

## Über das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ . V.

Von WILHELM SCHRÖDER.

Mit 7 Figuren im Text.

In der  $x\ m\ t$ -Darstellung des ternären Randsystems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  werden die  $m\ t$ -Seitenflächen gebildet von den beiden Polythermen der Systeme  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ . Über die von mir neu aufgestellte Löslichkeitskurve des Magnesiumnitrat-hexahydrats zwischen 0 und 100° habe ich bereits in Abhandlung III berichtet.<sup>1)</sup>

### I. Die Polytherme des Systems $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°.

Die zahlreichen Angaben, welche in der Literatur über die Löslichkeit des Natriumnitrats in Wasser für das hier untersuchte Temperaturintervall 0—100° vorliegen<sup>2)</sup> und deren Zahl fast 70 erreicht, habe ich nach JÄNECKE umgerechnet und, soweit möglich, mit den von BENRATH<sup>3)</sup> und mir<sup>4)</sup> erhaltenen Daten in das  $m\ t$ -Diagramm (Fig. 1) eingetragen. Hierbei sind nur die gänzlich unzuverlässigen

<sup>1)</sup> W. SCHRÖDER, III, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 63.

<sup>2)</sup> MARX, Jahrb. d. Chem. u. Phys. **3** (1829), 387, 403; Jahresber. Berz. **10** (1831), 137; H. KOPF, Lieb. Ann. **34** (1840), 260; MULDER, Bydragen (1864); E. J. MAUMENÉ, Compt. rend. **58** (1864), 81; A. E. NORDENSKJÖLD, Pogg. Ann. **136** (1869), 312; A. ÉTARD, Compt. rend. **108** (1889), 176; Ann. chim. phys. (7) **2** (1894), 503; E. OF BERKELEY, Phil. Trans. A. **203** (1904), 211; KENJIRO UYEDA, Mem. of the Coll. of Science Ing. Kyoto Univ. **2** (1909), 245; E. JÄNECKE, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 1; R. KREMANN u. A. ŽITEK, Sitzungsber. d. kais. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse **118**, IIb (1909), 1; F. L. HAIGH, Journ. Am. Soc. **34** (1912), 1148; J. L. ANDREAE, Z. phys. Chem. **82** (1913), 111; J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **82** (1913), 632; P. P. FEDOTIEFF u. J. KOLTUNOFF, Z. anorg. Chem. **85** (1914), 251; W. REINDERS, Z. anorg. Chem. **93** (1915), 202; A. MASSINK, Z. phys. Chem. **92** (1918), 364; D. N. JACKMAN u. A. BROWNE, Journ. chem. Soc. London **121**, 1 (1922), 694; P. MONDAIN-MONVAL, Ann. Chim. (10) **3** (1925), 130; H. W. FOOTE, Amer. Journ. Sci. (5) **9** (1925), 441; A. CHRÉTIEU, Caliche (1926); M. A. HAMID, Journ. chem. Soc. London **129** (1926), 199.

<sup>3)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 257.

<sup>4)</sup> W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 71.

Befunde von MARX<sup>1)</sup> unberücksichtigt geblieben. Während in den Systemen  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , wie ich früher zeigen konnte<sup>2) 3)</sup>, leicht Übersättigungserscheinungen auftreten und sich in dem Systeme  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  oft sogar sehr hartnäckige Verzögerungen

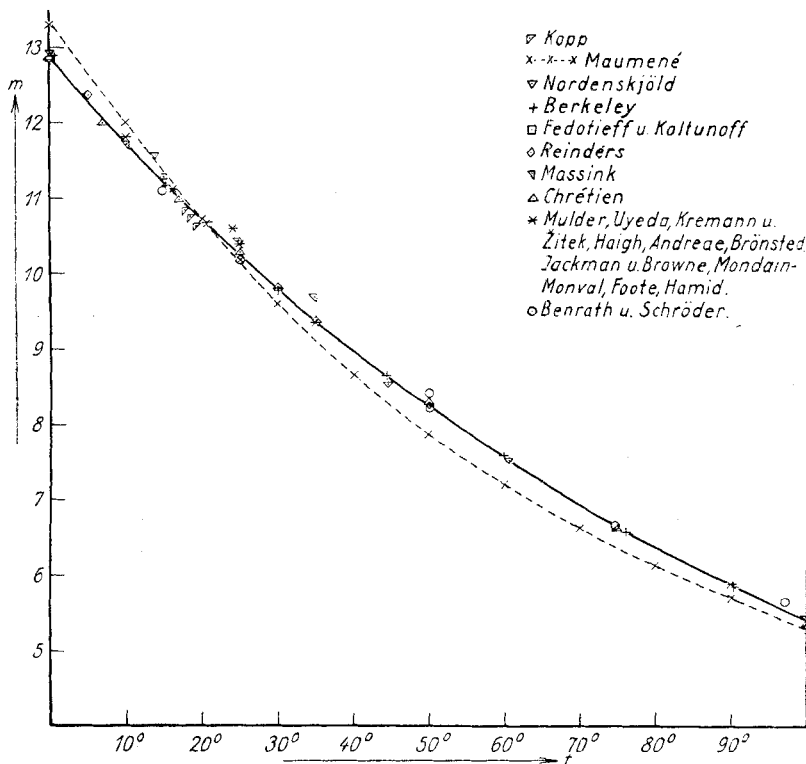


Fig. 1. Die Polytherme des Systems  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ .

beobachten lassen, stellt sich beim Sättigen von Wasser an Natriumnitrat das wahre stabile Gleichgewicht rasch ein. Diese Erscheinungen stehen im Einklang mit den von VAN'T HOFF<sup>4)</sup> beobachteten. Er wies darauf hin, daß zwischen der Geschwindigkeit der Gleich-

<sup>1)</sup> MARX, vgl. Fußnote 2 S. 153.

