieseritregion, 2) das allmähliche Ansteigen des Carnallitgehaltes innerhalb der Kieseritregion, 3) der hohe Steinsalz- und Kieseritgehalt in der Carnallitregion.

Im übrigen werden die vielen Fragen der Gleichgewichtsstörungen z. B. die relative Geschwindigkeit beim Absinken der auskrystallisierten Salze und die Resorptionen durch Temperatur- und Konzentrationsunterschiede in den verschiedenen Schichten, wohl häufig einen großen Einfluß auf das Endresultat ausgeübt haben. Desto wertvoller ist der von van 't Hoff in seinen Gleichgewichtsdiagrammen gegebene Schlüssel für das Verständnis.

In bezug auf die Mächtigkeit der Carnallitregion nach dem van 't Hoff'schen Schema für 83° geht aus den Tabellen auf S. 377 hervor, daß für die Gewichtsmengen die Beziehung besteht:

$$\frac{\text{Menge Carnallitregion}}{\text{Menge Kieseritregion}} = \frac{1,4}{32} \cdot \frac{57}{2,8} = 0,89.$$

Nimmt man als spec. Gewicht für Carnallit, Steinsalz und Kieserit resp. 1,6, 2,2 und 2,6 an, so ergibt sich für die theoretische Carnallitregion eine 1,2 mal größere Mächtigkeit als diejenige der theoretischen Kieseritregion. Im natürlichen Vorkommen ist die Carnallitregion nicht zur vollständigen Entwicklung gelangt. Die Salztondecke hat sich abgelagert, ehe die Concentration der Bischofitausscheidung erreicht war, denn eine größere primäre Bischofitablagerung ist keinerorts aufgeschlossen³⁾. Das

1) Vergl. Oz. Salzabl. 1, 85 unten.

2) Berl. Ber. 1884, 14, 1673.

3) Schichten von Bischofit zwischen Carnallit und Salzton werden gelegentlich erwähnt (vergl. E. Erdmann, in Deutsch. Kalibergbau 1907, 9). Auch im Salzton ist es örtlich zur Bischofitausscheidung gekommen, weil Zimmermann (Monatsberichte der deutschen geol. Ges. 1907, 59, 138) angibt, daß der wässrige Auszug

bekannte Bischofitvorkommen im Bergwerk Hercynia, Vienenburg, ist am Liegenden und am Hangenden von Carnallit begrenzt und nach der Ansicht des Herrn Director Feit¹⁾ eine Spaltenausfällung.

Aus den Daten läßt sich schätzungsweise berechnen, ein wie großer Teil der vollständigen Carnallitregion im Staßfurter Bezirk vorliegt. Wenn man die Grenze zwischen Kieserit- und Carnallitregion in dem Horizont annimmt, wo der Carnallitgehalt des Salzgemisches von ca. 35 % auf ca. 60 % steil ansteigt, so verhalten sich die Mächtigkeiten der Kieserit- und Carnallitregion in dem von mir untersuchten Berlepsch-Profil ungefähr wie 35 m : 34,5 m (vgl. Fig. 9, S. 369 unter Berücksichtigung des Einfallwinkels von 45°). Die obengenannte Verhältniszahl der theoretischen Kieseritregion zur vollständigen Carnallitregion würde hingegen auf relative Mächtigkeiten von 35 m : 42 m schließen lassen. Mithin würde in dem in Rede stehenden Staßfurter Profil nur $\frac{3}{4}$ der vollständigen Carnallitregion vorliegen. Das ließe sich folgendermaßen erklären. Entweder ist die ältere Zechsteinablagerung bis zur Bischofitkrystallisation vorangeschritten gewesen, und die Bischofitregion zusammen mit $\frac{1}{4}$ der Carnallitregion fortgewachsen, ehe die Salzonablagerung einsetzte, oder es hat sich der Salzton sedimentiert, als erst $\frac{3}{4}$ der Carnallitregion auskrystallisiert war. Die teilweise Umkrystallisation (Bildung descendenter Salze) der Staßfurter Ablagerung und die Lagerung des Salztones über diesen alten descendenten Salzen macht die erste Auffassung wahrscheinlicher.

