„Über eine neue Reihe isomorpher Salze.“

Von

I. BELLUCCI und N. PARRAVANO.

In früheren Mitteilungen¹ haben wir uns mit der den drei Reihen von Oxyalszen:

zukommenden Konstitution beschäftigt. Wir haben für dieselben die obigen Formeln nachgewiesen, indem wir uns auf zahlreiche Tatsachen chemischer Natur stützten. Unter den mannigfachen Erwägungen, die uns bewogen haben, ihnen die angegebene Konstitution beizulegen, wiesen wir auch auf das Vorhandensein eines Isomorphismus zwischen den Kaliumsalzen der drei Reihen hin. In der gegenwärtigen Mitteilung wollen wir uns eingehend mit diesen kristallographischen Beziehungen beschäftigen.

Es ist bekannt, daß, nachdem MITSCHERLICH sein Gesetz über den Isomorphismus formuliert hatte, zahlreiche Untersuchungen angestellt worden sind, um zu beweisen, daß aus der Ähnlichkeit der Kristallformen nicht immer eine analoge chemische Konstitution abgeleitet werden kann, da sich unter den verschiedenartigsten Substanzen eine Ähnlichkeit der kristallographischen Konstanten gefunden hat. Dies zufällige Zusammentreffen, das man als Isogonismus bezeichnet, darf jedoch nicht verwechselt werden mit dem wahren Isomorphismus, welcher die zwischen der Kristallform und der chemischen Konstitution bestehenden innigen Beziehungen ausdrückt. Gerade in unserem Falle offenbart sich ein wahrer Isomorphismus, der auf das entschiedenste dazu beiträgt, für die drei von uns studierten Reihen von Salzen jene aus unseren chemischen Versuchen hervorgehende Analogie der Konstitution zu erweisen.

¹ BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 168. — BELLUCCI und PARRAVANO, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 142. — BELLUCCI e PARRAVANO, *Rendic. Acc. Lincei* **14**, 1. 378.

Dafs es sich wirklich um Isomorphismus handelt, zeigt vor allem die Tatsache, dafs die drei Kaliumsalze, die, wie man im folgenden sehen wird, im rhomboedrischen System kristallisieren, eine höchst bemerkenswerte Koinzidenz in den Winkelwerten aufweisen, eine Koinzidenz, die jene in der Reihe der rhomboedrischen Karbonate beobachtete bei weitem übertrifft und demselben Grade angehört wie jene äufserst genaue, die bei den Sulfaten der Magnesia-Reihe hervortritt. Wir führen die auf einige Karbonate und Sulfate bezüglichen Winkelwerte an, die unter den am meisten übereinstimmenden ausgewählt sind und setzen diejenigen unserer Oxysalze daneben:

CaCO_3 74° 55'	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 89° 26'	$\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$ 74° 48'
MnCO_3 73° 09'	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 89° 22'	$\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$ 75° 14'
FeCO_3 73° 00'	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 88° 56'	$\text{Pb}(\text{OH})_6\text{K}_2$ 75° 19'.

Man sieht, dafs die Differenz zwischen den äufseren Werten der einzelnen hier angeführten Reihen für die Karbonate 1° 55', für die Sulfate 0° 30' und für unsere Oxysalze 0° 31' beträgt. Folglich ist die zwischen den Winkelwerten unserer Reihe bestehende Differenz eine sehr geringe und dieser Umstand erscheint um so bedeutender, wenn man sich daran erinnert, dafs z. B. in der Reihe der rhomboedrischen Karbonate, von denen wir nur die am meisten übereinstimmenden Beispiele angeführt haben, zwischen den äufsersten Gliedern CaCO_3 und ZnCO_3 eine Winkeldifferenz von 2° 35' existiert. Man könnte demnach geneigt sein, den Isomorphismus zwischen den beiden letzteren Karbonaten auszuschliessen, wenn dieser sich nicht auf die Existenz einer ganzen Reihe dazwischen liegender Karbonate stützte und man nicht verschiedene Karbonate kannte, die Calcium und Zink in variierenden Mengen enthalten.

Außerdem weifs man, dafs es unzweifelhaft isomorphe Verbindungen gibt, die noch beträchtlichere Differenzen in ihren Winkelwerten zeigen. Um uns kurz zu fassen, beschränken wir uns darauf, das Chromat und Molybdat, die mit fünf Molekeln Wasser kristallisieren, anzuführen, bei denen WYROUBOFF zuerst direkt den Isomorphismus der Chromate und Molybdate nachgewiesen hat und welche ansehnliche Winkeldifferenzen zeigen, wie aus ihren Konstanten hervorgeht:

$$a:b:c = 0.5883:1:0.5348$$

$$\alpha = 76^\circ 9'; \beta = 97^\circ 17'; \gamma = 108^\circ 14'$$

$$a:b:c = 0.5264:1:0.5732$$

$$\alpha = 80^\circ 43'; \beta = 98^\circ 52'; \gamma = 107^\circ 28'.$$

Noch bedeutendere Differenzen findet man z. B. in den hauptsächlichen Winkeln der normalen Kalium-Fluooxywolframat und -Molybdat, die SCACCHI untersucht hat, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt:

