XXXIV. Vergleichende Untersuchung der Perchlorate und Permanganate der Alkalien und des Ammoniumradicals.

Von

Th. V. Barker in Oxford.

Übersetzt von B. Goßner.

(Mit 9 Textfiguren.)

Die krystallographische Untersuchung der Perchlorate und Permanganate erschien wünschenswert, nachdem die Beobachtung gemacht war, daß Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat regelmäßige Verwachsungen mit den Mineralien der Barytgruppe eingehen; die rein krystallographischen Resultate enthält die vorliegende Abhandlung; die regelmäßigen Verwachsungen der Salze mit den Mineralien der Barytgruppe werden Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein.

Die fraglichen Salze sind die Perchlorate von *K*, *Rb*, *Cs* und NH_4 ; daran schließt sich ein Vergleich mit den entsprechenden isomorphen Permanganaten, die bereits Muthmann¹⁾ beschrieben hat. Die Untersuchung isomorpher Mischungen von Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat bildet den Schluß der Abhandlung.

Mit der Untersuchung der Perjodate bin ich eben beschäftigt; die Resultate sollen später, zugleich mit der optischen Untersuchung der Perchlorate mitgeteilt werden.

Darstellung und Analyse der Salze.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Perchlorate diente durchwegs das reine Kaliumsalz des Handels, das wiederholt umkrystallisiert wurde; hierbei macht sich in hohem Grade die geringe Löslichkeit des Salzes geltend. Die übrigen Salze wurden durch doppelte Umsetzung von Lösungen von Baryumperchlorat mit solchen der Sulfate der Alkalien ge-

1) Diese Zeitschr. 1894, 22, 527.

wonnen. Baryumchlorat wurde nach dem von Groth¹⁾ angewandten Verfahren aus Kaliumperchlorat hergestellt. Die Sulfate von *Rb*, *Cs* und *Tl* wurden von Merck bezogen. Die vollständige gegenseitige Umsetzung der Alkalisulfate mit dem Baryumperchlorat wurde durch Beobachtung unter dem Mikroskope kontrolliert.

Der hohe Grad der Reinheit ergibt sich aus den Analysen, welche in einer Chlorbestimmung nach der Methode von Carius bestanden. Die Erhitzung geschah in zwei Operationen jedesmal vier Stunden lang; die Capillaren wurden nach dem ersten Erhitzen geöffnet, um den Gasdruck zu mindern. Das erhaltene Chlorsilber wurde direct gewogen.

Die Analysenresultate sind:

Rubidiumperchlorat. 0,1611 g gaben 0,1264 g *AgCl*; $Cl = 19,40\%$; berechnet für $RbClO_4 = 19,18\%$.

Cäsiumperchlorat. 0,2810 g gaben 0,1749 g *AgCl*; $Cl = 15,39\%$; berechnet für $CsClO_4 = 15,26\%$.

Zu allen Messungen diente ein zweikreisiges Goniometer von Fuess; es wurde von Zeit zu Zeit sorgfältig justiert. Die Verwendung dieses Instrumentes erwies sich als sehr vorteilhaft bei der Messung von Krystallen, welche zwei sehr ähnliche Zonen besitzen, wie das bei $KClO_4$ der Fall ist; ein Fehler in der Orientierung ist dabei auf ein Minimum reducirt. Alle Flächen, welche keine guten, einfachen Bilder gaben, blieben außer acht; deswegen finden sich in den Winkeltabellen auch verhältnismäßig wenig Ablesungen.

In der ganzen Ahhandlung wurden die Indices verwendet, die für die Barytgruppe in Gebrauch sind, wo Spaltungsform das Prisma $\{110\}$ ist bei dem Brachydoma $\{011\}$. Die Gründe hierfür sind zweierlei: fürs erste haben die Perchlorate und Permanganate große Ähnlichkeit mit den Mineralien der Barytgruppe und dann erscheinen die Indices einfacher. Die von Muthmann für die Permanganate angenommenen Indices führen zu einem Werte für $c:b$, welcher halb so groß ist wie der hier gewählte.

Eine stereographische Projection der beobachteten Formen und der gemessenen Zonen der Perchlorate und Permanganate gibt Fig. 1.

Fig. 1.

¹⁾ Pogg. Ann. 1868, 133, 193.

Kaliumperchlorat $KClO_4$.

Dieses Salz hat bereits Groth gemessen; das spezifische Gewicht hat genau Muthmann bestimmt.

Zur Messung dienten 16 Krystalle aus zwei Krystallisationen. Die Flächen sind nicht so gut wie bei den übrigen Perchloraten.

Habitus: Zweierlei Arten von Krystallen, prismatische und tafelige nach der Basis.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,7815 : 1 : 1,2805.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $r\{102\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$. Die Krystalle sind gewöhnlich verlängert nach der a -Axe (Fig. 2). o wurde nur einmal beobachtet; b fand sich an keinem der Krystalle mit tafelige Ausbildung.

Fig. 2.

Winkeltabelle.

	Nr.	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$\{cr = (001) : (102)$	10	$39^{\circ}47' - 39^{\circ}22'$	$*39^{\circ}19'$	—	—
$\{rr = (102) : (\bar{1}02)$	3	$78\ 37 - 78\ 44$	$78\ 39$	$78^{\circ}39'$	$0'$
$\{cq = (001) : (011)$	4	$51\ 58 - 52\ 0$	$51\ 59$	$52\ 4$	2
$\{bq = (010) : (011)$	4	—	$38\ 4$	$37\ 59$	2
$\{qq = (011) : (0\bar{1}1)$	4	—	$104\ 3$	$104\ 4$	2
$\{mb = (110) : (010)$	2	$51\ 57 - 51\ 58$	$51\ 57$	$51\ 59$	2
$\{mm = (110) : (1\bar{1}0)$	12	$75\ 58 - 76\ 2$	$*76\ 4$	—	—
$co = (001) : (111)$	4	—	$64\ 23$	$64\ 19$	4

Groth berechnete aus seinen Messungen das Axenverhältnis $a : b : c = 0,7817 : 1 : 1,2792$, was fast identisch ist mit unseren Zahlen.

Die Spaltbarkeit ist, wie bei allen Gliedern der Gruppe, vollkommen nach $c\{001\}$ und $m\{110\}$.

Rubidiumperchlorat.

Longuinine¹⁾ hat zuerst dieses Salz dargestellt; es wurde aber bis jetzt nicht gemessen. Es ist weit weniger löslich wie das Kaliumsalz; gute Krystalle erhält man durch langsames Erkalten heiß gesättigter Lösungen.

