

Hans-Heinz Emons

Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911) und die Chemie und Technologie der Mineralsalze

Überarbeitete Fassung eines Vortrages zum 150. Geburtstag von J. H. van't Hoff in der Sitzung der Naturwissenschaftlichen Klasse der Leibniz-Sozietät am 20. November 2002

Einleitung

„Nicht an den Thaten mächtiger Fürsten oder berühmter Feldherren, sondern an den unsterblichen Namen Columbus, Copernicus, Kepler, Galilei, Newton knüpft die Geschichte den Fortschritt in den Naturwissenschaften und den Zustand der Geistesbildung in der gegenwärtigen Zeit“ [1].

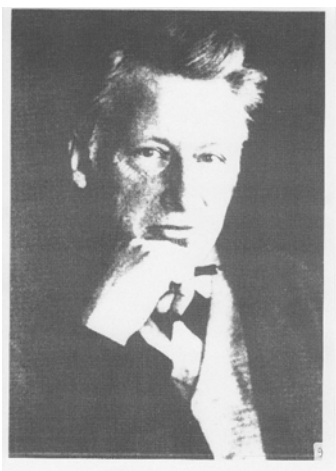


Bild 1:

Jacobus Henricus van't Hoff, 1852–1911 [19]

Transformieren wir diese Aussage Justus von Liebig's auf das Jahr 2002, so leitet sich daraus die gewählte Thematik ab, gedachten wir doch im August zweier Persönlichkeiten, die Wissenschafts- besonders auch Mineralsalzgeschichte geschrieben haben – am 6.8.2002 des 150. Geburtstages von Heinrich Precht, dem führenden deutschen Kalichemiker der Zeit um 1900, und

am 30.8. des 150. Geburtstages des ersten Nobelpreisträgers für Chemie (1901) Jacobus Henricus van't Hoff, die beide über viele Jahre fachlich und persönlich eng verbunden waren. Nicht vergessen sei aber auch ein Ereignis, stellte doch Robert Bunsen 1852 erstmalig Magnesium durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid dar, womit sich eine dritte Verbindung zu den Mineralsalzen ergibt.

Eine angemessene Würdigung eines der Großen unserer wissenschaftlichen Disziplin würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen.

Umfangreiche Bücher und zahlreiche Artikel haben das Lebenswerk van't Hoff's – vollbracht in nur 59 Jahren – aus unterschiedlichen Aspekten heraus dargestellt und interpretiert. In diesem Jubiläumswort wird manches Wort hinzukommen, wie u. a. die sehr instruktive Publikation von R. Zott über „van't Hoff's Werdegang und seinen Weg nach Berlin“ [2].

Ehe etwas – in gebotener Kürze – zu seinem Wirken und besonders zu seinen oft nicht nur in der wissenschaftlichen Öffentlichkeit unterschätzten „Salz-Arbeiten“ gesagt werden soll, mögen Auszüge aus dem Wahlvorschlag vom 7.11.1895 zur Aufnahme in die Preußische Akademie der Wissenschaften zu Berlin für den seit dem 27. Lebensjahr als ordentlicher Professor für Chemie an der Universität Amsterdam wirkenden Wissenschaftler sprechen [3]. Die Vorschlagenden schreiben:

„... weil sie von der Überzeugung durchdrungen sind, daß Herr van't Hoff unter den lebenden Physikern und Chemikern einen der ersten Plätze einnimmt und nicht allein der Akademie zu Zierde gereichen, sondern auch durch seine Tätigkeit als Lehrer und Forscher in Berlin außerordentlich anregend wirken würde. ... In der Schrift ‚La Chimie dans l'Espace‘ verknüpft er den von Pasteur entwickelten Begriff der molekularen Asymmetrie in glücklichster Weise mit den Principien der Strukturchemie und schuf so die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Er kann deshalb als der wahre Begründer und glücklichste Vorkämpfer der räumlichen Anschauungen bezeichnet werden, ... Seit etwa 15 Jahren hat sich van't Hoff auch den wichtigsten Problemen der Physikalischen Chemie zugewandt und hier ganz ebenbürtige Erfolge erzielt. Durch die Studien über die chemische Dynamik und namentlich durch die Übertragung der Gasgesetze auf die verdünnten Lösungen ist er der Schöpfer eines neuen, fruchtbaren Zweiges der Molekularphysik geworden; ... obschon die hervorragendsten Leistungen van't Hoff's auf spekulativem Gebiet liegen, so hat er doch eine Reihe schätzbare Experimentalarbeiten über den Zusammenhang von Struktur und optischer Aktivi-

tät, über Doppelsalze und deren Existenzgrenzen, über Racematbildungen usw. ausgeführt.“

Das Schreiben war unterzeichnet von den weltbekannten Akademiegliedern Fischer, Warburg, v. Bezold und Planck.

Dieser Wahlvorschlag trägt den entscheidenden Arbeitsgebieten van't Hoff's Rechnung, die ihn – neben Wilhelm Ostwald und Svante Arrhenius – zu dem Pionier der Physikalischen Chemie werden ließen. Ein wesentliches Ergebnis dieser neuen physikalisch-chemischen Anschauungen lag nach Welsch und Girnus [4] in erkenntnistheoretischer Hinsicht darin, dass die korpuskular-diskontinuierlichen Anschauungen des chemischen Atomismus, einschließlich der Vorstellungen über die elektrolytische Dissoziation, mit den Kontinuumsvorstellungen der Thermodynamik vereint werden konnten. Die Bedeutung dieser theoretischen Durchdringung der allgemeinen Grundlagen der Chemie mittels physikalisch-chemischer Denk- und Arbeitsmethoden wurde dennoch nicht sofort erkannt. Dies drückt sich in den konträren Auffassungen von H. Kolbe gegenüber van't Hoff, Ostwald gegenüber den Organikern, E. Fischer gegenüber Ostwald, den Angriff auf die „Ionier“ usw. aus.

Bei der Durchsetzung der Physikalischen Chemie in Forschung, Lehre und Schrifttum sollte nach Ansicht van't Hoff's „... wohl in erster Linie Ostwald genannt werden, der durch seine umfangreiche Lehrtätigkeit, seine erstaunliche literarische Arbeit und sein Organisationstalent für die Verbreitung der Physikalischen Chemie vielleicht mehr getan hat als viele andere ...“.

Der Weg zum führenden Physikochemiker

Sucht man die Basis und die Einflüsse, die es van't Hoff letztendlich ermöglichen, eine herausragende Stellung in einer für Europa wissenschaftlich so kreativen Zeit einzunehmen – E. Fischer war besonders durch S. Arrhenius mit den „genialen Theorien“ van't Hoff's bekannt gemacht worden und nannte ihn den „größten Theoretiker der Chemie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts“ –, so findet man sie, ausführlich dargelegt von seinem Mitarbeiter, Kollegen und Biographen E. Cohen [5], in den Lehr- und Studienjahren auf den Gebieten der Mathematik und Naturwissenschaften – ergänzt durch eine technologische Grundausbildung – in Rotterdam, Delft und Leiden sowie in Bonn und Paris bei A. Kekulé und A. Wurts.