<sup>2)</sup> W. SCHRÖDER, I. c.

<sup>3)</sup> W. SCHRÖDER, IV, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 77.

<sup>4)</sup> J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen I, S. 32; Arch. Neerland. 1901. Sur la formation de l'anhydrite naturelle.

gewichtseinstellung und der Wertigkeit des Kations und des Anions eine Beziehung zu bestehen scheint in dem Sinne, daß die Salze des Typus  $\text{M}\cdot\text{S}'$  kaum, des Typus  $\text{M}\cdot(\text{S}')_2$  oder  $(\text{M})_2\text{S}''$  schon eher und die des Typus  $\text{M}\cdot\text{S}''$  sehr gern dazu neigen, übersättigte Lösungen zu bilden. Bei der Polytherme des Systems  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  lassen sich somit die Abweichungen zwischen den Befunden der einzelnen Forscher nicht auf eine ungenügende Versuchsdauer zurückführen, sondern sie erklären sich durch die verschiedene, mehr oder weniger genaue Arbeitsweise der verschiedenen Beobachter bei der experimentellen Auswertung der Versuchslösungen, also z. B. bei der Analyse oder der Temperaturmessung. So würde es auch falsch sein, die den höchsten  $m$ -Werten entsprechenden Befunde grundsätzlich vorzuziehen, denn die herausfallenden Werte liegen nicht nach einer Richtung hin verschoben, sondern streuen um eine gemeinsame Kurve. Diese ist in Fig. 1 ausgezogen eingezeichnet und deckt sich genau mit der nach den Angaben BERKELEY's<sup>1)</sup> zu konstruierenden. Abgesehen von den Ergebnissen MARX's und MAUMENÉ's<sup>1)</sup> weichen die Angaben der anderen Forscher durchweg nur schwach von ihr ab und fügen sich ihr oberhalb von 50° fast sämtlich ein. Größere Unterschiede zeigen sich bei 25°, für welche Temperatur von MULDER, KENJIRO UYEDA, HAIGH, REINDERS, MASSINK, JACKMAN und BROWNE, MONDAIN-MONVAL, FOOTE, CHRÉTIEN, ABDUL HAMID<sup>1)</sup> und BEU<sup>2)</sup> insgesamt 11 Werte angeführt werden, die zwischen  $m = 10,18$  und  $10,44$  schwanken. Für 0° berechnet sich nach NORDENSKJÖLD ein Verdünnungswert von  $m = 12,93$ , nach FEDOTIEFF und KOLTUNOFF von  $12,86$  und nach CHRÉTIEN von  $12,87$ , für 100° nach BRÖNSTED von  $m = 5,35$ , nach CHRÉTIEN von  $5,38$ , während die BERKELEY'sche Kurve 0° bei  $m = 12,92$  und 100° bei  $m = 5,42$  durchläuft.<sup>1)</sup> Die von BENRATH<sup>3)</sup> für 14,6° und 25° angegebenen Löslichkeitspunkte liegen nach BERKELEY um ungefähr  $\frac{1}{10} m$  zu tief, für 97° zu hoch, die von BENRATH für 50° und mir für 74,6° ermittelten Werte dagegen genau auf ihr. Merkwürdigerweise lassen sich die Angaben MAUMENÉ's<sup>1)</sup> überhaupt nicht mit dieser Kurve in Zusammenhang bringen. Dies ist um so auffallender, als sich seine Punkte aus je 5 Versuchen herleiten und sich vorzüglich in die gestrichelt eingezeichnete Kurve einordnen lassen. Diese

---

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 2 S. 153.

<sup>2)</sup> Vgl. A. BENRATH, l. c.

<sup>3)</sup> A. BENRATH, l. c.

überschneidet die BERKELEY'sche bei  $20^{\circ}$ , und es ist zu vermuten, daß MAUMENÉ's Daten entweder falsch oder anders als angegeben berechnet sind.

## 2. Die Polytherme des Systems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ zwischen $0^{\circ}$ und $100^{\circ}$ .