$\text{K}^2\text{WO}_2\text{F}^{14}.\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}^2\text{MoO}_2\text{F}^{14}.\text{H}_2\text{O}$
(001):(100) = $81^\circ 13'$	$76^\circ 31'$
(001):(101) = $129^\circ 6'$	$128^\circ 18'$
(001):(110) = $83^\circ 46'$	$80^\circ 23'$

Eine weitere Tatsache, die zugunsten des starken zwischen unseren drei Oxysalzen bestehenden Isomorphismus spricht, ist diese, daß die Kristalle von Kaliumplatinat, -Stannat und -Plumbat wechselseitig das eine in den Lösungen des anderen wachsen und die Kristallisation derselben bewirken. Wir erinnern in dieser Beziehung daran, daß das Kaliumplatinat und namentlich das Kaliumplumbat, welche für sich allein so schwer kristallisieren, leicht in schönen Kristallen erhalten werden, wenn man ihre alkalischen Lösungen mit einigen kleinen Kalium-Stannatkristallen besäet. Bisweilen ist es uns bei den übersättigten Lösungen von Kaliumplumbat begegnet, daß ein denselben zugesetzter kleiner Stannat- oder Platinatkristall ihre unmittelbare Kristallisation hervorrief, ähnlich einem wahren kristallischen Niederschlage. Es ist bekannt, daß diese Merkmale zu den entscheidensten gehören, um festzustellen, daß es sich um eine wahre Isomorphie handelt, wie es auch kürzlich von W. STORTENBECKER ans Licht gestellt worden ist.

Im folgenden setzen wir die auf unsere Bitte in betreff dieser Salze von Dr. F. ZAMBONINI in Turin unternommenen kristallographischen Messungen auseinander, so wie sie uns mitgeteilt sind,¹ indem wir uns vorbehalten, am Schluß einige andere Betrachtungen anzustellen. Wir halten es für unsere Pflicht, Herrn Dr. ZAMBONINI für die Freundlichkeit, mit der er unserem Gesuch nachgekommen ist, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

¹ Zeitschr. f. Kristallographie usw. 41 (1905), 53.

Herr ZAMBONINI teilt uns folgendes mit:

Die Resultate meiner Messungen sind, kurz zusammengestellt, folgende:

Kaliumstannat. $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$. Schon von MARIIGNAC untersucht. Rhomboedrisch $\alpha = 70^\circ 0' 44''$ oder $a:c = 1:1.9588$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $s\{110\}$, $c\{111\}$, $p\{\bar{1}01\}$. Der Winkel $r:r = (100):(0\bar{1}0)$ beträgt $75^\circ 14\frac{1}{2}'$. Deutliche und leichte Spaltbarkeit nach der Basis. Doppelbrechung ziemlich stark, positiv.

Kaliumplumbat. $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{K}_2$. Irrtümlich von KLIEN als tetragonal betrachtet. Rhomboedrisch $\alpha = 70^\circ 10' 26''$ oder $a:c = 1:1.9518$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $s\{110\}$, $c\{111\}$. Der Winkel $r:r$ ist $75^\circ 19\frac{3}{4}'$. Ziemlich deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Positive Doppelbrechung.

Kaliumplatinat. $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$. Rhomboedrisch $\alpha = 69^\circ 11' 4''$ oder $a:c = 1:1.9952$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$. Der Winkel $r:r$ beträgt $74^\circ 48'$. Deutliche Spaltbarkeit nach der Basis: positive Doppelbrechung.

Die drei eben beschriebenen Verbindungen kristallisieren in demselben Kristallsystem und in sehr nahestehender Form: Die Spaltbarkeit findet in der gleichen Richtung statt und der Sinn der Doppelbrechung ist immer derselbe. Die drei Verbindungen können daher als isomorph betrachtet werden.

Die durch Herrn Dr. ZAMBONINI vorgenommene genaue kristallographische Untersuchung dieser Salze, über welche ausführlich in der Zeitschrift für Kristallographie (loc. cit.) berichtet ist, ergab, daß die drei Verbindungen $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, untereinander isomorph sind. D. h. Platin, Zinn und Blei können in ihren vierwertigen Formen in diesem Typus hydroxylhaltiger Salze $[\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2$ wechselseitig einander substituiert werden, ohne wesentliche Unterschiede in den geometrischen Konstanten hervorzubringen, indem sie wirklich eine neue Reihe isomorpher Salze bilden. Unsere drei Salze in der Tat gehören zu demselben Kristallsystem und haben nahestehende Konstanten; alle spalten nach der Basis und besitzen positive Doppelbrechung. Nur der Habitus ist etwas verschieden, wie aus obiger Beschreibung zu ersehen ist.

