XXV. Ueber die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare.

Von

W. Muthmann und O. Kuntze in München.

(Mit 3 Textfiguren.)

Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen sind systematische Versuche bis jetzt nur bei sehr wenigen Körperpaaren angestellt worden, obwohl derartige Untersuchungen für die chemische Krystallographie vom allergrössten Interesse sind. Bakhuis Roozeboom verdanken wir eine ausführliche theoretische Entwicklung der Beziehungen, welche existiren zwischen der Zusammensetzung einer gesättigten Lösung zweier isomorpher Substanzen und derjenigen der Mischkrystalle, welche mit dieser Lösung im Gleichgewicht sind. Es ist in dieser Zeitschr. **22**, 602 vor kurzem über die Arbeit Roozeboom's eingehend referirt worden; unter anderem hat Roozeboom gezeigt, dass Löslichkeitsbestimmungen von Mischkrystallen ein vorzügliches Mittel bieten, die Frage nach der Mischfähigkeit isomorpher Körper zu entscheiden, das heisst festzustellen, ob zwei Substanzen in jedem Verhältnisse zu Mischkrystallen zusammentreten können, oder ob in der Mischungsreihe eine Lücke existirt. Auch die Grenzen, innerhalb deren zwei Körper der letzteren Art noch Mischkrystalle bilden, lassen sich durch Bestimmung der Löslichkeit der Krystalle leicht ermitteln, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht.

Ist eine gesättigte Lösung, die ausser dem Lösungsmittel noch zwei Substanzen enthält, im Gleichgewicht mit nur einer Art von Bodenkörpern — in unserem Falle also von Mischkrystallen —, so ist nach der Gibbs'schen Phasenregel das Gleichgewicht bekanntlich ein unvollständiges; mit anderen Worten: es ändert sich sowohl die Zusammensetzung der Lösung, als auch diejenige der Mischkrystalle, wenn man der ersteren auf irgend welche Weise, etwa durch Verdunsten oder Ausfrieren, Lösungsmittel entzieht. Dagegen ist das Gleichgewicht ein vollständiges, wenn zwei Boden-

körper, also zwei Arten von Mischkrystallen vorhanden sind; ist dies der Fall und man entfernt aus der flüssigen Phase Lösungsmittel, so ist nach Wiedereinstellung des Gleichgewichtes in dem System sowohl die Zusammensetzung der Lösung, als auch diejenige einer jeden der beiden festen Phasen völlig constant geblieben, vorausgesetzt, dass in beiden Fällen Druck und Temperatur dieselben waren.

Nun entspricht, wie Roozeboom in der citirten Abhandlung bewiesen hat, einer bestimmten Zusammensetzung der gesättigten Lösung immer eine bestimmte Zusammensetzung der Mischkrystalle*), die letztere ist eine Function der ersteren und ausserdem nur noch von Druck und Temperatur abhängig. Denken wir uns zwei Körper *A* und *B* in einer Flüssigkeit gelöst, und es scheiden sich bei einer bestimmten constant angenommenen Temperatur und bei einem bestimmten Drucke Krystalle aus, so ist die Zusammensetzung dieser Krystalle nur durch die Zusammensetzung der Lösung bedingt. Diese letztere muss nach dem oben Gesagten constant sein, so lange zwei Arten von Mischkrystallen entstehen, also innerhalb der Grenzen, in denen die Substanzen nicht zu Mischkrystallen zusammentreten können, während sie sich stetig mit der Zusammensetzung der Krystalle ändert, so lange nur eine Art der letzteren entsteht, die beiden Körper also mischfähig sind. Tragen wir also in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die Zusammensetzung der Mischkrystalle als Abscissen, die der Lösung als Ordinaten ein, so erhalten wir eine stetig verlaufende Curve, wenn Mischkrystalle in allen Verhältnissen möglich sind, dagegen zwei durch eine der Abscissenaxe parallel laufende gerade Linie verbundene Curvenäste, wenn eine Lücke in der Mischungsreihe existirt, und die Endpunkte dieser Geraden werden die Grenzen der Mischfähigkeit ergeben.