Mit dem Studium des ternären Systems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  haben sich bisher nur wenige Forscher beschäftigt. So be-

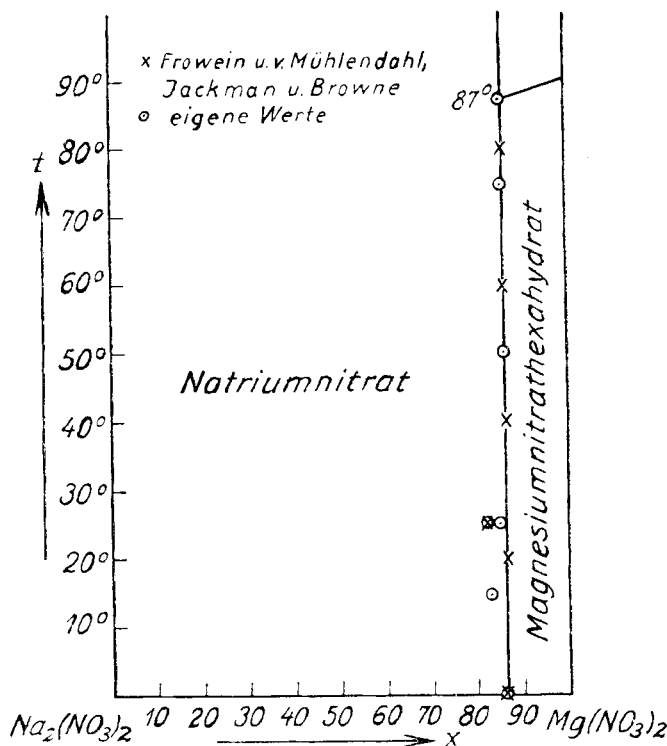


Fig. 2. Die Polytherme des Systems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ . ( $x$ - $t$ -Diagramm.)

stimmten JACKMAN und BROWNE<sup>1)</sup> die  $25^{\circ}$ -Isotherme, und FROWEIN und v. MÜHLENDahl<sup>2)</sup> gaben für 0, 20, 40, 60 und  $80^{\circ}$  die Zweisalz-

<sup>1)</sup> D. N. JACKMAN u. A. BROWNE, Journ. chem. Soc. London **121** (1922), 694.

<sup>2)</sup> F. FROWEIN u. E. VON MÜHLENDahl, Z. angew. Chem. **39** (1926), 1488.

punkte an. Da in diesem Systeme außer den einfachen Salzen keine Doppelsalze oder Hydrate auftreten, ergibt sich für die Polytherme ein sehr einfaches Bild. Die von BENRATH<sup>1)</sup> und mir<sup>2)</sup> bei 14,6, 25, 50, 74,6 und 97° sichergestellten Isothermen genügen zu ihrer Konstruktion; allerdings zeigte sich, daß nicht nur, worauf ich schon früher hinwies, die von LIEFF bei 14,6° und von BEU bei 25° gefundenen Einsalzpunkte<sup>3)</sup> dieses Systems abseits der wahren Löslichkeits-Temperaturkurven liegen, sondern auch die von ihnen für diese Temperaturen ermittelten Zweisalzpunkte streuen und zu verbessern sind. Hierzu führten die Angaben FROWEIN's und v. MÜHLEND AHL's, nach denen das Mischungsverhältnis der wasserfreien Salze, also  $x$ , bei allen Temperaturen fast dasselbe bleibt, obgleich sich die Verdünnung ändert. Wie Fig. 2, die der Vertikalprojektion der räumlichen  $x\ m\ t$ -Darstellung auf die  $x\ t$ -Fläche entspricht, graphisch veranschaulicht, liegen ihre Zweisalzpunkte genau auf einer Geraden, welche bei 0° durch  $x = 86,41$ , bei 80° durch  $x = 86,00$ , also nahezu der  $t$ -Abszisse parallel läuft, während sie nach LIEFF und BEU unterhalb von 50° zur Natriumseite hin abbiegen würde. Nun deckt sich aber die von JACKMAN und BROWNE bestimmte 25°-Isotherme auffallend gut mit der von BEU erhaltenen, vor allem fanden sie genau den gleichen Zweisalzpunkt. Andererseits arbeiten FROWEIN und v. MÜHLEND AHL ziemlich roh, schütteln z. B. nur 1½—2 Stunden und erheben selbst keinen Anspruch auf exakte wissenschaftliche Befunde. Deshalb habe ich ihre Angaben überprüft. Nach meinen Versuchen besitzen die an beiden Salzen gesättigten Lösungen bei 0 und 25° folgende Zusammensetzung:

Gewichtsprocente:

Rühr- dauer	Temperatur	Lösung			Rest			Feste Phasen
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
4 Wochen	0	35,17	6,59	58,24	44,54	19,48	35,98	$\text{NaNO}_3$ u. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8 Wochen	25	38,01	7,72	54,27	30,91	44,52	24,57	„ „ „

<sup>1)</sup> A. BENRATH, l. c.

<sup>2)</sup> W. SCHRÖDER, l. c. Anm. 4, S. 153.

<sup>3)</sup> Vgl. A. BENRATH, l. c.

$x$   $m$ -Berechnung:

Lösung		Rest		Feste Phasen
$x$	$m$	$x$	$m$	
85,95	11,72	72,37	4,81	$\text{NaNO}_3$ u. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
84,95	9,98	44,32	2,90	„ „ „

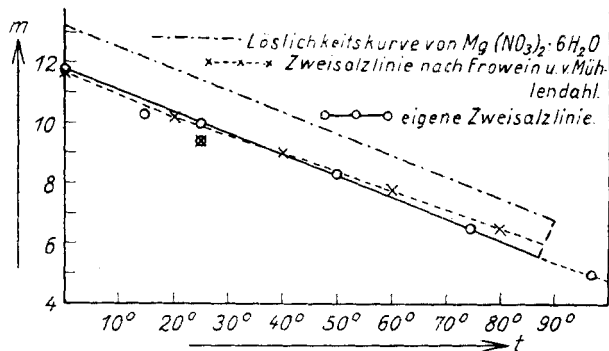


Fig. 3. Die Zweisalzlösung des Systems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  ( $m$   $t$ -Diagramm).

