Über das Verhalten der Metabor- und der Metaphosphorsäure in den Schmelzen ihrer Alkalisalze.

Von

H. S. VAN KLOOSTER.

Mit 5 Figuren im Text.

Obwohl die Metaborate schon mehrfach und nach verschiedener Richtung hin untersucht worden sind, liegen bis jetzt noch keine Daten über das thermische Verhalten der Alkalimetaborate und ihre Beziehungen in Mischungen zu den Alkalimetaphosphaten vor. Auf Anregung von Prof. TAMMANN habe ich deshalb eine thermische Untersuchung der binären Systeme $\text{KBO}_2 - \text{KPO}_3$, $\text{NaBO}_2 - \text{NaPO}_3$, $\text{KBO}_2 - \text{NaBO}_2$ und $\text{NaBO}_2 - \text{LiBO}_2$ vorgenommen.

Als Ausgangsmaterialien dienten die reinsten Salzpräparate von KAHLBAUM, die soweit sie Hydratwasser enthielten, durch Bestimmung des Wasserverlustes noch auf ihre Reinheit geprüft wurden. Die Mischungen der ausgeglühten, wasserfreien Salze wurden in Mengen von 15–20 g in einen Platintiegel eingetragen, der sich in einem Porzellantiegel befand, wobei der Zwischenraum zwischen deren Wänden mit gebrannter Magnesia ausgefüllt war. Die Erhitzung geschah in einem geeigneten Gasofen mittels Wasserstrahlgebläse. Nach dem Schmelzen wurde der Ofen, um Luftzug zu vermeiden und eine möglichst langsame Abkühlung zu erzielen, mit Asbestplatten verschlossen, bei welcher Anordnung die Temperatur im Innern des Ofens im Temperaturintervall $1000^\circ - 900^\circ$ um etwa 0.6° pro Sek. sank.

Zur Temperaturmessung diente ein ungeschützt in die Schmelze eingeführtes Thermoelement aus Pt. — Pt. Rd., wobei die am Galvanometer abgelesenen Temperaturen durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Au (1064°) und Sb (630.6°C) korrigiert wurden. Das Auftreten von Unterkühlungen konnte in den meisten Fällen durch Impfen oder vorsichtiges Rühren, oder auch durch geringe Erschütterungen des Ofens entweder beseitigt, oder stark herabgesetzt werden.

Das System $\text{KPO}_3 - \text{KBO}_2$.

Bekanntlich tritt die Bildung komplexer Ionen in wässriger Lösung nicht selten auf. Dagegen ist über die Bildung komplexer Salze im Schmelzfluß kaum etwas sicheres bekannt geworden; insbesondere sind solche Salze komplexer Säuren, die auch in wässriger Lösung beständig sind, bis jetzt nicht dargestellt. — Die bisher im Schmelzfluß hergestellten Verbindungen, wie z. B. $\text{BaCl}_2 - \text{BaFl}_2$ und $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KF}_2$ ergeben nach ihrer Lösung in Wasser wahrscheinlich Lösungen, die mit denen, welche man durch direktes Auflösen der Komponenten in Wasser erhält, identisch sind.

Tabelle 1.

$\text{KPO}_3 - \text{KBO}_2$.

Gewichtsproz. KPO_3	Molekularproz. KPO_3	Temp. der primären Ausscheidung in °	Temp. der eutekt. Ausscheidung in °
100	100	810 ³	—
95	92.9	752	677
90	86.2	—	681
85	79.7	708	676
80	73.5	?	—
75	67.6	?	—
70	61.9	?	—
65	56.3	848	—
60	51.0	885	—
55	45.9	868	—
50	41.0	871	—
45	36.2	872	—
40	31.7	850	—
35	27.2	800	727
30	22.9	—	770
25	18.8	844	766
20	14.8	872	719
15	10.9	891	705
10	7.2	915	677
5	3.5	—	—
0	0	947	—

¹ W. PLATO, *Zeitschr. phys. Chem.* **58** (1907), 350.

² B. KARANDÉEFF, *Centrbl. f. Min. usw.* **23** (1909), 728.

