

Über die Verbindungen von Magnesium- und Natriumsulfat.

Von

A. S. GINSBERG.¹

Mit 4 Figuren im Text.

Beim Studium der Schmelz- und Krystallisationserscheinungen der Sulfate bekam ich vor 2 Jahren² für das System $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ein Schmelzdiagramm, das dem von LE CHATELIER³ für das binäre System $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ angegebenen vollkommen analog ist, d. h. ich erhielt eine Kurve mit zwei Minimis, die zwei Eutekticis entsprechen und mit einem Maximum, das einer bestimmten Verbindung vom Typus $\text{R}_2'\text{SO}_4 \cdot 2\text{R}''\text{SO}_4$ angehört. Obgleich Verbindungen solcher Art mit Ausnahme des Minerals Langbeinit in der Natur nicht vorkommen, lassen sie sich jedoch, wie MALLET⁴ zeigte, auf künstlichem Wege leicht herstellen, und weisen alle Eigenschaften eines besonderen Individuums auf.

Aus manchen Ursachen haben sich meine Untersuchungen im Gebiete der Sulfate etwas verzögert, und in dieser Zeit ist von R. NACKEN⁵ eine Arbeit über Langbeinit und Vanthoffit erschienen, die er im Mineralogischen Institut der Göttinger Universität bei Prof. LIEBISCH ausgeführt hatte. Diese Arbeit behandelt die Schmelzkurven der beiden Systeme: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ und $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$. Das Schmelzdiagramm des letzteren Paares, $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ be-

¹ Aus den Ber. d. Petersb. Polytechn. Institutes ins Deutsche übertragen von I. PINSKER-Berlin.

² A. S. GINSBERG, Über einige Schmelzversuche mit Calcium- und Magnesiumsilikaten und -sulfaten. *Ber. d. Petersb. Polytechn. Inst.* 6 (1906).

³ LE CHATELIER, *Ann. d. Mines* XI 209 (1897).

⁴ F. R. MALLET, *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 216.

⁵ R. NACKEN, Über Langbeinit und Vanthoffit. *Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen* 1907.

stättigt im allgemeinen die von mir¹ für das betreffende System bereits vor 2 Jahren veröffentlichten Angaben. Beim System Natrium-Magnesiumsulfat erhielt NACKEN ein sehr kompliziertes Diagramm; er hat zwar hierfür eine vorzügliche Erklärung vorgeschlagen, allein, wie wir beim Vergleich der von mir und von NACKEN erhaltenen Schmelzdiagramme sehen werden, ist die Frage über die Beziehungen zwischen Na_2SO_4 und MgSO_4 viel komplizierter, als es NACKEN angenommen hat.

Als Ausgangsmaterial für die untersuchten Schmelzen dienten die reinsten Salzpräparate von KAHLBAUM; dieselben wurden vorher vollkommen entwässert. Das angewandte Gewicht betrug 25—35 g. Das Salzgemisch wurde in einen Platintiegel eingetragen, der seinerseits im Innern eines großen Quarztiegels sich befand, wobei der Raum zwischen deren Wänden mit einer dicken Schicht von Magnesiumoxyd und Chlorbarium gefüllt war, um eine möglichst langsame Abkühlung zu bewirken. Das Schmelzen wurde im Fletscherofen, an dessen seitliche Öffnung ein Brenner mit Gebläse angebracht war, ausgeführt.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. N. S. KURNAKOW;² als Vergleichslinien dienten die Abkühlungskurven von Ag (962°), Sb (631°) und Sn (232°). Die Empfindlichkeit des Pyrometers wurde so reguliert, daß 1 mm der Skala 4.53° C entsprach. Die Resultate der Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, auf Grund derer das Diagramm Fig. 1 konstruiert worden ist.

Ich möchte zunächst hervorheben, daß die Abkühlungskurven von einzelnen Schmelzen des vorliegenden Systems je drei Haltepunkte zwischen den Ordinaten A und A^I (s. Fig. 1), je vier Haltepunkte in den Intervallen A^I und A^{II} , A^{II} und A^{III} , je fünf Haltepunkte zwischen den Ordinaten A^{III} und A^{IV} , wiederum vier Haltepunkte im Intervalle zwischen A^{IV} und A^V und nur zwei Haltepunkte zwischen den Ordinaten A^V und A^VI aufwiesen. Zur Illustration des Obengesagten sind in Fig. 3 und 4 die Abkühlungskurven einiger Schmelzen angeführt, wie sie vom Registrierapparat auf lichtempfindlichem Papier aufgezeichnet wurden. So sind z. B. auf den Kurven (c) und (d) Fig. 3, die den Schmelzen von 55.2 und 47.5 Molekularprozenten

¹ A. S. GINSBERG, Schmelzversuche der Silicate und Sulfate. *Ber. d. Petersb. Polytechn. Inst.* 6 (1906), 493.

