XIII. Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit.

Von

B. Gossner in München.

(Mit 7 Textfiguren.)

Kalium- und Natriumsalze, wenigstens solche von kleinem Molekül (Halogenide, Nitrate), können, soweit sie bis jetzt chemisch-krystallographisch untersucht sind, nicht als isomorph bzw. isodimorph betrachtet werden, da ein wichtiges Kennzeichen der Isomorphie, nämlich die Mischbarkeit, vollkommen fehlt. Von anderen physikalischen Eigenschaften, die diesen Satz bestätigen, erwähne ich nur die Dichte oder die Volumverhältnisse der genannten Salze; das *Na*-Salz besitzt immer die grössere Dichte, also das kleinere Volumen, was unseren Auffassungen über die Beziehungen zwischen dem Volumen isomorpher Substanzen widerspricht. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim *K*- und *Na*-Sulfat, bei denen nach Retgers¹⁾ jegliche Mischbarkeit fehlt; damit steht wiederum die Dichte der beiden Salze im Einklange. Deswegen ist SO_4K_2 und SO_4Na_2 nach Retgers und in Uebereinstimmung damit nach van't Hoff nicht isomorph. Anders liegt jedoch die Sache beim Glaserit, der die beiden Moleküle als Bestandtheile enthält. Retgers sieht in ihm ein Doppelsalz von der Formel $(SO_4)_2K_3Na$. van't Hoff²⁾ dagegen betrachtet ihn als isomorphe Mischung einer in reinem Zustande nicht näher untersuchten hexagonalen Modification der beiden Componenten. Die Zusammensetzung soll mit der Zusammensetzung der Lösung bedeutend schwanken (von 62 %—78 % K_2SO_4). Als Beweis gilt die Analyse von Krystallen, die sich aus verschiedenen zusammengesetzten Lösungen abschieden, und das Verhalten der Löslichkeit der beiden gemischten Salze, welche keine Lösung von constanter Zusammensetzung liefern, sondern die Erscheinung zeigen, wie sie bei den gemischten

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, **6**, 205; diese Zeitschr. **19**, 627. Retgers giebt auch ausführlich die Literatur.

2) Sitzber. Berl. Akad. 1903, **18**, 339.

Lösungen isomorpher Salze auftreten. Wenn die Auffassung des Glaserit als isomorphe Mischung richtig ist, so ist nicht zu verkennen, dass dies nur durch die Annahme einer unbekannten hexagonalen Form für beide Salze geschehen kann. Es ist hier zwar nur ein Stück aus der Mischungsreihe beobachtet, während das Anfangs- und Endstück fehlen, doch dürften ähnliche Fälle noch mehr existiren. Als einziges bis jetzt bekanntes Beispiel hierfür kann ich das von Wyruboff¹⁾ untersuchte Salzpaar K - und NH_4 -Trichromat anführen. Es existiren Mischungen vom Typus des K -Salzes und solche vom Typus des Ammoniumsalzes, aber auch noch eine dritte hexagonale Mischungsreihe, bei der ein grosser Theil der Anfangs- und Endmischungsglieder fehlt. Als weiteres näher untersuchtes Beispiel werden wir in einer folgenden Abhandlung das Salzpaar $SO_4KH-SO_4(NH_4)H$ kennen lernen; von diesem existirt in Mischungen neben zwei Mischungsreihen in der Form der gewöhnlichen Modificationen eine monokline Modification; die Zusammensetzung derselben wechselt jedoch nur über ein mittleres Stück der ganzen Mischungsreihe, während ein grosses Stück am Anfange und Ende fehlt. Es wäre also nicht unwahrscheinlich, dass der Glaserit einen dritten ähnlichen Fall darstellt. Allein die Beziehungen, die, wie oben erwähnt, andere K - und Na -Salze in krystallographischer Hinsicht zeigen, liessen das Resultat von van't Hoff als sehr auffallend erscheinen. Die sichere Entscheidung dieser Frage scheint für die Kenntniss der krystallographischen Beziehungen der K - und Na -Salze von grosser Bedeutung, und es ist wohl eine neue Untersuchung der beiden Salze in chemisch-krystallographischer Hinsicht nicht unangebracht, sei es nun, dass sie die Resultate von van't Hoff bestätigt, wodurch dann neue Complicationen entstehen für die isomorphen Beziehungen in der Gruppe der einwerthigen Metalle, sei es, dass als Resultat sich die Uebereinstimmung des Salzpaars $SO_4K_2-SO_4Na_2$ mit dem Verhalten der übrigen K - Na -Salze ergibt. Ich habe die vorliegende Untersuchung auf Veranlassung von Herrn Prof. v. Groth unternommen.

Zum voraus will ich kurz allgemein den Weg erörtern, den ich zur Lösung der Frage für zweckmässig erachtete. Das Verhalten der Salze hinsichtlich gemischter Lösungen, das ja nach den von Roozeboom aufgestellten Gesetzen ein gutes Mittel giebt zur Entscheidung von Isomorphiefragen, habe ich nicht untersucht, da das Verfahren im vorliegenden Falle ziemlich umständlich und angesichts der Resultate, die die Untersuchung der Krystalle ergibt, auch nicht mehr nöthig ist. Nach van't Hoff ist das Verhalten gemischter Lösungen von $K_2SO_4-Na_2SO_4$ ganz analog dem isomorpher Salzpaare. Die Trockengewichtsbestimmung schwankte bei den angeführten Bedingungen von 28—35,5 %. Allein nach den unten sich

1) Bull. soc. min. franç. 1881, 4, 47; diese Zeitschr. 8, 637.

ergebenden Resultaten müssen wir wohl einen anderen Erklärungsgrund für diese Beobachtung suchen als die Annahme, dass wir es hier mit einem isomorphen Salzpaare zu thun haben.