Die Schlußausscheidung beträgt $\frac{0,6}{4,4} \cdot \frac{2,8}{0,5}$ mal die Gewichtsmenge der Carnallitregion. Eine Rechnung ähnlich derjenigen auf S. 376 ergibt, daß auf 100 g Schlußausscheidung 23 g Wasser verdampft sein muß. Die Menge Endlauge ist also 3,0 mal die Menge Carnallitregion, und weil das spec. Gewicht einer gesättigten Chlormagnesiumlösung 1,4 beträgt, muß die Tiefe des Meeres bei anfangender Bischofitausscheidung noch 3,6 mal die Mächtigkeit der abgelagerten Carnallitregion sein. (Bei einer Carnallitregion von 40 m also immerhin 144 m.) Diese Endlauge wird wohl zum Teil in den Mutterlaugen der jüngeren Salzbildungen festgelegt und sonst schließlich in den Ozean gelangt sein. Auch wenn die Zahl von ca. 150 m mit den natürlichen Verhältnissen nicht quantitativ übereinstimmt, kann doch von einer »Trockenlegung« des Kalimutterlagers vor der Salzonablagerung²⁾ nicht die Rede sein, ausgenommen örtlich infolge von Hebungen oder am Rande durch Schrumpfung der Laugenmenge nach

eines trockenen Salztones beim Verdunsten direct Carnallit auskrystallisieren läßt. Dieses ist nur möglich, wenn neben Carnallit auch Bischofit im Salzton vorhanden war.

1) Briefliche Mitteilung.

2) Vgl. Everding, in Deutschl. Kalibergbau 60, 82.

der Mitte zu. Der graue Salzton ist also sehr wahrscheinlich als eine Flachseeablagerung anzusprechen. Das Material könnte zum Teil aus der fortgewaschenen Bischofitregion stammen. Für den reichlichen Magnesiumcarbonatgehalt im oberen Salzton ist diese Herkunft aber nicht anzunehmen. Auch deuten die von Zimmermann¹⁾ im mittleren Salzton entdeckten marinen Versteinerungen auf eine zeitliche Verdünnung der Lauge über dem unteren Salztone, wohl infolge eines erneuten Meeres- einbruches, hin.

Schließlich wurde auf S. 347 die Frage gestellt, wie die Bromgehalts- zahlen des Carnallits im Staßfurter und Salzdetfurther Profil, welche ersichtlich je ein Maximum bilden, zu deuten seien. Weil die sich ausscheidenden Krystalle nach den Krystallisationsversuchen einen kleineren relativen Bromgehalt aufweisen als die coexistierende Lösung, so müßte sich das Brom in der Lauge anhäufen und demzufolge auch in den Kry- stallen ständig zunehmen. Als Anhalt dafür, daß auch die natürliche Lauge relativ stark bromhaltig ist, war eine von Herrn Director Simon mir freundlichst zur Verfügung gestellte sog. Urlauge von Aschersleben äußerst wertvoll. Sie zeigte spektroskopisch einen bedeutenden Lithiumgehalt²⁾, welcher noch bei 250facher Verdünnung gut sichtbar war, und enthielt 0,496 % Br (Mittel aus 0,502 und 0,494 %) gegen 24,57 % Cl, also $C_L = 0,73$. In Hinsicht auf den Chlorgehalt kann die Lauge als fast ge- sättigt betrachtet werden. Nach der Tabelle auf S. 367 müßte der Carnallit, welcher mit dieser Lösung coexistieren kann, 0,204 % Br enthalten.

Es läßt sich berechnen, wie der Bromgehalt in der Carnallitregion zum Hangenden hin zunehmen müßte. Nach den Zahlen auf S. 377 scheidet sich bei 83° neben 4,4 Steinsalz, 4,9 Kieserit, 9,3 Carnallit auch 1000 b -- 1000 c — 4,9 — 6,9,3 = 134 Mol. Wasser in Dampfform aus, auf 88,2 g Carnallit also 82,3 g Wasser, und der Bromgehalt der ganzen Ausscheidung von Salz und Wasserdampf in der Carnallitregion ist gleich $\frac{88,2}{182,3} = 0,484$ mal

derjenigen des Carnallits (der kleine Bromgehalt des Steinsalzes bleibt außer Betracht). Weiterhin hat der reine Carnallit nach den obigen Zahlen einen $\frac{20}{100}$ mal³⁾ kleineren Gehalt an Brom als die coexistierende Lösung, die ge-

1) Monatsber. d. d. geol. Ges. 1904, 56, 47—52.