19 Krystalle aus drei Abscheidungen wurden gemessen.

Habitus: Dicktafelig.

Krystallsystem: Rhombisch.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 4862, 121, 123.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,7966 : 1 : 1,2879$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{102\}$, $o\{111\}$, $b\{010\}$. Die Krystalle sind in der Regel ähnlich denen von Cäsiumperchlorat (Fig. 4). Eine Krystallisation wies jedoch die Formen $o\{111\}$ und $b\{010\}$ (Fig. 3) auf. Die Prismenflächen sind gewöhnlich horizontal gestreift.

Winkeltabelle.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$\{cr = (001) : (102)$	28	$38^{\circ}55' - 38^{\circ}59'$	$*38^{\circ}57'$	—	—
$\{rr = (102) : (\bar{1}02)$	15	$77^{\circ}53' - 77^{\circ}57'$	$77^{\circ}55'$	$77^{\circ}54'$	$1'$
$\{mm = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	22	$77^{\circ}3' - 77^{\circ}8'$	$*77^{\circ}5'$	—	0
$\{mb = (110) : (010)$	12	$51^{\circ}24' - 51^{\circ}30'$	$51^{\circ}27'$	$51^{\circ}27'$	0
$\{co = (001) : (111)$	11	$64^{\circ}9' - 64^{\circ}13'$	$64^{\circ}11'$	$64^{\circ}11'$	0
$\{mo = (110) : (111)$	9	$25^{\circ}45' - 25^{\circ}50'$	$25^{\circ}49'$	$25^{\circ}49'$	0
$mr = (110) : (102)$	4	$60^{\circ}26' - 60^{\circ}32'$	$60^{\circ}29'$	$60^{\circ}33'$	$4'$

Fig. 3.

Fig. 4.

Die Krystalle spalten gut nach m und c ; zwei Ablesungen für die Spaltbarkeit nach dem Prisma ergaben $77^{\circ}5'$ und $77^{\circ}6'$. Eine einzelne Ablesung für den Winkel zwischen der basalen und einer prismatischen Spaltungsfläche ergab den Wert $90^{\circ}1'$.

Cäsiumperchlorat.

Setterberg¹⁾ hat zuerst dieses Salz dargestellt. Zur Messung dienten 15 Krystalle aus zwei Krystallisationen.

Habitus: Zweierlei Krystalle. Die größeren Krystalle zeigt Fig. 4. Die kleineren waren verlängert nach der b -Axe und mehr tafelig nach $c\{001\}$.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,8173 : 1 : 1,2976$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $r\{102\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$; die Formen o und q sind selten.

¹⁾ Öfver. K. Vet. Akad.-Förh. 1882, 6, 23.

Winkeltabelle.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$\{cr = (001):(102)$	11	38° 23'—38° 30'	38° 25'	38° 27'	2'
$\{rr = (102):(\bar{1}02)$	16	76 50—76 56	*76 53	—	—
$cq = (001):(011)$	—	—	—	52 23	—
$mm = (110):(\bar{1}\bar{1}0)$	39	78 29—78 33	*78 34	—	—
$mr = (110):(102)$	9	64 13—64 15	64 14	64 13	1
$\{co = (001):(111)$	2	64 0—64 2	64 1	64 0	1
$\{mo = (110):(111)$	1	—	25 59	26 0	1
$oo = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	1	—	88 5	88 13	8

Spaltbarkeit vollkommen nach m und c . Winkel der Spaltflächen:
 $m:m = 78^\circ 34'$; $m:c = 90^\circ 0'$.

Ammoniumperchlorat.

Dieses Salz hat Mitscherlich¹⁾ gemessen. Groth²⁾ erwähnt, daß gute Krystalle schwer zu erhalten sind. Seine einzelnen Ablesungen zeigten große Schwankungen, weswegen er die Resultate von Mitscherlich übernahm.

Verschiedene erfolglose Versuche, gute Krystalle zu gewinnen, wurden angestellt. Schließlich erhielt ich eine schöne Krystallisation durch langsames Erkalten einer heiß gesättigten Lösung; hiervon wurden zwölf Krystalle gemessen.

Habitus: Kurzprismatisch infolge einer Verlängerung nach der verticalen Axe.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a:b:c = 0,7932:1:1,2808$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{102\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$. Die vorherrschenden Formen sind m und c ; r ist im allgemeinen untergeordnet. Einmal wurde q beobachtet, gab aber einen schlechten Reflex. Das Makropinakoid fand sich oft ausgebildet.

Winkeltabelle.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$cr = (001):(102)$	4	38° 54'—38° 55'	*38° 55'	—	—
$cq = (001):(011)$	1	—	52 7	52° 1'	6'
$mm = (110):(\bar{1}\bar{1}0)$	19	76 48—76 54	*76 50½	—	—
$mq = (110):(011)$	2	60 40—60 42	60 41	60 32	9
$mr = (110):(102)$	1	—	60 34	60 34	0

1) Pogg. Ann. 1832, 25, 300.

2) l. c.

Spaltbarkeit vollkommen nach m und c .

Mitscherlich gibt die Winkel an:

$$m : m = 76^{\circ} 48' 5''$$

$$r : r = 77^{\circ} 55' 10''.$$

Thalliumperchlorat.

Dieses Salz hat Roscoe¹⁾ dargestellt und gemessen. Ich konnte keine hinreichend guten Krystalle erhalten, die eine abermalige Messung lohnen würden und habe deswegen die Resultate von Roscoe übernommen.

Habitus: Kurzprismatisch nach der b -Axe, selten nach der c -Axe.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,7978 : 1 : 1,2898$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{102\}$, $m\{110\}$.

Fundamentalwinkel: $m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 77^{\circ} 10'$

$$r : r = (102) : (\bar{1}02) = 77^{\circ} 54'$$

Spec. Gewicht: 4,844 bei 15° C.

Specifische Gewichte.

Die Bestimmung geschah nach der Retgersschen Methode, wie sie auch Tutton²⁾ angewandt hat. Als Schwebeflüssigkeit diente Methylenjodid + Toluol; die von Tutton angegebenen Vorschriften wurden genau eingehalten. Für die verdrängte Luft wurde eine Correctur angebracht; aber die Wägungen wurden nicht auf eine bestimmte Temperatur reducirt, da die Temperaturen so nahe denen lagen, bei welchen Muthmann arbeitete, daß eine Correctur nur eine Einheit in der dritten Decimale ausmachen würde. Für jede Bestimmung dienten frische Krystalle.