Ich beschränkte mich bei der Untersuchung lediglich auf die abgeschiedenen Krystalle. Diese wurden aus verschiedenen zusammengesetzten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen gewonnen. Der Gehalt der Lösungen an K_2SO_4 und Na_2SO_4 wechselte vom Verhältniss 4 Mol. K_2SO_4 : 1 Mol. Na_2SO_4 bis zum Verhältniss 1 Mol. K_2SO_4 : 3 Mol. Na_2SO_4 . Ein Theil der Lösungen enthielt nur die beiden Componenten, ein zweiter Theil enthielt dazu noch $NaCl$, ein dritter $NaOH$, ein vierter SO_4H_2 . Habitus und Ausbildung der Krystalle wechselten sehr stark, je nach der Zusammensetzung der Lösung; die Reinheit und Klarheit der Krystalle wurde mit zunehmendem Gehalte derselben an Na_2SO_4 stark beeinträchtigt, so dass beim Verhältniss 2 Mol. Na_2SO_4 : 1 Mol. K_2SO_4 eben noch schöne, klare Krystalle, wenn auch schon ziemlich klein, zu erhalten waren. Bei grösserem Gehalte der Lösung an Na_2SO_4 erhielt ich meist milchig trübe Krystalle. Auch die Temperatur war von Einfluss, indem die Krystallisation gegen 70° meist weniger gutes Material lieferte. Die Krystalle wurden durch langsames Abkühlen der heissen Lösung auf eine bestimmte Temperatur im »schwedischen Topfe« erhalten und zwar bei allen möglichen Temperaturen zwischen 60° und 30° . Aus verschiedenen Lösungen wurden die Abscheidungen analysirt und zugleich das specifische Gewicht ermittelt. Ich muss erwähnen, dass ich bei der Analyse auch einige Male weniger K_2SO_4 erhielt, als der Formel $(SO_4)_2K_3Na$ entspricht. Allein diese Abweichung war nicht regelmässig. Als grösste Abweichung erschien ein Salz, das constant 58,3 % SO_4 und 33,2 % K lieferte (Lösung: 4 K_2SO_4 : 1 Na_2SO_4) und ein Salz, das 58,2 % SO_4 und 34,4 % K zeigte (Lösung: 4 K_2SO_4 : 1 $\frac{1}{2}$ Na_2SO_4 ; Temperatur 59°) — statt 57,8 SO_4 und 35,2 K . Wie man sieht, kommen diese Werthe noch lange nicht den von van't Hoff beobachteten Schwankungen nahe. Die Abweichung bei meinen Resultaten muss von irgend einer Schwierigkeit oder einem Fehler in der Methode herühren, der nicht aufgeklärt ist. Die physikalische Untersuchung, d. h. die Ermittlung des specifischen Gewichtes, ergab bei allen Abscheidungen, auch bei den abweichenden Analysen, dasselbe Resultat, d. h. Constanz der Zusammensetzung. Die Ermittlung des specifischen Gewichtes kann hier mit grosser Genauigkeit erfolgen. Es ist zu erwähnen, dass bei allen Abscheidungen die untersuchten Splitter fast durchweg gleichzeitig bei derselben Zahl in der Schwebeflüssigkeit schwebten; es ist dies ein Beweis für die grosse Reinheit der Krystalle. Deswegen könnte die specifische Gewichtsbestimmung hier allein schon als Ausschlag gebend betrachtet werden. Die Schwankungen betrugen nicht mehr als $\pm 0,002$. Nur bei einigen trüben Krystallen ergaben sich etwas grössere Abweichungen. Es zeigte sich jedoch,

dass es schon stark getrübe Krystalle waren, wenn die letzten Splitter schon bei einem Gewicht sanken, das sich um $-0,007$ vom specifischen Gewichte des Glaserit unterschied. Andererseits wird aber das specifische Gewicht einer Substanz schon durch eine geringe isomorphe Beimengung beeinflusst, abhängig vom specifischen Gewichte der beiden Componenten¹⁾. Aus analogen Beispielen kann man schätzen, dass bei einer Aenderung des Gehaltes an K_2SO_4 um $2-3\%$ sich schon die zweite Decimale um $1-2$ Einheiten ändern müsste. Ganz bedeutend müsste aber der Unterschied werden, wenn der K_2SO_4 -Gehalt gleich um 10% und 15% schwankte. Gestattet also beim Sulfat das specifische Gewicht allein schon mit grosser Sicherheit eine Entscheidung herbeizuführen, so wird die Sicherheit noch dadurch erhöht, dass auch das entsprechende Chromat²⁾ in den Bereich der Untersuchung gezogen werden kann. Es ist dies um so günstiger, weil das Chromat noch leichter in den reinsten Krystallen zu erhalten ist, so dass beim Verhältniss $Na : K$ wie $3 : 1$ noch sehr grosse, klare Krystalle zu erhalten sind. Dieselben wurden ganz wie beim Sulfat hergestellt. Die Analyse gestaltet sich hier einfacher und darum sicherer; das specifische Gewicht lässt sich mit derselben Genauigkeit ermitteln. Beide Wege ergeben hier übereinstimmend dasselbe Resultat, nämlich Constanz der Zusammensetzung. Auch die eingehende krystallographische Untersuchung der beiden Salze wurde ausgeführt, da auch sie mir nicht ohne Bedeutung für die Frage zu sein scheint und besonders die Beziehung zum reinen K_2SO_4 klarlegt. Auch einige Lösungen, welche Sulfat und Chromat zugleich enthielten, bei einem Verhältnisse $Na : K$ bis $2 : 1$, wurden zur Krystallisation gebracht und die abgeschiedenen Krystalle in den Bereich der Untersuchung gezogen. Auch hier zeigt sich bessere Krystallisationsfähigkeit. Die Analyse ergab die Constanz des Verhältnisses $K : Na$, nämlich $3 : 1$. Diese Mischungen sind zugleich wieder ein Beweis für die Dienste, die das specifische Gewicht bei guten Krystallen zur Entscheidung von Isomorphiefragen leistet, und sie zeigen im vorliegenden Falle, dass schon

1) Es geht dies aus den zahlreichen von Retgers quantitativ untersuchten Beispielen hervor. Als erläuterndes Beispiel, die ich selbst näher kennen lernte, möchte ich $KCl-NH_4Cl$ und $KCl-NaCl$ anführen. NH_4Cl , 1,532 spec. Gew., nimmt KCl bis zum spec. Gew. 1,552 auf. Der Gehalt an KCl beträgt aber nur ca. 3% , wie eine nachträgliche Analyse ergab. Bei dem nichtisomorphen Salzpaare $KCl-NaCl$ haben wir vollkommene Constanz des spec. Gewichtes.