² N. S. KURNAKOW, *Ber. d. Petersb. Polytechn. Inst.* 1904, 1; *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 184.

Tabelle 1.

Molekularproz. $MgSO_4$	Molekularproz. Na_2SO_4	Beginn der Kristallisation	Vollständ. Übergang in d. feste Phase	Zerfall der festen Lösung	Eutektischer Haltepunkt	Dauer d. eutekt. Haltens bei 100 g in Min.	Bildung des wasserfreien γ -Astrakanits	Dauer d. Bildg. d. γ -Astrakanit bei 100 g in Min.	Bildg. d. Vant-hoffit od. d. Modifikation des β -Astrakanits	Dauer d. Bildg. v. Vant-hoffit bei 100 g in Min.	Modifikation d. wasserfreien α -Astrakanits	Dauer d. Modifikation α -Astrakanit in Min. auf 100 g	Modifikation d. α -Natrium-sulfats
0	100.0	883.5	883.5										282
2.35	97.65	879.4	—	—									—
2.9	97.1	879.0	—	—									204
5.8	94.2	875.3	863	393									227
9.3	91.7	860	—	439									212
11.6	88.4	858.7	840	473									—
15.0	85.0	844.5	—	500									—
16.2	83.8	832	—	—									—
18.2	81.8	829	800	522					509	10.0			212
22.8	77.2	805	—	540					509	9.0			—
25.1	74.9	792	755	559					509	10.0			212
28.3	71.7	772	782	594					504.5	6.0			—
31.3	69.7	755	—	609					500	5.0			212
32.5	67.5	749	—	625					496	—			—
33.7	66.3	742	—	631					495	4.8			—
34.75	65.25	734	—	644					500	—			223
35.8	64.2	725	670	—	670	—	604	—	494	4.2	—	—	212

L

E

36.4	63.6	—	—	—	665	2.5	604	—	486	5.7	—	—	212
39.0	61.0	700	700	674.5	670	—	604	—	486.4	4.6	—	—	—
40.0	60.0	697	697	670	670	—	604	—	486	—	—	—	—
42.1	57.9	678	678	670	670	6.8	603	2.0	478	3.1	—	—	—
44.2	55.8	670	670	670	670	14.3	603.5	3.0	473	—	276	—	B
45.7	54.3	678	678	670	670	12.0	604	5.0	478	4.0	—	—	—
47.1	52.9	—	—	670	670	—	599	—	504.5	—	—	—	—
47.5	52.5	700	700	674	674	7.0	604	—	482.5	2.9	281	4.2	—
50.0	50.0	704	704	670	670	8.0	599	5.3	482.5	—	276	—	D ₁
51.2	49.8	713	713	670	670	5.6	599	—	504.5	4.8	—	—	—
52.5	47.5	729	729	670	670	—	599	1.3	500.0	2.7	276	6.0	—
55.0	45.0	746	746	674	674	—	604	—	482.5	—	281	—	—
55.2	44.8	746	746	670	670	5.2	604	1.0	478.0	2.6	281	6.2	—
56.0	44.0	747	747	670	670	—	—	—	504.0	—	271	5.6	—
57.0	43.0	750	750	670	670	—	607.5	—	490	—	271	—	—
58.4	41.6	756	756	670	670	—	603.5	—	490	—	281	5.6	—
64.0	36.0	780	780	670	670	3.5	599	—	491	—	268	—	—
67.5	32.5	806	806	670	670	—	—	—	490	—	—	—	—
71.3	29.7	817	817	661 ¹	661 ¹	—	599	—	—	—	—	—	—
75.0	25.0	850	850	814	814	10.9	—	—	—	—	—	—	C ₁
77.0	23.0	866	866	814	814	—	—	—	—	—	—	—	—
81.2	19.8	921	921	814	814	8.0	—	—	—	—	—	—	—
88.5	12.5	995	995	814	814	6.0	—	—	—	—	—	—	—
100.0	0.0	1120	1120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D