2) Merkmal einer Urlauge nach Feit, vergl. Erdmann, in Deutschl. Kaliberg- bau 26. Carnallit in concentrirter Lösung zeigte bei derselben Versuchsanordnung nur sehr schwache Li-Linien, etwas stärkere eine natürliche Lauge aus Salzdetfurth. Eine nähere Untersuchung der Ascherslebener Lauge wird in der techn. Hochschule Hannover ausgeführt.

3) Das Verhältnis ließe sich auch aus der Tabelle S. 358 ableiten. Die daraus hervorgehende Zahl würde etwas größer sein als die obige, weil die natürliche Lauge stärker chlormagnesiumhaltig ist, als die an Carnallit und Kaliumhalogenid gesät- tigte der Tabelle S. 358. Das Endresultat wird dadurch nur wenig beeinflußt.

samte Ausscheidung von Salz und Wasserdampf also den 0,194. Teil des Bromgehalts der Lösung. Jetzt gilt die Gleichung

$$ap = (a + da)(p + dp) - 0,194 p da$$

in welcher a die Menge Lösung

— da die Ausscheidung von Salz und Wasserdampf

p den Bromgehalt der Lösung darstellt.

$$- a dp = 0,806 p da$$

$$- \int \frac{dp}{p} = 0,806 \int \frac{da}{a}$$

$$- \log p = 0,806 \log a + C.$$

Fällt die Menge der Lösung während der Carnallitausscheidung z. B. auf ein Drittel, so ist

$$\log \frac{p_1}{p} = -0,806 \log \frac{2}{3}$$

oder

$$p_1 = 1,39 p.$$

Die Schlußausscheidung beträgt

0,6 Steinsalz, 0,3 Kieserit, 1,2 Carnallit, 33 Bischofit, 89 Wasserdampf.

Gesamtgewicht 8724 g, während das Gesamtgewicht der Ausscheidung der Carnallitregion (+ Wasserdampf) 5342 g beträgt. Wenn die Ausscheidung in der Carnallitregion ganz bis zur Bischofitkrystallisation fortschreitet, ist

also doch nur $\frac{5342}{5342 + 8724} = 0,38$ der Laugenmenge verschwunden. Bei

Substitution dieser Zahl in die Formel für den Bromgehalt der Lauge als Funktion der Menge derselben findet man

$$- \log \frac{p_2}{p} = 0,806 \log 0,62.$$

$$p_2 = 1,47 p.$$

Entsprechend würde der Bromgehalt des Carnallits innerhalb der Carnallitregion höchstens auf 1,47 mal den ursprünglichen Betrag steigen können.

Obgleich die natürliche Ablagerung nicht bis zur Bischofitausscheidung vorangeschritten ist, fällt es auf, daß gar keine Zunahme des Bromgehalts in der Carnallitregion vorgefunden wurde. Eine Erklärung dieser Tatsache bildet der Umstand, daß Magnesiumbromidlösungen bei höherer Temperatur Bromwasserstoff abspalten, der von dem atmosphärischen Sauerstoff unter Bromverlust oxydiert werden kann. Dadurch könnte es sich ereignen, daß der Bromgehalt einer natürlichen Mutterlauge nicht über eine bestimmte Grenze hinaus zunimmt.

VI. Überblick über den Bromgehalt der Norddeutschen Kalisalze.

Um neben der Verteilung des Broms im Profil auch diejenige in horizontaler Richtung beurteilen zu können, wurden Salzproben von den Directionen einer Anzahl weit auseinander liegender Bergwerke im deutschen

Kalisalzgebiet erbeten und mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. In Fig. 43 sind die betreffenden Ortschaften durch Kreuze angegeben.

Fig. 43.

Übersichtskarte der Werke, von welchen Salzproben untersucht wurden.

Das Hauptgewicht wurde dabei auf Carnallit gelegt und ferner Sylvinit in Sylvinit und Hartsalz untersucht. Auch kamen einige Tachhydrit- und Kainitproben zur Analyse.

Carnallit. Von diesem Mineral wurden im allgemeinen Handstücke studiert, welche verschiedenen Typen angehörten:

1. Geschichteter Carnallit mit Steinsalz und Kieserit: Farbe grau, rosa bis hochrot.

2. Conglomeratischer Carnallit, d. h. Gerölle aus Steinsalz und Kieserit, gelegentlich auch Tongallen, in carnallitischem Bindemittel; Farbe gewöhnlich hochrot.