2) Wichtigste Literatur zum Chromat: Hauer (Journ. f. prakt. Chemie 1861, 83, 356); Wyrouboff (Bull. soc. min. franç. 1879, 2, 100; diese Zeitschr. 4, 415; Bull. soc. 1880, 3, 202; diese Zeitschr. 8, 635); Zehnter (Monatshefte f. Chemie 1897, 18, 48) giebt spec. Gew. 2,719. Wyrouboff nimmt auch beim Chromat Wechsel der Zusammensetzung und damit isomorphe Mischung an, zuerst eine solche von K_2CrO_4 und Na_2CrO_4 , später, hauptsächlich um das optische Verhalten zu erklären, eine Mischung eines constant zusammengesetzten hexagonalen Doppelsalzes mit rhombischem K_2CrO_4 .

ein ganz geringer Gehalt an Chromat die Dichte des Sulfats deutlich messbar beeinflusst.

Es folgt nun die detaillirte Zusammenstellung der Versuche; in derselben sind die Zusammensetzung der Lösungen, dann die Temperatur, bei der die Krystalle aus der Lösung gewonnen wurden, eine kurze Beschreibung der Krystalle und dann die spec. Gewichte derselben angegeben. Betreff der Bestimmung der spec. Gewichte ist zu erwähnen, dass dieselbe nach der Schwebemethode mit der Mohr-Westphal'schen Waage unter Verwendung von Methylenjodid + Toluol als Schwebeflüssigkeit geschah. Wenn eine Analyse ausgeführt wurde, so ist dieselbe in der weiter unten folgenden Tabelle zu finden.

Sulfat.

Lösung I. $4 \text{ Mol. } K_2SO_4 + 1 \text{ Mol. } Na_2SO_4 = 99 \text{ g } K_2SO_4 + 20 \text{ g } Na_2SO_4$.

1. Absch. 50°C . Pseudohexagonale Pyramiden; ein Schnitt parallel der Basis zeigte Aufbau aus zweiaxigen Drillingen; spec. Gew. 2,667. Gef. 53,33% SO_4 ; ber. für SO_4K_2 55,17% SO_4 . Also reines K_2SO_4 .

2. Absch. 430° . Hexagonale Pyramiden, äusserlich ganz ähnlich der 1. Absch., edoch optisch einaxig; spec. Gew. 2,697.

3. und 4. Absch. ganz wie 2.

5. Absch. 300° . Kurze, pseudohexagonale Säulchen mit einem fast einaxigen Bilde, lessen Ringe jedoch beim Drehen schwach elliptisch werden; im parallelen Lichte leutlich Sectoren; die einzelnen Sectoren sind wieder aus Lamellen zusammengesetzt; spec. Gew. 2,699. Beim Erwärmen werden die Krystalle vollkommen einaxig. Analyse I.

6. Absch. Zweierlei Krystalle: pyramidale und tafelige nach der Basis mit rhomboëdrischer Ausbildung. Spec. Gew. beider 2,698.

7. Absch. 450° . Dünne Blättchen; optisch einaxig; etwas trüb; spec. Gew. 2,693—2,698.

Als jetzt zur Lösung $NaCl$ gesetzt wurde, um die Krystallisation bei etwas niedrigerer Temperatur zu ermöglichen, schied sich reines SO_4Na_2 ab.

Lösung II. $3K_2SO_4$ und $1Na_2SO_4 = 104 \text{ g } SO_4K_2 + 28 \text{ g } SO_4Na_2$.

1. und 2. Absch. Kurze hexagonale Prismen; spec. Gewicht 2,696 und 2,699. Analyse II.

3. Absch. 350° . Krystalle tafelig nach der Basis von rhomboëdrischer Ausbildung. spec. Gew. 2,695.

Ganz ähnlich waren einige weitere Abscheidungen.

6. Absch. Ziemlich dünne einaxige Tafeln. Spec. Gew. 2,695. Die nächste Krystallisation (420°) enthielt neben schlechten Blättern rhombisches SO_4Na_2 .

Lösung III. $2K_2SO_4 + 1Na_2SO_4$ und Lösung IV. $1K_2SO_4$ und $1Na_2SO_4$ ergaben ganz dasselbe Resultat (bei 300 — 500°), nämlich Krystalle von wechselndem Habitus, entsprechend den Bedingungen, wie sie oben erwähnt sind. Das spec. Gewicht von sieben Abscheidungen schwankte von 2,694—2,699. Analyse III und Analyse IV gehört zur ersten Abscheidung von Lösung III bzw. Lösung IV.

Lösung V. $1K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 = 112 \text{ g } SO_4Na_2 + 68 \text{ g } SO_4K_2$.

1. Absch. 370° ; sehr schlecht ausgebildete Rhomboëder, jedoch ganz klar; spec. Gew. 2,699; Analyse V.

2. Absch. bei 430° . Ganz ebenso.

Die Lösungen, welche $NaOH$ enthielten, krystallisirten schlecht und meist in trüben Krystallen.

Die Lösungen mit $NaCl$ krystallisirten ebenfalls weniger gut; doch liessen sich hier oft Krystalle vom spec. Gew. 2,693—2,699 erhalten, ebenso bei zunehmendem Na -Gehalt rhombisches SO_4Na_2 .

Günstiger gestalteten sich die Resultate wieder bei den sauren Lösungen; allein sie ergaben auch kein anderes Resultat hinsichtlich der Zusammensetzung der Krystalle als die neutralen Lösungen. Ein Unterschied besteht nur im Habitus der Krystalle, indem aus sauren Lösungen vorherrschend Rhomboëder entstehen (Fig. 6, S. 165), meist untergeordnet mit Basis und Prisma oder auch dem negativen Rhomboëder. Die Krystallisationen erfolgten bei 35°—59° und ergaben spec. Gew. von 2,693—2,699.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass selbst bei 2 Mol. Na_2SO_4 auf 1 Mol. K_2SO_4 und auch bei den verschiedensten Temperaturen die abgeschiedenen Krystalle dieselbe Zusammensetzung zeigen. Beim Verhältniss $4K_2SO_4 : 1Na_2SO_4$ scheidet sich zunächst überschüssiges K_2SO_4 ab; bei stark vorherrschendem Na_2SO_4 -Gehalte dagegen SO_4Na_2 ; dazwischen bildet sich ein constant zusammengesetztes Doppelsalz, $(SO_4)_2K_3Na$.