Die intensive Beschäftigung mit Vertretern der positivistischen Philosophie und ausgewählten Literaten prägte ihn sein Leben lang. So übte Auguste Comtés Werk „Cours de philosophie positive“, ein Buch, das interessante As-

pekte über die Beziehungen zwischen Chemie und Physik sowie über den Weg zu einer rationellen, mathematisch durchdrungenen Forschung in der Chemie enthält, großen Einfluss auf den jungen Studenten aus. William Whewells „History of the inductive sciences from the earliest to the present time“ vermittelte dem jungen Technologen eine Vorstellung darüber, was die exakten Wissenschaften der Menschheit bereits gebracht hatten, aber gleichfalls, was für ihn sicher weit wichtiger war, die Mannigfaltigkeit der Probleme, die noch der Lösung harren. Taines „De l'intelligence“ sei nicht vergessen zu erwähnen.

Zu den Literaturen schreibt Cohen [5]: „Und neben Byron, dessen Bild man bereits damals in Henri's Schlafzimmer fand, sind Robert Burnes und Heinrich Heine zu nennen als die Sänger, die einen mächtigen Eindruck auf ihn gemacht hatten, dass dieser Eindruck für sein ganzes Leben blieb. In einem Brief an seine Mutter schreibt er 1872: „... eines will ich Dir sagen und zwar, dass mein Entwicklungsgang zu wenig damit Rechnung hält, dass ich auch selbst ein Mensch bin, und etwas mehr als ein Organ, das Kenntnisse in sich aufnimmt. Derselbe war zu objektiv, und wäre ich nicht von dem fast ausschließlich subjektiven Byron gefesselt worden, so wäre ich bald zu einem ausgetrockneten wissenschaftlichen Konglomerat zusammengeschrumpft ...“

Nach Utrecht zurückgekehrt, erschien – noch vor der Promotion – im September 1874 van't Hoffs erste wissenschaftliche Arbeit, die holländische Urschrift seiner historisch gewordenen Abhandlung über die räumlichen Strukturformeln sowie über den Zusammenhang von Konstitution und optischer Aktivität [6], der 1875 die französische Übersetzung „La Chimie dans l'Espace“ und 1877 – initiiert durch J. Wislicenius und bearbeitet von Dr. Herrmann – die deutsche Fassung „Die Lagerung der Atome im Raum“ folgten. Gemeinsam mit der von J. A. LeBel im Bulletin de la Société chimique de France wenige Wochen später erschienenen Publikation war so gegen alle Widerstände die Basis für die stürmische Entwicklung der Stereochemie geschaffen worden.

Der während der Abfassung seines weniger zur Kenntnis genommenen Buches „Ansichten über die organische Chemie“ [7] – nunmehr an der Universität Amsterdam (1878–1896) – von van't Hoff erkannte unbefriedigende Wissensstand über die chemischen Reaktionsabläufe führte ihn zu seinem zweiten Problemkreis.

1884 veröffentlichte er die „Études de dynamique chimique“ [8], in denen er auf 215 Seiten die Grundgesetze der chemischen Kinetik, der katalytischen

Einflüsse, der Umsetzungen in homogenen und heterogenen Systemen und die ihrer Beeinflussung durch Temperatur und Druck sowie den Begriff der Affinität darlegte. Fußend auf den Experimentalarbeiten u. a. von Berthelot und St. Gilles über die Esterbildung und thermodynamischen Arbeiten von Horstmann sowie eigenen experimentellen Untersuchungen entwickelte van't Hoff ein Ensemble theoretischer Lehrsätze, die der zu dieser Zeit noch weitgehend unbekannte S. Arrhenius in seiner am 31.3.1885 in der „Nordisk Revy“ (Upsala) erschienenen Rezension wie folgt charakterisierte: „... es gelingt ihm, mit dem vorhandenen relativ dürftigen Material ein großartig und harmonisch angelegtes Schema des ganzen Gebietes der chemischen Einflüsse und Wirkungen zu entwickeln ... Es war die Absicht des Rezensenten, auf die großartigen Perspektiven hinzuweisen, die die Arbeit des Verfassers für die künftige Forschung eröffnet hat. ... Denn nachdem Helmholtz, der in physikalischen Kreisen den Ton angibt, seine Aufmerksamkeit in der letzten Zeit diesem Punkt zugewandt hat, wird es wohl nicht lange dauern, bis eine große Zahl emsiger Forscher dieses Feld bearbeiten wird“ [5].

J. D'ans [9] schreibt in seinem Beitrag zum 100. Geburtstag van't Hoff's 1952 ergänzend: „Man kann ruhig behaupten, dass dies das Werk sei, das die Physikalische Chemie als selbständigen Zweig der Chemie begründet hat. Wer denkt heute noch daran, dass die Kennzeichnung einer Umsetzung, die zu einem Gleichgewicht führt, mit den zwei entgegengesetzt gerichteten Pfeilen erstmalig in den ‚Études‘ benutzt, dass ein Ausdruck wie Übergangs- oder Umwandlungspunkt dort geprägt, oder dass die systematische Benutzung der Begriffe mono-, di- oder polymolekulare Reaktionen dort entwickelt worden sind?“

Schon in diesem Werk deuten sich die Probleme seines dritten Themenkreises, der „Theorie der Lösungen“ an. Seine 1885 der Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eingereichten Arbeiten „Lois de l'Équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous“, „Une propriété générale de la matière diluée“ und „Conditions Électriques de l'Équilibre chimique“, die Anwendung der idealen Gasgesetze auf die verdünnten Lösungen sowie die Folgerungen für den osmotischen Druck unter Nutzung der experimentellen Arbeiten besonders von Pfeffer und auch de Vries, die thermodynamischen Aussagen zur Siedepunktserhöhung und Schmelzpunktniedrigung als Konsequenz der Dampfdruckerniedrigung auf der Basis der Raoult'schen Untersuchungen sind heute Fundamentalwissen. Wieder war es Arrhenius, der als erster die Bedeutung dieser Theorie der verdünnten Lösungen erkannte, den Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die

elektrolytische Dissoziation herstellte und damit auch die Interpretation des von de Vries eingeführten und von van't Hoff benutzten isotonischen Faktors ermöglichte.

Aus dieser wissenschaftlichen Verbundenheit entwickelte sich eine enge persönliche Freundschaft, die sich – wie Augenzeugen berichten – ergreifend bei der Verleihung der Ehrenmitgliedschaft der Deutschen Chemischen Gesellschaft durch ihren Präsidenten Jacobus Henricus van't Hoff an den jüngeren Freund und Nobelpreisträger (1903) Svante Arrhenius im Januar 1905 besonders dokumentierte.

Von den genannten phänomenalen wissenschaftlichen Taten hat die Theorie der Lösungen am schnellsten größte Beachtung gefunden. Die entwickelten grundlegenden Gesetze der chemischen Reaktionskinetik und des osmotischen Drucks von Lösungen bildeten auch die Begründung für die Verleihung des ersten Nobelpreises für Chemie 1901.

Auf allen drei Gebieten, die van't Hoff übrigens später nicht wieder aufgegriffen hat, wird deutlich, dass der Ausgangspunkt stets Anschauungen waren und ihm die recht kleine experimentelle Basis für die gedanklich erforschten, mathematisch durchdrungenen Theorien diene.

