

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIII.

I. Beiträge zur Kenntniss der überchlorsauren und übermangansauren Salze; von Paul Groth.

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, eine chemisch wichtige und interessante Gruppe von isomorphen Salzen, die Kalium- und Ammoniumverbindungen der Ueberchlor- und Uebermangansaure in ihren krystallographischen und physikalischen (besonders optischen) Verhältnissen genauer kennen zu lehren, und zu zeigen, welche krystallographische Eigenschaften den Mischkrystallen zweier davon zukommen.

Die zu diesem Zweck ausgeführten Messungen sind mit einem von Oertling gebauten Mitscherlich'schen Reflexionsgoniometer angestellt¹⁾, welches dem hiesigen physikalischen Cabinet der Universität angehört, und dessen Nonien direct 0,5 ablesen lassen. Es wurde fast ohne Ausnahme mit Gaslicht gemessen und zwar wurde das zweite Fernrohr des Instruments ausgeschaltet und mit dem Beobachtungsfernrohr das Bild einer sehr kleinen Gasflamme (deren leuchtender Theil bei den besten Krystallen weniger als ein Zoll hoch seyn konnte) auf der Fläche reflectirt beobachtet: ein solches Bild kann durch den horizontalen Faden genau halbirt werden und es ist also eine völlig scharfe Einstellung möglich. Bei schwach gekrümmten Flächen erscheint das Bild verlängert, bei matten von sehr geringer Lichtstärke, und in beiden Fällen wird die Genauigkeit dem entsprechend geringer. Im Ganzen wurde nun so verfahren, daß von jeder der zu untersuchenden Sub-

1) Hr. G. Magnus hatte die Güte, mir außer der Benutzung dieses schönen Instruments die eines beliebig zu verfinsternden Zimmers in seinem physikalischen Laboratorium zu gestatten.

stanzen, welche sämmtlich im rhombischen System krystallisiren, eine Anzahl Krystalle ausgesucht und gemessen wurden; jede Zone, deren Flächen gut spiegelten, und von welchen je zwei gegenüberliegende eine Winkeldifferenz von sehr nahe 180° ergaben, wurde mehreremal gemessen und das Mittel der wenig differirenden Einzelwerthe als eine gute Bestimmung angenommen. Es wurden nun so lange neue Krystalle untersucht, bis für jede der zwei ersten Hauptzonen zwei oder drei solcher guten Bestimmungen, und für die dritte senkrecht darauf stehende, welche aus den beiden ersten berechnet werden kann, wenigstens ein solches Mittel vorlag. Weiteres Erforderniß für den Abschluß war, daß für die beiden Hauptzonen die guten Mittelzahlen, die also von verschiedenen Krystallindividuen herrührten, bis auf sehr kleine Differenzen übereinstimmten; aus dem Mittel dieser Werthe wurden *Fundamentalwerthe* und aus diesen der Winkel des dritten Prisma berechnet, welcher endlich mit dem beobachteten Werth eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen mußte. Die Grenzen der Differenzen, mit welchen man sich begnügen muß, hängen von der Güte der Krystalle jeder einzelnen Substanz ab.

Um die Vergleichung mit den Angaben in »*Rammelsberg, krystallogr. Chemie*« zu erleichtern, benutze ich dieselben Buchstaben, sowie auch die dort angewandte krystallographische Bezeichnung der Flächen, während ich mich sonst der Naumann'schen Zeichen und Nomenclatur bediene.

Ueberchlorsaures Kalium.

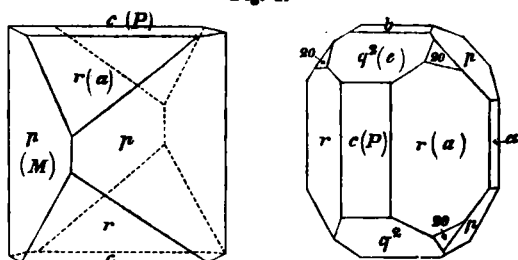
Zweigliedrig. Axenverhältniß:

$$a : b : c = 0,7819 : 1 : 0,6396$$

$$(0,7817 : 1 : 0,6408 \text{ Mitscherlich}).$$

Dieses Salz wurde von Mitscherlich (Pogg. Ann. Bd. 25, S. 300) beschrieben, d. h. die Winkel des verticalen Prisma p und des horizontalen r angeführt und von zwei Combinationen Abbildungen gegeben, deren Copie Fig. 1 ist, wobei die in Parenthese stehenden Buchstaben die von

Fig. 1.