Der  $x$ -Wert des von mir neu bestimmten Zweisalzpunktes bei  $0^\circ$  ist also genau der gleiche wie die von CLERMONT<sup>1)</sup> für  $50^\circ$  ( $x = 85,95$ )

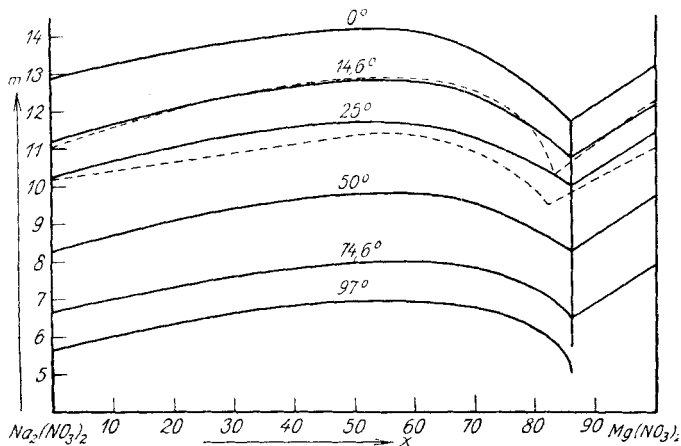


Fig. 4. Die Isothermen des Systems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . ( $x$   $m$ -Diagramm.)

und von Frowein und v. Mühlendahl für  $80^\circ$  ( $x = 86,00$ ) angegeben, ist ferner z. B. nur um  $\frac{1}{10}$   $m$  größer als der von mir bei

<sup>1)</sup> Vgl. A. BENRATH, l. c.

$74,6^\circ$  ( $x = 85,82$ ) und um  $\frac{2}{10}$  m kleiner als der von FROWEIN und v. MÜHLEND AHL bei  $60^\circ$  ( $x = 86,18$ ) ermittelte. Zum Aufbau der Polytherme habe ich deshalb als Zweisalzlinie eine Gerade gewählt, welche in einem Abstände von  $x = 86$  dem Rande parallel läuft.

Sehr interessant ist, daß sich auch die Verdünnungswerte der von mir für  $0$ ,  $25$  und  $74,6^\circ$  und von CLERMONT für  $50^\circ$  gefundenen Zweisalzpunkte gut auf eine Gerade bringen lassen, welche der in Abhandlung III aufgestellten Polytherme des Systems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  in einem Abstände von  $m = 1,7$  genau parallel läuft. Dieses

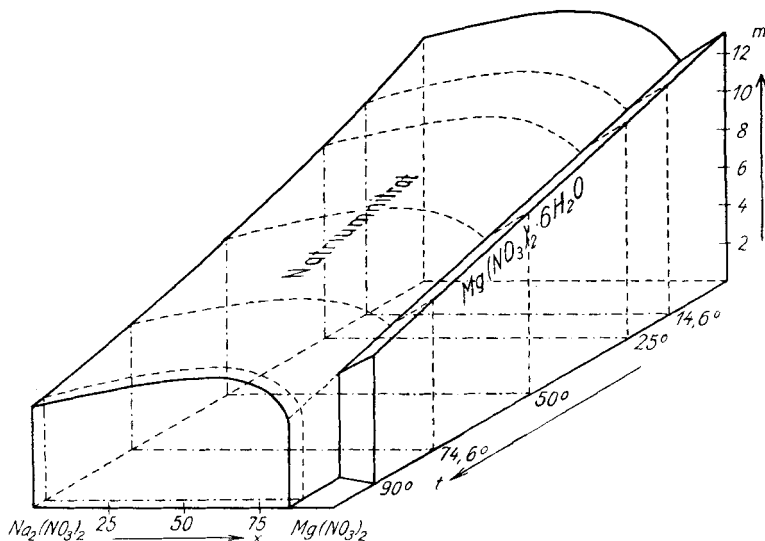


Fig. 5. Die Polytherme des Systems  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  ( $x m t$ -Darstellung).

veranschaulicht Fig. 3. Auch hier fallen die von BENRATH und JACKMAN und BROWNE für  $14,6$  und  $25^\circ$  angeführten Zweisalzpunkte heraus. Die Zweisalzpunkte FROWEIN's und v. MÜHLEND AHL's führen ebenfalls zu einer Geraden, welche nur den Wert für  $0^\circ$  nicht erfaßt. Sie kreuzt die meinige.