Kaliumperchlorat. Nach Muthmann ist die Dichte im Mittel 2,5239 bei 10,8°. Eine einzige Bestimmung nach der Schwebemethode ergab den Wert 2,525, weshalb die Zahl 2,524 angenommen wurde.

Rubidiumperchlorat. Es wurden vier Bestimmungen gemacht:

$$16,5^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,013$$

$$16,5^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,015$$

$$16,9^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,013$$

$$16,7^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,015$$

$$\text{Mittel: } 3,014$$

Cäsiumperchlorat. Drei Bestimmungen ergaben:

$$15,3^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,326$$

$$15,5^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,328$$

$$15,8^{\circ}/4^{\circ} \quad 3,327$$

$$\text{Mittel: } 3,327$$

1) Journ. Chem. Sc. 1866 (2), 4, 504.

2) Journ. Chem. Soc. 1905, 87, 1130.

Ammoniumperchlorat. Sechs Bestimmungen ergaben:

13,5 ⁰ / ₄ ⁰	1,950
13,5 ⁰ / ₄ ⁰	1,949
13,7 ⁰ / ₄ ⁰	1,951
13,2 ⁰ / ₄ ⁰	1,953
13,4 ⁰ / ₄ ⁰	1,952
13,0 ⁰ / ₄ ⁰	1,954
Mittel:	1,952

Stefan erhält den niedrigen Wert 1,885 für 25⁰/₄⁰.

Die folgende Tabelle enthält die spec. Gewichte, die Molekulargewichte und die Molekularvolumina der Perchlorate.

	Spec. Gew.:	Mol.-Gew.:	Mol.-Vol.:
<i>KClO</i> ₄	2,524	138,60	54,91
<i>RbClO</i> ₄	3,014	184,85	61,33
<i>CsClO</i> ₄	3,327	232,35	69,84
<i>AmClO</i> ₄	1,952	117,49	60,19
<i>TlClO</i> ₄	4,844	303,55	62,66

Nach dieser Tabelle wachsen die Molekularvolumina langsam, wenn man *K* durch *Rb* und *Rb* durch *Cs* ersetzt. Das Rubidiumsalz liegt jedoch nicht genau in der Mitte zwischen den beiden anderen Salzen, da die Differenz *K*—*Rb* 6,42 ist, während die Differenz *Rb*—*Cs* 8,51 ist. Man sollte eigentlich das Umgekehrte erwarten, denn der Ersatz von *K* durch *Rb* sollte den größeren Einfluß ausüben in dem verhältnismäßig kleinen Molekül *KClO*₄. Das Molekularvolumen von *NH*₄*ClO*₄ ist sehr ähnlich dem von *RbClO*₄, nur etwas kleiner; *TlClO*₄ dagegen liegt auf der anderen Seite des *Rb*-Salzes.

Structur und topische Axen.

Nach Muthmann entspricht die Structur der Permanganate und auch der Perchlorate wahrscheinlich dem Raumgitter des rhombischen Prismas. Denn eine größte Netzdichte (d. h. Dichte der Massenpunkte) liegt in den Spaltungsebenen *c* und *m*. Die topischen Axen wurden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{2Va^2}{c}}, \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{2V}{ac}}, \quad \omega = \sqrt[3]{\frac{2Vc^2}{a}}.$$

χ und ψ stellen die Entfernung von benachbarten Krystalleinheiten in den Richtungen der Axen *a* und *b* dar, d. h. die Länge der Diagonalen der Parallelepipedes; ω ist die Höhe dieses Parallelepipedes oder die Entfernung zwischen benachbarten Krystalleinheiten in der Richtung der verticalen Axe.

Topische Axen der Perchlorate.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω
$KClO_4$	3,7360	1,0518	4,7878	1,3429	6,1307
Diff. Rb	0,1884		0,1386		0,2140
$RbClO_4$	3,9244	1,0020	4,9264	1,4183	6,3447
Diff. Rb	0,2339		0,1613		0,2572
$CsClO_4$	4,1583	0,9294	5,0877	1,5142	6,6019
Diff. Rb	0,0285		0,0147		0,0538
$AmClO_4$	3,8959	1,0158	4,9117	1,3792	6,2909
Diff. Rb	0,0720		0,0829		0,0841
$TlClO_4$	3,9964	1,0129	5,0093	1,2513	6,2606

Aus der Tabelle ergibt sich: Der Ersatz eines K -Atomes durch Rb und von Rb durch Cs ist begleitet von einem Anwachsen aller topischen Axen. Von Rb zu Cs ist dieses Anwachsen stärker als von K zu Rb , entsprechend dem größeren Anwachsen der Molekularvolumina. Wenn man Rb durch NH_4 oder Tl ersetzt, ist die Änderung gering. Beim Ersatz von K durch Rb oder von Rb durch Cs ändert sich am wenigsten die ψ -Axe, am meisten die ω -Axe. Procentual am größten ist die Änderung der χ -Axe. Ferner nimmt die Differenz $\chi - \psi$ regelmäßig mit dem Atomgewichte ab, während die Differenz $\psi - \omega$ anwächst.

Permanganate von NH_4 und den Alkalien.

Die Permanganate von K , Rb , NH_4 und Cs hat Muthmann untersucht. Zur Untersuchung über die parallelen Verwachsungen mußte ich die Permanganate darstellen; ich verfuhr nach der Methode von Muthmann, d. h. nach der Methode der doppelten Umsetzung von Baryumpermanganat mit den Metallsulfaten. Zur Sicherheit maß ich einige Kristalle und erhielt Zahlen, welche mit den von Muthmann berechneten identisch sind. Die Permanganate zeigen fast dieselben Formen wie die Perchlorate.

Fig. 5.

Kaliumpermanganat.

Habitus: Verlängert nach der b -Axe (Fig. 5).

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,79724 : 1 : 1,29816$ Muthmann. $s\{422\}$ wurde als neue Form beobachtet.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$s : q = (122) : (011)$	4	$26^\circ 22' - 26^\circ 26'$	$26^\circ 24'$	$26^\circ 25'$	1'
$s : o = (122) : (111)$	3	$18^\circ 21' - 18^\circ 25'$	$18^\circ 24'$	$18^\circ 24'$	0
$s : r = (122) : (102)$	1	—	$45^\circ 12'$	$45^\circ 11'$	1'

Rubidiumpermanganat.

Habitus: siehe Fig. 6.

Axenverhältnis: $a:b:c = 0,83410:$

1:1,33232 Muthmann.

Cäsiumpermanganat.

Habitus: Weniger stark verlängert nach der b -Axe.

Axenverhältnis: $a:b:c = 0,86834:$

1:1,37050 Muthmann.

