

## Zur Frage nach der Isomorphie von Kalium- und Natriumverbindungen.

Von

ERNST SOMMERFELDT.

Über die Frage, ob Kalium- und Natriumverbindungen isomorph miteinander sein können, bestehen starke Meinungsverschiedenheiten. RETGERS<sup>1</sup> verneint diese Möglichkeit, gestützt auf seine Beobachtungen am Kalium- und Natriumsulfat. Die Erkennung der weitgehenden Analogien, die zwischen Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustande bestehen, ließ jedoch vermuten, daß zum mindesten die hochmolekularen Verbindungen der beiden Alkalimetalle mischungsfähig sein können, da ja oft Elemente, die in einfachen Verbindungen einander nicht für Isomorphie genügend ähnlich sind, dennoch in hochmolekularen Verbindungen Isomorphie aufweisen (sogen. Massen-isomorphismus). So ist z. B. gelegentlich die Mischungsfähigkeit des Kalium- und Natriumalauns behauptet worden, aber sicher-gestellt erscheint durch die bisherigen Beobachtungen der Iso-morphismus dieser Verbindungen auch nicht.

Die Beobachtung, daß beim Erstarren aus dem Schmelzfluß Kalium- und Natriumsulfat Mischkristalle bilden, läßt zum mindesten eine in sehr beschränktem Maße vorhandene Mischbarkeit auch für die gewöhnliche Temperatur vermuten, d. h. also eine mit einem großen Lückenintervall behaftete Mischbarkeit.

Besonders interessant wurde durch die Arbeiten VAN'T HOFFS und seiner Mitarbeiter die Frage nach der Isomorphie der Kalium- und Natriumverbindungen. Es wurde das Resultat erzielt, daß zwar das rhombische Kalium- und Natriumsulfat keine Mischkristalle zu bilden vermögen, daß aber die bisher für ein Doppelsalz gehaltene Verbindung Glaserit  $K_3Na(SO_4)_2$  mit 78.6%  $K_2SO_4$  das Endglied einer Mischungsreihe ist, deren anderes Ende vom Arkanit mit 61.8%  $K_2SO_4$  gebildet wird. Ferner fand VAN'T HOFF und der

---

<sup>1</sup> RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 205.

gleiche Mitarbeiter<sup>1</sup> die Isomorphie des Astrakanits und Leonits auf. Indessen wurde beiden Ergebnissen von GOSSNER<sup>2</sup> widersprochen.

GOSSNER variierte den Prozentgehalt der wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat in geeigneten Intervallen, erhielt aber bei der Kristallisation den Glaserit nur in dem einen molekularen Verhältnis 3:1 der beiden Sulfate, daher leugnet GOSSNER die Existenz einer Mischungsreihe überhaupt. Vielleicht erklärt sich der auffallende Unterschied zwischen den beiden Ansichten dadurch, daß in VAN'T HOFFS Laboratorium genauer der Gleichgewichtszustand zwischen wässriger Lösung und fester Phase eingehalten wurde, als dieses mit GOSSNERS Hilfsmitteln möglich ist. In vielen Fällen kristallisieren Mischkristalle in weit kleineren Individuen als die reinen Komponenten, daher kann es — besonders bei einer so beschränkten Mischungsreihe, wie die von VAN'T HOFF angenommene — leicht dazu kommen, daß die nur ungerne wachsenden Mischkristalle von der leicht wachsenden Komponente aufgezehrt werden, falls der Gleichgewichtszustand nicht sorgfältig (durch Rühren oder Schütteln) aufrecht erhalten wird. Denn es ist ja bekannt, daß wegen der Verschiedenheit der Lösungstension die kleinen Kristalle von den größeren Kristallen der gleichen Substanz aufgezehrt werden können, in ähnlicher Weise wie eine Menge benachbarter kleiner Tröpfchen sich allmählich in eine geringere Anzahl größerer Tröpfchen umwandelt.

Gegen die Isomorphie von Astrakanit und Leonit teilt GOSSNER keine Versuche mit, sondern scheint dieselbe nur deshalb zu leugnen, weil „dadurch die bisherigen Ansichten über den Isomorphismus ziemlich stark geändert würden“, das heißt also vermutlich, weil die ältere, RETGERSSCHE Auffassung, daß Kalium- und Natriumverbindungen nicht isomorph seien, dadurch modifiziert würde.