³ Die Schmelztemperatur des KPO_3 wurde zu 810° bestimmt, sie ist etwas niedriger als die von PARRAVANO und CALCAGNI, *Z. anorg. Chem.* **65** (1909), 5, gefundene (823°).

Im Folgenden wird über die Bildung einer Verbindung $KPO_3 \cdot KBO_2$, welche sich aus dem Schmelzfluß bildet, und auch in wässriger Lösung existiert, berichtet werden.

Tabelle 1 und Fig. 1 geben eine Übersicht über die Resultate der thermischen Untersuchung.

Fig. 1.

Aus dem Verlauf der Kurve des Beginns der Kristallisation ersieht man, daß sich auf dem Kurvenzweig *abc* eine Kristallart, welche sowohl von KPO_3 als von KBO_2 unterschieden sein muß, ausscheidet. Die Zusammensetzung dieser neuen Kristallart läßt sich, wie gewöhnlich, aus dem Verlauf der Kurve beginnender Kristallisation nicht mit Sicherheit ermitteln, besonders hier, wo es sich um die Konzentrationsbestimmung eines sehr flachen Maximums handelt, und außerdem die Temperatur des Beginns der Kristallisation trotz Impfens und fortgesetzten Rührens (so weit dies in den meist sehr viskosen Schmelzen möglich war, ohne die zentrale Lage des unbedeckten Thermoelements zu sehr zu beeinflussen) häufig durch Unterkühlungen erniedrigt wurde. Man kann also, auf Grund des Kurvenzweiges *abc* nur schließen, daß die Zusammensetzung der Verbindung zwischen 60 und 50% KPO_3 liegen wird.

Auch die eutektische Kristallisation tritt nicht, oder nur schwierig und mit großen Unterkühlungen ein, so daß die Zeitdauer derselben sich nicht genügend scharf ermitteln ließ, um auf Grund dessen die Zusammensetzung der Verbindung zu bestimmen. Da die Gegenwart von Kaliummetaborat, wie später gezeigt wird, in den Schmelzen bis zu 55% KPO_3 nachgewiesen werden konnte, muß die Zusammensetzung der Verbindung zwischen 55 und 60% KPO_3 liegen. In diesem Konzentrationsgebiet ergibt sich nur eine einfache Formel

für das Salz $\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$, welches wir deshalb als die eigentümliche, neuauftretende Verbindung anzunehmen haben.

Von 85—65% KPO_3 erstarrten die Schmelzen glasig und dementsprechend fand sich auf den Abkühlungskurven dieser Mischungen keine Andeutung eines thermischen Effektes. Diese Tatsache ist um so auffallender, als es hier Mischungen betrifft von gut kristallisierenden Salzen, die an und für sich, weder in großen noch in kleinen Mengen durch Abschrecken glasig zu erhalten waren.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Verbindung $\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$ das Salz einer komplexen Säure ist, die auch in wässriger Lösung besteht.

Das Kaliummetaphosphat ist in Wasser schwerlöslich; die geringe Löslichkeit wird durch einen langsamen Übergang in das saure KH_2PO_4 etwas gesteigert. Dagegen ist das Kaliummetaborat so leicht löslich, daß es schon an der Luft zerfließt. Auch die Schmelze mit 59% KPO_3 , die der Verbindung $\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$ entspricht, löst sich in Wasser, ohne einen Rest zu hinterlassen. Es kann also diese Schmelze kein freies Metaphosphat mehr enthalten. Die glasig erstarrten Schmelzen 85—65% KPO_3 lösen sich gleichfalls in Wasser ohne Rückstand.

Von 100—90% KPO_3 lösten die Schmelzen sich nur teilweise unter Abscheidung von Kaliummetaphosphat, was sich leicht mit Hilfe der von G. TAMMANN gefundenen Reaktion¹ nachweisen liefs. Wenn man nämlich das Kristallpulver des Kaliummetaphosphats mit konzentrierter NaCl -Lösung behandelt, findet ein schneller Austausch von 4 K-Atomen gegen Na statt, wobei das neu entstandene Salz $[\text{Na}_4\text{K}_2\text{PO}_3]_6$ aufquillt und zu einer gummiartigen Masse zusammenklebt. Auf Grund dieser und ähnlicher Reaktionen mit anderen Salzlösungen kommt, wie TAMMANN gezeigt hat, dem Kaliummetaphosphat die Formel eines Hexametaphosphats $(\text{KPO}_3)_6$ zu.