Fig. 4 vereinigt in der Aufrißprojektion der  $x m t$ -Darstellung auf die  $m x$ -Fläche die für den Aufbau der Polytherme benutzten Isothermen. Die in Abhandlung I von BENRATH gezeigten, hier gestrichelt wiedergegebenen Isothermen bei  $14,6$  und  $25^\circ$  passen nicht zu den drei anderen. Unter Zuhilfenahme der von mir neu festgelegten Ein- und Zweisalzpunkte habe ich sie den letzteren angeglichen, vor

allein den Natriumnitratst bei  $25^{\circ}$  um durchschnittlich  $\frac{1}{2}$  m höher gelegt. Die so neu gewonnenen Kurven sind ausgezogen eingezeichnet. Damit wird auch die von JACKMAN und BROWNE gefundene Kurve geändert, gegen deren Zuverlässigkeit außer ihrer Lage das Streuen der sie stützenden Löslichkeitspunkte spricht. Die  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Äste bilden bei allen Temperaturen einander parallel laufende, abfallende Gerade, während die dem Natriumnitrat zugehörigen Verdünnungskurven allgemein einen Wölbungsrücken mit der höchsten Erhebung bei ungefähr  $x = 55$  aufweisen. Die Gesamtkonzentration der Lösungen an den Zweisalzpunkten ist zwischen  $40$  und  $60^{\circ}$  nahezu die gleiche wie die der  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Polytherme in dem gleichen Temperaturgebiet.

Die mit Hilfe der nunmehr sichergestellten 5 Isothermen konstruierte vollständige Polytherme gibt Fig. 5 in der  $x m t$ -Darstellung. Da bei allen Salzmischungsverhältnissen die Löslichkeit mit der Temperatur steigt, ist die obere  $m$ -Fläche nach vorn zu geneigt. Bei  $90^{\circ}$  schmilzt das Magnesiumnitrat hexahydrat und scheidet damit aus dem Systeme aus, da die Schmelze, der die feste Phase fehlt, ein ungesättigtes Lösungsmittel darstellt. So fehlt in der Figur die vordere Ecke. Der Schmelzpunkt wird durch das Auftreten von Natriumnitrat in fester Phase auf  $87^{\circ}$  heruntergedrückt. Das umstrittene Dihydrat des Magnesiumnitrats habe ich auch hier nicht weiter berücksichtigt aus Gründen, die schon in Abhandlung III dargelegt worden sind.

### 3. Die Polytherme des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ zwischen $0^{\circ}$ und $100^{\circ}$ .

Die Zusammensetzung des in dem Randsysteme  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  auftretenden Doppelsalzes, welches zum ersten Male von MARIGNAC<sup>1)</sup> im Jahre 1857 dargestellt wurde, ist lange Zeit umstritten worden. MARIGNAC schrieb ihm auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung  $2 \text{NaNO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zu. Später entdeckten DIETZE und OSANN<sup>2)</sup> in Chile ein neues Mineral, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprach und

<sup>1)</sup> CH. DE MARIGNAC, Ann. d. Min. (5) 12 (1857), 44; H. KOPP u. H. WILL, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie (1857), S. 139; F. RAMMELSBURG, Handbuch d. kristallograph. physik. Chemie, Bd. 1. S. 468 (1881), Leipzig.

<sup>2)</sup> A. DIETZE, Z. Kristallogr. 19 (1891), 445; A. OSANN, Z. Kristallogr. 23 (1894), 584; Chem. Zbl. (1894), II, 1066.



welches sie Darapskit nannten. Kurz darauf stellte SCHULTEN<sup>1)</sup> fest, daß das aus an Natriumnitrat und Natriumsulfat gesättigten Lösungen künstlich zu gewinnende Doppelsalz MARIGNAC's sowohl in der Kristallform wie im Wassergehalte mit dem Mineral Darapskit identisch ist. Phasentheoretisch wurde das ternäre System  $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  zuerst von MASSINK<sup>2)</sup> untersucht, der die Isothermen bei 10, 20, 25 und 35° vollständig, bei 30 und 34° teilweise bestimmte. MASSINK glaubte vor allem, neben dem erwähnten Monohydrat zwei wasserfreie Doppelsalze der Zusammensetzung:  $3\text{NaNO}_3\cdot 4\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $3\text{NaNO}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  gefunden zu haben. Das erstere sollte sich oberhalb von 22°, das zweite oberhalb von 32° bilden, ferner würde nach seinen Angaben der Darapskit dicht oberhalb von 32° in dem Systeme nicht mehr stabil auftreten können. Diese auffallenden Befunde MASSINK's gaben den Anstoß zu zwei weiteren Arbeiten von FOOTE<sup>3)</sup> und ABDUL HAMID<sup>4)</sup>, welche beide die wasserfreien Doppelsalze, die ja auch in dem binären Systeme  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$  nicht auftreten<sup>5)</sup>, nicht bestätigen konnten. Zu ihrer Beweisführung legte FOOTE die Isothermen bei 35 und 25°, ABDUL HAMID ebenfalls die 25°-Isotherme neu fest, ferner bestimmte FOOTE bei 0°, HAMID bei 90° die Lage der invarianten Punkte des Systems und die dort stabilen festen Phasen. Nach ihren Untersuchungsergebnissen tritt der Darapskit entgegen den Angaben MASSINK's einmal bei 25° als einziges Doppelsalz auf, ferner ist er auch bei 35° noch stabil und zwar auch hier nebenbei kein anderes Doppelsalz. MASSINK hat sich bei beiden Temperaturen durch eine falsche Auswertung seiner Bodenkörperanalysen irreführen lassen und bei 35° durchweg unwahre Gleichgewichte in Händen gehabt. FOOTE wies auch darauf hin, daß das von SCHWARTZENBERG und DOMEYKO<sup>6)</sup> unter dem Namen Nitroglauherit eingeführte Mineral der Formel  $6\text{NaNO}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls nicht existiert, sondern aus einem Gemisch

<sup>1)</sup> A. SCHULTEN, Bull. Soc. franç. d. Min. **19** (1896), 161; Z. Kristallogr. **29** (1898), 423; Compt. rend. **122** (1896), 1427; NAUMANN-ZIRKEL, Elemente d. Mineralogie (1901), S. 574.