¹ Zersetzung der Verbindung Na₂SO₄·3MgSO₄.

von vornherein zu sagen, daß das erhaltene Tatsachenmaterial so kompliziert ist, daß nur sehr schwierig eine erschöpfende und sichere Erklärung hierfür gegeben werden kann. Die weiter unten angeführte Erklärung ist eine der wahrscheinlichsten Vorstellungen über das Wesen der zahlreichen und komplizierten Reaktionen, die sich in diesem Systeme im festen Zustand abspielen; manche dieser Vorstellungen lassen sich durch die in der Literatur vorhandenen Angaben bestätigen.

Die Schmelztemperatur des reinen Natriumsulfats wurde zu 883.5° erhalten, was mit den Angaben von NACKEN völlig übereinstimmt; sie ist etwas höher als die von LE CHATELIER (875°). Bei 232° geht das Natriumsulfat in die β -Modifikation über; diese Umwandlung ist enantiotrop und ist von so großem Wärmeeffekt begleitet, daß die Dauer des Haltens, hervorgerufen durch diese Umwandlung selbst die Dauer des Haltens beim Übergang aus der flüssigen in die feste Phase übertrifft. Die anderen zwei von WYROUBOFF¹ angegebenen Modifikationen des Natriumsulfats konnten auf den Abkühlungskurven nicht ermittelt werden.

Was $MgSO_4$ anbetrifft, so zersetzt es sich zwar bei etwa 1000° merklich unter Entwicklung von SO_3 ; indessen ist es mir gelungen, beim raschen und starken Erhitzen dasselbe zum Teil zu schmelzen und die Schmelztemperatur zu messen, die sich zu 1120° ergeben hat, was sich mit der Angabe von NACKEN völlig deckt; dagegen gibt LE CHATELIER die Temperatur 1170° an, und diese Zahl wurde in meiner früheren Arbeit über die Schmelzen von K_2SO_4 und $MgSO_4$ angenommen, da es mir damals nicht gelang, das $MgSO_4$ zum Schmelzen zu bringen. Der regelmäßige Verlauf der Abkühlungskurve läßt auf das Fehlen irgendwelcher Modifikationen beim reinen Magnesiumsulfat schließen.

Die Gemische von Natrium- und Magnesiumsulfat in verschiedenen Mengenverhältnissen sind bei hinreichender Temperatur ziemlich leicht schmelzbar und bilden homogene durchsichtige leichtbewegliche Flüssigkeiten. Das Gebiet der flüssigen Phase ist von der Kurve *ABCD* (s. Fig. 1) begrenzt. Unterhalb dieser Kurve beginnt schon die Ausscheidung fester Krystalle, wobei sich auf der Kurve *AB* Mischkrystalle ausscheiden unter Bildung fester Lösungen, deren Grenzkonzentration 36 Molekularprocente $MgSO_4$ beträgt. Diese feste Lösung bildet ein Eutektikum mit der bestimmten Verbindung

¹ WYROUBOFF, *Wied. Beibl.* 17 (1900), 410.

von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$. NACKEN gibt die Grenzkonzentration der festen Lösungen zu 40 Molekularprozenten MgSO_4 an, was also von der meinigen etwas abweicht. Die Kurve AE charakterisiert den Moment der vollständigen Erstarrung der festen Lösung, wobei das maximale Erstarrungsintervall = 55°C ist.

Im Punkte B bei 670° (nach NACKEN -665°) liegt das Eutektikum, das einer Schmelze von 44 Molekularprozent MgSO_4 entspricht; die von NACKEN angegebene Konzentration des Eutektikums ist wiederum um 4 Prozent gröfser (48 Molekularprozent MgSO_4). Die eutektischen Haltepunkte, auf Grund derer die Linie EJ konstruiert worden ist, treten auf der ganzen Ausdehnung von der festen Lösung der Grenzkonzentration bis zu der bestimmten Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ sehr deutlich auf, wobei ihre Dauer nach beiden Seiten des Eutektikums regelmäfsig abnimmt.