Van't Hoff und die anorganischen Salze

Nach langen, z. T. komplizierten Verhandlungen folgte van't Hoff 1896 dem Ruf an die Preußische Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Dem Engagement von Emil Fischer und Max Planck, aber besonders dem geschickten, diplomatischen und umsichtigen Wirken des preußischen Ministerialdirektors Prof. Dr. Friedrich Althoff war es zu danken, dass erstmalig an der Akademie eine mit der Stellung eines Akademikers verbundene Professur eingerichtet wurde, die es dem Inhaber ermöglichte, sich ausschließlich seinen wissenschaftlichen Arbeiten zu widmen und nur seinem Wunsch entsprechend Vorlesungen an der Universität zu halten. Auch konnte van't Hoff nunmehr seine wissenschaftlichen Erkenntnisse und Vorstellungen selbst international zur Diskussion stellen und sich einen langgehegten Wunsch erfüllen.

Aus Anlass der heutigen Bildungs- und Wissenschaftsdiskussionen sei ein Satz aus van't Hoff's Berliner Antrittsrede vom 2.7.1896 zitiert: „Ich habe mein Vaterland verlassen, eben weil ich weiß, wie speziell die deutsche Wissenschaft von der Überzeugung durchdrungen ist, dass die Pflege des Wissens selbst schließlich die höchsten Ziele des menschlichen Strebens am besten fördert“ [11].

Wie befriedigend wäre es, wenn wir heute das Gleiche in unserem Land sagen könnten.

Schon in seiner Amsterdamer Zeit hatte sich van't Hoff mit der Kristallisation der Salze aus dem Meerwasser beschäftigt und kam so durch sein Interesse für Umwandlungserscheinungen von Elementen und Salzen zur Mineralsalzchemie. Er entdeckte u. a. bei der Dissoziation von Salzen am Beispiel des Kaliumchlorids Unstetigkeiten in den Löslichkeitskurven von Doppelsalzen und stellte fest, dass ein Gemisch aus Glaubersalz und Bittersalz in Gegenwart von Steinsalz nur unterhalb von 5 °C nebeneinander bestehen kann und dass oberhalb dieser Temperatur die Umwandlung in Astrakanit erfolgt. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse führte über Precht zu den Kontakten mit der Staßfurter Kaliindustrie.

**Untersuchungen über die
Bildungsverhältnisse der
ozeanischen Salzablagerungen
insbesondere des Staßfurter Salzlagers**

Von

J. H. van't Hoff

und

W. Meyerhoffer, J. d'Ass, E. F. Armstrong, H. Baschall, O. Blach, W. C. Bledale,
G. Bruni, D. Chiaraviglio, F. G. Cottrell, H. M. Dawson, R. B. Denison, F. G. Donnan,
T. Eutricher-Rozibersky, H. von Euler-Chalpin, A. o'Faraly, F. Farup, N. Grassi,
W. Hirschman, G. Just, N. Kawanishi, F. B. Kendrick, L. Löhmannstiel, H. Sachs,
A.P.Saunders, Norman Smith, G.L.Voerman, F.Weigert, Percy Williams, Harold Wilson.

Herausgegeben von

Professor Dr. H. Precht und **Professor Dr. Ernst Cohen**
Neuenstadt Urecht

Mit einer Gedächtnisrede auf van't Hoff
von Professor Dr. Emil Fischer. Exz.

Mit 8 Tafeln und 39 Textabbildungen

BERGAKADEMIE

F. H. BERG

Leipzig, V. 8. 77. 77.

Leipzig 1912

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Bild 2:

Zusammenfassung der Berliner „Salz-Arbeiten“ von J. H. van't Hoff und Mitarbeitern [12]

Van't Hoff's Berliner Zeit war geprägt durch die klassischen „Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Staßfurter Salzlagers“, die er mit einer großen Zahl internationaler Mitarbeiter durchführte und die in 52 Abhandlungen der Akademie – später in zusammengefasster Form von Precht und Cohen – erschienen sind

[12], nachdem vorher 1905 und 1908 zwei Teilzusammenfassungen veröffentlicht worden waren.

Die Aufgabe, die van't Hoff bei diesen Studien vorschwebte, sollte zur Beantwortung folgender Fragen dienen: „Welche Stoffe bilden sich, wenn man die Einzelsalze, aus denen sich die Staßfurter Mineralvorkommen aufbauen lassen, in beliebigen Mengen in Wasser einträgt und das Gemisch bei konstanter Temperatur einengt? In welcher Form, welcher Reihenfolge und in welcher Menge treten diese Stoffe auf? Welche Rolle spielen dabei die Zeit, die Temperatur, der Druck?“ [5]. In eine praktisch ähnliche Richtung gingen Arbeiten von Boeke (Universität Leipzig) und Jaenecke (TH Hannover) – siehe die Monographie des letzteren „Die Entstehung der deutschen Salzlagerstätten“ [13].

Diese Untersuchungen sowie der Wunsch, in Berlin eine Arbeit zu vollbringen, die von einigem Wert für die deutsche Kaliindustrie werden könnte – bei aller Betonung des fundamentalen Charakters –, führten zu dem Entschluss, die als klassisch zu bezeichnenden Salz-Arbeiten als vierten großen Themenkreis aufzugreifen.

Mit großer Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht explizit ausgewiesen, erwarteten van't Hoff und sein enger Mitarbeiter und Freund Meyerhoffer, beide geprägt durch einen auf die Aufklärung theoretischer Zusammenhänge ausgerichteten Arbeitsstil, tiefere Einsichten in die Lösungsgleichgewichte anorganischer Salze und damit Zusammenhänge mit der „Theorie der Lösungen“.

Schon 1897 veröffentlichte van't Hoff gemeinsam mit seinen Mitarbeitern die ersten sechs Abhandlungen, von denen die Aussagen der vierten „Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachhydrit“ van't Hoff nach Einladung von Precht zum Besuch nach Staßfurt (Frühjahr 1898) „vor Ort“ führten, um die geologischen Verhältnisse und die Bildung der sekundären Salze auf der natürlichen Lagerstätte kennen zu lernen.

Zwischen Berlin und Staßfurt entwickelte sich in der Folge ein reger Brief- und Besuchsverkehr. So erhielt Precht über 100 Briefe und Karten, die er in seiner Sammlung aufbewahrte. Van't Hoff's in der oben angeführten Abhandlung geäußerte Vermutung, dass der Tachhydrit das letzte Produkt der primären Meeresausscheidung sei, revidierte er und bestätigte die von Precht angenommene sekundäre Bildung [14].