Eingehende experimentelle Untersuchungen über diese Verhältnisse sind, wie schon gesagt, nur mit wenigen Salzpaaren durchgeführt worden. Roozeboom bestimmte die Löslichkeit von Kaliumchlorat und Thalliumchlorat und es ergab sich, dass die Krystalle des $TlClO_3$ bis zu 36,30 % $KClO_3$, die $KClO_3$ -Krystalle dagegen nur bis zu 2,7 % $TlClO_3$ aufnehmen können; zwischen diesen beiden Grenzen sind Mischkrystalle der beiden Salze nicht möglich. Ausserdem verdanken wir Fock**) die Untersuchung zweier Salzpaare, nämlich des Kaliumkupferchlorids und Ammoniumkupfer-

*) »Zusammensetzung der Lösung« nenne ich der Kürze halber die molekularprocentische Zusammensetzung der in der Volumeinheit Lösung befindlichen Substanz. Haben wir die beiden Körper *A* und *B* in Lösung und es befinden sich im Liter c_1 Moleküle des Körpers *A*, c_2 Moleküle des Körpers *B*, so ist die Zusammensetzung der Lösung gegeben durch den Ausdruck $\frac{100 \cdot c_2}{c_1 + c_2}$. Ebenso ist, wenn von Zusammensetzung der Mischkrystalle die Rede ist, immer die molekularprocentische, niemals dagegen die gewichtsprocentische Zusammensetzung gemeint.

**) Zeitschr. f. physik. Chem. 1893, 12, 657.

chlorids, sowie des Kalium- und Ammoniumsulfats. Während die beiden letzteren Salze, wie es scheint, sich in allen Verhältnissen mischen, ist dieses bei den ersteren nicht der Fall; Mischkrystalle sind nicht mehr möglich, wenn der Gehalt an Kaliumsalz höher als 27,77 %, niedriger als 54,87 % ist.

Es schien uns nun wichtig, diese Beispiele um einige zu vermehren und möchten wir die bis jetzt erhaltenen Resultate kurz mittheilen.

1. Monokaliumphosphat und Monokaliumarseniat.

Um mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindliche Mischkrystalle dieses Salzpaars zu erhalten, wurde folgendermassen verfahren: Zunächst wurden in der Kälte gesättigte Lösungen der reinen Salze hergestellt und diese in verschiedenen Verhältnissen vermischt; im Ganzen sind neun Mischlösungen von verschiedenem Gehalte untersucht worden. Es wurden immer 100 ccm verwendet; die erste Mischung bestand aus 10 ccm KH_2AsO_4 -Lösung und 90 ccm KH_2PO_4 -Lösung, die zweite aus 20 ccm KH_2AsO_4 - und 80 ccm KH_2PO_4 -Lösung u. s. w. Zu den so erhaltenen neun Mischlösungen wurden nun Gemische der beiden Salze in fester Form zugefügt und zwar immer je 10 g; für die erste Lösung wurde 1 g KH_2AsO_4 und 9 g KH_2PO_4 , für die zweite 2 g des ersteren und 8 g des letzteren Körpers angewendet u. s. w. Sodann wurden die Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt und auf diese Weise die hinzugefügten Salzmengen aufgelöst; man liess sie dann in einem Kellerraum, dessen Temperatur sehr constant war (dieselbe schwankte während der ganzen Dauer der Versuche zwischen 6°8 und 7°2), abkühlen. Da die zu untersuchenden Salze grosse Neigung haben, übersättigte Lösungen zu bilden, so schieden sich beim Abkühlen niemals Krystalle aus; das Entstehen einer Krystallisation wurde in der Weise bewirkt, dass ein dünner Glasstab in die Flüssigkeit eingetaucht, die daran hängengebliebene Lösung durch Eindunsten zum Krystallisiren gebracht und von dieser Krystallisation ein kleines Partikelchen in die übersättigte Lösung hineingeworfen wurde. Dann wurde längere Zeit heftig geschüttelt; die Mischkrystalle scheiden sich so in Form eines ganz feinen Krystallpulvers aus. Dieses Krystallmehl liess man noch längere Zeit, mindestens vier Tage, mit der Flüssigkeit in Berührung, und schüttelte häufig um, um ein vollständiges Gleichgewicht zwischen Lösung und Krystallen zu erzielen.

Die Untersuchung von Lösung und Krystallen wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie dies weiter unten für Mischungen von $KClO_4$ und $KMnO_4$ näher beschrieben wird; die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass aus der sehr stark salzsauren Lösung das Arsen mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und auf gewogenen Filtern als As_2S_5 gewogen wurde.