Vom Punkte B verläuft der ansteigende Zweig BC , der der Ausscheidung von primären Krystallen der bestimmten Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ entspricht; im Punkte C bricht die Kurve ab, ohne bis zu der Schmelze von 75 Molekularprozent MgSO_4 zu gelangen. Dies läfst sich wohl dadurch erklären, dafs die Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ unter Zersetzung, die bereits bei 814° eintritt, schmilzt. Als Beweis hierfür, dafs nämlich die Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ unter Zersetzung schmilzt, kann die Abkühlungskurve (s. Fig. 3 *b*) einer Schmelze, die genau der Zusammensetzung von 75 Molekularprozenten MgSO_4 entspricht, dienen; auf dieser Kurve sind zwei Haltepunkte deutlich zu sehen, von denen der untere bei allen MgSO_4 -reicheren Schmelzen sich wiederholt; die Dauer dieses sekundären Haltens nimmt von dem Maximalwert 11 Minuten für die der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ entsprechende Zusammensetzung bis zu Null auf der Abkühlungskurve des reinen Magnesiumsulfats regelmäfsig ab.

Was die Möglichkeit der Existenz einer Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ betrifft, so müssen wir — trotz der Angabe von LE CHATELIER¹ über die Bildung einer bestimmten Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, trotz der Angabe von MALLET,² dafs er eine ganze Reihe Verbindungen vom Typus $\text{R}_2'\text{SO}_4 \cdot 2\text{R}''\text{SO}_4$ erhalten hat, was auch durch das Schmelzdiagramm des Systems $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ bestätigt wird — mit NACKEN annehmen, dafs sich im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ eine bestimmte Verbindung vom Typus $\text{R}_2'\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ bildet. Für diese

¹ LE CHATELIER, *Ann. d. Mines* 11 (1897), 209.

² R. F. MALLET, *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 217.

Annahme spricht die Tatsache, daß bei einer Schmelze von 72 Molekularprozent Magnesiumsulfat ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven, der dem Eutektikum *B* entspricht, deutlich sichtbar ist, und diese Schmelze liegt weiter als die Verbindung vom Typus $R_2'SO_4 \cdot 2R''SO_4$; bei Konzentrationen über 75 Molekularprozenten $MgSO_4$ verschwinden diese Haltepunkte. Die Änderung der Dauer der eutektischen Krystallisation führt auch zu derselben Formel für die Verbindung. Als indirekter Beweis für die Existenz von $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$ können auch die Versuche von MALLET dienen. Wie schon erwähnt, hat derselbe eine ganze Reihe Verbindungen vom Typus Langbeinit, d. i. $R_2'SO_4 \cdot 2R''SO_4$ erhalten und dabei waren sämtliche Krystalle bei völlig homogener Struktur auch isotrop. Bei den Schmelzen mancher Salze dagegen, unter anderen auch Na_2SO_4 und $MgSO_4$, deren Mengenverhältnisse 1:2 betrug, werden anisotrope Krystalle erhalten; bei den gefärbten Schmelzen konnte nach der Ungleichheit der Farbe auf die Inhomogenität der Zusammensetzung geschlossen werden, während die farblosen Schmelzen dieses Typus den Eindruck einer bestimmten Verbindung machten.¹ Dies letztere wäre durch die Annahme leicht zu erklären, daß die genannten Schmelzen Verbindung vom Typus $R_2'SO_4 \cdot 3R''SO_4$ bilden, deren Zusammensetzung dem Gewichtsverhältnis 1:2 sehr nahe kommt.

Bei weiterer Zunahme des Gehaltes von $MgSO_4$ in den Schmelzen wird die Kurve *CD* erhalten, die der Ausscheidung der Krystalle vom reinen Magnesiumsulfat entspricht.

Im Gebiete der Mischkrystalle beobachteten wir, daß bei weiterer Abkühlung der Schmelzen längs der Kurve *EHQPR* der Zerfall der festen Lösungen unter Abscheidung bestimmter Verbindungen oder der β -Modifikation des Natriumsulfats eintritt. Bei der Betrachtung der Abkühlungskurven der zwischen 36 und 72 Molekularprozent liegenden Schmelzen beobachten wir unterhalb des Eutektikums bei etwa 600° eine Reihe von Haltepunkten auf Grund derer die Linie *HK* konstruiert worden ist. Auf dem von NACKEN konstruierten Diagramme sind diese Haltepunkte nicht vorhanden (s. Fig. 2), während auf der durch das Pyrometer von N. S. KURNAKOW aufgetragenen Abkühlungskurve dieselben sehr deutlich sichtbar sind (s. Fig. 4 *b, c, d*). Das Auftreten dieser Haltepunkte läßt sich durch folgende Annahme erklären. Die feste Lösung von der Konzentration

¹ F. R. MALLET, Anhydrous Sulphates. *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 224.
Z. anorg. Chem. Bd. 61.