Aus den zu Beginn dieser Mitteilung angeführten Gründen erschien mir die Mischbarkeit der Doppelsulfate Astrakanit und Leonit noch leichter denkbar als diejenige der einfachen Sulfate, daher entschloß ich mich, die Doppelsulfate in bezug auf ihre Mischbarkeit zu untersuchen, die einfachen Sulfate aber außer Betracht zu lassen, da über letztere vielleicht die beiden Parteien (GOSSNER

<sup>1</sup> VAN'T HOFF und H. BAUSCHALL, Die isomorphen Mischungen: Glaserit, Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonyit. (Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen Nr. 30.) Sitzber. d. Berl. Akad. 1903, S. 359 ff.

<sup>2</sup> GOSSNER, *Zeitschr. f. Kristallogr.* **41** (1906), 668.

und Mitarbeiter VAN'T HOFFS) noch selbst weitere Versuche anstellen wollen.

Hinsichtlich des Astrakanit und Leonit teilen VAN'T HOFF und BARSCHALL folgendes mit:

Astrakanit  $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vermag 1.26%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aufzunehmen, also eine nur unbedeutende Menge der analogen Kalidoppelverbindung Leonit  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Umgekehrt jedoch sei der Leonit imstande eine relativ große Menge Astrakanit in fester Lösung aufzunehmen, indem Mischkristalle von der ungefähren Zusammensetzung  $(0.24\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.76\text{K}_2\text{SO}_4)\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  analysiert wurden.

Anfangs beabsichtigte ich durch genaue Löslichkeitsbestimmungen die Frage nach der Isomorphie der beiden Doppelsalze zu klären; jedoch stieß ich hierbei auf Schwierigkeiten, die durch das häufige Auftreten getrübter Kristalle bedingt waren. Daher entschloß ich mich, dem Grund für das Auftreten der Trübungen genauer nachzugehen.

Es liefs sich vermuten, dafs das Auftreten der getrübten Kristalle mit der Mischbarkeit in einem ursächlichen Zusammenhang stand und in einer Tendenz der nahe an der Grenze der Mischbarkeit angelangten Mittelglieder sich zu entmischen ihre Ursache hatte. Es scheint daher die Beantwortung der Frage von Interesse, ob sich Mischkristalle, die absolut frei sind von trübenden Teilchen, auffinden lassen, ob ferner die Trübung der anderen Kristalle unabhängig von der Zeit ist oder mit der Zeit zunimmt. Wenn die Trübung wirklich in einer Entmischung der Komponenten ihre Ursache hat, so läfst sich eine Abhängigkeit von der Zeit vermuten, da dieser Vorgang — wie alle Prozesse im rein festen Zustande — infolge der großen Reibung der Moleküle als langsam erfolgend anzunehmen wäre.

Zur genauen Untersuchung der Frage, ob wirklich bei nicht zu hoher Menge der beigemischten Komponente die Mischkristalle klar waren, bediente ich mich des Ultramikroskops in derjenigen vereinfachten Form, welche ein gewöhnliches Stativ zu benutzen gestattet und nur eine spezielle Konstruktion des Kondensors erfordert.

Die ultramikroskopischen Eigenschaften der Mischkristalle scheinen merkwürdigerweise bisher noch nicht untersucht zu sein, obgleich doch die Ultramikroskopie der Glasarten, also der anderen Klasse von „festen Lösungen“ seit langem in Arbeit genommen war. Es ist ja denkbar, dafs manche Mischkristalle, die zur Zeit noch als

ganz einheitlich gelten, sich unter dem Ultramikroskop als inhomogen. erweisen würden.

Die Salze stellte ich in gleicher Weise wie VAN'T HOFF und BARSCHALL (l. c.) her, auch setzte ich etwas Chlormagnesium der wässrigen Lösung zu, um die Abtrennung der Mutterlauge von den ausgeschiedenen Kristallen als vollständig erfolgt nachweisen zu können.