3. Kieseritfreier hochprozentiger Carnallit, im allgemeinen massig, von weißer oder rosa Farbe.

4. Gelegentliche Bildungen, wie ganz reiner Carnallit, offenbar als Drusen- oder Spaltenmineral; porphyrischer Carnallit mit großen Steinsalz- und Sylvinkristallen und einer Grundmasse aus Carnallit, Steinsalz und Sylvinit (Jessenitz in Mecklenburg).

Fundort	Bemerkung	Brom- gehalt	Carn.- Gehalt	Chlor- gehalt	Stein- salz- gehalt ber.	Brom auf 100 g Carnallit
Staßfurt, Querprofil Berlepschbergwerk	Siehe S. 374	—	—	—	—	0,282
älterer Carnallit	—	—	—	—	—	0,224
Salzdetfurth, Querprof.	Siehe S. 374	—	—	—	—	0,354
älterer Carnallit	—	—	—	—	—	0,293
descender Carn.	—	—	—	—	—	0,317
Gew. Burbach ¹⁾ , Beendorf b. Helmstedt	grau bis blaßrosa, kieserithaltig	0,244	75,88	36,29	11,96	
360 m Sohle.						
Gew. Einigkeit ²⁾ , Ehmendorf bei Fallersleben						
Südfeld 400 m Sohle	rosa, kieserithaltig	0,193	58,25	39,34	28,13	0,318
Nordfeld 400 m Sohle	hochrot, kieserith.	0,192	65,09	37,89	24,43	0,287
Bergwerk Jessenitz ³⁾	rot, kieseritfrei	0,107	100,0	38,29	0,0	0,107
Mecklenburg						
	rosa, porphyr. mit Sylvinit u. Steinsalz	0,099	69,42	—	—	<0,14
	dunkel, kieserithaltig	0,330 0,318	72,09	37,29	16,03	0,444
Gew. Friedrich Franz ⁴⁾ , Lüththeen, Mecklenb.						
Versuchsquerschlag	weiß bis blaßrosa.	0,189	76,38	43,63	23,79	0,241
500 m	Typus 3					
Versuchsquerschlag	hochrot, Typus 2	0,158	61,65	37,96	23,71	0,249
500 m						

1) Die Proben wurden mir freundlichst überlassen von Herrn Director Simon

2) von Herrn Director Leist,

3) vom Directorium,

4) von Herrn Director Bergassessor Baer.

Fundort	Bemerkung	Brom- gehalt	Carn.- Gehalt	Chlor- gehalt	Steins- gehalt ber.	Brom auf 100 g Carnallit
Gew. Hildesia ¹⁾ , Diek- holzen b. Hildesheim 720 m Sohle, strei- chende Strecke WNW	weiß bis blaßrosa, Typus 3	0,230	92,39	40,55	8,58	0,248
Gew. Frisch Glück ²⁾ , Eime b. Banteln	hochrot, kieserith.	0,280	76,21	39,56	17,14	0,360
Gew. Desdemona ³⁾ , Al- feld (Leine) 475 m Sohle, 350 m nördl. v. Schachte	farblos, klar durch- sichtig, ohne Rück- stand lösl., spaltet mit wenig Wasser KCl ab (Untersch. von Bischofit)	0,398 0,410	99,77	38,25	0,1	0,404
690 m Sohle West- feld, 500 m vom Schachte	rosa, kieserithaltig	0,276	89,73	37,29	4,87	0,306
Gew. Hohenzollern ⁴⁾ , Freden (Leine) 680 m Sohle, First 11 SO	rosa, Typus 2	0,260	72,38	37,04	13,41	0,353
Königl. Bergwerk Blei- cherode ⁵⁾ 609 m Sohle, Schacht- querschlag Süd	hochrot, Typus 1	0,225	96,49	38,50	2,59	0,233
609 m Sohle, Parallel- strecke z. Haupt- querschlag Süd	hochrot, Typus 2	0,250	84,65	38,90	10,73	0,292
Gew. Alexandershall ⁶⁾ , Berka a/d. Werra untere Sohle, Abt. D ₁ , Liegendes	Mischprobe, weiß,	0,111	52,81	45,62	42,02	0,197
untere Sohle, Abt. D ₅ , Hangendes.	wenig kieserith.	0,114	56,70	46,35	40,68	0,190
untere Sohle, Abt. C, mittlere Höhe		0,129	54,75	45,95	41,26	0,222