(E), die auch in die Zusammensetzung des Eutektikums eingeht, zerfällt bei Erniedrigung der Temperatur längs der Kurve *EH*, wobei sich das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ ausscheidet. Bei 600° reagieren die Mischkristalle von der Konzentration (H) mit der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ unter Bildung des Doppelsalzes Na_2SO_4 .

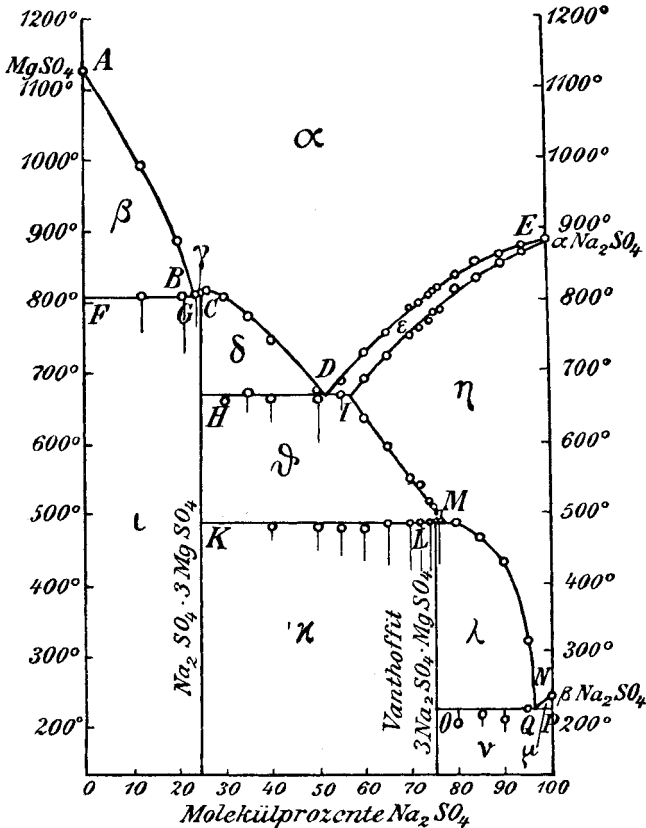


Fig. 2.

MgSO_4 . Diese Annahme läßt sich dadurch bestätigen, daß in der Natur die Minerale Astrakanit und Loewit von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ vorkommen; zwar sind diese Mineralien wasserhaltig, wie jedoch die Formeln zeigen, existiert ein gewisser enger Zusammenhang zwischen den in molekularen Verhältnissen angewandten Sulfaten des Natriums und des Magnesiums.

Ferner kommt in der Natur das Mineral Glauberit von der

Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ vor, das also dem angenommenen wasserfreien Astrakanit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ vollkommen analog ist. Einen direkten Beweis für die Existenz der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ findet man schliesslich bei BERTHELOT und LOSVAY,¹ diese Forscher haben auf Grund thermochemischer Erscheinungen, die beim Lösen