Ammoniumpermanganat.

Habitus: Ähnlich dem Kaliumperchlorat.

Axenverhältnis: $a:b:c = 0,8464:1:1,3468$ Muthmann.

Thalliumpermanganat konnte nicht dargestellt werden, da Übermangansäure Thallosalz zu Thallialz oxydiert.

Molekularvolumina der Permanganate.

Muthmann hat die spec. Gewichte sorgfältig mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Die Werte hierfür und für das Molekularvolumen sind:

	Spec. Gew.:	Mol.-Gew.:	Mol.-Vol.:
$KMnO_4$	2,7035	158,226	58,526
$RbMnO_4$	3,2348	204,530	63,228
$CsMnO_4$	3,5974	254,97	70,042
$AmMnO_4$	2,2076	137,144	62,126

Topische Axen.

Muthmann hat bereits die topischen Axen berechnet als erstes Beispiel zur Erläuterung der Theorie der topischen Axen überhaupt. Da ich jedoch durchwegs die »Barytstellung« angenommen habe, habe ich auch die topischen Axen neu berechnet; sie finden sich weiter unten bei der Gegenüberstellung der Perchlorate und Permanganate.

Vergleich der Perchlorate und Permanganate.

1. Habitus.

Der Habitus von Kaliumperchlorat ist prismatisch nach der a -Axe; Rubidiumperchlorat dagegen bildet dicke Prismen nach der verticalen Axe; der prismatische Charakter nimmt etwas zu beim Übergange zum Cäsiumsalze und weit mehr beim Übergange zum Ammoniumsalze.

Kaliumpermanganat ist stark verlängert nach der b -Axe; die Verlängerung wird fortwährend geringer über das Rubidiumsals zum Cäsiumsalze. Das Ammoniumsalz ist im Habitus wieder dem Kaliumsalze ähnlich.

Es liegt also das Rubidiumsals seinem Habitus nach immer zwischen

dem entsprechenden Kalium- und Cäsiumsalze; das Ammoniumsalz zeigt keine Regelmäßigkeit.

2. Axenverhältnisse.

Die Axenverhältnisse der neun Salze sind:

	a	b	c	$a:c$
$KClO_4$	0,7845	1	1,2805	0,6405
$RbClO_4$	0,7967	1	1,2882	0,6485
$CsClO_4$	0,8173	1	1,2976	0,6299
$AmClO_4$	0,7932	1	1,2808	0,6493
$TlClO_4$	0,7978	1	1,2898	0,6449
$KMnO_4$	0,7972	1	1,2982	0,6444
$RbMnO_4$	0,8344	1	1,3323	0,6238
$CsMnO_4$	0,8683	1	1,3705	0,6336
$AmMnO_4$	0,8464	1	1,3468	0,6200

Vom K - über das Rb - zum Cs -Salze nimmt also die relative Länge der Axen a und c mit Rücksicht auf die b -Axe regelmäßig zu; ebenso das Verhältnis $a:c$; mit anderen Worten, die Axenverhältnisse der beiden Rubidiumsalze liegen zwischen denen der K - und Cs -Salze.

In beiden Reihen liegen die Werte für die Ammoniumsalze zwischen jenen des K - und Rb -Salzes. Die Werte für das Tl -Perchlorat sind fast identisch mit denen des Rubidiumperchlorates.

Ferner werden die Werte für die Axen größer und zwar bei jedem Salze, wenn man ClO_4 durch das schwerere MnO_4 ersetzt; die Axenverhältnisse sind also bei den Permanganaten immer größer als bei dem entsprechenden Perchlorate.

3. Vergleich der Winkel.

Die beiden folgenden Tabellen sollen die Änderung in den Winkeln dartun beim Übergange von einem Salze zu anderen. Die Winkel der Permanganate sind der Abhandlung von Muthmann entnommen.

Winkeltabelle der Perchlorate.

	K	Diff.:	Rb	Diff.:	Cs	Am	Diff.:	Tl	Diff.:
$\{cr = (001):(102)$	39°49'	22'	38°57'	31'	38°26'	38°55'	2'	38°57'	0'
$\{rr = (102):(\bar{1}02)$	78 39	44	77 54	64	76 59	77 50	4	77 54	0
$\{cq = (004):(044)$	52 4	—	—	—	52 23	52 4	—	—	—
$\{bq = (010):(044)$	37 59	—	—	—	37 37	37 59	—	—	—
$\{qq = (044):(\bar{0}\bar{4}4)$	404 4	—	—	—	404 46	404 2	—	—	—
$\{mb = (440):(040)$	54 59	32	54 27	42	50 45	—	—	—	—
$\{mm = (440):(\bar{4}\bar{4}0)$	76 4	64	77 5	86	78 34	76 50	15	77 40	5
$\{co = (004):(444)$	64 49	8	64 44	44	64 0	—	—	—	—
$\{mo = (440):(444)$	25 44	8	25 49	44	26 0	—	—	—	—
$\{o:o = (444):(\bar{4}\bar{4}\bar{4})$	428 38	46	428 22	22	428 0	—	—	—	—

	<i>K</i>	Diff.:	<i>Rb</i>	Diff.:	<i>Cs</i>	<i>Am</i>	Diff.:	<i>Tl</i>	Diff.:
$\{qo = (011):(111)$	45° 14'	—	—	—	44° 6'	—	—	—	—
$\{oo = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	90 29 58'	89° 34'	78'	88 13	—	—	—	—	—
$oo = (111):(1\bar{1}\bar{1})$	67 25 49	68 14 66	69 20	—	—	—	—	—	—

Winkeltabelle der Permanganate.