Tabelle 1.

Nummer des Versuches	Spec. Gew. der Lösung	Ein Liter Lösung enthält				$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2}{c_1 + c_2} \cdot 100$	Die Mischkrystalle enthalten		
		Gramme KH_2PO_4	KH_2AsO_4	Milligramm-Moleküle KH_2PO_4	KH_2AsO_4			Gewichtsprocente KH_2PO_4	Molekularprocente KH_2PO_4	x
1	1,1634	249,86	—	4834,9	—	4834,9	0	100	100	—
2	1,1720	220,02	37,60	4645,4	208,7	4826,1	42,01	88,84	94,30	8,70
3	1,1773	204,83	59,84	4504,3	332,1	4836,4	18,09	81,58	85,42	14,58
4	1,1848	181,08	92,10	4329,8	511,3	4841,1	27,77	72,92	78,32	21,68
5	1,1903	160,24	120,80	4176,8	670,6	4847,4	36,30	63,54	69,74	30,26
6	1,1974	137,61	151,39	4040,6	840,4	4851,0	42,41	53,51	60,36	39,64
7	1,2004	114,36	179,74	3815,6	997,8	4843,4	55,02	43,04	49,99	50,01
8	1,1999	80,89	205,65	3594,7	1141,6	4736,3	65,75	32,25	38,64	61,36
9	1,2000	51,09	234,05	375,2	1299,3	4674,5	77,59	22,37	27,60	72,40
10	1,2009	29,17	256,20	214,2	1425,5	4639,7	86,94	14,84	15,05	84,95
11	1,1955	—	282,37	—	4567,5	4567,5	100	—	—	100

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben; Nr. 4 bezieht sich auf eine Lösung von reinem KH_2PO_4 , Nr. 14 auf eine solche von reinem KH_2AsO_4 . Fig. 4 zeigt die Resultate in graphischer Darstellung; als Ordinaten sind die

Fig. 4.

als Ordinaten sind die Molekularprocente an Arseniat in der Lösung, als Abscissen der Gehalt an KH_2AsO_4 in den Mischkrystallen eingetragen. Wie man sieht, verläuft die Curve durchaus regelmässig und zwar so, dass für alle Punkte derselben $y > x$ ist; daraus folgt, dass in einer bei 70° C. gesättigten Lösung von KH_2PO_4 der osmotische Druck am kleinsten, in einer solchen von KH_2AsO_4 am grössten ist und dass derselbe in Mischlösungen mit zunehmendem Gehalte an KH_2AsO_4 stetig zunimmt.

Wir haben hier also den in der

Zusammenstellung von Roozeboom als Fall 4 bezeichneten realisiert (siehe diese Zeitschr. 22, 606).

Es geht aus den gewonnenen Resultaten hervor, dass, wenn man eine beide Körper enthaltende Lösung eindampft und dann durch Abkühlung auf 70° Krystalle erzeugt, die erstere an Arseniat, die letztere dagegen an Phosphat sich anreichern werden, da bei der Krystallabscheidung die Zusammensetzung der Lösung sich immer nach demjenigen Punkte hin bewegt, der dem Maximum des osmotischen Druckes entspricht. Krystallisiert man ein Gemisch der Salze wiederholt um und verfährt dabei, wie dies gewöhnlich geschieht, in der Weise, dass man eine heissgesättigte Lösung des Salzgemisches herstellt, diese abkühlt, die gewonnenen Krystalle in derselben Weise behandelt und so fortfährt, so kommt man schliesslich zum reinen Kaliumphosphat.

Mischkrystalle, welche zu goniometrischen und optischen Untersuchungen dienen sollen, wurden bis jetzt meist in der Weise dargestellt, dass man eine kaltgesättigte Lösung des Salzgemisches langsam bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten liess. Es geht nun aus dem oben Gesagten hervor, dass einheitliche Mischkrystalle auf diesem Wege nicht erhalten werden können, sondern dass in unserem Falle Schichtkrystalle entstehen müssen, die im Inneren an Phosphat, in den äusseren Schichten an Arseniat reicher sind. Allerdings wird der Unterschied nicht sehr bedeutend sein, da die Curve in der Nähe der Diagonale verläuft, die Löslichkeit der beiden Salze sehr ähnlich ist; wir werden jedoch sogleich einen Fall kennen lernen, bei

dem kleinen Unterschieden in der Zusammensetzung der Lösung sehr grosse Differenzen in der Zusammensetzung der Krystalle entsprechen.

2. Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat.

Es hat uns viele Mühe gekostet, den Verlauf der Löslichkeitscurve der Mischkrystalle dieses Salzpaares genau festzustellen; wir haben nicht weniger als 24 Fälle untersuchen müssen. Um mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindliche Mischkrystalle zu erhalten, wurde ähnlich verfahren, wie es oben beim Kaliumphosphat und Kaliumarseniat eingehend beschrieben worden ist; doch liessen wir die heissgesättigten Lösungen nicht langsam abkühlen, sondern kühlten sie unter heftigem Umschütteln möglichst schnell auf die Kellertemperatur, 7° C. ab; das ausgeschiedene Krystallmehl liessen wir, um sichere Einstellung des Gleichgewichtes zu erzielen, etwa acht Tage mit der darüber stehenden Lösung in Berührung und schüttelten während dieser Zeit häufig um.

Der analytische Theil der Arbeiten und die Berechnungen gestalteten sich folgendermassen. Die Mischkrystalle wurden, nachdem Gleichgewicht sich eingestellt hatte, aus der Mischflüssigkeit herausgenommen, von der Mutterlauge aufs sorgfältigste befreit und getrocknet. Das Kaliumpermanganat wurde sodann auf die gewöhnliche Weise mit Thiosulfat titirt*) und so der Procentgehalt der Mischkrystalle an $KMnO_4$ gefunden. Die Gewichtsprocente wurden in Molekularprocente umgerechnet und diese mit x bezeichnet. Mit der Mischlösung wurde folgendermassen verfahren. Nachdem im Pyknometer das specifische Gewicht derselben ermittelt war, wurde der Inhalt des Pyknometers in eine Platinschale gegeben und gewogen. Natürlich wurde die Trennung der Mischkrystalle von der Mischlösung und die Bestimmung des specifischen Gewichtes letzterer im Keller vorgenommen bei der gleichen Temperatur, bei welcher sich die Krystalle ausgeschieden hatten. Die Platinschale mit dem Inhalte des Pyknometers wurde ebenfalls noch im Keller gewogen, sodann letzterer auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Nach einstündigem Stehenlassen im Trockenschranke bei 100° wurde dann das Gewicht des Verdampfungsrückstandes festgestellt und da sich aus dem Gewichte der in der Platinschale enthaltenen Mischlösung ihr Volumen leicht ergibt, so wurde der Gehalt eines Liters Mischlösung an fester Substanz durch Rechnung gefunden. Die Titration des festen Rückstandes mit Thiosulfatlösung ergab dann den Gehalt an Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat, die weitere Rechnung die Milligramm-Moleküle Permanganat und Perchlorat im Liter, wovon erstere, also die des leichter löslichen

*) Durch Eintragen einer gewogenen Menge in angesäuerte Jodkaliumlösung und Bestimmung des freigewordenen Jodes.

Tabelle 2.