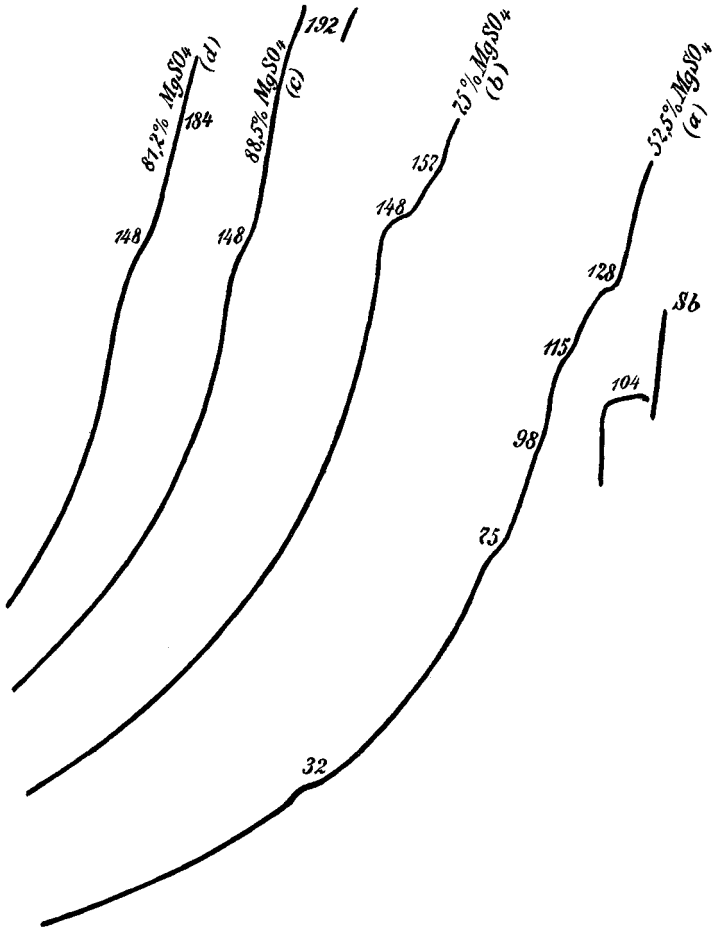


Fig. 3.

von Na_2SO_4 und MgSO_4 , sei es nach vorangegangenem Zusammenschmelzen oder als mechanische Gemische auftreten, den Schluss auf die Existenz der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ gezogen.

Über die Existenz einer ganzen Reihe wasserfreier Salze vom

¹ BERTHELOT und LOSVAY, *Ann. chim. phys.* 29 (1883), 330.

Typus $R_2'SO_4 \cdot R''SO_4$ hat MALLET,¹ der dieselben künstlich dargestellt hat, berichtet; speziell erwähnt er die Verbindung $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$; demnach dürfte es auch ein Salz von der Formel $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ geben, denn in der Natur kommt ein Mineral Kaliblodit vor, dessen

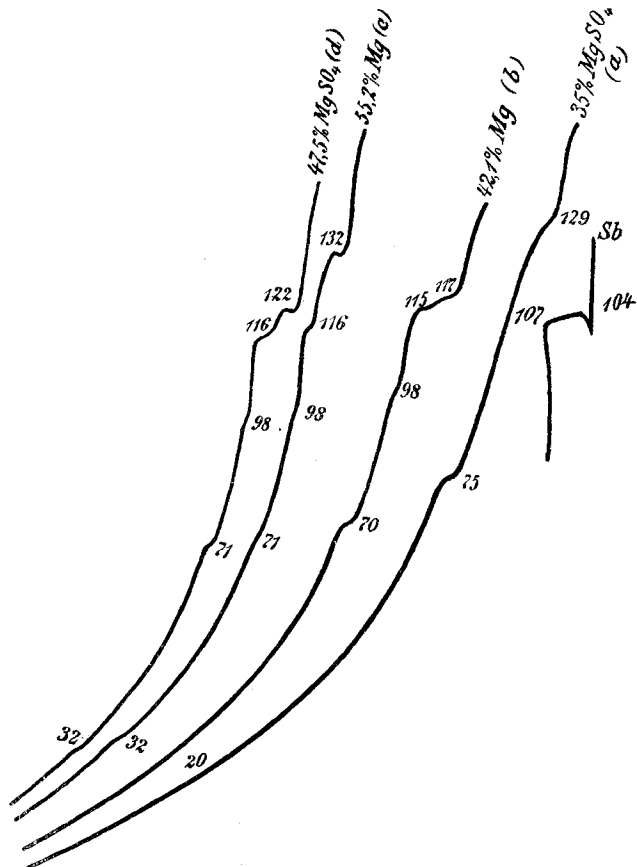


Fig. 4.

Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ der des Astrakanit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ vollkommen analog ist.