Diese TAMMANNsche Reaktion liefs sich nun bis 85% KPO_3 verfolgen.

Die Gegenwart von freiem Borat konnte in den Schmelzen von 0—55% KPO_3 dadurch nachgewiesen werden, daß die Lösungen dieser Schmelzen mit Sublimatlösung eine charakteristische rote Fällung (wahrscheinlich ein Oxychlorid des Quecksilbers) gaben, dessen Menge mit wachsendem Gehalt der Lösungen an KPO_3 abnahm und bei 60% KPO_3 verschwand.

¹ Journ. prakt. Chem. N. F. 45 (1892), 435.

Die stark alkalische Reaktion der reinen KBO_2 -Lösung nahm von 0—55% KPO_3 deutlich ab, war bei 60% KPO_3 neutral und ging dann bei größerem Gehalt an KPO_3 in eine schwachsaure Reaktion über. Diese Befunde weisen auch auf die Existenz der thermisch ermittelten Verbindung $\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$ hin. Aus den Lösungen der KBO_2 reichen Schmelzen von 100—40% KBO_2 kristallisierte das Hydrat $\text{KBO}_2 \cdot 1.5 \text{ aq.}$ in optisch zweiachsigen (wahrscheinlich rhombischen) Kristallen aus, während aus Lösungen mit weniger als 40% KBO_2 keine Kristalle erhalten wurden. Versuche, die Verbindung $\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$ aus der Lösung der Schmelze mit 59% KPO_3 zu erhalten, blieben erfolglos. Engte man diese Lösung bis zur Sirupdicke ein, so bildete sich nach mehreren Wochen eine geringe Menge einer kristallinen Masse, die sich von der anhaftenden Mutterlauge nicht genügend trennen liefs und die wahrscheinlich kein Hydrat des KBO_2 mehr enthielt.

MYLIUS und MEUSSER¹ haben ein Borylphosphat BPO_4 in guten Kristallen durch Zusammenschmelzen der Anhydride B_2O_3 und P_2O_5 dargestellt. Die Lösungen des aus diesem komplexen Anhydrid hergestellten K-Salzes haben nach jenen Autoren ebensowenig die Neigung zu kristallisieren, wie die Lösungen der von mir aus dem Schmelzfluß dargestellten Verbindung $\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$. Hieraus dürfte man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß das von mir erhaltene K-Salz als Derivat einer Säure zu betrachten ist, welche dem Borylphosphat entspricht.

Mikroskopisch konnte folgendes festgestellt werden. Das KPO_3 ist prismatisch entwickelt und zeigt nach zwei zueinander senkrechten Richtungen (100) und (010) eine ausgeprägte Spaltbarkeit. Eine dritte, weniger deutliche Spaltrichtung nach (001) ist vorhanden, die zu den anderen Spaltflächen nicht genau senkrecht verlief. Die Auslöschung auf (100) war gerade, dagegen auf der Fläche (010), die bisweilen von Zwillingslamellen durchzogen war, schief. Im Konoskop konnte, wenn auch schwierig, ein zweiachsiges Bild noch beobachtet werden. Die Doppelbrechung war eine hohe mit Polarisationsfarben von dritter und vierter Ordnung. Die Struktur des KPO_3 liefs sich optisch bis zum Konglomerate mit 90% KPO_3 verfolgen. In den Schliffen mit 65—40% KPO_3 , die durchsichtig waren, obwohl von vielen unregelmäßig verlaufenden Rissen durchzogen, trat eine neue Kristallart, die wohl der Verbindung

¹ *Berl. Ber.* **37** (1904), 397.