Günstiger noch gestalten sich die Resultate beim Chromat, und ich halte es für überflüssig, hier ebenso genau die Einzelheiten zu beschreiben. Die Lösungen gingen von 4 Mol. $K_2CrO_4 : 1$ Mol. Na_2CrO_4 bis zu 1 Mol. $K_2CrO_4 : 4Na_2CrO_4$. Auch die letzteren lieferten noch gute Krystalle. Eine Serie von Lösungen war hergestellt aus Soda und K_2CrO_4 ¹⁾. Die erste Abscheidung aus der Lösung mit $4K_2CrO_4 : 1Na_2CrO_4$ war K_2CrO_4 und Doppelsalz daneben, die beide durch das spec. Gewicht leicht zu trennen waren. Die krystallographische Ausbildung der Krystalle wies noch grössere Unterschiede als beim Sulfat auf; doch war das spec. Gewicht und die Zusammensetzung immer identisch, obwohl auch die Temperatur sehr verschieden war, bei der die einzelnen Abscheidungen gewonnen wurden. Die spec. Gewichte schwankten von 2,765—2,771. Die analysirten Abscheidungen sind im Folgenden näher beschrieben.

Lösung II. $3K_2CrO_4 : 1Na_2CrO_4$.

1. Absch. bei 28° ca. Pseudohexagonale Tafeln, gebildet von Prisma und Basis, untergeordnet Pyramidenflächen. Drillinge; die Sektoren bestanden grossentheils wieder aus Lamellen; spec. Gew. 2,766. Analyse VI.

Lösung III. $2K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$.

1. Absch. Pseudohexagonale Prismen, gebildet aus zweiaxigen Drillingen; spec. Gew. 2,767. Analyse VII.

Lösung IV. $1K_2CrO_4 + 1Na_2CrO_4$.

1. Absch. Ganz ähnlich wie Lösung III. Spec. Gew. 2,766; Analyse VIII.

1) Sénarmont hat hiernach in seinem hexagonalen CrO_4K_2 (Rammelsberg, Handbuch d. kryst.-phys. Chemie 1881, 591) sicher das Doppelsalz $(CrO_4)_2K_3Na$ vor sich gehabt.

Lösung V. $4K_2CrO_4 + 2Na_2CrO_4$. 58°. Zweierlei Krystalle; dünne Tafeln (Analyse IX) oder von rhomboëdrischer Ausbildung; fast vollkommen einaxig; spec. Gew. 2,769 bzw. 2,770.

Lösung VI. $4K_2CrO_4 + 3Na_2CrO_4$ bei 48° C.; dicke Tafeln; optisch einaxig; spec. Gew. 2,768. Analyse X.

Zum Schlusse seien noch die Lösungen beschrieben, welche Sulfat und Chromat zugleich enthielten. Die abgeschiedenen Krystalle waren grosse hexagonale Pyramiden; bei grösserem *Na*-Gehalte entstanden daneben würfelförmliche Rhomboëder, die mit zunehmendem *Na*-Gehalte zahlreicher wurden.

Lösung I. $2SO_4K_2 + 4SO_4Na_2 + 2CrO_4K_2 + 4CrO_4Na_2$.

1. Absch. bei 50°; einaxige Pyramiden; spec. Gew. 2,704. Analyse XI.

2. Absch. bei 48°. Spec. Gew. 2,705. Analyse XII.

Lösung II, enthaltend je ein Molekül der vier Componenten.

1. Absch. bei 45°. Vorwiegend Rhomboëder. Spec. Gew. 2,744. Analyse XIII.

Beleganalysen.

1. Sulfat. Es wurde die Schwefelsäure in heisser salzsaurer Lösung in der gewöhnlichen Weise als $BaSO_4$ gefällt und gewogen. Der Niederschlag wurde, bevor er auf das Filter kam, nach dem Abgiessen der Lösung mit verdünnter Salzsäure in der Wärme ausgezogen. Aus dem Filtrate wurde dann das *Ba*-Chlorid entfernt und der *K*-Gehalt als $PtCl_6K_2$ ermittelt.

Nr.	Substanz- menge g	Gef. SO_4Ba g	$PtCl_6K_2$ g	% SO_4	% <i>K</i>
I.	0,3690	0,5196	0,8046	58,02	35,10
II.	0,5038	0,7074	—	57,86	—
III.	a. 0,3445	0,4877	0,7508	58,02	34,98
	b. 0,6873	0,9698	—	58,14	—
IV.	a. 0,3117	—	0,6802	—	35,13
	b. 0,3261	0,4586	—	57,97	—
V.	0,2904	0,4098	0,6299	58,12	34,92

Berechnet für $(SO_4)_2K_3Na$: 57,83% SO_4 , 35,24% *K*, 6,93% *Na*.

2. Chromat. Chromsäure und Kalium wurden meist in getrennten Portionen bestimmt und zwar wurde die Chromsäure gewöhnlich als CrO_4Hg_2 gefällt und als Cr_2O_3 gewogen. Nur bei Nr. X wurde sie als CrO_4Ba gefällt und gewogen (und steht auch als solches in der Tabelle). Kalium wurde wie beim Sulfat bestimmt. *Na* wurde einige Male nach Entfernung von *K* noch als $NaCl$ gewogen.