	<i>K</i>	Diff.:	<i>Rb</i>	Diff.:	<i>Cs</i>	<i>Am</i>	Diff. (<i>Rb</i>):
$\{cr = (001):(102)$	39° 9'	26'	38° 43'	26'	38° 17'	38° 53'	10'
$\{ar = (100):(102)$	50 51 26	51 17 26	51 43 51	7 10	40		
$\{rr = (102):(\bar{1}02)$	78 18 52	77 26 52	76 34 77	46 20			
$\{cq = (001):(011)$	52 24 43	53 7 46	53 53 52	47 20			
$\{bq = (010):(011)$	37 36 43	36 53 46	36 7 37	13 20			
$\{qq = (011):(0\bar{1}\bar{1})$	104 47 86	106 13 93	107 46 105	35 38			
$\{mb = (110):(010)$	51 26 70	50 16 74	49 2 50	46 30			
$\{ma = (110):(100)$	38 34 70	39 44 74	40 58 39	14 30			
$\{mm = (110):(1\bar{1}0)$	77 8 140	79 28 148	81 56 78	28 60			
$\{co = (001):(111)$	64 21 4	64 22 4	64 26 64	21 4			
$\{mo = (110):(111)$	25 39 4	25 38 4	25 34 25	39 4			
$\{oo = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	128 42 3	128 45 7	128 52 128	42 3			
$\{qo = (011):(111)$	44 49 55	43 54 58	42 56 44	17 23			
$\{ao = (100):(111)$	45 11 55	46 6 58	47 4 45	43 23			
$\{oo = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	89 38 110	87 48 116	85 52 88	35 47			
$\{ob = (111):(010)$	55 49 60	54 49 65	53 44 55	15 26			
$\{oo = (111):(1\bar{1}\bar{1})$	68 23 120	70 23 128	72 31 69	31 52			

Aus diesen Tabellen ergeben sich gewisse Regelmäßigkeiten:

1) Die *Rb*-Salze liegen zwischen den *K*- und *Cs*-Salzen. Die Winkel sind also eine Function des Atomgewichtes des betreffenden Metalles.

2) Die Winkel des Ammoniumsalzes sind sehr ähnlich denen der *Rb*-Salze; Tutton hat dies bei allen von ihm untersuchten Beispielen gefunden; das Molekulargewicht allein bestimmt also nicht die Winkel.

3) Die Differenz zwischen den Werten irgend eines Winkels eines Permanganates und eines Perchlorates ist von demselben Zeichen bei allen vier Salzpaaren. So ist die Differenz zwischen den Winkeln *c : r* und *m : m* bei allen Salzen negativ, bzw. positiv.

4. Molekularvolumina.

Tabelle der Molekularverhältnisse.

	Perchlorat:	Diff.:	Permanganat:
<i>K</i>	54,91	+ 3,62	58,526
<i>Rb</i>	61,33	+ 1,90	63,228
<i>Cs</i>	69,84	+ 0,17	70,012
<i>NH</i> ₄	60,19	+ 1,94	62,126

Die Ersetzung eines *Cl*-Atoms durch ein *Mn*-Atom ist begleitet von einer Zunahme des Molekularvolumens bei allen vier Salzen. Die Änderung ist am größten bei *K*, am geringsten bei *Cs*. Das entspricht der Tatsache, daß die relative Änderung im Molekül am größten bei Salzen mit dem kleinsten Molekulargewichte ist.

5. Topische Axen.

Tabelle der topischen Axen.

		Perchlorat:	Diff.: $MnO_4 - ClO_4$	Permanganat:
<i>K</i>	χ	3,7360	+ 0,1195	3,8555
	ψ	4,7878	+ 0,0482	4,8360
	ω	6,1307	+ 0,1472	6,2779
<i>Rb</i>	χ	3,9244	+ 0,1079	4,0323
	ψ	4,9264	— 0,0747	4,8517
	ω	6,3447	+ 0,1192	6,4639
<i>Cs</i>	χ	4,1583	+ 0,0972	4,2555
	ψ	5,0877	— 0,1868	4,9009
	ω	6,6019	+ 0,1148	6,7167
<i>Am</i>	χ	3,8959	+ 0,0809	3,9768
	ψ	4,9117	— 0,0406	4,8711
	ω	6,2909	+ 0,1234	6,4143

Abgesehen von den NH_4 -Salzen zeigen sich in unserer Tabelle höchst bemerkenswerte Regelmäßigkeiten. Die *Rb*-Salze liegen zwischen den *K*- und *Cs*-Salzen. Der Ersatz von *Cl* durch *Mn* macht sich am meisten beim *K*-Salze, am wenigsten beim *Cs*-Salze geltend. So ist die Differenz zwischen den χ -Werten beim *K*-Salze 0,1195, beim *Rb*-Salze 0,1079 und beim *Cs*-Salze 0,0972. Das hängt damit zusammen, daß die relativ größte Änderung das kleinste Molekül erleidet. Wenn man in den Perchloraten *Cl* durch *Mn* ersetzt, nehmen die Werte für χ und ω zu; für die ψ -Axe ist dies der Fall beim Kaliumperchlorat; bei den *Rb*-, NH_4 - und *Cs*-Salzen findet eine Abnahme statt.

Dies wirft einiges Licht auf den Grad der Isomorphie der Permanganate und Perchlorate. Ein unglücklicher rechnerischer Fehler bei der Berechnung des Molekularvolumens von $KClO_4$ führte Muthmann zum Schlusse, daß $KClO_4$ und $KMnO_4$ weniger nah isomorph seien, daß vielmehr eine Ähnlichkeit bestehe mit der Stellung von Cerussit zu den rhombischen Carbonaten von *Ca*, *Sr* und *Ba*. Aus der vorliegenden Abhandlung folgt jedoch, daß die Permanganate und Perchlorate äußerst gut isomorph sind. Denn ein Permanganat und ein Perchlorat stehen sich kristallographisch genau ebenso nahe, wie ein Selenat und ein Sulfat oder eine *Rb*-Verbindung

und eine *K*-Verbindung. Man kann jetzt die Hauptstütze für die Einstellung des Mangans in die siebente Gruppe des periodischen Systems in der nahen Verwandtschaft der Perchlorate und Permanganate finden. Nicht die letzte Schlußfolgerung aus unseren Resultaten ist die, daß der Beweis hierfür ein sehr zwingender ist. Die Perchlorate und Permanganate zeigen noch eine andere wichtige Erscheinung isomorpher Substanzen, nämlich die der Bildung paralleler Verwachsungen und isomorpher Mischkrystalle.

Räumliche Anordnung der Atome in den Perchloraten und Permanganaten.

Muthmann hat in seiner Abhandlung über die Permanganate eine theoretische Erörterung über die Anordnung der Atome innerhalb der Kry- stallstructur für die fragliche Salzgruppe gegeben. Aus Betrachtungen über Symmetrie schließt er, daß vier chemische Moleküle im physikalischen Molekül vorhanden sind. Da ein Ersatz der Metalle die χ - und ω -Axe weit stärker ändert als die ψ -Axe, so nimmt er an, daß die vier Gruppen »*Mn-O-K*« in der Ebene (010) liegen, welche die Axe χ und ω enthält; die zwölf Sauerstoffatome sollen regelmäßig verteilt um die »*Mn-O-K*«-Gruppen liegen. In Fig. 7 liegen nur die letzteren Gruppen in der Zeichen- ebene.