$\text{KPO}_3 \cdot \text{KBO}_2$ entspricht, mit ausgeprägter trigonaler Spaltbarkeit nach 3 einander unter Winkeln von 60° durchsetzenden Richtungen) auf. Im konvergenten Licht zeigten diese Kristalle ein einachsiges Interferenzbild mit positiver Doppelbrechung, das bisweilen in ein zweiachsiges Bild mit kleinem Achsenwinkel überging. Die Schliffe der boratreichen Konglomerate konnten ihrer Undurchsichtigkeit wegen nicht näher untersucht werden.

Das System $\text{NaPO}_3 - \text{NaBO}_2$.

Die thermische Untersuchung dieses Systems wird, wegen der Schwierigkeit, das Natriummetaphosphat kristallisiert zu erhalten, sehr erschwert. Die thermisch erhaltenen Daten sind, wie ein Blick auf die Tabelle 2 und das Diagramm Fig. 2 zeigt, infolgedessen nicht vollständig.

Tabelle 2.
 $\text{NaPO}_3 - \text{NaBO}_2$.

Gewichtsprozent NaPO_3	Molekularprozent NaPO_3	Beginn der Kristallisation bzw. Ende des Schmelzens in $^\circ$
100	100	610
95	92.4	—
90	85.2	—
80	71.9	608(?)
70	59.9	796(?)
60	49.0	800
50	39.0	774(?)
45	34.4	—
40	29.9	—
30	21.5	864(?)
20	13.8	866
10	6.6	922
0	0	966

Von 100—70% NaBO_2 konnte auf den Abkühlungskurven deutlich die Temperatur des Beginns der Kristallisation beobachtet werden; bei den nächstfolgenden Schmelzen bis zu 50% NaBO_2 war dies schon nicht mehr möglich. Darauf folgt von 50—20% NaBO_2 ein Gebiet, in welchem die Kristallisation gut nachweisbar war, und zwar kristallisierten die Schmelzen mit 50 und 40% NaBO_2 schon ohne Impfung bei der Abkühlung, diejenigen mit 30 und 20% NaBO_2 entglasten bei vorsichtiger Erwärmung über dem Bunsenbrenner. (Siehe Fig. 3, welche ein Bild der auf diese Weise

erhaltenen Kurven liefert). Nachdem diese beiden Schmelzen vollständig entlast waren, wurden für dieselben Erhitzungskurven aufgenommen. Die auf diesen Kurven hervortretende Temperatur des Endes der Schmelzung wurde in das Diagramm eingetragen.

Die Mischungen mit 90 und 95% NaPO_3 konnten weder bei der Abkühlung noch durch langsame Erwärmung unter Zusatz von kristallisierten NaPO_3 -Partikeln kristallisiert erhalten werden. Da-

Fig. 2.

Fig. 3.

gegen war eine Entglasung wieder durchführbar beim reinen Natriummetaphosphat, das bekanntlich bei der Abkühlung seiner Schmelze kaum in kristallisiertem Zustande erhalten werden kann. Man muß, um aus der glasig erstarrten Schmelze ein kristallinisches Produkt zu erzeugen, dieselbe längere Zeit bei 500—550° erwärmen. Durch Zusatz von Kristallpulver des Natriummetaphosphats kann die Kristallisation der Schmelze beträchtlich gesteigert werden. Die thermische Untersuchung hat also ergeben, daß im Konzentrationsintervall von 50—80% NaPO_3 die Schmelzen gut kristallisieren, während bei Überschufs von NaPO_3 oder NaBO_2 die Fähigkeit zu kristallisieren verschwindet.

Die Temperaturen des Beginns der Kristallisation, bzw. des Endes der Schmelzung liegen auf einer Kurve, die zwischen 50 und 70% NaPO_3 ein flaches Maximum besitzt. Diese Tatsache deutet auf die Existenz einer Verbindung, deren Zusammensetzung aber auf thermischem Wege nicht genauer bestimmt werden konnte. Die Formel $\text{NaPO}_3 \cdot \text{NaBO}_2$ folgt aber mit Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten der Lösungen der Schmelzprodukte. Die Lösungen der Schmelzen von 0—50% NaPO_3 gaben mit Sublimatlösung den für Borat charakteristischen roten Niederschlag, während die Lösungen

mit 60% NaPO_3 oder mehr keine Spur von Trübung mehr gaben. Außerdem reagierten die Lösungen von 0—50% NaPO_3 alkalisch, die mit 60% NaPO_3 neutral und die mit höherem Gehalt an NaPO_3 schwach sauer.