Nummer des Versuches	Spec. Gew. der Lösung	Ein Liter Lösung enthält				$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$	Die Mischkrystalle enthalten			
		Gramm		Milligramm-Moleküle				Gewichtsprocente		Molekularprocente	
		$KMnO_4$	$KClO_4$	$[c_2]$ $KMnO_4$	$[c_1]$ $KClO_4$			$KMnO_4$	$KClO_4$	$KMnO_4$	$KClO_4$
1	1,0055	—	8,8550	—	63,910	63,91	0	—	100	—	100
2	1,0079	4,6479	7,5504	29,375	54,478	83,85	35,032	3,227	96,773	2,838	97,162
3	1,0102	8,8942	6,3998	56,212	46,478	402,39	54,900	6,644	93,356	5,868	94,132
4	1,0141	10,716	5,924	67,726	42,745	410,47	67,408	11,014	88,898	9,778	90,222
*	1,0124	12,506	5,486	79,042	39,585	418,63	66,631	12,175	87,825	10,808	89,192
5	1,0142	15,792	5,353	99,807	38,625	438,43	72,098	17,822	82,178	15,962	84,038
6	1,0148	17,141	5,259	108,14	37,950	446,09	74,024	18,453	81,547	16,976	83,024
7	1,0163	19,344	4,766	122,24	34,39	456,63	73,041	26,030	73,970	23,560	76,439
*	1,0163	18,862	5,392	119,21	38,91	458,12	75,394	23,080	76,920	24,376	75,724
8	1,0167	20,265	4,680	128,08	33,77	461,85	79,134	29,050	70,950	26,396	73,604
9	1,0178	21,445	4,854	135,34	35,03	470,37	79,442	33,844	68,156	30,344	69,656
10	1,0185	22,858	4,189	144,46	33,14	477,60	81,342	37,361	62,639	34,315	65,685
11	1,0201	25,185	4,317	159,17	31,15	490,32	83,634	43,342	56,658	40,130	59,879
12	1,0208	26,554	4,092	167,81	29,53	497,34	85,034	47,713	52,287	44,432	55,578
*	1,0215	28,422	3,348	179,62	24,16	503,78	88,146	67,669	32,331	64,705	35,295
13	1,0220	28,969	3,491	183,09	25,19	508,28	87,905	70,177	29,823	67,331	32,669
14	1,0236	30,900	3,808	195,29	27,47	522,76	87,667	70,175	22,825	74,757	25,243
15	1,0238	31,406	3,307	198,49	23,86	532,35	89,268	78,293	21,707	77,946	22,054
*	1,0235	31,304	2,797	197,82	20,16	547,98	90,753	80,139	19,861	79,946	22,054
16	1,0240	31,894	2,948	201,55	21,27	552,82	90,556	86,128	13,872	84,469	15,513
*	1,0244	31,724	3,582	200,50	25,85	556,35	88,579	86,835	13,147	85,266	14,734
17	1,0266	36,985	3,947	233,75	28,26	562,01	89,244	95,036	4,964	94,372	5,628
18	1,0283	40,844	4,971	258,14	44,22	572,36	94,779	96,903	3,097	96,480	3,520
19	1,0271	41,814	—	264,27	—	564,27	100,000	100,000	0,000	100,000	0,000

Die mit einem * bezeichneten Reihen wurden durch Versuche erhalten, bei denen die Temperatur etwa 90–110 betrug, also ungefähr 20–40 höher war, als bei den anderen Versuchen. Bei der Feststellung der Curve in Fig. 2 sind diese Versuche nicht berücksichtigt worden.

Bestandtheiles, mit c_2 , letztere mit c_1 bezeichnet wurden, sowie den Werth von y , also die Molekularprocente $KMnO_4$ in der gelösten Substanz.

Die Resultate der Untersuchung enthält Tabelle 2; in Fig. 2 ist wieder eine graphische Darstellung der Zusammensetzung der Lösungen als Function der Zusammensetzung der Misch-

krystalle gegeben. Die Curve nimmt, wie man sieht, einen eigenthümlichen Verlauf. Im Anfange steigt dieselbe rasch an; grossen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung entsprechen kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der Krystalle, welche letztere sehr viel Perchlorat enthalten; mit einer 65 Mol.-% $KClO_4$ enthaltenden Lösung sind z. B. Mischkrystalle mit ca. 97 Mol.-% $KClO_4$ im Gleichgewicht; verringert sich der Gehalt der Lösung auf 45 % $KClO_4$, also

um $\frac{1}{3}$, so vermindert sich der Gehalt in den Krystallen um nur 3 %. Dann biegt die Curve um und verläuft eine Strecke weit sanft ansteigend, nahezu horizontal. In diesem Theile der Curve entsprechen kleinen Differenzen der y -Werthe grosse Unterschiede der x -Werthe; die Zusammensetzung der Lösung braucht sich nur wenig zu ändern, um eine sehr grosse Aenderung in der Zusammensetzung der Krystalle hervorzurufen. Versucht man durch langsames Verdampfen einer diesem Theile der Curve angehörigen kalt-gesättigten Lösung Mischkrystalle herzustellen, so werden dieselben im Inneren einen viel grösseren Gehalt an $KClO_4$ haben, als in den äusseren Schichten.