Die Perchlorate besitzen notwendig dieselbe Anordnung wie die Permanganate. Nach der Theorie von Muthmann müßte die Vertretung von *Cl* durch *Mn* dieselbe Wirkung hervorbringen, wie der Ersatz von *K* durch *Rb*. Dies trifft nach unserer Tabelle der topischen Axen nur beim Kaliumsalze zu; beim Cäsiumsalze ist die Wirkung genau entgegengesetzt; die Änderung in der ψ -Axe, obgleich negativ, ist bedeutend größer als die von χ und ω .

Die Theorie von Muthmann scheint also nicht zu befriedigen. Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften der Perchlorate und Permanganate mag vielleicht einiges Licht herein bringen.

Isomorphe Mischungen von $KClO_4$ — $KMnO_4$.

Nach der üblichen Auffassung liegen die Winkel isomorpher Mischungen zwischen denen der einzelnen Constituenten. Eine bemerkenswerte Ab- weichung hiervon erwähnt Groth¹⁾; er fand, daß Mischkrystalle von Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat insofern sich abnorm verhalten,

Fig. 7.

1) l. c.

als einige Prismenwinkel um mehr als 4° außerhalb der Grenzen der Winkel der reinen Salze liegen.

Da ein Studium der regelmäßigen Verwachsungen von Mischkrystallen von $KMnO_4$ und $KClO_4$ mit den Mineralien der Barytgruppe wünschenswert erschien (in einer späteren Abhandlung beschrieben), so ging ich gleichzeitig an die Untersuchung der Frage, ob die Krystalle von isomorphen Mischungen vereinzelt oder insgesamt anormal sich verhalten.

Fünf gute Krystallisationen mit verschiedener Zusammensetzung wurden gemessen. Die erste Probe enthielt sehr wenig $KMnO_4$; gerade für solche Mischungen fand Groth ein abnormes Verhalten. Die Zusammensetzung der Mischungen wurde durch Titration des vorhandenen Permanganates mittels frisch bereiteter, eingestellter Ferroammoniumsulfatlösung ermittelt.

Fig. 8.

Mischung 1.

Zusammensetzung: 0,6% $KMnO_4$.

Habitus: Dicktafelig (Fig. 8).

Beobachtete Formen: c, m, r, q, o, b und a .

Es wurden neun Krystalle gemessen; nur gute Reflexe kamen in Betracht.

Mischung 1. Winkeltabelle.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.
$\left\{ \begin{array}{l} cr = (004) : (102) \\ ar = (100) : (102) \\ rr = (102) : (\bar{1}02) \end{array} \right.$	9 2 5	39° 20' — 39° 24' 50 39 — 50 40 78 38 — 78 42	*39° 20' 50 39 78 40	— 50° 39' 78 40	— 0' 0
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (004) : (011) \\ bq = (010) : (011) \\ qq = (011) : (0\bar{1}1) \end{array} \right.$	8 2 3	52 0 — 52 3 37 57 — 37 59 104 3 — 104 8	*52 1 37 58 104 6	— 37 58 104 3	— 0 3
$\left\{ \begin{array}{l} am = (100) : (110) \\ bm = (010) : (110) \\ mm = (110) : (1\bar{1}0) \end{array} \right.$	2 8 12	38 1 — 38 2 51 59 — 52 3 75 57 — 76 4	38 1 52 0 76 1	38 1 51 59 76 2	0 1 1
$\left\{ \begin{array}{l} co = (004) : (111) \\ mo = (110) : (111) \end{array} \right.$	3 3	64 20 — 64 21 25 39 — 25 41	64 21 25 40	64 20 25 40	1 0

Die Messungen zeigen keine Unregelmäßigkeiten.

Mischung 2.

Zusammensetzung: 4,5% $KMnO_4$.

Habitus: Dicktafelig (Fig. 8).

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,7817 : 1 : 1,2817$.

Beobachtete Formen: q, r, m, c, o, b, a und $s\{122\}$.

q , r , m und c sind immer gut ausgebildet; o wechselt sehr der Größe nach, ist aber immer vorhanden, a und b fehlen oft; s wurde nur einmal beobachtet.

Das Axenverhältnis wurde berechnet aus den Fundamentalwinkeln $c : r = 39^{\circ} 21'$ und $c : q = 52^{\circ} 2'$; diese Werte sind das Mittel aus allen Winkeln in den Zonen $[010]$ und $[100]$.

Die Winkel zeigen keine Unregelmäßigkeiten.

Mischung 2. Winkeltabelle.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} cr = (001) : (102) \\ ar = (100) : (102) \\ rr = (102) : (102) \end{array} \right.$	41 9 3	$39^{\circ} 18' - 39^{\circ} 23'$ $50\ 36 - 50\ 43$ $78\ 39 - 78\ 44$	$39^{\circ} 21'$ $50\ 39$ $78\ 40$	$39^{\circ} 21'$ $50\ 39$ $78\ 44$	$0'$ 0 4
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (001) : (011) \\ bq = (010) : (011) \\ qq = (011) : (011) \end{array} \right.$	41 6 4	$51\ 59 - 52\ 6$ $37\ 53 - 37\ 59$ —	$52\ 2$ $37\ 57$ $75\ 56$	$52\ 2$ $37\ 58$ $75\ 56$	0 4 0
$\left\{ \begin{array}{l} am = (100) : (110) \\ bm = (010) : (110) \\ mm = (110) : (110) \end{array} \right.$	6 7 3	$37\ 56 - 38\ 3$ $51\ 57 - 52\ 2$ $76\ 4 - 76\ 3$	$38\ 0$ $52\ 0$ $76\ 2$	$38\ 4$ $51\ 59$ $76\ 2$	4 4 0
$\left\{ \begin{array}{l} qs = (011) : (122) \\ so = (122) : (111) \\ qo = (011) : (111) \\ ao = (100) : (111) \end{array} \right.$	4 4 7 3	— — $45\ 43 - 45\ 45$ $44\ 44 - 44\ 47$	$26\ 47$ $18\ 28$ $45\ 44$ $44\ 45$	$26\ 46$ $18\ 29$ $45\ 45$ $44\ 45$	4 4 4 0
$\left\{ \begin{array}{l} co = (001) : (111) \\ mo = (110) : (111) \\ bo = (010) : (111) \end{array} \right.$	3 5 6	$64\ 19 - 64\ 22$ $25\ 36 - 25\ 44$ $56\ 47 - 56\ 49$	$64\ 20$ $25\ 39$ $56\ 48$	$64\ 20$ $25\ 40$ $56\ 47$	0 4 4

Mischung 3.