Der festgestellte Isomorphismus zwischen diesen drei Körpern bietet ein gewisses Interesse, weil wir glauben, daß es das erste

Mal ist, wenn wir von den regulären Verbindungen¹ absehen, welche wenig Beweiskraft haben, daß der Isomorphismus zwischen einer Verbindung von Pb^{IV} und einer von Pt^{IV} direkt erkannt ist. Ferner haben wir einen weiteren Fall von Isomorphismus zwischen Verbindungen von Pb^{IV} und Sn^{IV} . Dieser letztere stützte sich bisher auf sehr wenige Beobachtungen und wurde von RETGERS² bestritten, der sich in der Tat bei der Besprechung der Verbindungen $\text{MeCl}^{\text{e}}\text{X}'_2$ folgendermaßen ausdrückt: „ . . . indem nicht bloß Elemente, wie Silicium, Zinn und Blei, welche durchaus nicht isomorph sind“, und weiterhin „ . . . das Blei, welches mit Ca, Sr und Ba isomorph ist, stellt man in die Reihe des Kohlenstoff und Zinn, mit welchen es keine Isomorphie zeigt“. Nach dem, was uns auch Dr. ZAMBONINI mitteilt, kennt man in dieser Beziehung, ebenso mit Ausnahme der regulären Salze, nur zwei Fälle, nämlich die Tetraphenylverbindungen von Pb, Sn und Si, welche POLIS³ entdeckte und ARZRUNI und DÜSING kristallographisch untersuchten, und das von BRAUNER⁴ entdeckte Kaliumfluoplumpat $3\text{KF}.\text{HF}.\text{PbF}^4$, für welches URBA (ebenda) den Isomorphismus mit der entsprechenden, von MARIIGNAC beschriebenen Zinnverbindung $3\text{KF}.\text{HF}.\text{SnF}^4$ bewies.

Die Isomorphie zwischen den drei von uns studierten Oxyosalzen bestätigt also unzweifelhaft die Analogie ihrer Konstitution und kommt zu den zahlreichen chemischen Beweisen, auf die wir uns bisher gestützt hatten, hinzu.

In unserer Reihe von Oxyosalzen wird ein Vergleich angestellt zwischen Verbindungen von Pt^{IV} , Sn^{IV} und Pb^{IV} , d. h. von Elementen, die zwei ganz verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören. Dies ist jedoch eine Tatsache, der man allgemein in allen Reihen isomorpher Salze, die uns die kristallographische Chemie darbietet, begegnet. Dieser Vergleich zwischen Verbindungen von Blei und Zinn mit denen von Platin möchte merkwürdig scheinen,

¹ Nämlich die Verbindungen $\text{PbCl}^{\text{e}}\text{X}'_2$, von welchem jene von NH^4 durch NIKOLJUKIN, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1889, 207, entdeckt wurde, während die ganze Reihe $\text{PbCl}^{\text{e}}(\text{NH}^4)_2$, $\text{PbCl}^{\text{e}}\text{K}^2$, $\text{PbCl}^{\text{e}}\text{Rb}^2$, $\text{PbCl}^{\text{e}}\text{Cs}^2$, WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 339, in oktaedrischen Kristallen (PIRSONN) darstellte. Solche Verbindungen können keinen Wert haben, um den Isomorphismus zwischen Pb^{IV} und Sn^{IV} festzustellen, weil andere Elemente, welche mit ihnen keine Beziehung haben, doch entsprechende Verbindungen bilden (Selen, Tellur).

² *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 109. 110.

³ *Berichte* 19 (1886), 1016; 22 (1889), 2918.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 7 (1894), 1.

wenn man an einem engen Zusammenhang zwischen der Isomorphie und dem periodischen System festhalten will. Jedoch, wenn es einerseits eine große Menge von Tatsachen gibt, die zugunsten der Beziehungen zwischen der Isomorphie und dem periodischen System sprechen, so kann es doch andererseits nicht geleugnet werden, daß fortwährend neue isomorphische Beziehungen entdeckt werden, welche das periodische System fast ausschließen würde.

Insofern hat RETGERS (l. c.) recht, zu behaupten, daß man heutzutage ziemlich willkürlich verfährt, wenn man, bisweilen bejahend, bisweilen verneinend, die Isomorphie zur Stütze des periodischen Systems benutzt, was jedenfalls sehr bequem aber auch unwissenschaftlich ist.

Bisher tritt ein Punkt klar hervor, daß nämlich die wahre Isomorphie in den Fällen stattfindet, in welchen eine Ähnlichkeit der chemischen Konstitution vorhanden ist unabhängig von den strengen Anforderungen des periodischen Systems. Folglich darf die vollkommene chemische und kristallographische Analogie nicht überraschen, die in unserem Falle zwischen den Verbindungen der drei Elemente Pt^{IV} , Sn^{IV} und Pb^{IV} , für die bis jetzt noch keine bekannt war, hervortritt.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1906.