Nr.	Substanz- menge g:	Cr_2O_3	$PtCl_6K_2$	<i>NaCl</i>	% CrO_4	% <i>K</i>	% <i>Na</i>
VI.	a. 0,4249	0,1736	—	—	62,48	—	—
	b. 0,3615	—	0,7112	0,0595	—	34,67	6,50
VII.	a. 0,2803	—	0,5529	0,0444	—	34,74	6,21
	b. 0,5455	0,2115	—	—	62,62	—	—
VIII.	a. 0,4594	0,1882	—	—	62,56	—	—
	b. 0,4594	—	0,9047	—	—	34,70	—
IX.	a. 0,6027	0,2470	—	—	62,35	—	—
	b. 0,4295	0,1758	—	—	62,46	—	—
X.	a. 0,6013	0,8223	1,1813	—	62,68	34,63	—
	b. 0,4465	0,5692	0,8155	—	62,64	34,54	—

Berechnet für $(CrO_4)_2K_3Na$: 62,37% CrO_4 , 34,45% *K*, 6,18% *Na*.

3. Mischungen von Chromat und Sulfat. Die Chromsäure wurde in einer getrennten Portion als CrO_4Hg_2 gefällt. Zur Bestimmung von SO_4 wurde in salzsaurer Lösung mit Hydroxylamin reducirt und $BaSO_4$ gefällt. Nach der Abscheidung von Chromhydroxyd wurde der K -Gehalt ermittelt. Der Kürze halber seien nur die gefundenen Procentzahlen und das Molekularverhältniss angeführt.

	XI.		XII.		XIII.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
CrO_4	2,09 0/0	4,94 0/0	3,49 0/0	3,49 0/0	7,65 0/0	7,79 0/0
SO_4	56,10	55,94	55,39	55,34	54,01	54,15
K	34,94	34,95	—	34,70	34,67	34,30
Differenz Na	6,90	7,23	—	6,77	6,67	6,76

Die zugehörigen Molekularverhältnisse $(CrO_4 + SO_4) : K : Na$ sind:

I.	II.	III.
a. 0,603 : 0,895 : 0,300	a. — — —	a. 0,598 : 0,889 : 0,290
b. 0,598 : 0,896 : 0,314	b. 0,604 : 0,880 : 0,290	b. 0,600 : 0,879 : 0,294

Aus den eben beschriebenen Versuchen ergibt sich für die Krystallisation von gemischten Lösungen von K - und Na -Sulfat bezw. Chromat, dass beim Verhältniss $K : Na > 3 : 4$ sich reines K -Salz ausscheidet und dass beim Verhältniss $3 : 4$ die Ausscheidung eines hexagonalen Salzes beginnt. Dasselbe ist nach Analyse und Dichte von constanter Zusammensetzung, unabhängig von der Krystallisationstemperatur ($25^0 - 60^0$) und der Zusammensetzung der Lösung. Die Formel ist $(SO_4)_2 K_3 Na$, bezw. $(CrO_4)_2 K_3 Na$. Eine isomorphe Mischung von veränderlicher Zusammensetzung liegt nicht vor. Bei stärkerem Gehalte an Na tritt Abscheidung von reinem Na_2SO_4 ein.

Krystallographische Untersuchung.

Das eben gefundene Resultat erhält eine gute Erläuterung und zugleich Bestätigung durch die krystallographische Untersuchung. Sulfat und Chromat wurden zwar bereits öfters untersucht, jedoch nie so weit, dass die Beziehung zwischen beiden vollkommen klar gestellt worden wäre. Die beiden Salze stehen in naher Beziehung und wir werden sehen, dass jedes zwei Formen besitzt, die zu einander im Verhältnisse der Pseudosymmetrie stehen. Es wurden sowohl beim Sulfat (Lösung I, 5. Absch.), als insbesondere beim Chromat Krystalle beobachtet, die Drillinge sind, äusserlich ganz ähnlich denen des K -Sulfates. Die einzelnen Sektoren sind zweiaxig, aber zum Theil wieder aus Lamellen aufgebaut. Andererseits wurden, vorwiegend beim Sulfat, optisch einaxige Krystalle beobachtet. Beim Chromat waren alle Uebergänge zwischen zweiaxigen pseudohexagonalen Drillingen und wirklichen hexagonalen Krystallen zu beobachten. Wie diese Erscheinung zu deuten ist, erschen wir aus dem Verhalten der Krystalle beim Erwärmen. Erwärmt man einen Chromatkrystall, der aus Zwillingssectoren besteht und möglichst wenig Lamellen zeigt, und beobachtet ihn durch die

Basis im polarisirten Lichte, so treten mit steigender Temperatur immer mehr Lamellen auf, die in jeder Stellung dunkel bleiben. Die Veränderung geht nur in einzelnen Sektoren vor sich; das Zwillingsgesetz, nach dem die Sektoren verbunden sind, bleibt hierbei unberührt. Es werden die Sektoren immer ähnlicher, bis schliesslich im parallelen Lichte das ganze Gesichtsfeld dunkel erscheint; im convergenten Lichte ist ein einaxiges positives Bild zu beobachten. Die Sulfatkrystalle (Lösung I, 5. Absch.) verhalten sich ganz ebenso. Beim Abkühlen tritt der umgekehrte Process nicht ein¹⁾. Zu bemerken ist, dass in beiden Fällen der Uebergang optisch sich als ein continuirlicher erweist. Die Krystalle bleiben dabei vollkommen klar und durchsichtig. Dass der Anfangs- und Endzustand wirklich physikalisch identisch ist, liess sich nun auch noch weiterhin zeigen durch Ermittlung der Dichte vor und nach der Umwandlung. Schon oben ist allerdings ersichtlich, dass die Dichte unabhängig vom Grade der Verzwillingung überall identisch ist. Die Identität der Dichte vor und nach der Umwandlung ergaben mehrere Versuche. Wir haben also hier stetige Umwandlung ohne Volumänderung und ohne Aenderung der optischen Eigenschaften, also ein neues Beispiel von Pseudosymmetrie. Leider war die directe Messung der Brechungsindices im reinen zweiaxigen Zustande nicht möglich, da nur Krystalle mit starker Verzwillingung erhalten werden konnten, und so musste auf diesen Beweis der physikalischen Identität beider Formen verzichtet werden.

Was nun die niedriger symmetrische Form betrifft, so ist dieselbe, wie aus der unten folgenden Beschreibung des Chromats sich schliessen lässt, wahrscheinlich monoklin.

Kalium-Natriumsulfat $(SO_4)_2K_3Na$. Spec. Gew. 2,697.