Es stellte sich heraus, daß der Astrakanit bereits trübe wird, wenn er mehr als etwa 0.8%  $K_2SO_4$  enthält; es lassen sich diese Trübungen unter dem Ultramikroskop viel sicherer und schärfer erkennen als mit dem gewöhnlichen Mikroskop, auch ließen solche Kristalle, die man mit gewöhnlichen Hilfsmitteln noch als klar bezeichnet hätte, unter dem Ultramikroskop die Anwesenheit von Teilchen klar erkennen. Ferner gelang mir bei solchen Kristallen, die mehr als 0.8%  $K_2SO_4$  enthielten, die Feststellung, daß innerhalb der ersten drei Tage die Zahl der Teilchen zweifellos zunahm, in einigen Fällen schätzte ich diese Zunahme auf etwa 50%.

Der Befund, daß die Aufnahmefähigkeit des Leonits für den Astrakanit eine weit größere ist, konnte ich durch meine Beobachtungen vollkommen bestätigen. Die ersten kleinen Kriställchen, welche ähnliche Teilchen wie am anderen Endpunkt der Mischungsreihe aufwiesen, besaßen 11.6%  $Na_2SO_4$ .

Es decken sich zwar die von mir festgestellten Grenzen nicht genau mit den von VAN'T HOFF und BARSCHALL angegebenen Grenzwerten, aber dies läßt sich auf verschiedene Weise erklären; z. B. ist es denkbar, daß VAN'T HOFF und BARSCHALL z. T. „übersättigte feste Lösungen“ vor sich hatten. Denn Überschreitungen der Lösungsfähigkeit, die ja schon im flüssigen Zustande so häufig sind, lassen sich bei festen Lösungen um so eher erwarten.

In der Anwendung des Ultramikroskops dürfte ein zur Prüfung auf Isomorphismus oft sehr geeignetes Hilfsmittel gefunden sein, und es dürfte dieses Hilfsmittel oft den Vorzug verdienen vor dem OSTWALDSchen Kriterium auf Isomorphismus.

Bekanntlich machte OSTWALD darauf aufmerksam, daß übersättigte Lösungen kristallisierter Substanzen nicht nur durch einen Keim von der gelösten Substanz ihre Übersättigung verlieren, sondern auch durch einen Keim einer isomorphen Substanz.

Von einzelnen Kristallographen wurde diese Fähigkeit mit der anzunehmenden Ähnlichkeit der Kristallstruktur in Verbindung gebracht, oder wohl auch mit der Eigenschaft mancher Substanzen parallele Verwachsungen zu bilden.

Indessen scheint mir zu diesen Hypothesen kein Anlaß vorzuliegen, die Aufhebung der Übersättigung scheint mir durch die Löslichkeitseigenschaften allein bereits gut erklärbar.

Wird z. B. ein  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Keim einer übersättigten wässerigen Lösung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zugefügt, so vermag zwar das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gelöst zu werden, aber nur dadurch, daß sich  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in entsprechendem Maße aus der Lösung entfernt; es bilden sich also um den  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Keim herum einzige Kristalle von Kaliumsulfat, die alsdann ihrerseits die Übersättigung der  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung aufheben.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so muß auch durch andere Substanzen, welche vermindern auf die Löslichkeit des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wirken, eine Aufhebung der Übersättigung erzielbar sein. Instrukтив ist da das Verhalten des Jodkaliums. Dadurch, daß man einen einzigen Jodkaliumkristall einer übersättigten  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung zusetzt, läßt sich ebenfalls eine Aufhebung der Übersättigung bewirken. Der Grund liegt einfach darin, daß Jodkalium ein sich sehr schnell in Wasser lösender Körper ist und außerdem ein Ion mit Kaliumsulfat gemein hat. Wegen letzteren Umstandes erniedrigt es die Löslichkeit des Kaliumsulfats und wegen seiner leichten Löslichkeit kommt es sogleich zur Ausscheidung winziger  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Kristalle und damit zu einer Aufhebung der Übersättigung. Man ersieht hieraus, daß das OSTWALDSche Kriterium bisweilen zu Irrtümern Anlaß geben kann.

---

Zur Ausführung der Untersuchungen am Astrakanit und Leonit stellte mir der Verband zur wissenschaftlichen Untersuchung der Kalilagerstätten Mittel zur Verfügung, wofür ich hiermit meinen ergebensten Dank ausspreche.

*Tübingen, Mineralogisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1910.

---