Bei der Verwertung der obigen Zahlen sind die dem Typus 4 ange-
hörigen Proben (100 % iger Carnallit und porphyrischer Carnallit von Desde-
mona bzw. Jessenitz) auszuschalten. Es ergibt sich dann ein zentraler
Bezirk, welchem die Werke Beendorf, Ehmen, Salzdetfurth, Eime, Alfeld,
Freden angehören, wo der Bromgehalt des Carnallits relativ hoch ist; rund
herum sind die Zahlen im allgemeinen kleiner. Abgesehen von diesen

1) Die Proben wurden mir freundlichst überlassen von Hrn. Director Dr. Gräfe,

2) von Herrn Director Schneider,

3) von Herrn Director Rusag,

4) vom Directorium; diese und die übrigen Proben aus dem Hannoverschen
Bezirk erhielt ich durch die liebenswürdige Vermittlung des Hrn. Civ.-Ing. André-
Hannover.

5) von Herrn Director Bergrat Zirkler,

6) von Herrn Director Rathke.

kleinen Unterschieden ist der Bromgehalt immerhin recht gleichmäßig im ganzen Kalisalzgebiet, was wohl auf eine im wesentlichen einheitliche Bildung desselben hinweist.

Auf S. 382 wurde schon die Ansicht ausgesprochen, daß ein Teil des Bromids in der Lösung durch atmosphärische Einflüsse zersetzt ist. Daraus läßt sich sogleich folgern, daß descendente, umkrystallisierte Salze, *ceteris paribus*, einen kleineren Bromgehalt aufweisen müssen als primäre, eben weil die ersteren eine längere Zeit mit der Atmosphäre in Berührung waren in höchstwahrscheinlich weniger tiefem Wasser.

Nach der von Walther in seiner soeben erschienenen »Geschichte der Erde und des Lebens« (1908) nochmals ausgesprochenen Ansicht bildeten sich die deutschen Salzablagerungen, indem das abgeschnürte und eintrocknende Meer im Wüstenklima der oberen Zechsteinzeit sich allmählich zur tiefsten Stelle in Norddeutschland zusammenzog. Bei dieser Auffassung wäre ein höherer Bromgehalt in den tieferen — also der Atmosphäre weniger ausgesetzten — centralen Partien des Meeresbeckens sofort verständlich. Insbesondere ist der geringe Bromgehalt in dem Thüringischen Carnallit (Berka a. d. Werra) bezeichnend. Die Ablagerung in diesem Grenzgebiet des Kalisalzbezirkes ist fast horizontal und äußerst gleichmäßig über eine weite Strecke, man hat es offenbar mit einer in ihrem ursprünglichen Zustande vorliegenden Ablagerung zu tun.

Eine unerklärliche Ausnahme bei den obigen Zahlen bildet eigentlich nur der dunkle Carnallit von Jessenitz mit Bromgehalt 0,441%; es lagen davon aber nur einige nußgroße Stücke ohne nähere Ortsangabe vor. — Bei dem sylvinhaltigen Carnallit von Jessenitz war die Berechnung des Broms auf 100 g Carnallit nicht zulässig, weil auch der Sylvin relativ reichlich bromhaltig ist (vgl. unten); jedenfalls ist der Bromgehalt in dieser Probe sehr gering.

Sylvin. Nach den Krystallisationsergebnissen müßte auch der natürliche Sylvin, besonders weil er aus chlormagnesiumreicher Lösung auskrystallisierte, deutlich bromhaltig sein, ungefähr so wie der Carnallit. Die nachfolgenden Analysen erweisen, daß diese Schlußfolgerung zutreffend ist. Bemerkt sei, daß der Sylvin- und Steinsalzgehalt nach der indirekten Methode aus dem Chlorgehalt berechnet sind. Für den Bromgehalt des Steinsalzes ist nach der Tabelle auf S. 367 $\frac{1}{4}$ desjenigen des Sylvins angenommen.