Zusammensetzung: 3,1 % $KMnO_4$.

Habitus: Dicktafelig (Fig. 8).

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,7822 : 1 : 1,2815$.

Beobachtete Formen: q , r und m sind schön gleichmäßig ausgebildet; o , a und b waren klein, s fehlte oft.

Das Axenverhältnis wurde berechnet aus den Werten: $c : q = 52^{\circ} 2'$ und $c : r = 39^{\circ} 19\frac{1}{2}'$, den Mitteln aller Winkel in den Zonen $[100]$ und $[010]$. Deutliche Unregelmäßigkeiten zeigen die Winkel nicht; doch sind die Krystalle nicht so wohl entwickelt wie bei den vorhergehenden Krystallisationen.

Mischung 3. Winkeltabelle.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} cr = (001) : (102) \\ ar = (100) : (102) \\ rr = (102) : (\bar{1}02) \end{array} \right.$	9 2 8	$39^{\circ}19' - 39^{\circ}28'$ $50\ 38 - 50\ 43$ $78\ 32 - 78\ 44$	$39^{\circ}24'$ $50\ 40$ $78\ 35$	$39^{\circ}19\frac{1}{2}'$ $50\ 40\frac{1}{2}$ $78\ 39$	$4\frac{1}{2}'$ $0\frac{1}{2}$ 4
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (001) : (011) \\ bq = (010) : (011) \\ qq = (011) : (0\bar{1}1) \end{array} \right.$	8 9 2	$51\ 59 - 52\ 6$ $37\ 57 - 38\ 0$ $104\ 2 - 104\ 4$	$52\ 3$ $37\ 59$ $104\ 3$	$52\ 2$ $37\ 58$ $104\ 4$	1 1 1
$\left\{ \begin{array}{l} am = (100) : (110) \\ bm = (010) : (110) \\ mm = (110) : (1\bar{1}0) \end{array} \right.$	4 11 2	$38\ 2 - 38\ 4$ $51\ 53 - 52\ 1$ $76\ 0 - 76\ 2$	$38\ 3$ $51\ 58$ $76\ 1$	$38\ 2$ $51\ 58$ $76\ 4$	1 0 3
$qo = (011) : (111)$	4	$45\ 12 - 45\ 14$	$45\ 13$	$45\ 13$	0

Mischung 4. Zusammensetzung: 51,8% $KMnO_4$ (Fig. 9).

Diese Mischung allein wies abnorme Winkel auf. Die Messungen lassen erkennen, daß die Krystalle nicht so gut ausgebildet waren, wie die vorhergehenden Krystallisationen. Bemerkenswert ist, daß einige Winkel in der Zone

Fig. 9.

[010] außerhalb der Werte für die reinen Salze liegen. So waren fünf der Winkel $r:r$ größer als $78^{\circ}39'$, welches der Prismenwinkel von $KClO_4$ ist. Diese abnormen Winkel können nicht von Fehlern in der Beobachtung herrühren, da die Flächen einen einzelnen, wohl definierten Reflex

geben. Die Winkel in allen anderen Zonen liegen innerhalb der Grenzen der beiden Salze. Die Fundamentalwinkel sind: $m:m = 76^{\circ}36'$ und $q:q = 104^{\circ}28'$, die Mittel aller Winkel in den Zonen [001] bzw. [100]. Die Differenzen zwischen den berechneten (unter der Annahme, daß der Winkel eine additive Function in den Mischungen ist) und beobachteten Werten sind nicht groß. Der Mittelwert für $r:r$ wird $78^{\circ}29'$, wenn man die fünf abnormen Winkel ausschließt.

(Hierher die auf S. 543 angegebene Winkeltabelle.)

Es sei erwähnt, daß diese Zusammensetzung sehr nahe der eines Doppelsalzes entspricht. Sei dem wie ihm wolle, die Tatsache, daß die Winkel nur in einer Zone anormal sind, erklärt sich genügend durch vicinale Ausbildung, d. h. die Form r hat in Wirklichkeit nicht das Zeichen {102}.

Mischung 5. Zusammensetzung: 95,4% $KMnO_4$.

Habitus: Schwach verlängert nach der b -Axe, sehr ähnlich den Krystallen von $KMnO_4$ (Fig. 5).

Vergleich der Winkel von Mischung 4 mit denen von $KClO_4$ und $KMnO_4$.