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Gedächtnisrede auf van 't Hoff. Von Emil Fischer	IX
Einleitung	3
I. Die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten oberhalb 0°. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	5
II. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten unterhalb 0°. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	10
III. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Karnalit. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	14
IV. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachyhidrit. Von van 't Hoff und F. B. Kenrick	34
V. Das Auskristallisieren der Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25°. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	41
VI. Die Maximaltemperaturen der gesättigten Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25°. Von van 't Hoff und F. G. Donnan	57
VII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitiger Sättigung an Chloratrium bei 25°. Qualitativer Teil: 1. Thenardit, Glaserit und Sulphohalit. Von van 't Hoff und A. P. Saunders	62
VIII. Fortsetzung. Qualitativer Teil: 2. Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat. Von van 't Hoff und T. Estreicher-Rozbiersky	69
IX. Fortsetzung. Quantitativer Teil: 1. Die Umrandung des Sättigungsfeldes. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	72
X. Fortsetzung. Qualitativer Teil: 3. Das Auftreten von Kalastrakanit (Leontit) bei 25°. Von van 't Hoff und Percy Williams	80
XI. Fortsetzung. Quantitativer Teil: 2. Die Kristallisationsbahnen und der Kristallisationsendpunkt. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	86
XII. Das Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat. Von van 't Hoff und H. M. Dawson	94
XIII. Das Eintrocknen des Meereswassers bei 25°. Von van 't Hoff u. W. Meyerhoffer	97
XIV. Einfluß des Drucks auf die Tachyhidritbildung. Von van 't Hoff u. H. M. Dawson	108
XV. Die Bildung von Glaubertit bei 25°. Von van 't Hoff und D. Chiaraviglio	114
XVI. Das Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat. Von van 't Hoff und N. Kassatkin	121
XVII. Eine Beziehung in der Zusammensetzung der bei 25° an Chloratrium und Chlorkalium gesättigten Lösungen. Von Harold Wilson	124
XVIII. Gips und Anhydrit. 1. Das Halhydrat von schwefelsaurem Kalk $\text{Ca SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Von van 't Hoff und E. F. Armstrong	126
XIX. Die Maximaltemperaturen der Lösungen von den Chloriden und Sulfaten des Magnesiums und Kaliums bei gleichzeitiger Sättigung an Chloratrium bei 25° und das Auftreten von Kainit bei dieser Temperatur. Von van 't Hoff u. H. von Euler-Chelpin	144
XX. Die Bildung von Syngenit bei 25°. Von van 't Hoff und Harold A. Wilson	149
XXI. Die Bildung von Kainit bei 25°. Von van 't Hoff und W. Meyerhoffer	157
XXII. Gips und Anhydrit. 2. Der lösliche Anhydrit (Ca SO_4). Von van 't Hoff, W. Hinrichsen und F. Weigert	164

Bild 3a:
Inhaltsverzeichnis des oben angeführten Buches [12]

VIII	Seite
XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°. Abschluß und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chloratrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate. Von van't Hoff, W. Meyerhoffer und Norman Smith	173
* XXIV. Gips und Anhydrit. 3. Der natürliche Anhydrit und dessen Auftreten bei 25°. Von van't Hoff und F. Weigert.	183
XXV. Die Bildung von Langbeinit und deren untere Temperaturgrenze in den Salzlagern bei 37°. Von van't Hoff, W. Meyerhoffer und F. G. Cottrell.	191
XXVI. Die Bildung von Loevelt und deren untere Temperaturgrenze bei 43°. Von van't Hoff und A. S. Farelly	198
XXVII. Die künstliche Darstellung von Pinnoit. Von van't Hoff und G. Bruni	204
XXVIII. Die künstliche Darstellung von Kaliborit. Von van't Hoff.	207
XXIX. Die Temperatur der Harzsatzbildung. Von van't Hoff und W. Meyerhoffer.	211
XXX. Die isomorphen Mischungen: Glaserit, Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonit. Von van't Hoff und H. Barschall	215
XXXI. Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46°. Von van't Hoff und G. Just.	227
XXXII. Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulphathepta- und -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kamit bei Anwesenheit von Steinsalz. Von van't Hoff und W. Meyerhoffer	231
XXXIII. Das Auftreten der Kalksalze Anhydrit, Glaubertit, Syngenit und Polyhalit bei 25°. Von van't Hoff und F. Farup	238
XXXIV. Die Maximaltemperatur der konstanten Lösungen bei 83°. Von van't Hoff, N. Grassi und R. B. Denison	248
XXXV. Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83°. Von van't Hoff, H. Sachs und G. Blach	252
XXXVI. Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25° bis 83°. Von van't Hoff und W. Meyerhoffer	263
XXXVII. Kaliumpentakalziumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung. Von van't Hoff	275
XXXVIII. Die Identität von Mamanit und Polyhalit. Von van't Hoff und G. L. Voerman.	278
XXXIX. Bildungstemperaturen unterhalb 25°. Von van't Hoff und W. Meyerhoffer	281
XL. Existenzgrenze von Tachydrilit. Von van't Hoff und L. Lichtenstein	285
XLI. Die Bildungstemperatur des Kaliumpentakalziumsulfates. Von van't Hoff, G. L. Voerman und W. C. Blasdale	289
XLII. Die Bildung von Glaubertit. Von van't Hoff	294
XLIII. Der Kalziumgehalt der konstanten Lösungen bei 25°. Von van't Hoff und W. C. Blasdale	300
XLIV. Existenzgrenze von Tachydrilit bei 83°. Von van't Hoff und J. d'Ans	303
XLV. Das Auftreten von Tinkal und oktaedrischem Borax. Von van't Hoff u. W. C. Blasdale	306
XLVI. Anhydrit, Syngenit, Glaubertit und Pentasatz bei 83° und das Entstehen von Chlorkalzium und Tachydrilit. Von van't Hoff, F. Farup und J. d'Ans	310
XLVII. Polyhalit und Krugit bei 83°. Von van't Hoff und J. d'Ans	317
XLVIII. Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrokalzit, Trikalziumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandernit. Von van't Hoff	324
XLIX. Künstliche Darstellung von Colemanit. Von van't Hoff	332
L. Franklandit und eine neue, dem Boronatrokalzit verwandte Verbindung. Von van't Hoff	337
LI. Borokalzit und die künstliche Darstellung von Ascharit. Von van't Hoff	341
LII. Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagern. 1. Bericht. Von van't Hoff.	353
2. Bericht. Von van't Hoff.	359

Bild 3b:
Inhaltsverzeichnis des oben angeführten Buches [12]

Van't Hoff und seine zahlreichen Mitarbeiter untersuchten die stabilen Lösungs-gleichgewichte des quinären Systems der ozeanischen Salze bei 25 °C und 83 °C, bestimmten eine Vielzahl von Paragenesen und Umwandlungs-punkten und entwickelten die bekannten Isothermendarstellungen im „okta-edrischen Achsensystem“, aus denen die sehr verwickelten Verhältnisse überblickt werden konnten, die zur Bildung der Salzablagerungen geführt haben.