Ferner können zur Bestätigung der Existenz der Verbindung $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ auch die Änderungen in der Dauer der Haltepunkte auf der Kurve HK dienen, denn das maximale Halten von 5.3 Minuten zeigt die Schmelze von genau 50 Molekülprozenten; allerdings muß gesagt werden, daß hier keine besondere Regelmäßigkeit

¹ F. R. MALLET, *Journ. Chem. Soc.* 81 (1902), 1548.

in den Änderungen der Dauer der Haltepunkte zu beobachten ist, wohl wegen der Unvollkommenheit und Verzögerung der Reaktion, was zum Teil auch dadurch bestätigt wird, daß für eine und dieselbe Schmelze die Haltepunkte auf den Erwärmungskurven, wo eine Zersetzung der Verbindung stattfindet, viel deutlicher als auf den Abkühlungskurven ausgeprägt sind. Es wurden übrigens auch direkte Versuche angestellt, um die Bildung dieser Verbindung nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurden u. a. künstlich hergestellte Astrakanitkrystalle entwässert und bis zu verschiedenen Temperaturen, ohne sie jedoch zu schmelzen, erhitzt; sowohl die Erwärmungskurven wie auch die Abkühlungskurven zeigten dieselben Haltepunkte, die man nach dem Schmelzen in der festen Phase beobachtete, was auch zu erwarten war, wenn die Existenz des wasserfreien Astrakanits $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ unterhalb 600° angenommen wird. Bei einem anderen Versuche wurde trockenes Na_2SO_4 und MgSO_4 im Molekularverhältnisse 1:1 gemischt und wiederum ohne zu schmelzen erhitzt. Die Erwärmungskurven zeigten auch in diesem Fall dieselben Haltepunkte, wie nach vorangegangenen Schmelzen. Diese Tatsache zwingt zu der Annahme, daß die Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ nicht nur aus Lösungen und Schmelzen, sondern bereits im festen Zustande beim einfachen Mischen der Sulfate und Erhitzen bis auf 280° entsteht, denn schon bei dieser Temperatur wurde der Modifikationshaltepunkt beobachtet.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate. Im reflektierten Lichte zeigte der Schliff einer der Zusammensetzung des wasserfreien Astrakanits entsprechenden Schmelze bei schwacher Ätzung mit Alkohol ein helles Feld mit dunklen Dreiecken besäet, wobei das eine wie die anderen von einer ganzen Reihe Hügelchen bedeckt waren; bei stärkerer Vergrößerung erwies sich die Struktur der Dreiecke wie auch die der Zwischensubstanz vollkommen homogen. Bei weiterem Ätzen verschwimmen die Dreiecke und das ganze Feld bekommt das einheitliche Aussehen von Gemsleder, was auf die Homogenität der Substanz hinweist. Betrachtet man den Schliff im durchfallenden Licht, so erhält man ein Bild, welches dem von MALLET¹ für das Salz $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ beschriebenen vollkommen ähnlich ist, d. h. das ganze Feld ist mit dreieckigen Krystallen (MALLET sieht sie für Tetraeder an), die in parallelen Reihen angeordnet sind, erfüllt; es sind jedoch solche Stellen vorhanden, bei denen die

¹ R. F. MALLET, *Journ. Chem. Soc.* 81 (1902), 1548.

krystallinischen Ausbildungen keine idiomorphe Umrisse aufweisen. Die dreieckigen Krystalle erscheinen im ersten Augenblick im gekreuzten Nicol isotrop, allein bei starker Vergrößerung und mit einem Quarzkeiles zeigen sie schwache Doppelbrechung; dasselbe beobachtete man bei der zwischen den Krystallen liegenden Substanz; auf das letztere hat bereits MALLETT¹ hingewiesen. Somit kann das Bild des Schliffes im durchfallenden Lichte zum Nachweis der Existenz der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ beitragen.

Bei weiterem Abkühlen der Schmelzen im Gebiete der festen Lösungen, die von der Linie HQ begrenzt sind, tritt längs dieser Kurve deren Zerfall unter Abscheidung der bestimmten Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ ein. Im Intervalle von 18—67.5 Molekularprozenten läßt sich noch eine Reihe von Haltepunkten, die bei etwa 500° mit der maximalen Dauer bei einer der Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ entsprechenden Schmelze liegen, beobachten. Diese Haltepunkte lassen sich durch die Bildung einer neuen Verbindung aus den Mischkrystallen von der Konzentration (Q) mit dem Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ — nämlich des Vanthoffits $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ — erklären. Die Richtigkeit dieser Erklärung wird von NACKEN² an Proben von natürlichem Vanthoffit, welcher beim Erwärmen bis auf 489° eine Änderung in dem Brechungsvermögen erleidet, bestätigt.