Erste Form²⁾: Monoklin?. Es wurden nur einmal kurze pseudohexagonale Säulen beobachtet, die aus drei Sektorenpaaren bestanden. Die Grenzen der Sektoren entsprechen den Diagonalen des Hexagons. Auslöschung eines einzelnen Sektorenpaares parallel den Seiten des Hexagons. Die Sektoren zeigen selbst wieder zahlreiche Lamellen, die in jeder Stellung dunkel bleiben. Die Lamellirung war bereits so stark, dass im parallelen Lichte nur mehr eine mittelmässige Aufhellung eintrat. Im convergenten Lichte war ein Axenbild zu sehen, das sich sehr einem einaxigen näherte, dessen

1) Darin besteht ein kleiner Unterschied, wenn auch kein wesentlicher, gegenüber dem ebenfalls pseudosymmetrischen $(SO_4)_2(NH_4)_3H$.

2) Ich möchte hier lieber die Bezeichnung »Form« wählen, da »Modification« bei wirklich dimorphen Substanzen verwendet wird und immer den Begriff vollkommener physikalischer Verschiedenheit in sich trägt, während bei pseudosymmetrischen Substanzen eigentlich gar keine Verschiedenheit der physikalischen Moleküle besteht. Verschieden ist nur die äussere Form, einzig bedingt durch ein kristallographisches Gesetz, nämlich das der Zwillingbildung.

Ringe jedoch nicht vollkommen kreisförmig erschienen und besonders beim Drehen sich verzerrten.

Zweite Form: Trigonal. $a:c = 1:1,2904$; $\alpha = 87^\circ 58'$.

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $\rho\{01\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $n\{11\bar{2}0\}$, $s\{11\bar{2}2\}$, $x\{02\bar{2}1\}$.

Der Habitus der Krystalle ist sehr wechselnd, je nach der Zusammensetzung der Lösung. Aus K -reicheren Lösungen entstehen Krystalle von der Fig. 1, 2 oder 3; entweder reine Pyramiden, oder untergeordnet noch

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

mit m und c , oder die Krystalle sind prismatisch. Diese Krystalle sind alle schlecht messbar, da die Flächen gerundet sind. Weit bessere Krystalle entstehen aus etwas Na -reicheren Lösungen, Fig. 4. Sie zeigen trigonale Ausbildung und sind tafelig nach c . Sonst ist m oder auch r vorherrschend; untergeordnet tritt meist noch ρ , x und n dazu. Mit zunehmendem Na -Gehalte der Lösung werden die Tafeln dünner. Fig. 6 (S. 165)

Fig. 4.

zeigt einen Krystall, wie er aus schwefelsauren Lösungen entsteht. Es sind würfelförmliche Rhomboëder mit vorherrschendem r ; untergeordnet c , m oder ρ , manchmal auch noch n . s wurde nur einmal beobachtet aus Lösungen mit $NaOH$. Es war stark gerundet und erschien als schmale Abstumpfung der Pyramidenpolkanten an Krystallen von der Ausbildung der Fig. 3.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : \rho = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) = 49^\circ 4'$		$49^\circ 10'$
$c : r = (0001) : (10\bar{1}1)$	—	$56^\circ 8'$
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	$94^\circ 58'$	$94^\circ 55'$
$c : x = (0001) : (02\bar{2}1)$	$74^\circ 27'$	$74^\circ 25'$

Spaltbarkeit unvollkommen nach c ; optisch einaxig positiv. Brechungsindices¹⁾ für Na -Licht: $\omega = 1,4904$; $\varepsilon = 1,4996$.

¹⁾ Bücking (diese Zeitschr. 1889, 15, 565) fand als Brechungsindices beim natürlichen Glasrit die Werthe: $\omega = 1,4907$; $\varepsilon = 1,4993$.

Kalium-Natriumchromat. Spec. Gew. 2,768.

Erste Form: Monoklin. Die Krystalle zeigen, wie die entsprechende Form des Sulfats, immer pseudohexagonalen Habitus. Es sind entweder sechsseitige Säulen oder Tafeln oder auch Pyramiden. Optisch ist ein complicirter Aufbau aus Zwillingsindividuen zu erkennen, und zwar scheinen drei Zwillingsgesetze aufzutreten. Das erste Gesetz giebt sich dadurch zu erkennen, dass eine Platte, parallel zur Basis, aus drei Sectorenpaaren bestehend erscheint. Die Grenzen der Sektoren sind parallel den Diagonalen des Hexagons. Diese Sektoren zeigen jedoch wieder mehr oder weniger Zwillingslamellen, die einem zweiten Gesetze folgen und parallel den Seiten des Hexagons eingelagert sind. Sie sind in jeder Stellung dunkel; mit zunehmender Zahl der Lamellen nähern sich die Krystalle optisch immer mehr wirklich hexagonalen, und es wurden auch thatsächlich alle möglichen Zwischenstufen beobachtet. Der Grad der Verzwillingung scheint hauptsächlich durch die Entstehungstemperatur der Krystalle bedingt zu sein, indem bei höherer Krystallisationstemperatur grössere Annäherung an Einaxigkeit zu beobachten ist. Ein drittes Gesetz ist an prismatischen Krystallen daran zu erkennen, dass die Prismenflächen einen ganz schwach einspringenden Winkel und deswegen auch einen scharfen Knick zeigen. Einfache Krystalle waren nicht zu erhalten, und deswegen konnten auch die krystallographischen Constanten nicht ermittelt werden. Aus den Zwillingsgesetzen ist nur zu entnehmen, dass die Krystalle nicht rhombisch sein können, sondern sehr wahrscheinlich monoklin sind. Ebene der optischen Axen im Sector senkrecht zur Prismenfläche; erste Mittellinie anscheinend fast parallel der c -Axe; doch ist ein ungestörtes Axenbild nie zu beobachten.

Fig. 5.

Fig. 6.

Zweite Form: Trigonal.

$$a : c = 1 : 1,2857; \quad \alpha = 88^{\circ}28'.$$

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $q\{01\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $n\{11\bar{2}0\}$.