<sup>2)</sup> A. MASSINK, Z. phys. Chem. **92** (1918), 364.

<sup>3)</sup> H. W. FOOTE, Am. Journ. of Sci. (5) **9** (1925), 441.

<sup>4)</sup> M. ABDUL HAMID, Journ. Chem. Soc. **129** (1926), 203.

<sup>5)</sup> E. PH. PERMAN u. W. R. HARRISON, Journ. Chem. Soc. London **125**, I (1924), 365.

<sup>6)</sup> SCHWARTZENBERG, DOMEYKO, 3. App. Min. Chili **46** (1871); J. D. DANA, The system of mineralogy (1892), 873.

von Darapskit und Natriumnitrat besteht. Im Jahre 1924 stellte JÖRGENSEN<sup>1)</sup> von 10 zu 10° die Zusammensetzung der an

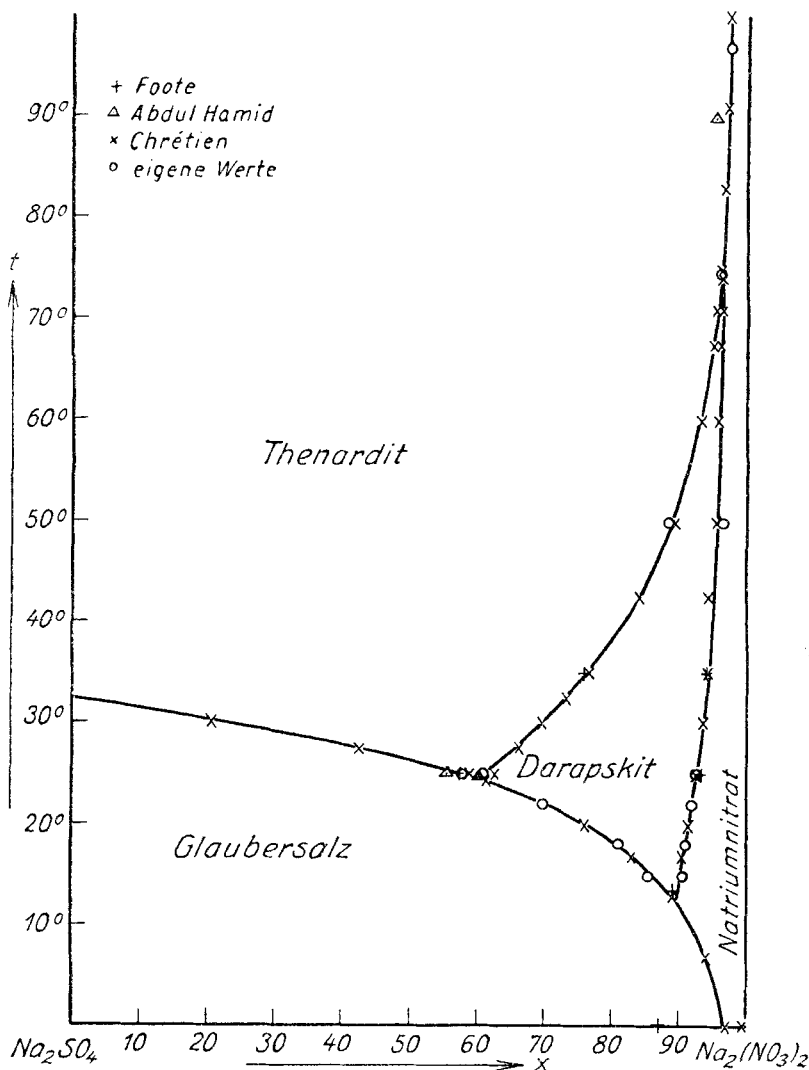


Fig. 6. Die Polytherme des Systems  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  zwischen 0° und 100° ( $xt$ -Diagramm).

Natriumnitrat und Natriumsulfat gesättigten Lösungen fest. Hierbei ließ er aber die Umwandlung der festen Phasen außer acht,

<sup>1)</sup> J. JÖRGENSEN, Caliche (1924), S. 500.

also die Doppelsalzbildung und die Entwässerung des Glaubersalzes, und seine Angaben sind infolgedessen so unzuverlässig, daß ich sie