Die über ein so weites Gebiet angelegten Arbeiten nahmen volle 10 Jahre in Anspruch, in denen in systematischer Filigranarbeit, aufgeteilt in geschlossene Teilaufgaben für die einzelnen Mitarbeiter und von van't Hoff nach gegenseitiger Kontrolle zusammengefügt, der erfolgreiche Abschluss realisiert werden konnte. J. D'ans äußerte sich u. a. zur Betriebsatmosphäre wie folgt: „So sind diese langwierigen und umfangreichen Arbeiten, an denen verschiedene Köpfe und Hände mitarbeiten durften, ein Muster der Zuverlässigkeit, aber auch der Großzügigkeit und Sorgfalt der Ausführung geworden. Tag für Tag setzte er (van't Hoff – d. A.) seine Arbeit im Laboratorium ein, denn er führte Analysen, Bestimmungen der Löslichkeiten und der Umwandlungspunkte eigenhändig aus. Ebenso war er Meister im präparativen Arbeiten, wie ich es 1904–05 miterleben durfte, als er mit W. C. Blasdale (später Professor für Analytische Chemie an der University of Berkeley) an der Aufklärung der verschiedenen Magnesium- und Calciumborate arbeitete.“ [15]

Van't Hoff drückte die Hoffnungen und Stimmungen während dieser Zeit in seinem sehr freundschaftlich gehaltenen Nachruf für den früh verstorbenen Meyerhoffer (1864–1906) treffend aus [16]: „Die aufgenommene Arbeit zeigte sich fast immer schwieriger als vermutet und verlangte Eigenschaften, die dem lebhaften Temperament Meyerhoffers fern lagen. Anfangs beim Carnallit ging alles flott, und das Problem der natürlichen Salzbildung schien, soweit die neueren Auffassungen über chemisches Gleichgewicht dazu etwas beitragen konnten, seiner baldigen Lösung entgegen zu gehen; eine fröhliche Schar von fortgeschrittenen Mitarbeitern umgab uns, und Herr Bader konnte alsbald seine tausendste Analyse feierlich einreichen; sogar die Möglichkeit einer technischen Verwendung schien nicht ausgeschlossen, als es gelang, den Carnallit ohne Mutterlauge in Chlorkalium und Magnesiumchlorid zu spalten. Dann zogen aber dunkle Wolken in Form der ungemainen Schwierigkeiten auf, welche durch Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung beim Kieserit und Kainit im Wege standen. Meyerhoffer sandte einmal eine Ansichtskarte mit den zwei Worten ‚Kainit verstaan‘. ... Mehrere Jahre sollte indes dieses ‚verstaan‘ in Anspruch nehmen; und als diese Arbeit bewältigt war, tauchte eine weitere wiederum schwierigere auf, denn die Calciumsalze und die Borate waren von einer grausamen Unzulänglichkeit, und ausweichen gab es nicht, wie es der Fall ist bei ‚freier Wahl‘ des Beobachtungsubjektes“.

Die Verzögerungen bei der Einstellung von Lösungsgleichgewichten, die Bildung metastabiler Phasen besonders in Gegenwart von Calcium- und Sulfat-Ionen haben auch uns, Jahrzehnte später, manch Kopfzerbrechen bereitet

z. B. bei der provozierten Mineralsynthese zum Verschließen von Zuflusswegen im Salzgebirge.

Galt van't Hoff's Interesse auch nicht in erster Linie der Verarbeitung der Kalirohsalze sondern der Lagerstättenforschung, so erkannten Precht und weitere führende Kalichemiker die Notwendigkeit der Weiterführung dieser Arbeiten. Bei Precht lesen wir in seiner beeindruckenden, sehr persönlich gehaltenen Erinnerung an van't Hoff [14]: „Van't Hoff's in Deutschland ausgeführte Arbeiten haben vorzugsweise der Kaliindustrie Nutzen gebracht. Mancher mag sie als theoretische Studien betrachten, wer sie aber eingehend kennen gelernt hat, wird auch den Vorteil für die Industrie daraus entnehmen können. Durch die mannigfaltigen Vorträge, die van't Hoff in vielen Kulturländern gehalten hat, ist das Interesse für die Kaliindustrie derart geweckt worden, dass es unmöglich ist, nur annähernd den materiellen Wert zu schätzen“.

Auf dem ersten deutschen Kalitag 1905 in Hannover, der zur gemeinsamen Behandlung wissenschaftlicher und praktisch-technisch-technologischer Probleme abgehalten wurde, kam es zum Vorschlag von Precht, van't Hoff und dem Leipziger Mineralogen Rinne, einen „Verband zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalilagerstätten“ zu bilden, der von 1906–1919 bestand.

Vor der ersten Hauptversammlung der Fachgruppe für die Kaliindustrie des Vereins Deutscher Chemiker und des Verbandes zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalilagerstätten am 1. und 2.10.1910 in Halberstadt veröffentlichte van't Hoff eine Zusammenstellung der von den Mitgliedern des Verbandes ausgeführten Arbeiten. Die Versammlung sandte an van't Hoff die folgende Depesche [14]: „Die in Halberstadt versammelten Freunde und Fachgenossen senden Ihnen als Begründer der exakten chemischen Salzforschung herzliche Grüße.“ Auf diese Depesche erhielt Precht als Antwort: „Lieber Kollege! Herzlichen Dank für die heute morgen erhaltene freundliche Depesche, die mir ein stolzes Andenken an die Halberstädter Tagung sein wird. Dummerweise musste ich fehlen, wie wohl mein Herz dabei war, meine Lungen durften aber nicht mit. Ihr van't Hoff.“

Seit seinem Italienbesuch 1906 zeichneten sich bei van't Hoff die ersten Vorboten einer Tuberkulose ab, die ihn in den Folgejahren in seinen Aktivitäten immer stärker beeinflusste. So war es eine Freude und Genugtuung für ihn, als er am 21.10.1908 in sein Tagebuch schreiben konnte: „Salzablagerungen beendet“.



Bild 5:

200 Jahre Preußische Akademie der Wissenschaften zu Berlin im Jahr 1900

Ladenburg, Jörgensen, Hjelt, Landolt, Winkler, Thorpe, van't Hoff, Beilstein, Ramsey, Mendeleev, von Bayer, Cossa.

Precht hatte auch eine photographische Aufnahme über das Vorkommen von Vanthoffit in Neustaßfurt vervielfältigen und verteilen lassen. Das von Kubierschky im Astrakanit entdeckte Mineral $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ wurde 1902 zur Freude des Namensgebers Vanthoffit benannt. Nach dem Empfang einiger Exemplare antwortete van't Hoff ihm daraufhin, seiner Art entsprechend, mit humorvollem Unterton: „Verehrtester! Es war mir eine richtige Überraschung, heute Ihre Reproduktionen der Fundstelle von Vanthoffit zu erhalten.“

Auf den Salzarbeiten hat doch Segen geruht, und ich habe von meinem Dornröschen, das wohl noch länger geschlafen hat als in der Sage, nunmehr das stille Bild, ohne die Unruhe, welche eine einmal geweckte Weibsperson mitunter veranlasst. Mit bestem Gruß von Haus zu Haus. Ihr van‘t Hoff.“

All diese Darlegungen bestätigen, dass van‘t Hoff sein Ziel, das er sich in Berlin gestellt hatte, eindrucksvoll realisieren konnte. Die Berliner Jahre waren im Leben van‘t Hoff’s nicht der Abschnitt, in dem in rascher Folge Arbeiten erschienen, die ihm wie in jüngeren Jahren Ruhm und Ehre beschieden. Sie waren Jahre, in denen er erleben durfte, – was ja selten der Fall ist –, welche vielfältigen wissenschaftlichen Früchte sein Schaffen trug.