Wenn der Gehalt der Lösung an Permanganat etwa 88 % erreicht hat, so kommen wir an einen Punkt, an welchem die Löslichkeitscurve die durch das Quadrat gezogene Diagonale schneidet. Aus den Entwicklungen von Roozeboom (a. a. O.) geht hervor, dass die Mischlösung an diesem Punkte das Maximum des osmotischen Druckes erreicht hat; es ist an diesem Punkte die Zusammensetzung der gelösten Substanz gleich geworden der Zusammensetzung der Mischkrystalle. Eine Lösung unserer beiden Salze, die auf 88 Mol.-% $KMnO_4$ 12 Mol.-% $KClO_4$ enthält, verändert bei der Ausscheidung von Krystallen ihre Zusammensetzung nicht; ein Gemisch der beiden Salze, das sie in obigem Verhältnisse enthält, kann durch Umkrystallisiren nicht zerlegt werden; die Lösung verhält sich wie die Lösung eines einfachen Körpers. Wächst der Gehalt der Lösung an $KMnO_4$ über 88 % hinaus, so wird, wie aus der Curve ersichtlich, $y < x$; auf diesem

Fig. 2.

letzten kleinen Theile der Curve wird sich beim Umkrystallisiren der ausgeschiedene Theil der Substanz nach dem reinen $KMnO_4$, die Lösung nach dem Schnittpunkte der Curve mit der Diagonale hin bewegen, um, wenn wie sie an diesem Punkte angelangt ist, ihre Zusammensetzung nicht mehr zu ändern.

Auffallend ist es, dass die beiden Salze trotz ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit*) in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen zusammentreten können. Der Grund dafür liegt vielleicht in der grossen Aehnlichkeit der Form der Krystallbausteine. Der Eine von uns hat diesen Umstand in einer früheren Arbeit besprochen (diese Zeitschr. 1893, 22, 543). Dasselbe ist beim KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 der Fall und wir glauben nicht fehl zu gehen, wenn wir auf Grund der allerdings bis jetzt nur in geringer Zahl gemachten Erfahrungen den Satz aussprechen, dass zwei Körper um so mehr Neigung besitzen, zu Mischkrystallen zusammenzutreten, je ähnlicher die Form der Krystallbausteine ist.

3. Kaliumpermanganat und Rubidiumpermanganat.

Mischlösungen und die dazu gehörigen Mischkrystalle dieser beiden Salze wurden in derselben Weise gewonnen, wie dies oben beim $KClO_4$ und $KMnO_4$ beschrieben worden ist; die Analyse der Salzgemische wurde folgendermassen ausgeführt: Zunächst ermittelten wir durch Eintragen einer abgewogenen Menge des Salzgemisches in Jodkaliumlösung und Titiren des ausgeschiedenen Jodes den Gehalt an Mn_2O_7 und berechneten daraus nach bekannter Methode den Gehalt an Rubidium- und Kaliumsalz.

Um Fehler zu vermeiden, wurde auf die Einstellung des Titors der Hyposulfitlösung grosse Sorgfalt verwendet; wir verwendeten dazu reines Kaliumpermanganat. Auch haben wir uns vor Ausführung der Versuche überzeugt, dass beim Eindampfen einer neutralen Permanganatlösung eine merkliche Zersetzung nicht eintritt; es war bei diesen Versuchen besondere Vorsicht nothwendig, da ein kleiner Fehler bei der Bestimmung des Mn_2O_7 -Gehaltes bekanntlich sehr grosse Fehler bei der Berechnung des $RbMnO_4$ -Gehaltes zur Folge hat.

Fig. 3.

*) Ein Liter bei 70 gesättigter $KClO_4$ -Lösung enthält 8,855 g, ein Liter $KMnO_4$ -Lösung 41,814 g Salz.

Tabelle 3.