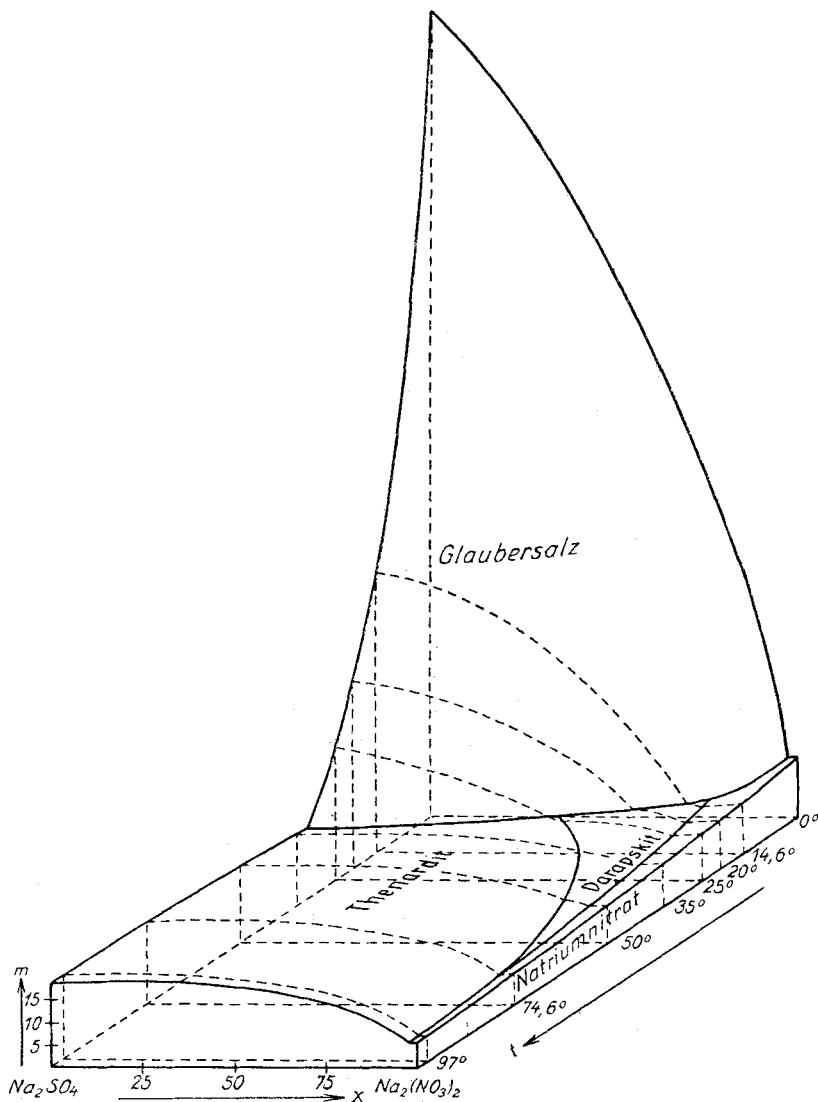


Fig. 7. Die Polytherme des Systems  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  (*x m t*-Darstellung).

hier unberücksichtigt gelassen habe. Fast gleichzeitig mit Foote und ABDUL HAMID, jedoch unabhängig von ihnen, konnte auch

CHRÉTIEN<sup>1)</sup> nachweisen, daß die Angaben MASSINK's, wie erwähnt, zum Teil falsch sind. Von dieser wertvollen, an etwas unzugänglicher Stelle veröffentlichten Arbeit, in welcher über das gesamte Temperaturgebiet von 0—100° die Gleichgewichtsverhältnisse durch zahlreiche isothermische Diagramme erschöpfend klargelegt werden, erhielten wir leider erst nach Abschluß der eigenen Untersuchungen Kenntnis. CHRÉTIEN hat bei 100, 75, 50, 35, 25, 20 und 0° die vollständigen Isothermen und bei 91, 83, 71, 67,5, 60, 42,5, 32,5, 27,5, 17 und 7° die Lage der invarianten Punkte bestimmt. Die von ihm für 25, 50, 75 und 100° angeführten Löslichkeitspunkte ordnen sich, nach JÄNECKE umgerechnet, vorzüglich den von BENRATH und mir für die entsprechenden Temperaturen gegebenen  $xm$ -Kurven ein. So habe ich z. B. in der  $xmt$ -Darstellung des Systems, welche von Fig. 7 veranschaulicht wird, die übrigen von CHRÉTIEN stammenden Isothermen bei 0, 20 und 35° nach der Umrechnung ohne weiteres miteinzeichnen können. Ebenso deckt sich bei 35° seine Isotherme mit der von FOOTE gefundenen. Bei 25° streuen die von MASSINK, FOOTE, ABDUL HAMID und CHRÉTIEN ermittelten Löslichkeitspunkte sehr schwach, durchschnittlich bis zu  $1/10 m$ , um die von BEU<sup>2)</sup> sichergestellte Isotherme. Derartige Unterschiede sind aber bei den verschiedenen Arbeitsmethoden der einzelnen Forscher stets zu erwarten. Fig. 6 zeigt die gesamten nunmehr vorliegenden Zweisalzpunkte in ihrer  $xt$ -Lage, ferner die von mir konstruierten Zweisalzzlinien, welche ich hier wie auch in Fig. 7 derart gelegt habe, daß sie sowohl den Werten CHRÉTIEN's wie den von BENRATH und mir gefundenen gerecht werden. Nach KOJITSCH<sup>3)</sup> würde bei 50° das Darapskitfeld um rund 1,8  $x$ , nach FOOTE bei 35° um ungefähr 0,7  $x$  breiter sein, als CHRÉTIEN fand. Nachstehend führe ich vier weitere Zweisalzpunkte an, die von PITZLER<sup>3)</sup> bei 18 und 22° ermittelt wurden und sich den CHRÉTIEN'schen Feldgrenzen glatt einfügen:

Temp.	% NaNO <sub>3</sub>	% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$x$	$m$	Dichte	Feste Phasen
18	43,19	3,58	90,98	10,58	1,394	Natriumnitrat u. Darapskit
18	35,98	7,04	81,05	12,10	1,365	Glaubersalz u. Darapskit
22	44,39	3,33	91,75	10,30	1,399	Natriumnitrat u. Darapskit
22	29,85	10,98	69,42	13,00	1,347	Glaubersalz u. Darapskit

<sup>1)</sup> A. CHRÉTIEN, Caliche 8 (1926), Nr. 9, S. 390; 9 (1927), Nr. 6, S. 248.

<sup>2)</sup> Vgl. A. BENRATH, l. c.

<sup>3)</sup> Diplomarbeit H. PITZLER, Technische Hochschule Aachen.

Die von ABDUL HAMID bei  $90^\circ$  und von FOOTE bei  $0^\circ$  angegebenen Grenzpunkte zwischen den Salzfeldern scheinen ihrer Lage nach aus unwahren Gleichgewichten hergeleitet zu sein. Leider kann ich hier der Kürze halber die überaus zahlreichen Zweisalzpunkte nicht ausführlicher gegeneinander abschätzen und möchte nur die verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung der bei  $25^\circ$  an zwei Salzen gesättigten Lösungen kurz auf ihre Zuverlässigkeit prüfen, da sich zwischen ihnen, namentlich in dem  $x$   $t$ -Wert, zum Teil etwas größere Differenzen zeigen. Betreffs des Zweisalzpunktes Natriumnitrat-Darapskit stimmen sie im  $x$ -Wert gut überein, im  $m$ -Wert dagegen nur die Angaben BEU's mit denen CHRÉTIEN's, die anderen liegen schwach, bis zu  $\frac{3}{10} m$ , darunter. Der von BEU ermittelte Zweisalzpunkt Glaubersalz-Thenardit ist nahezu der gleiche wie der von FOOTE gefundene, wie überhaupt die Ergebnisse FOOTE's denen BEU's im  $x$ -Wert genau entsprechen und nur einen um rund  $\frac{1}{10} m$  kleineren Verdünnungswert zeigen. Der Wert CHRÉTIEN's liegt etwas abseits, während die sich gleichenden Befunde MASSINK's und ABDUL HAMID's für diesen Punkt stark herausfallen. Das von BEU für die an Thenardit und Darapskit gesättigte Lösung angeführte Salz-mischungsverhältnis stimmt mit dem von FOOTE und ABDUL HAMID ermittelten gut überein, der CHRÉTIEN'sche Punkt liegt dagegen um fast  $x = 2$  zuungunsten des Darapskitfeldes verschoben. Nun ist die Zweisalzl Linie Thenardit-Darapskit, wenn man sie allein auf Grund der Daten CHRÉTIEN's konstruiert, zwischen ungefähr  $70$  und  $40^\circ$  stark gekrümmt, während zwischen  $40$  und  $24^\circ$  die von ihm gefundenen Grenzpunkte in auffallender Weise genau auf einer Geraden liegen. Bevorzugt man den BEU'schen Wert, so bleibt die Krümmung der Zweisalzl Linie bis zum Dreisalzpunkte Glaubersalz-Darapskit-Thenardit erhalten. Hierdurch verschiebt sich dieser Dreisalzpunkt von dem ihm durch CHRÉTIEN angewiesenen Lageort bei  $x = 61,32$  und  $m = 13,15$  auf den von FOOTE bei  $x = 60,37$  und  $m = 13,15$  ermittelten. Zur Konstruktion der Polytherme habe ich deshalb allgemein die von BEU für  $25^\circ$  gefundenen Zweisalzpunkte bevorzugt.

Nach CHRÉTIEN scheidet der Darapskit bei  $74^\circ$  aus dem Systeme aus. Für den Dreisalzpunkt Thenardit-Glaubersalz-Darapskit fand er durch Interpolation als Temperaturhöhe  $24,3^\circ$ , während durch thermometrische Messungen FOOTE zu  $24,5^\circ$  und MASSINK zu  $24,2^\circ$  kommen. Endlich wurde die Temperatur, bei welcher das Doppel-

salz in dem ternären Systeme zuerst auftritt, bei der also die drei Salze Darapskit, Glaubersalz und Natriumnitrat als feste Phasen in der Lösung koexistieren können, von CHRÉTIEN als  $13^\circ$  interpoliert, von FOOTE thermometrisch als  $13,5^\circ$  und von MASSINK als  $12,8^\circ$  ermittelt. In jüngster Zeit ist es CHRÉTIEN<sup>1)</sup> gelungen, aus dem Darapskit durch Abbau auch das wasserfreie 1:1-Doppelsalz darzustellen.

---

<sup>1)</sup> A. CHRÉTIEN, *Caliche* 11 (1929), Nr. 5, S. 195.

**Aachen**, *Anorganisches und Elektrochemisches Institut der Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1929.

---