	Nr.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	$KClO_4$	$KMnO_4$	Ber. für die Zusammens.:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} cr \\ ar \\ rr \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 7 \\ 4 \\ 44 \end{array}$	$\begin{array}{l} 39^{\circ} 10' - 39^{\circ} 24' \\ - \\ 78^{\circ} 23 - 78^{\circ} 50 \end{array}$	$\begin{array}{l} 39^{\circ} 19' \\ 50^{\circ} 47' \\ 78^{\circ} 34' \end{array}$	$\begin{array}{l} 39^{\circ} 15' \\ 50^{\circ} 45' \\ 78^{\circ} 30' \end{array}$	$\begin{array}{l} 4' \\ 2 \\ 4 \end{array}$	$\begin{array}{l} 39^{\circ} 19' \\ 50^{\circ} 40' \\ 78^{\circ} 39' \end{array}$	$\begin{array}{l} 39^{\circ} 9' \\ 50^{\circ} 51' \\ 78^{\circ} 18' \end{array}$	$\begin{array}{l} 39^{\circ} 14' \\ 50^{\circ} 46' \\ 78^{\circ} 28' \end{array}$	$\begin{array}{l} 1' \\ 1 \\ 2 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} cq \\ bq \\ qq \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 8 \\ 3 \\ 8 \end{array}$	$\begin{array}{l} 52^{\circ} 8 - 52^{\circ} 24' \\ 37^{\circ} 46 - 37^{\circ} 52' \\ 104^{\circ} 45 - 104^{\circ} 38' \end{array}$	$\begin{array}{l} 52^{\circ} 15' \\ 37^{\circ} 48' \\ 104^{\circ} 29' \end{array}$	$\begin{array}{l} 52^{\circ} 14' \\ 37^{\circ} 46' \\ *104^{\circ} 28' \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} 52^{\circ} 1' \\ 37^{\circ} 59' \\ 104^{\circ} 1' \end{array}$	$\begin{array}{l} 52^{\circ} 24' \\ 37^{\circ} 36' \\ 104^{\circ} 47' \end{array}$	$\begin{array}{l} 52^{\circ} 12' \\ 37^{\circ} 48' \\ 104^{\circ} 24' \end{array}$	$\begin{array}{l} 2 \\ 2 \\ 4 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} mb \\ ma \\ mm \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 3 \\ 2 \\ 6 \end{array}$	$\begin{array}{l} 54^{\circ} 43 - 54^{\circ} 48' \\ 38^{\circ} 18 - 38^{\circ} 22' \\ 76^{\circ} 32 - 76^{\circ} 44' \end{array}$	$\begin{array}{l} 54^{\circ} 45' \\ 38^{\circ} 20' \\ 76^{\circ} 38' \end{array}$	$\begin{array}{l} 54^{\circ} 42' \\ 38^{\circ} 18' \\ *76^{\circ} 36' \end{array}$	$\begin{array}{l} 3 \\ 2 \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 54^{\circ} 59' \\ 38^{\circ} 0' \\ 76^{\circ} 1' \end{array}$	$\begin{array}{l} 54^{\circ} 26' \\ 38^{\circ} 34' \\ 77^{\circ} 8' \end{array}$	$\begin{array}{l} 54^{\circ} 42' \\ 38^{\circ} 18' \\ 76^{\circ} 35' \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 1 \end{array}$
$\left\{ \begin{array}{l} co \\ qo \\ ao \\ sq \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 4 \\ 4 \end{array}$	$\begin{array}{l} - \\ 45^{\circ} 1 - 45^{\circ} 9' \\ - \\ - \end{array}$	$\begin{array}{l} 64^{\circ} 24' \\ 45^{\circ} 5' \\ 44^{\circ} 55' \\ 26^{\circ} 40' \end{array}$	$\begin{array}{l} 64^{\circ} 21' \\ 45^{\circ} 2' \\ 44^{\circ} 58' \\ 26^{\circ} 35' \end{array}$	$\begin{array}{l} 3 \\ 3 \\ 3 \\ 5 \end{array}$	$\begin{array}{l} 64^{\circ} 19' \\ 45^{\circ} 14' \\ 44^{\circ} 45' \\ 26^{\circ} 45' \end{array}$	$\begin{array}{l} 64^{\circ} 21' \\ 44^{\circ} 49' \\ 45^{\circ} 11' \\ 26^{\circ} 25' \end{array}$	$\begin{array}{l} 64^{\circ} 20' \\ 45^{\circ} 2' \\ 44^{\circ} 58' \\ 26^{\circ} 35' \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,7969 : 1 : 4,2985$.

Beobachtete Formen: r, m, b, c, a, q, o, s .

Mischung 5. Winkeltabelle.

	Nr.	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} cr = (001) : (102) \\ ar = (100) : (102) \\ rr = (102) : (\bar{1}02) \end{array} \right.$	5 3 7	39° 10' — 39° 13' 50 48 — 50 52 78 18 — 78 25	39° 11' 50 50 78 22	39° 10' 50 50 78 21	1' 0 1
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (001) : (011) \\ bq = (010) : (011) \\ qq = (011) : (0\bar{1}1) \end{array} \right.$	6 14 2	52 22 — 52 26 37 34 — 37 38 —	52 24 *37 36 104 47	52 24 — 104 48	0 — 1
$\left\{ \begin{array}{l} am = (100) : (110) \\ bm = (010) : (110) \\ mm = (110) : (1\bar{1}0) \end{array} \right.$	3 15 3	38 29 — 38 32 51 26 — 51 29 77 2 — 77 4	38 31 *51 27 77 3	38 33 — 77 6	2 — 3
$\left\{ \begin{array}{l} co = (001) : (111) \\ mo = (110) : (111) \end{array} \right.$	4 5	— 25 37 — 25 39	64 21 25 38	64 22 25 38	1 0
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (010) : (111) \\ qo = (011) : (111) \\ mr = (110) : (102) \end{array} \right.$	4 4 3	55 48 — 55 52 — 60 23 — 60 27	55 50 44 51 60 25	55 49 44 50 60 24	1 1 1

Die Winkel liegen also ganz normal.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Schlußfolgerungen sind:

I. Vergleich der Perchlorate unter sich.

1) Das Rubidiumperchlorat liegt seinem Habitus nach zwischen dem *K*- und *Cs*-Salze.

2) $a : b$, $b : c$ und $a : c$ nehmen zu, wenn man *K* durch *Rb* oder *Rb* durch *Cs* ersetzt. Das Axenverhältnis von Ammoniumperchlorat ist sehr ähnlich dem des *Rb*-Salzes.

3) Dichte und Molekulargewicht steigen regelmäßig von NH_4 zu *Cs*; das Molekularvolumen wächst von *K* zu *Cs*; das NH_4 -Salz zeigt auch hierin eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Rubidiumperchlorat.

4) Die Spaltbarkeit ist bei allen Salzen vollkommen nach Basis und Prisma. Die Structur entspricht daher wahrscheinlich dem Raumgitter des rhombischen Prismas; die topischen Axen sind für diese Annahme berechnet. Mit dem Ersatze von *K* durch *Rb* oder *Rb* durch *Cs* ist ein Anwachsen aller drei topischen Axen verbunden; die topischen Axen von NH_4 - und *Rb*-Perchlorat sind sehr ähnlich.

II. Vergleich der Perchlorate mit den Permanganaten.

1) Die eben erwähnten Regelmäßigkeiten weisen nach Muthmann auch die Permanganate auf.

2) Molekulargewicht, Axenverhältnis, Dichte und Molekularvolumen sind bei jedem Permanganate größer als bei dem entsprechenden Perchlorate.

3) Dieses gilt auch für die Länge der topischen Axen, abgesehen von der ψ -Axe beim Rb -, NH_4 - und Cs -Salze.

4) Die krystallographische Verwandtschaft zwischen den Perchloraten und Permanganaten ist ebenso groß wie zwischen Sulfat und Selenat. Der krystallographische Beweis für die Einstellung von Mn in die siebente Gruppe des periodischen Systems ist also sehr streng.

5) Ein Vergleich der Permanganate mit den Perchloraten deutet darauf hin, daß die Muthmannsche Anschauung über die Configuration der Krystallmoleküle zu ändern ist.

III. Vergleich der isomorphen Mischungen von $KClO_4$ und $KMnO_4$.

1) Die Beobachtung von Groth, daß bei Mischkrystallen der Winkel nicht notwendig zwischen denen der einzelnen Constituenten liegt, fand sich bei einer Mischung mit ca. 50% $KMnO_4$ bestätigt.

2) In anderen Fällen waren die Winkel immer intermediär, selbst bei Mischungen mit der Zusammensetzung von Groths anormalen Krystallen; die Abweichung rührt wahrscheinlich von vicinaler Flächenausbildung her.