In den Dünnschliffen der kristallisierten Schmelzen* von 50 bis 80% NaPO_3 waren Querschnitte von Kristallblättchen zu erkennen, die gerade auslöschten. Zwischen diesen fanden sich schwache doppelbrechende Partien (Schnitte mehr oder weniger parallel zur Basis), die in konvergentem Licht ein einachsiges Interferenzbild mit positivem Charakter der Doppelbrechung, das öfters eine Neigung zur Hyperbelbildung erkennen liefs, zeigten. Die entgaste Schmelze des Natriummetaphosphats bestand aus kleinen, stark doppelbrechenden Kristalliten, die optisch nicht näher bestimmt werden konnten.

Aus den Lösungen des entgasten NaPO_3 kristallisierte das Hydrat des Natriumtrimetaphosphats $(\text{NaPO}_3)_3$ mit einem Wassergehalt von 26.15%, während die Formel $[\text{NaPO}_3 \cdot 2\text{aq}]_3$ 26.10% erfordert. Das glasige NaPO_3 löste sich glatt; es konnten aber, wie bekannt, keine Kristalle aus der Lösung erhalten werden.

Aus den Lösungen mit weniger als 60% NaPO_3 schieden sich mit grosser Leichtigkeit Kristalle des $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{aq}$ ab.

Die Frage, ob die Verbindungen $\text{KPO}_3 - \text{KBO}_2$ und $\text{NaPO}_3 - \text{NaBO}_2$ Salze der von MYLIUS und MEUSSER gefundenen Borylphosphorsäure sind, oder ob sie, was ja auch möglich wäre, Salze verschiedener Komplexsäuren sind, wurde auf dem Wege der Untersuchung ihrer wässrigen Lösung, speziell des Leitvermögens und der Gefrierpunktserniedrigung nicht näher in Angriff genommen. Nur eins wurde festgestellt, nämlich, dafs die Lösung des aus der Schmelze erhaltenen $\text{NaPO}_3\text{NaBO}_2$ von einer Lösung, die aus Natriummetaphosphat und Natriummetaborat hergestellt wurde und ihrer Zusammensetzung nach mit der Lösung des $\text{NaPO}_3\text{NaBO}_2$ identisch war, in bezug auf das Leitvermögen sich erheblich unterschied.

Hieraus ist zu schliessen, dafs die Verbindung $\text{NaPO}_3\text{NaBO}_2$ auch in Lösung existenzfähig ist.

Die bei 18° gefundenen Werte für $\lambda \times 10^8$ waren für die betreffenden Lösungen folgende:

$$^{1/10}\text{-norm. NaPO}_3:37.6 \quad | \quad ^{1/10}\text{-norm. NaBO}_2:53.7$$

Mischung gleicher Volumina beider Lösungen: 38.2

$$^{1/20}\text{-norm. NaPO}_3 \quad | \quad \text{NaBO}_2:61.0.$$

Das Leitvermögen des Doppelsalzes ist also bedeutend größer als das Leitvermögen der aus seinen Komponenten hergestellten Lösung derselben Zusammensetzung.¹ Das Anwachsen des Leitvermögens rührt wahrscheinlich daher, daß bei der Bildung des Doppelsalzes die Polymolekeln des $(\text{NaPO}_3)_6$ aufgespalten werden.

Das System $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2$.