Der Habitus wechselt ganz ähnlich wie beim Sulfat. Man erhält bei grösserem K -Gehalte der Lösungen pyramidale Krystalle; mit zunehmendem Na -Gehalte entstehen allmählich vorwiegend Krystalle von einem Typus ähnlich der Fig. 6; daneben dünnere Tafeln von der Fig. 5. Die einaxigen Krystalle entstehen immer bei höherer Temperatur.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : \rho = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	—	*49° 0'
$c : r = (0001) : (10\bar{1}1)$	56° 2'	56 6
$r : r = (\bar{1}101) : (10\bar{1}1)$	91 50	91 47

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis. Optisch einaxig positiv. Die Krystalle zeigen die Erscheinung der Leukocyklite. Brechungsindices für Na-Licht (an natürlichen Prismen gemessen):

$$\omega = 1,7278; \quad \varepsilon = 1,7361.$$

Die Aehnlichkeit der beiden eben beschriebenen hexagonalen Salze mit dem rhombischen SO_4K_2 in Habitus, Ausbildung und Winkeln ist so überraschend, dass kurz auf die Beziehungen zwischen den beiden Salzgruppen eingegangen werden möge. Diese Aehnlichkeit ist die Folge einer ähnlichen inneren Structur, eines Aufbaues aus ähnlichen Parallelepipeden. Diese Parallelepipede aber finden wir, sobald wir die richtige Aufstellung haben, die für die beiden Gruppen dieselbe sein muss. Die Dimensionen dieses Parallelepipeds oder die kleinsten Punktabstände, die topischen Axen, können unter Zuziehung der Dichte ermittelt werden und diese ermöglichen einen richtigen krystallographischen Vergleich.

Den Weg zur richtigen Aufstellung der Krystalle hat uns v. Fedorow in seinen Abhandlungen gezeigt und hat auch bereits die vorliegenden Salze als Beispiele des »hypohexagonalen Typus« dargestellt. Um die geometrische Aehnlichkeit der beiden Gruppen zu zeigen, sind im Folgenden in der Fedorow'schen Aufstellung und Bezeichnungsweise einige Winkel der beiden Gruppen verglichen.

	SO_4K_2	CrO_4K_2	$(SO_4\frac{1}{2}K_3Na)$	$(CrO_4\frac{1}{2}K_3Na)$
$(0110) : (0011) =$	59° 36'	59° 49'	60° 0'	60° 0'
$(1000) : (1110)$	56 11	55 54	56 8	56 2
$(1000) : (110\bar{1})$	56 26	55 50	56 8	56 2
$(1011) : (1110)$	48 46	48 22	49 4	49 0
$(1110) : (110\bar{1})$	49 12	—	49 4	49 0

In der folgenden Tabelle sind nun entsprechend dieser richtigen Aufstellung die topischen Axen χ , ψ und ω verglichen. Welche Entfernungen hier diesen topischen Axen entsprechen und welches die Formeln zu ihrer Berechnung sind, soll gleich nachher erörtert werden.

Tabelle der topischen Axen¹⁾.

	Sp. Gew.:	Mol.-Vol.:	Axenverhältniss $a : b : c$	χ	ψ	ω
I. SO_4K_2	2,666	64,92	0,5727 : 1 : 0,7448	3,8576	3,8805	4,9968
II. CrO_4K_2	2,744	70,39	0,5694 : 1 : 0,7298	3,9695	4,0110	5,0876
Differenz II—I	—	3,47	—	0,1119	0,1305	0,0908

¹⁾ Zu dieser Tabelle ist zu bemerken: Das spec. Gewicht von SO_4K_2 ist der von Retgers (Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, 6, 222) gefundene Werth; das Axen-

	Sp. Gew.:	Mol.-Vol.:	Axenverhältniss			χ	ψ	ω
			a	b	c			
III. $(SO_4)_2K_3Na$	2,697	122,42	0,5773	1	0,7450	4,7849	4,7849	6,1743
Differenz III—I	—	57,5	—	—	—	0,9273	0,9044	1,1775
Differenz IV—II	—	63,24	—	—	—	0,9634	0,9219	1,2537
Differenz IV—III	—	11,21	—	—	—	0,1480	0,1470	0,1670
IV. $(CrO_4)_2K_3Na$	2,768	133,63	0,5773	1	0,7422	4,9329	4,9329	6,3413

Das Axenverhältniss $a : b : c$, auf das gewöhnliche rhombische K_2SO_4 bezogen, ist nur angeführt, um die geometrische Aehnlichkeit zu zeigen.

Die topischen Axen χ , ψ , ω für die hexagonale Aufstellung ergeben sich auf folgende Weise. Bei kubischer Aufstellung entspräche dem rhombischen K_2SO_4 ein Parallelepiped mit dem Rechtecke $ABCD$ als Basis; die Seiten desselben seien mit χ_1 und ψ_1 bezeichnet; senkrecht dazu ist die dritte Axe ω_1 ; die drei Axen stehen im Verhältnisse $a : b : c$. Das Volumen des Parallelepipeds ist $V_1 = \chi_1 \cdot \psi_1 \cdot \omega_1$. Zur

Fig. 7.

hexagonalen Aufstellung gelangen wir, wenn $ABCD$ noch einen centrirten Massenpunkt M enthält. Die Weiterentwicklung der Fig. 7 zeigt, dass jetzt EF , GF und GE und senkrecht zur Ebene eine ω_1 entsprechende Strecke die kürzesten Entfernungen sind. Das richtige zur hexagonalen Aufstellung gehörige Parallelepiped hat also als Basis den Rhombus $EFCH$ und als Höhe ω_1 . Die Dimensionen dieses Parallelepipeds, die wirklichen topischen Axen, sind gegeben durch $EG = \chi$, $EF = GF = \psi$, $\omega_1 = \omega$. Beim wirklich hexagonalen Glaserit ist noch $\chi = \psi$. Das Volumen des Parallelepipeds ist $V = \frac{1}{2} \chi_1 \cdot \psi_1 \cdot \omega_1$. Die Formeln für die Berechnung von χ , ψ , ω ergeben sich aus Folgendem:

$$V = \frac{1}{2} \chi_1 \cdot \psi_1 \cdot \omega_1. \text{ Nun ist:}$$

$$\chi_1 : \psi_1 : \omega_1 = a : 1 : c; \quad \text{also:}$$

$$\chi_1 = \frac{a}{c} \cdot \omega_1; \quad \psi_1 = \frac{1}{c} \cdot \omega_1; \quad \text{und da } \omega_1 = \omega$$

$$V = \frac{a}{2c^2} \cdot \omega^3; \quad \text{also:}$$

verhältniss ist von Tutton (diese Zeitschr. 1903, 38, 601). Das Axenverhältniss von CrO_4K_2 ist aus den Werthen von Mitscherlich (Pogg. Ann. 1830, 18, 168) berechnet. Das spec. Gewicht von CrO_4K_2 wurde von mir nach der Schwebemethode ermittelt. Die Constanten der beiden anderen Salze sind natürlich ebenfalls die in der vorliegenden Untersuchung ermittelten. Bei der Berechnung der Molekulargewichte wurden die auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte der internationalen Tabelle für 1904 zu Grunde gelegt.