Der bezüglich der „Salz-Arbeiten“, die ihm nebenbei die Ehrenmitgliedschaft der Deutschen Chemischen Gesellschaft eintrugen, des öfteren geäußerten Meinung, dass auch weniger Begabte als van‘t Hoff ein derartiges „Werk der Selbstverleugnung“ hätten zu Ende führen können, sei mit den Worten von Cohen geantwortet [5]: „on doit etre fort obligé à un homme tel que lui, quand il veut bien, pour l‘utilité publique, fair quelque chose qui ne soit pas de génie!“ – „Man muß einem Menschen wie ihm sehr dankbar sein, dass er des öffentlichen Nutzens willen einwilligte, etwas zu tun, das nicht geistiger Natur sei.“ Das Wort „nicht“ ist dabei aus unserer heutigen Sicht sehr anzuzweifeln.

Auf van‘t Hoff’s Spuren

In den letzten zwei Dezennien des 19. Jahrhunderts beobachten wir in Verbindung mit der in den Vordergrund tretenden zweiten Generation von Chemikern in der deutschen Kaliindustrie – und damit in der Welt – eine spürbare Hinwendung zu einer systematischen Forschung sowohl in Staßfurt als auch in den neuen Kalirevieren. Geprägt wurde diese Zeit durch zwei Persönlichkeiten, H. Precht und W. Feit, die mit ihren Mitarbeitern grundlegende Forschungsergebnisse erzielten und damit die Chemie und Technologie der Mineralsalze maßgeblich beeinflusst und gefördert haben wie auch – außerhalb des Industriezweiges – Loewenherz, Boeke, Jaenecke, Le Blanc, Lunge, Moldenhauer, Tammann, Schreinemarkers, Rinne, Lachmann, Rossa, Harbort, wenn man die mineralogischen und geologischen Aspekte der Lagerstättenuntersuchungen mit einbezieht. Auch Svante Arrhenius befasste sich mit der Tektonik der deutschen Salzlagerstätten und sprach darüber auf dem Göttinger Kalitag 1912 [17]. Über die Entwicklung der Kaliindustrie und das Wirken der Kalichemiker bis in unsere Zeit wurde im letzten Jahr ausführlich

berichtet ([18], [27]), so dass hier nur stichpunktartig auf Folgerungen, speziell hinsichtlich der van't Hoff'schen Arbeiten, hingewiesen werden soll.

Seit Gründung der Kaliforschungsanstalt GmbH (KAFA) am 28. 10. 1919 können wir die systematische Bearbeitung der Lösungsgleichgewichte des hexären Systems der ozeanischen Salze (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$) bis zum heutigen Tage genauso verfolgen, wie die Anwendung der dabei erarbeiteten Methoden auf andere Fragen der Salzchemie. So standen unter den Hauptaufgaben der KAFA [19] auf hervorgehobenem Platz die „Lösungsgleichgewichte und ihre Anwendung“ mit solchen Themen wie

- Umsetzung der klassischen Arbeiten van't Hoff's in die Fabrikpraxis;
- Konzentriertes Kali-Magnesia-Verfahren;
- Ergänzende Gleichgewichtsbestimmungen;
- Entwicklung und Anwendung neuer graphischer Darstellungsmethoden;
- Methoden der Schnitte;
- Erste Untersuchungen von metastabilen Lösungsgleichgewichten.

Besondere Aufmerksamkeit verdient das Wirken von J. D'ans (1881–1969). Schon seine erste Arbeit „Untersuchungen über die Salzsysteme ozeanischer Salzablagerungen“ aus dem Jahr 1915 [20] zeigte sein Bestreben, die Arbeiten über die ozeanischen Salze im Sinne van't Hoff's weiterzuführen. 1933 erschien sein Buch „Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen“ [21] (s. Abb. Folgeseite).

In den Folgejahren registrieren wir weitere beachtenswerte Publikationen wie „Über die Auswertung räumlicher Löslichkeitsdiagramme“ [22] und „Untersuchungen über metastabile Löslichkeiten“ [23], die entscheidenden Einfluss auf die zukünftige Entwicklung dieses Forschungsgebietes nahmen. In gleicher Weise zu würdigen ist die stete Berücksichtigung mineralogischer und geochemischer Aspekte, womit er der Salzlagerstättenkunde maßgebliche Anregungen gab.

In Russland begannen Ende des 19., Anfang des 20. Jahrhunderts in Verbindung mit der Erkundung von Salzlagerstätten die Untersuchungen zu den sehr differenzierten Genesen der Salzseen und -lagerstätten. Dabei handelte es sich um Weiterentwicklungen der Arbeiten von van't Hoff über die Eindunstung des Meerwassers und von Salzseen, über die Abscheidung unterschiedlicher salinärer Komponenten, über die Sedimentationsfolgen und über die Zusammensetzung der Evaporite, durchgeführt von N. S. Kurnakov und seinen Mitarbeitern. Nach 1919 entstanden in der UdSSR zwei Zentren auf dem Gebiet der Halurgie, das industriell orientierte „Allunions-Forschungs- und Projektierungs-Institut für Halurgie (VNIIG)“ in Leningrad sowie für die

chemische und geochemische Mineralsalzforchung Teileinrichtungen des heutigen Kurnakov-Institutes der Akademie der Wissenschaften in Moskau. Dabei sind an beiden Standorten die engen Verbindungen und inhaltlichen Verflechtungen zu den Universitäten und Hochschulen zu berücksichtigen.

**Die Lösungsgleichgewichte
der Systeme der Salze ozeanischer
Salzablagerungen**

von
J. D'Ans

*Herausgegeben von der
Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin*



1 9 3 3

VERLAGSGESELLSCHAFT FÜR ACKERBAU M. B. H., BERLIN SW 11
DESSAUER STRASSE 31



14 11 33

*Bild 6:
Titelblatt des D'ansschen Buches von 1933 [21]*

Eine wichtige Arbeitsgrundlage für alle auf dem Gebiet der Mineralsalze tätigen Chemiker – und darüber hinaus – wurde das von A. B. Sdanovski herausgegebene und unter seiner Leitung am VNIIG erarbeitete mehrbändige

„Handbuch der experimentellen Werte über die Löslichkeiten in wässrigen Salzsystemen mit mehreren Komponenten“ aus dem Jahr 1953 sowie die fortgeschriebenen Neuauflagen [24].

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТИВНЫЙ ИНСТИТУТ ГАЛУРГИИ

СПРАВОЧНИК
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
ПО РАСТВОРИМОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

ТОМ ПЕРВЫЙ

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Книга первая

Издание второе, переработанное и дополненное

Под редакцией А. Д. Пельша



Л е н и н г р а д
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение
1973

Bild 7:

Handbuch über wässrige Salzsysteme von A. B. Sdanovski [24]

In mühsamer Kleinarbeit wurden die weltweit verstreuten Angaben über die Löslichkeiten sowie die experimentellen Quellenangaben zusammengetragen, auf graphischen und rechnerischen Wegen zu den wahrscheinlichsten Löslichkeitsdiagrammen vereinheitlicht und Kenntnislücken für weitere Untersuchungen ausgewiesen. Das D^{anssche} Buch fand hiermit eine beachtenswerte Aktualisierung und Erweiterung.