Nummer des Versuches	Spec. Gew. der Lösung	Ein Liter Lösung enthält				$c_1 + c_2$	$y =$ $100 \frac{c_2}{c_1 + c_2}$	Die Mischkrystalle enthalten			
		Gramme		Milligramm-Moleküle				Gewichtsprocente		Molekularprocente	
		$KMnO_4$	$RbMnO_4$	$[c_2]$ $KMnO_4$	$[c_1]$ $RbMnO_4$			$KMnO_4$	$RbMnO_4$	$KMnO_4$ [x]	$RbMnO_4$
1	1,0044	—	6,0294	—	48,007	48,007	0	0,000	100,00	0	100,00
2	1,0056	*)	—	—	—	—	49,053	—	—	3,104	—
3	1,0060	4,2782	4,6399	27,038	22,691	49,729	54,372	2,728	97,272	3,498	96,502
4	1,0080	7,9280	4,0050	50,106	19,587	69,639	74,896	4,625	95,375	5,897	94,103
5	1,0110	12,507	3,717	79,046	18,178	97,324	84,304	10,979	89,021	13,747	86,253
6	1,0135	15,219	4,666	96,183	22,819	119,002	80,824	20,790	79,210	25,328	74,672
7	1,0175	19,027	6,398	120,26	31,29	151,55	79,350	28,767	71,233	34,293	65,707
8	1,0230	26,226	8,366	165,75	40,94	206,66	80,205	64,574	35,426	70,499	29,804
*	1,0257	29,795	7,970	188,30	38,98	227,28	82,852	65,944	34,059	74,446	28,554
*	1,0266	27,207	8,518	171,96	41,66	213,62	80,500	69,864	30,139	74,973	25,027
9	1,0268	34,386	8,443	198,36	41,29	239,65	82,772	90,514	9,486	92,499	7,504
10	1,0281	32,434	9,275	198,36	45,36	250,33	81,800	99,264	0,736	99,406	0,594
*	1,0281	32,556	8,690	205,76	42,49	248,26	82,881	99,341	0,689	99,466	0,534
11	1,0274	32,814	8,477	207,39	41,46	248,85	83,339	99,178	0,822	99,363	0,637
12	1,0274	35,619	5,314	225,12	25,99	251,11	89,649	99,152	0,848	99,324	0,676
13	0,0271	44,814	0	264,27	0,00	264,27	100,000	100,00	—	100,00	0,000

*) Durch einen unglücklichen Zufall ist leider das Zahlenmaterial der ersten Columnen für Punkt 2 bis auf die Werthe von x und y verloren gegangen.

Die Resultate der Untersuchung enthält Tabelle 3 und Fig. 3. Wie man sieht, sind von diesen beiden Salzen Mischkrystalle nur in sehr beschränkten Verhältnissen möglich; Rubidiumpermanganat vermag nicht mehr als höchstens 8 % Kaliumsalz, Kaliumpermanganat sogar nur etwa 1 % Rubidiumsalz aufzunehmen. Es ist dies ein ähnlicher Fall, wie ihn Roozeboom beim Kaliumchlorat und beim Thalliumchlorat beobachtet hat und alles, was dieser Forscher für die beiden genannten Körper in Bezug auf Umkrystallisiren etc. ausführt, gilt auch für den vorliegenden Fall. Eine Lösung, die auf 82 Mol.-% $KMnO_4$ 18 Mol.-% $RbMnO_4$ enthält, zeigt ein Maximum des osmotischen Druckes; es wird sich beim Verdunsten einer solchen Lösung bei der Versuchstemperatur ein Gemisch von Mischkrystallen abscheiden, dessen Zusammensetzung gleich ist der Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Substanz; beim Eindunsten anders zusammengesetzter Lösungen wird sich die Zusammensetzung der Lösung immer nach der Richtung hin bewegen, wo die Curve in eine gerade Linie übergeht, während sich die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischkrystalle den reinen Salzen nähert.

Auf einen Punkt, der uns von Interesse zu sein scheint, möchten wir am Schlusse noch kurz hinweisen. Thalliumchlorat hat ein grösseres Aequivalentvolum als Kaliumchlorat, Rubidiumpermanganat ein grösseres als das Kaliumsalz. Es stellt sich also in den beiden Fällen die Thatsache heraus, dass der Körper mit grösserem Aequivalentvolum eine verhältnissmässig grosse Menge von der anderen Substanz, deren Krystallbausteine einen kleineren Raum einnehmen, in isomorpher Mischung aufnehmen kann, während sich umgekehrt den Krystallen mit kleinerem Aequivalentvolum nur minimale Mengen des anderen Salzes beimischen. Ob dieser Satz auch für andere ähnliche Salzpaaire Gültigkeit hat, müssen spätere Beobachtungen zeigen; wir setzen unsere Arbeit fort und haben zunächst eine eingehende Untersuchung von isomorphen Mischungen der regulären krystallisirenden Nitrate von Blei, Baryum und Strontium begonnen, deren Resultate in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden sollen.