Fundort	Bemerkung	Brom- gehalt	Chlor- gehalt	Sylvin- gehalt	Steins- gehalt	Brom auf 400 g Sylv. ber.
Salzdetfurth, desc. Lager Querprofil 45—49 m	weiß, ohne Rück- stand löslich, kein SO_4 , Spur Mg	0,122	53,63	53,5	46,5	0,214
Gew. Burbach, Beendorf b. Helmstedt 360 m Sohle	weiß mit wenig blauem Steinsalz, ohne Rückstand löslich, kein SO_4 und Mg	0,212	50,29	78,9	21,1	0,264
Bergwerk Jessenitz, Mecklenburg	Sylvinkrystall (mit Oktaederflächen), aus d. erwähnten porphyr. Carnallit	0,072	47,41	100	—	0,072
Gew. Sigmundshall ¹⁾ , Bokeloh b. Wunstorf	weiß, 30% doppelt- brechender Rück- stand	0,133	54,63	31,9	65,1	0,363
Gew. Ronnenberg ²⁾ bei Hannover	weiß, ohne Rück- stand löslich, kein SO_4 und Mg	0,128	53,67	53,1	46,9	0,227
Gew. Justus ³⁾ , Vol- priehausen	Hartsalz rot, regel- mäßiges von Salz- ton überlagertes Vorkommen	0,088 0,095		37,70 siehe unten	27,59	0,233
Gew. Justus, Volpri- ehausen	Hartsalz grau, un- regelm. stockförm. Vorkommen im liegend. Steinsalz	0,108 0,108		36,00 siehe unten	42,05	0,278
Königl. Bergw. Bleiche- rode 609 m Sohle, First 1 Ost, 2 m unter dem Hangenden	Sylvin aus gesch. Hartsalz heraus- präpariert, ohne Rückstand löslich, kein SO_4 und Mg	0,265	47,53	100	—	0,265

Von den Hartsalzproben aus Volpriehausen wurde seitens der Gewerkschaft Justus freundlichst die Vollanalyse ausgeführt:

	Rotes Hartsalz:	Graues Hartsalz:
Sylvin	37,70 0/0	36,00 0/0
Steinsalz	27,59	42,05
Kieserit	27,58	8,98
Lösliches $MgCl_2$	1,14	1,14
Anhydrit, Tonerde und Eisenglimmer	5,31	11,22
Feuchtigkeit	0,32	0,33
Summa:	99,64 0/0	99,72 0/0

Die Ursachen, daß der Bromgehalt des Sylvins bis jetzt nicht aufgefallen ist, sind leicht anzugeben:

1) Die Proben wurden mir bereitwilligst zur Verfügung gestellt von Herrn Director v. d. Heyden.

2) vom Directorium,

3) von Herrn Director Hönnebeck.

1. ist der Sylvingehalt des Sylvingesteins nicht so hoch wie die Carnallitführung im Rohcarnallit; Gehalte über 50 % *KCl* sind ziemlich selten. Die Bromführung des Gemisches bleibt also bei Hartsalz und Sylvinat relativ gering.

2. liefern die nicht chlormagnesiumhaltigen Salze bei der Verarbeitung keine Endlaugen, in welchen sich das Brom ansammeln würde.

Tachhydrit. Nach der Tabelle auf S. 367 muß der Tachhydrit einen kleineren Bromgehalt aufweisen als der Carnallit, wenn beide aus einer Lösung mit gleichem Bromgehalt in bezug auf Chlor auskristallisieren. Die Analysen von zwei Proben aus Neu-Staßfurt bestätigen diese Folgerung.

Nr.	Bemerkung	Brom-Gehalt	Chlor-Gehalt n. d. alkohol. Auszug	Chlor-Gehalt n. d. wäss. Auszug	Tachhydrit-Gehalt	Brom auf 100 g Tachhydrit
1	Vollständig alkohollöslich bis auf einige wasserklare Krystalsplitter, welche auch in Wasser unlöslich waren; wachsgelb.	0,455	40,32	—	98,43	0,458
2	Knollen, von Boracit um- und durchwachsen; wachsgelb.	0,432	32,52	32,67	79,34	0,466

Kainit. Es kam eine Kainit-Mischprobe von Neu-Staßfurt zur Untersuchung:

	Br	Carnallit (nach dem Alkoholauszug berechnet):
I.	0,030 %	2,41 %
II.	0,030	

Hieraus geht hervor, daß der Bromgehalt des Kainits sehr gering ist, nur wenig größer als derjenige des Steinsalzes.

C. Über das Fehlen von Jod in den Kalisalzen.

Auffallenderweise hat man bis jetzt bei der Bromdarstellung aus den Endlaugen der Kalisalzverarbeitung kein Jod vorgefunden. Nur Frank¹⁾ teilt mit, daß tatsächlich Jod in dem Brom vorhanden sei, erwähnt aber keine Analysendaten, und Bestätigung hat seine Angabe nicht gefunden.