Am Kurnakov-Institut in Moskau leitete I. N. Lepeschkov über Jahrzehnte die Sektion für physikalisch-chemische Analyse der Salze. Aus den vielfältigen Forschungskomplexen, die Lepeschkov mit seinen in den Jahren zahlreichen Mitarbeitern bearbeitet hat, seien nur einige genannt, die die Beziehungen zum Wirken van't Hoffs deutlich machen:

- Vervollständigung der Löslichkeitsdaten von Salzsystemen, besonders bei höheren und tieferen Temperaturen;
- Untersuchung sulfatischer Systeme als Grundlage für die Nutzung von Salzablagerungen in den Südostregionen der UdSSR;
- Untersuchung sulfatisch-carbonatischer Systeme für die Gewinnung von Soda und Trona;
- Untersuchung von Systemen mit Bor, Brom, Jod, Lithium, Rubidium, Cäsium zur Gewinnung entsprechender Stoffe;
- Anwendung geometrischer Methoden (Projektionen) bei der Untersuchung von Vielstoffsystemen.

Wie aus dem Vorstehenden schon erkennbar, wurden nach dem Beispiel der ozeanischen Salzablagerungen auch andere Mineralsalzsysteme untersucht. Hier seien noch die wertvollen Arbeiten über die Aufarbeitung der Caliche im Zusammenhang mit der Salpeterindustrie Chiles genannt sowie die Untersuchungen von J. E. Teeple zur Verarbeitung der Laugen des Searless-Sees, die neben den anderen Alkalisalzen auch Borate, Phosphate und Carbonate enthalten. Die Beispiele ließen sich mühelos erweitern.

Im Nachkriegsdeutschland fand die Mineralsalzforchung in der Bundesrepublik in der Kaliforschungsstelle – ab 1957 Kaliforschungsinstitut e.V. (KAFI) – und in der DDR an der Zentralen Forschungsstelle für die Kaliindustrie – ab 1965 Kaliforschungsinstitut (KFI) – ihre Heimstätten.

Geprägt durch H. Autenrieth (bis 1971) ([19], [25]) finden wir unter den Hauptarbeitsgebieten des KAFI wiederum „Die Lösungsgleichgewichte und ihre Anwendungen“. Die Untersuchungen über praxisrelevante Lösungs-gleichgewichte u. a. mit Braune im stabilen und metastabilen Bereich in breiten Konzentrations- und Temperaturintervallen, insbesondere im Bereich der sulfatischen Doppelsalze, sowie ihre Darstellung in für die Praxis geeigneter Form, fanden neben ihrer grundlegenden Bedeutung ihren Niederschlag in der Hartsalzverarbeitung und der Kaliumsulfatproduktion. Die Arbeiten zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen – speziell bei der Doppelsalzbildung – seien hier nicht vergessen.

Von den chemisch orientierten Forschungsarbeiten des Kaliforschungsinstituts Sondershausen seien hier genannt:

- Erarbeitung neuer und verbesserter Lösetechnologien;
- Klärung der Ursachen für Schlammeinbrüche;
- Endlaugenverwertung;
- Erarbeitung des SOMET-Verfahrens – Anwendung gemischer Lösungsmittel;
- Solprojekt „Carnallit“.

Maßgebliche Grundlagenforschungs-Komplexe wurden seitens des KFI dabei im Rahmen einer vielfältigen Vertragsforschung an Hochschul- und Akademieeinrichtungen, besonders an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg und an der Bergakademie Freiberg zunächst unter Leitung von F. Serowy, ab 1964 unter der des Autors bearbeitet. Dazu gehörten u. a.:

- Untersuchungen von Systemen des Typs $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-2-H}_2\text{O-HCl}$ und ihre Randsysteme (endlösungsfreie Carnallitverarbeitung);
- Untersuchung des quinären Systems der ozeanischen Salze im Bereich der $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung und im Temperaturbereich von $-5\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+110\text{ }^\circ\text{C}$ (Carnallitverarbeitung);
- Untersuchung des quinären Systems im Bereich der $\text{NaCl(NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O)-KCl}$ -Sättigung von der Eisbildung bis $+25\text{ }^\circ\text{C}$ (Laugentiefkühlung);
- Untersuchung des Systems $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ im Bereich der Hydratschmelzen bis $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Hydratschmelzverfahren zur Carnallitverarbeitung);
- Untersuchungen von Systemen des Typs $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ //organisches Lösungsmittel- H_2O (SOMET-Verfahren);
- Bildung, Auflösung und Zersetzung inkongruent löslicher Doppelsalze (Carnallitverarbeitung, Kaliumsulfatherstellung);
- Kristallisation von KCl aus wässrigen Lösungen unter Einbeziehung der Teilschritte Wachstum, Ostwald-Reifung, Agglomeration (Qualitätssicherungsprogramm);
- Stabilität ausgewählter Phasen im Existenzgebiet anderer stabiler Bodenkörper (Verarbeitung kompliziert zusammengesetzter Rohsalze, Natriumsulfatherstellung).

Betont seien die Beiträge zu einer geschlossenen thermodynamischen Beschreibung von Salz-Wasser-Systemen in dem weiten Bereich zwischen der Anwendung der erweiterten Debye-Hückel-Theorie (verdünnte Lösungen) und den Quasigittermodellen (Salzschmelzen).

Auf der Basis experimenteller Untersuchungen gelang es, die Lösungsmittel-Lösungsmittel-, Ion-Lösungsmittel- und Ion-Ion-Wechselwirkungen sowie den Ligandenaustausch in der Koordinationssphäre der Kationen zu

interpretieren und auf dieser Grundlage nach einer Einschätzung des Gültigkeitsbereichs von Modellgleichungen für konzentrierte Elektrolytlösungen z.B. vom Typ der Pitzer-Gleichung und entsprechenden Modifizierungen praxisrelevante thermodynamische Größen über eine gezielte Modellbildung zugänglich zu machen.

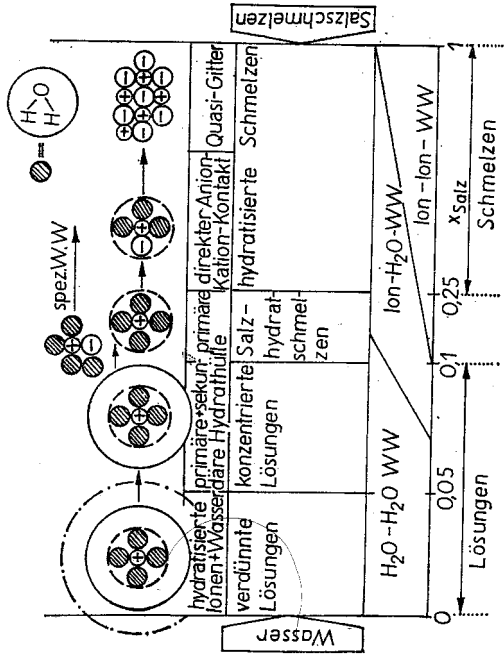


Bild 8: Änderungen der Wechselwirkungen in Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

Diese wenigen Worte zu unseren eigenen Arbeiten sollten den Bogen zu den fundamentalen van't Hoff'schen „Salz-Arbeiten“ demonstrieren. Sie konnten vielleicht auch deutlich machen, dass unsere Ergebnisse über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Elektrolytlösungen, speziell der Mineralsalze, einen Beitrag zur „Theorie der Lösungen“ – Vorstellungen van't Hoff's realisierend – darstellen.