$$\omega = \sqrt[3]{\frac{2c^2 V}{a}}; \text{ und da } \chi_1 = \chi, \text{ so ist:}$$

$$\chi = \frac{a}{c} \sqrt[3]{\frac{2c^2 V}{a}} = \sqrt[3]{\frac{2a^2 V}{c}},$$

$$\psi_1 = \frac{1}{c} \sqrt[3]{\frac{2c^2 V}{a}} = \sqrt[3]{\frac{2V}{ac}}.$$

Aus der Figur folgt:

$$\psi^2 = \frac{\chi^2}{4} + \frac{\psi_1^2}{4}; \text{ also:}$$

$$\psi^2 = \frac{1}{4} \left[\left(\sqrt[3]{\frac{2a^2 V}{c}} \right)^2 + \left(\sqrt[3]{\frac{2V}{ac}} \right)^2 \right] = \frac{1}{4} \left(\sqrt[3]{\frac{2V}{ac}} \right)^2 \cdot (1 + a^2);$$

$$\text{also: } \psi = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{2V}{ac}} \cdot \sqrt{1 + a^2}.$$

Setzt man noch $V = \frac{M}{d} \left(\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Spec. Gew.}} \right)$, so ergeben sich zur Berechnung der topischen Axen folgende Formeln:

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{2a^2 M}{cd}};$$

$$\psi = \frac{1}{2} \sqrt{1 + a^2} \cdot \sqrt[3]{\frac{2M}{acd}};$$

$$\omega = \sqrt[3]{\frac{2c^2 M}{ad}}.$$

Aus den oben angeführten Tabellen ergibt sich für den Vergleich der beiden Gruppen $SO_4K_2—CrO_4K_2$ und $(SO_4)_2K_3Na—(CrO_4)_2K_3Na$, dass sich thatsächlich beide Gruppen geometrisch sehr ähnlich sind, dass sie aus ähnlichen kleinsten Parallelepipeden bestehen. Aber krystallographisch ergibt sich ein wesentlicher Unterschied: die topischen Axen, die Dimensionen dieses Parallelepipedes, sind bei $SO_4K_2—CrO_4K_2$ sehr ähnlich, ebenso bei der zweiten Gruppe. Die beiden Gruppen selbst sind der Grösse dieser Dimensionen nach weit verschieden¹⁾; also auch in dem Volumen ihrer kleinsten Raumtheile. Die Beziehung zwischen beiden Gruppen bleibt also rein geometrisch. Isomorphe Mischung kann angesichts der grossen Volumenunterschiede nicht bestehen.

1) Es existiren vielleicht noch mehr solche Fälle, in denen das Doppelsalz eine grosse geometrische Aehnlichkeit wenigstens mit einer der beiden Componenten zeigt. Es sei hier nur auf den Dolomit verwiesen, der nach Retgers ein Doppelsalz und sehr ähnlich in der äusseren Form dem Calcit ist, und vielleicht auch noch auf den Miersit, der ein Doppelsalz von AgJ und CuJ ist und wie seine beiden Componenten regulär krystallisirt.

Das Resultat der krystallographischen Untersuchung der beiden Salze kann auch in gewissem Sinne als Stütze für die Annahme constanter Zusammensetzung betrachtet werden. Wir haben besonders beim Chromat einen grossen Wechsel in der Verzwillingung in Abhängigkeit von der Temperatur; trotzdem war die Zusammensetzung dieselbe, und gerade diese könnte in erster Linie die Structur beeinflussen. Es befindet sich also auch das Resultat der krystallographischen Untersuchung in grösserer Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen Resultate, als mit der Annahme einer isomorphen Mischung, deren Zusammensetzung schwankt.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung lässt sich kurz dahin zusammenfassen: Aus Lösungen, die Na_2SO_4 und K_2SO_4 bis zum Verhältnisse 2 : 1 enthalten, scheiden sich Krystalle ab, die nach der Analyse von constanter Zusammensetzung $(SO_4)_2K_3Na$ sind. Das spec. Gewicht wurde bis zum Verhältnisse 3 : 1 als identisch ermittelt. Beim Chromat sind die entsprechenden Verhältnisse noch weiter, nämlich 3 : 1 (für die Analyse) und sogar 4 : 1 für die Constanz des spec. Gewichtes. Damit ist die Existenz zweier Doppelsalze $(SO_4)_2K_3Na$ und $(CrO_4)_2K_3Na$ ermittelt und zugleich dargethan, dass eine isomorphe Mischungsreihe hier nicht vorliegen kann. Krystallographisch gehören die beiden Salze zur Gruppe der pseudosymmetrischen Körper. Umwandlung in die höher symmetrische Form erfolgt durch Steigern der Temperatur. Der continuirliche Uebergang wurde erwiesen auf optischem Wege und durch Feststellen der Identität des spec. Gewichtes vor und nach der Umwandlung und auch in den verschiedensten Zwischenstadien. Was die Beziehung zur Gruppe $SO_4K_2—CrO_4K_2$ anlangt, so sind beide Gruppen, rein geometrisch betrachtet, sehr ähnlich; doch besteht in Wirklichkeit eine grosse Verschiedenheit, indem die Volumina der kleinsten Raumtheile, dargestellt durch die topischen Axen, zwischen beiden Gruppen einen wesentlichen Unterschied bedingen.