Der Umstand, daß sowohl bei der der Zusammensetzung des Astrakanits $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ entsprechenden Schmelze, wie auch bei den MgSO_4 -reicheren Schmelzen ein Haltepunkt bei etwa 480° (Linie ON) auftritt, veranlaßt anzunehmen, daß bei dieser Temperatur, die nur um 20 — 25° unterhalb der Linie QLM liegt, welche der Bildung des Vanthoffits entspricht, der wasserfreie Astrakanit aus der einen Modifikation in die andere übergeht. Aus diesem Grunde sind im Gebiete der Haltepunkte, die bei 500° liegen, zwei Linien gezogen: die eine QLM entspricht der Bildung des Vanthoffits, die zweite ON — der Umwandlung des wasserfreien Astrakanits in die β -Modifikation.

Auf der Kurve QP erfolgt die weitere Zersetzung der festen Lösungen von $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (ϵ) unter Abscheidung des Vanthoffits, der im Punkte P ein Eutektoid mit der β -Modifikation des Natriumsulfats bildet. Die Kurve RP entspricht der Ausscheidung des β -Natriumsulfats aus der festen Lösung. Die Kurve JS bei 212°

¹ R. F. MALLETT, l. c. S. 1547.

² R. NACKEN, Über Langbeinit und Vanthoffit 1907, S. 11.

entspricht der Bildung des Eutektoids *P*; sie mußte theoretisch bei der 25% MgSO_4 entsprechenden Ordinate endigen, wie es auch NACKEN angibt; auf den Abkühlungskurven jedoch, aufgenommen mittels des Pyrometers von N. S. KURNAKOW, lassen sich Haltepunkte auch bei den Schmelzen beobachten, deren Konzentration die eben angegebene übersteigen; dies ist wahrscheinlich durch die unvollkommene Bildung des Vanthoffits zu erklären, wobei die freie in die Reaktion nicht eingetretene Menge des Natriumsulfats in die β -Modifikation übergeht.

Außer diesen Haltepunkten läßt sich noch eine ganze Reihe von gut ausgeprägten Haltepunkten (siehe Fig. 4, *c, d* und Fig. 3, *a*) bei 275° beobachten, deren maximale Dauer den Schmelzen mit 50% Magnesiumsulfat zukommt. Diese Haltepunkte fehlen gänzlich auf dem Diagramme von NACKEN. Aus der maximalen Dauer der Haltepunkte im Gebiete $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ kann die Existenz einer dritten α -Modifikation des wasserfreien Astrakanits gefolgert werden, was durch die Linie *TU* wiedergegeben ist.

Nach diesen Darlegungen läßt sich das Schmelzdiagramm $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ in folgende Gebiete einteilen:

- α) Existenzgebiet der homogenen flüssigen Phase.
- β) Gleichgewichtsgebiet zwischen den Mischkrystallen und der flüssigen Phase.
- γ) Gleichgewichtsgebiet zwischen den Krystallen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ und der flüssigen Phase.
- δ) Gleichgewichtsgebiet zwischen den Krystallen MgSO_4 und der flüssigen Phase.
- ε) Existenzgebiet der festen Lösungen von Na_2SO_4 .
- ζ) Gebiet der gleichzeitigen Existenz der bestimmten Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$ und MgSO_4 .
- η) Gleichgewichtsgebiet der festen Lösungen ε und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$.
- ϑ) Gleichgewichtsgebiet der festen Lösungen ε und $\gamma\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.
- κ) Gebiet der gleichzeitigen Existenz von $\gamma\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$.
- λ) Existenzgebiet der β -Modifikation des wasserfreien Astrakanits $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$.
- μ) Existenzgebiet des Vanthoffits $3\text{NaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ und $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

- v) Existenzgebiet von $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ und $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.
- ϑ) Existenzgebiet $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{MgSO}_4$.
- σ) Gleichgewicht der festen Lösungen ε und des Vanthoffits.
- τ) Gleichgewichtsgebiet der festen Lösungen ε und $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$.
- v) Existenzgebiet der eutektischen Gemische des Vanthoffits und $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Zum Schlusse spreche ich meinen verbindlichsten Dank Herrn Prof. N. S. KURNAKOW für seine wertvollen Ratschläge bei der Diskussion des sehr komplizierten Diagrammes aus.

St. Petersburg, Polytechn. Institut, März 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1908.