Schlussbemerkungen

Die bundesdeutsche Kaliindustrie verleiht seit 1953 die von ihr gestiftete „van't Hoff-Gedenkmünze“ an hervorragende Chemiker und Ingenieure. Zu den Laureaten gehören u. a. Karl Bock, Jean D'ans, Hans Autenrieth, Arno Singewald.



*Bild 9:
van't Hoff-Gedenkmünze der deutschen Kaliindustrie*

In der DDR wurden Chemiker und Ingenieure, die auf dem Gebiet der Chemie und Technologie anorganischer Salze erfolgreich gearbeitet haben, mit dem Nationalpreis für Wissenschaft und Technik ausgezeichnet. 1977 führten wir anlässlich des 125. Geburtstages von van't Hoff eine internationale Tagung zur „Physikalischen Chemie ozeanischer Salze“ durch (Abbildung der Einladung s. Folgeseite).

Doch leider müssen wir auch bis heute die Unterschätzung der Berliner Arbeiten van't Hoff's zur Kenntnis nehmen, wie sie in einem Zeitungsartikel innerhalb der Serie „100 Jahre Nobelpreis“ mit dem Titel „Van't Hoff legte die Grundlagen der modernen Chemie“ von P. Hergersberger [26] zum Ausdruck kommt. Seine Arbeiten über die ozeanischen Salze als praxisfixierte, der preußischen Regierung zum „Geldverdienen“ helfende Beiträge abzuqualifizieren – Geld verdiente die Kaliindustrie zu diesem Zeitpunkt und nicht nur in Staßfurt schon seit fast 40 Jahren – ja sie sogar seinen formulierten Zielen des menschlichen Strebens als Gegenteil gegenüberzustellen, zeugt von einer nicht so selten zu registrierenden unwissenden Arroganz und Ignoranz.

Chemische Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik
VEB Kombinat KALI

Diskussionstagung

aus Anlaß des 125. Geburtstages von Jacobus Hendricus van't Hoff

„PHYSIKALISCHE CHEMIE OZEANISCHER MINERALSALZE“

20. und 21. September 1977 in Sondershausen



Einladung - Programm

*Bild 10:
Internationale Tagung 1977 in Sondershausen*

Die internationale Produktion der Mineralsalze wird sicher in den kommenden Jahren eine verstärkte Beteiligung des asiatischen Raumes zu verzeichnen haben. Wissenschaftliche Publikationen aus diesen Ländern, sowie meine persönlichen Erfahrungen beweisen, dass die Arbeiten van't Hoffs, die daraus resultierenden Erkenntnisse der letzten 90 Jahre auch heute und in Zukunft das Fundament für die Chemie, Geochemie und Geologie der Mineralsalze sowie für ihre Gewinnung und Verarbeitung und damit für einen nicht unwichtigen Zweig in Wissenschaft und Wirtschaft darstellen.

Ein altes jüdisches Sprichwort sagt: „Das Ich wächst am Du“. Wir, die „Salz-Chemiker“, sind an Jacobus Henricus van't Hoff gewachsen.

Bei der Erarbeitung des Beitrages erhielt ich wertvolle Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. I. Stahl für die Zurverfügungstellung des Bildes der van't Hoff-Gedenkmünze und von Literatur sowie Frau R. Kolditz und Frau Dr. H. Voigt für ihre mir jederzeit gewährte Hilfe bei der Anfertigung des Manuskripts.

Literatur

- [1] von Liebig, J.: Chemische Briefe, Leipzig; Heidelberg 1865 (1. Auflage 1844).
- [2] Zott, R.: Jacobus Henricus van't Hoff, sein Werdegang und sein Weg nach Berlin, GDCh Fachgruppe „Geschichte der Chemie“, Mitteilungen Nr. 16. S. 47–74. Frankfurt/Main 2002.
- [3] Greiner, A., Klare, H.: Chemiker über Chemiker. Berlin, Akademieverlag 1986, S. 140–141.
- [4] Welsch, F., Girnus, W.: In: [3], S. 31.
- [5] Cohen, E.: Jacobus Henricus van't Hoff, sein Leben und Wirken. Leipzig 1912 sowie Bugge, G. (Hrsg.): Das Buch der großen Chemiker, Bd. 2. Weinheim/Bergstraße, Verlag Chemie, unveränderter Nachdruck 1955, S. 391.
- [6] van't Hoff, J. H.: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de Scheikunde gebruike Structuur-Formules in de ruimte, benevens een daarmee samenhangende Opmerking omtrend het verband tusschen optisch actief Vermogen en chemische Constitutie van organische Verbindingen. Utrecht 1874.
- [7] van't Hoff, J. H.: Ansichten über die organische Chemie, 2 Bände. Braunschweig 1878 und 1881.
- [8] van't Hoff, J. H.: Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884.
- [9] D'Ans, J.: Angewandte Chemie 65 (1953), Nr. 6, S. 149–155.
- [10] Singewald, A.: Kali und Steinsalz 12 (1990), H. 9, S. 278–281.
- [11] van't Hoff, J. H.: Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin 1896, Bd. 2, S. 745–747.
- [12] van't Hoff und Mitarbeiter (hrsg. von H. Precht und E. Cohen): Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Staßfurter Salzlagers. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1912.
- [13] Jaenecke, E.: Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager. Braunschweig, Verlag Vieweg 1915.
- [14] Precht, H.: Kali 5 (1911), Nr. 6, S. 113–118.
- [15] D'Ans, J.: Chemiker Zeitung 76 (1952), Nr. 21, S. 545–548.
- [16] van't Hoff, J. H.: zitiert in [14].
- [17] Rinne, F.: Kali 21 (1927), Nr. 24, S. 393–395.

- [18] Emons, H.-H.: Die Kaliindustrie – Geschichte eines deutschen Wirtschaftszweiges? Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät Berlin, Bd. 49 (2001), H. 6, S. 5–73.
- [19] Autenrieth, H.: Kali und Steinsalz 5 (1970), H. 9, S. 289–306.
- [20] D'Ans, J.: Kali 9 (1915), S. 148–154, 161–168, 177–183, 193–200, 217–222, 229–236, 245–250, 261–270.
- [21] D'Ans, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze der ozeanischen Salzablagerungen. Berlin, Verlag für Ackerbau 1933.
- [22] D'Ans, J.: Kali 29 (1935), S. 43–48, 50–60, 66–70 und Kali 32 (1938), S. 116–124.
- [23] D'Ans, J.: Kali 38 (1944), S. 42–49, 69–73, 86–92, 181–185.
- [24] Sdanovski, A. B. [u.a.]: Handbuch der experimentellen Werte über die Löslichkeiten in wässrigen Salzsystemen mit mehreren Komponenten [russ.], Goschimdat, Bd. 1–4. Leningrad 1951–1963.
- [25] Singewald, A.: Kali und Steinsalz 9 (1985), H. 5, S. 143–144.
- [26] Hergersberger, P.: Die Welt, 6.12.2001.
- [27] Emons, H.-H.: Kali – Chemie – Kalichemiker. In: Sondershäuser Hefte zur Geschichte der deutschen Kali-Industrie, im Druck.