Im nachfolgenden sind die Versuche mitgeteilt zur Ermittlung, ob Jod ebenso wie Brom die Fähigkeit hat, Chlor in den betreffenden Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalzen isomorph zu vertreten (Temperatur 25°).

Die Analysen von Jodid neben Chlorid wurden ausgeführt nach dem auf Seite 354 angegebenen Verfahren von Friedheim und Meyer.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 20, 1279.

KCl-KJ.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Krystalle Gew.-Proc.		C_L	C_{Kr}
	<i>J</i>	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>Cl</i>		
<i>KCl</i>				47,52		
1	1,78	11,96	0,00	47,37	3,98	0
2	3,23	11,71	0,00	47,45	7,15	0
3	4,57	11,27	0,00	47,54	10,19	0

Carnallit-Jodcarnallit¹⁾.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		Proc. Mutterlauge i. d. Kryst.	Trockne Kr. Gew.-Proc.		C_L	C_{Kr}
	<i>J</i>	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>Cl</i>		<i>J</i>	<i>Cl</i>		
<i>Carnallit</i>									
1	5,30	22,22	0,31	37,18	7,0	— 0,07	38,25	6,2	0
2	9,21	18,68	0,47	37,42	4,1	0,09	38,30	12,1	0,04
3	12,03	16,73	0,65	36,74	7,9	— 0,32	38,21	16,7	0

MgCl₂·6H₂O-MgJ₂·8H₂O.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		Proc. Mutterlauge i. d. Kryst.	Trockne Kr. Gew.-Proc.		C_L	C_{Kr}
	<i>J</i>	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>Cl</i>		<i>J</i>	<i>Cl</i>		
<i>MgCl₂·6H₂O</i>									
1	2,93	25,12	0,15	33,70	13,3	— 0,28	34,86	3,2	0
2	5,91	23,56	0,32	33,74	11,9	— 0,43	35,02	6,5	0
3	8,29	22,81	0,67	33,40	14,6	— 0,63	35,12	9,2	0

NaCl-NaJ.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Krystalle Gew.-Proc.		C_L	C_{Kr}
	<i>J</i>	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>Cl</i>		
<i>NaCl</i>				60,59		
1	1,88	15,44	0,00	60,87	3,29	0
2	3,95	15,19	0,09	60,34	6,77	0,04
3	5,11	14,22	0,07	60,38	9,12	0,03

Die kleine Menge Jod, welche in den Chlornatriumkrystallen angetroffen wurde, kann sehr wohl von Einschlüssen herrühren: durch wiederholte Zerreibung und Auswaschen von Krystallen, welche ursprünglich bis 0,5 mm Kantenlänge zeigten, konnte der Jodgehalt auf $\frac{1}{3}$ herabgesetzt werden.

¹⁾ Ein Jodcarnallit *MgKJ₃·6H₂O* hat de Schulten (Bull. Soc. Chem. 1900, 28, 158; Ausz. diese Ztschr. 35, 643) dargestellt und untersucht. Es ist dem Bromcarnallit krystallographisch durchaus ähnlich. Ich habe seine Beobachtungen bestätigt gefunden.

Tachhydrit mit Jodid.

Darstellung der Krystalle, wie für Tachhydrit mit Bromid (S. 365) erwähnt.

Nr.	Lösung Gew.-Proc.		Feuchte Kr. Gew.-Proc.		Proc. Mutterlauge i. d. Kryst.	Trockne Kr. Gew.-Proc.		C_L	C_{Kr}
	<i>J</i>	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>Cl</i>		<i>J</i>	<i>Cl</i>		
Tachhydrit	6,06	13,89	0,39	39,96	9,5	—,021	41,09 41,20	5,67	0

Kainit mit Jodid.

Die Lösung wurde dargestellt nach van't Hoff¹⁾ unter Ersetzung von ca. 5% des Chlorids durch äquivalentes Jodid. Die Krystalle bestanden größtenteils aus Kainit und Chlornatrium und enthielten 0,02% *J*, also einen innerhalb der Versuchsfehler bleibenden Gehalt. Auch Kainit bildet also mit Jodid keine Mischkrystalle.