Die Mischungen wurden, zur Vermeidung von Substanzverlust durch Verdampfung,² im bedeckten Tiegel möglichst rasch bis zur vollständigen Schmelzung erhitzt, wodurch die Gewichtsabnahme im ungünstigsten Fall auf 1.5% der Gesamteinwage beschränkt werden konnte. Die Schmelztemperatur des reinen Kaliummetaborats wurde aus mehreren gut übereinstimmenden Werten bei 947° gefunden, während GUERTLER³ 890° angibt. Falls nicht, nach Eintritt der Kristallisation, durch Rühren die gleichzeitige Bildung mehrerer Kristallisationszentren herbeigeführt wird, zeigen die Abkühlungskurven des KBO_2 mehrere Knicke hintereinander, bisweilen im Abstand von 30—40°. Hieraus geht hervor, daß das lineare Kristallisationsvermögen viel geringer ist als beim entsprechenden Na-Salz. Auch die Kristallisationswärme ist, wie sich aus einem Vergleich der Abkühlungskurven gleicher Substanzmengen beider Salze ergibt, für das KBO_2 bedeutend geringer als für das NaBO_2 . Die Abkühlungskurven der Mischungen dieser Metaborate weisen keine eutektischen Haltepunkte auf, die Kristallisation findet bei allen Mischungen in einem Temperaturintervall statt. Der Beginn der Kristallisation tritt auf den Abkühlungskurven meistens ohne, oder nur nach geringen Unterkühlungen (bis zu 6°) ein, was durch Aufnahme von Erhitzungskurven bestätigt wurde. Das Ende des Kristallisationsintervalls läßt sich, besonders bei den KBO_2 -reichen Schmelzen nur annähernd feststellen. Das Schmelzdiagramm Fig. 4 zeigt ein für Mischkristalle charakteristisches Bild. Wir haben es hier mit einer kontinuierlichen Mischungsreihe mit einem flachen Minimum bei 50% NaBO_2 zu tun. Die Abkühlungskurve dieser Mischung zeigt bei 850° einen ausgeprägten Haltepunkt.

¹ Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß hier, sowie beider $1/10$ -norm. NaPO_3 -Lösung, das Leitvermögen mit der Zeit anwächst.

² Nach GUERTLER, Diss., S. 25, verlieren 10 g KBO_2 im offenen Tiegel 1 Stunde auf 950° erhitzt nicht weniger als 5 g, 10 g NaBO_2 etwa 1 g durch Verdampfung.

³ Dissertation 1904, S. 25.

Tabelle 3.
NaBO₂—KBO₂.

Gewichts- prozent NaBO ₂	Molekular- prozent NaBO ₂	Beginn des Kristallisationsintervalls in °	Ende des Kristallisationsintervalls in °	Sekundärer Effekt bei:
100	100	966	966	
90	91.8	944	936	
80	83.2	914	883	
70	74.6	882	—	
60	65.0	861	—	529
50	55.4	850	850	553
40	45.3	863	849	522
30	34.7	886	857	
20	23.7	910	878	
10	12.1	929	918	
0	0	947	947	

Bei den Mischungen mit 60, 50 und 40% NaBO₂ wurden auf den Abkühlungskurven noch geringe Verzögerungen wahrgenommen, bei Temperaturen von 529°, 553° und 522°. Höchstwahrscheinlich

Fig. 4.

handelt es sich hier um einen Zerfall der Mischkristalle unter Wärmeentwicklung, wie dies schon für eine ganze Reihe von bei hohen Temperaturen isomorph auskristallisierenden Alkalihaloidsalzen durch die Arbeiten von KURNAKOV und ŽEMČUŽNY,¹ sowie von letzterem und RAMBACH² sicher gestellt ist. Das äußere Aussehen der Schmelzprodukte, die aus trüben, meist parallel angeordneten

¹ Z. anorg. Chem. 52 (1907), 186.

² Z. anorg. Chem. 65 (1909), 403.

hexagonalen Säulen bestanden, steht mit diesem Schluß wohl im Einklang.

Die optische Untersuchung der Mischkristalle konnte nicht durchgeführt werden, weil diese, wahrscheinlich infolge der eben erwähnten Umwandlung trübe waren und die Schliffe deshalb nahezu undurchsichtig.

Das KBO_2 kristallisiert, ebenso wie das NaBO_2 in gut entwickelten hexagonalen Prismen, dessen Querschnitte in konvergent polarisiertem Licht ein einachsiges Interferenzbild mit negativem Charakter der Doppelbrechung erkennen lassen. Die Angaben von SCHABUS¹ können sich also nur auf ein wasserhaltiges Metaborat beziehen, von denen es mehrere gibt,² die kristallographisch nicht näher charakterisiert worden sind.

Das System $\text{LiBO}_2 - \text{NaBO}_2$.

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen dieser beiden Borate waren, mit Ausnahme der Schmelzen von 60 und 50% LiBO_2 , deren Zusammensetzung wenig von der eutektischen Konzentration entfernt ist, zwei thermische Effekte erkennbar. Der Beginn der Kristallisation trat meistens ohne, oder nach geringer Unterkühlung ein, während die eutektischen Haltepunkte von mehr oder weniger

Tabelle 4.
 $\text{LiBO}_2 - \text{NaBO}_2$.

Gewichts- prozent LiBO_2	Molekular- prozent LiBO_2	Beginn der Kristalli- sation	Temp. der eutekt. Absch. in ° bei der Ab- kühlung	bei der Er- hitzung	Zeit- dauer in Sek.
100	100	843	—	—	—
90	92.2	808	640	(651)	90
80	84.1	765	644	(650)	130
70	75.5	734	651	(654)	180
60	66.4	—	642	(655)	300
50	56.9	—	639	(650)	400
40	46.8	726	611	(647)	250
30	36.1	795	573	(648)	150
20	24.8	874	613	(646)	50
10	12.8	919	550	(648)	50
0	0	966	—	—	—

¹ Preisschr. Wien 1855, S. 92. — GROTH, Chem. Krist. II, S. 729.

² Z. anorg. Chem. 50 (1906), 41.

großen Unterkühlungen begleitet waren. Dagegen wiesen die eutektischen Effekte auf den Erhitzungskurven nur geringe Temperaturunterschiede auf und schwankten um einen Mittelwert von 650° . (Siehe Tabelle 4). Ermittelt man die Zusammensetzung des Eutektikums aus der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation, so ergibt sich diese zu 50% LiBO_2 . Die Kurven des Beginns der Kristallisation schneiden sich bei einer Konzentration von 52% LiBO_2 .

Fig. 5.

Die Mischbarkeit in kristallisiertem Zustande ist eine geringe und zwar nimmt, nach Extrapolation aus der Zeitdauer der eutektischen Abscheidung zu urteilen, das LiBO_2 höchstens 2% NaBO_2 auf, und das NaBO_2 etwa 3% LiBO_2 .

Diese äußerst geringe Mischbarkeit in festem Zustand ist sehr auffallend, weil wir wissen, daß binäre Li-Na-Systeme mit gemeinschaftlichem Säureion sehr oft eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden. Dieser Fall tritt nämlich bei $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$,¹ $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$,² $\text{LiCl} - \text{NaCl}$ ³ und nach aller Wahrscheinlichkeit auch bei $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$ ⁴ ein.

Die beim System $\text{LiBO}_2 - \text{NaBO}_2$ beobachtete Abweichung läßt sich möglicherweise auf die Verschiedenheit des Kristallsystems dieser beiden Salze zurückführen. (Das LiBO_2 kristallisiert bekanntlich triklin, während das NaBO_2 hexagonale Säulen bildet.)

Makroskopisch betrachtet, waren in den Schmelzprodukten von $100-70\%$ LiBO_2 die perlmutterglänzenden Blättchen des Li-meta-

¹ WALLACE, *Z. anorg. Chem.* **63**, 17.

² NACKEN, Dissert. Gött. 1907, S. 32.

³ ŽEMCŽUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **65**, 403.

⁴ ROOZEBOOM, *Heterog. Gleichgew.* II., S. 238.

borats gut zu erkennen. Von 60—40% LiBO_2 waren die Konglomerate dicht und feinkörnig, während die NaBO_2 -reichen Mischungen deutlich die prismatisch ausgebildeten Kristalle des NaBO_2 zeigten.

Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe ergab, daß von 100—60% LiBO_2 primär gebildete LiBO_2 -Kristalle vorhanden waren, eingelagert in ein Eutektikum von undeutlicher Struktur.

Von 40% LiBO_2 an bis zum reinen NaBO_2 liefs sich die primäre Ausscheidung der hexagonalen Säule des NaBO_2 -Typus in den Schliffen verfolgen, aber auch hier war die Struktur des Eutektikums nicht deutlich zu erkennen.

Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN bin ich für seine wertvolle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1910.