Aus den mitgeteilten Zahlen ist der Schluß zu ziehen: Auch wenn das Zechsteinmeer jodidhaltig war, — wie es wohl sehr wahrscheinlich ist — kann kein Jod als Bestandteil der abgelagerten Salze gefunden werden; es müßte sich in Laugeneinschlüssen und in den letzten Resten der Lösung angehäuft haben. Ob größere Laugengängen aus dem ursprünglichen Zechsteinmeer heute noch bestehen, wird aus geologischen Gründen vielfach bezweifelt. Im übrigen ist weiter zu bedenken, daß auch in den Endlaugen sich das Jodid nicht erhalten konnte, wie folgende Versuche zeigen. Es wurden von der schon erwähnten *Li*-haltigen natürlichen Lauge aus Aschersleben 500 g mit 40 g Kaliumarseniat und 40 ccm Schwefelsäure eine halbe Stunde lang gekocht und das Destillat in Kalilauge aufgefangen. Das letztere wurde eingeeengt und mit verdünnter Schwefelsäure, Stärke und Kaliumnitritlösung versetzt: es zeigte sich keine Spur von Blaufärbung. Jod ist also in dieser Lauge nicht vorhanden. Jetzt wurden 500 g der Lauge mit 0,4% *J* in Form von (zuvor von freiem Jod gereinigtem) Magnesiumjodid versetzt, unter Zufügung von Stärke, und die Lösung in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt. Innerhalb zweier Stunden war die Lösung dunkelblau gefärbt, diese Farbe verschwand beim Erhitzen und kehrte beim Abkühlen wieder, rührte also von freiem Jod her. Eine Jodlösung aber wird das Jod bald an der Luft verlieren durch Verdunstung. — Die schnelle Zersetzung des Jodids ist wohl eine Folge des mitanwesenden Eisens, das an der Luft von Ferro- in Ferriverbindung übergeht²⁾. Eine Lösung von 0,4% *J* als Magnesiumjodid in reinem Wasser zeigte die Stärkefärbung auch in mehreren Tagen noch nicht.

¹⁾ Oz. Salzabl. I, 70.

²⁾ In der ursprünglichen Lauge war mit Rhodankalium kaum eine Rosafärbung zu beobachten, das anwesende Eisen liegt darin also nur in Oxydulform vor.

Nach obigem ist anzunehmen, daß Jodide in den Kalisalzablagerungen niemals in irgendwie erheblichen Quantitäten zu erwarten sind.

Während also das Jodid sehr schnell zersetzt sein würde, ist dies mit dem Bromid nach S. 382 und 386 nur teilweise der Fall gewesen; noch stabiler ist das Chlorid. Das von Precht¹⁾ im Salzton vorgefundene Magnesiumhydrat ist wohl am einfachsten durch die Zersetzung von Magnesiumjodid und -bromid zu erklären.

Auf Jodat ist in der obigen Auseinandersetzung keine Rücksicht genommen, es ist aber im allgemeinen neben Jodid in den natürlichen Jodvorkommnissen vorhanden. Jodat würde sich bei einer Salzablagerung ebenfalls in der Endlauge anhäufen und wahrscheinlich unzersetzt bleiben. Vielleicht rührt davon der Jodgehalt einiger Flüsse (z. B. Elbe²⁾) und vieler Salzsolen und Mineralquellen (z. B. Schönebeck³⁾, Salzungen⁴⁾, Pyrmont⁵⁾) her.

Schließlich spreche ich den auf S. 384 f. erwähnten Herren Bergwerksdirectoren, welche mir mit Materialsendungen in freundlichster Weise behilflich waren, meinen herzlichen Dank aus. Insbesondere danke ich ferner den Herren Professor Rinne, Professor Precht-Neu-Staßfurt, Dr. Kubierschky-Eisenach, Bergrat Gröbler-Salzdelfurth und Director Ziervogel-Staßfurt auch an dieser Stelle für Unterstützung durch Rat und Tat. — Die Untersuchung wurde ausgeführt unter Beihilfe aus den Mitteln des neugegründeten Verbandes für die wissenschaftliche Erforschung der Deutschen Kalisalzlagertstätten.

1) Norddeutsche Kaliindustrie 6. Aufl., 49.

2) Haas, Quellenkunde 1895, 433.

3) Gmelin-Kraut 1872, 1, 2, 282 (nach Hermann und Steinberg).

4) Ebenda (nach Wackenroder).

5) Ebenda (nach Fresenius).

Berichtigungen zu den Figuren.

Fig. 4, S. 353 lies: »resp.« statt »usp.«.

- 8, S. 362. Die Linie *ca* muß bei *b* nach abwärts geknickt sein.

- 10, S. 372. Neben 50 ergänze 0,00.

- 13, S. 383 lies: »Beendorf« statt »Bundorf«.