Mitscherlich den Flächen beigegebenen sind. Dessen Angaben benutzte nun Hr. Rammelsberg (krystallogr. Chemie, S. 141) für die Berechnung des Axenverhältnisses, das oben angegeben, und die ohne jede Erläuterung von Mitscherlich gegebenen Figuren zur Entwicklung der Zeichen der einzelnen Flächen. Dabei nahm er aber an, das von Mitscherlich in seiner zweiten Figur mit e bezeichnete Flächenpaar sey das zugehörige dritte zu (M) und (a) , und bezeichnete es mit q ; diefs ist jedoch nicht der Fall, sondern e hat eine doppelt so grofse verticale Axe, ist demnach nicht, wie bei Hrn. Rammelsberg steht, $\infty a : b : c$, sondern $\infty a : b : 2c$, mufs also mit q^2 bezeichnet werden. Ebenso ist auch das von Hrn. Rammelsberg ebenso, wie jenes Prisma, richtig gezeichnete Rhombenocctaëder nicht $\frac{1}{2} a : b : c$, wie er angiebt, sondern $a : b : 2c$, denn es liegt in der Diagonalzone von q^2 , welches seine schärfern Polkanten abstumpft. Existirte wirklich das Octaëder $\frac{1}{2} a : b : c$, so dürfte diefs nicht, wie leicht einzusehen, mit dem verticalen Prisma p parallele Combinationskanten machen, wie diefs sowohl in Mitscherlich's, als Hrn. Rammelsberg's Figur offenbar der Fall ist. Selbstverständlich sind alle a. a. O. von Hrn. Rammelsberg berechneten Winkel, welche sich auf die Flächen q und $\frac{1}{2} o$ beziehen, unbrauchbar, da sie solchen Flächen entsprechen, welche an den Krystallen gar nicht auftreten. Man ersieht hieraus, dafs die allzu kurzen Angaben Mitscherlich's zu einer Verwechslung Anlafs gegeben haben, die sich nur durch erneuerte Messungen des betreffenden Salzes entscheiden liefs.

Das überchlorsaure Kalium krystallisirt aus einer heißen Auflösung in Wasser beim langsamen Erkalten in schönen, wenn auch höchstens 6^{mm} großen Krystallen von der Form der Fig. 1 Mitsch. a. a. O. (Fig. 171 Rammelsb. kryst. Ch.); es sind rhombische Prismen p mit der geraden Endfläche c und dem auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Paar r , sehr oft auch mit q^2 (meist klein), welches auf die scharfen Seitenkanten von p aufgesetzt erscheint. Die Flächen dieser Krystalle, mit Ausnahme von q^2 , spiegeln ausgezeichnet, so daß die Messungen einer großen Genauigkeit fähig sind, wie folgende Beispiele beweisen:

$p:p$ wurde an einem Krystall durch 4maliges Messen der Neigung aller 4 Flächen bestimmt; das Mittel der 16 gefundenen Neigungswinkel war $103^\circ 57' 8''$, wobei die größten Abweichungen der einzelnen Beobachtungen $\pm 3'$ betragen. An einem andern fand sich aus 8 Beobachtungen, deren größte Elongationen $\pm 3,5$ betrugen, das Mittel $103^\circ 57' 6''$.

Die durch freiwillige Verdunstung einer nur kalt gesättigten Lösung erhaltenen Krystalle sind oft in einem und demselben Anschufs von sehr verschiedenem Ansehn. Entweder ganz flach tafelförmig nach der Basis c , an den

Fig. 2

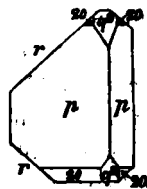
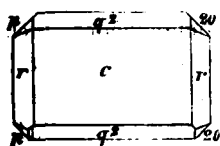


Fig. 3

Seiten die Paare r und q^2 und die Ecken dieses Oblongum (s. Fig. 2) vertical abgestumpft durch p , oder zwei gegenüberliegende Flächen von p erscheinen ausgedehnt, die beiden andern schmal und dadurch der Krystall (s. Fig. 3) diagonal verzerrt. Bei den so dargestellten Krystallen findet sich denn auch das Rhombenoc-taëder $a:b:2c$, meist klein, doch konnte seine Lage, die durch den Zonenverband mit q^2

und p völlig bestimmt ist, an einem Krystall durch Messung eine überflüssige Bestätigung finden. Die unten mitgetheilten Werthe sind die Mittel der Messungen mehrerer Krystalle.

sobald dieselben sehr nahe übereinstimmen (wie es mit dem oben mitgetheilten Beispiel von p der Fall war). Die durch die genauesten und zahlreichsten Messungen am sichersten festgestellten Werthe von $p:p$ und $r:r$ wurden der Berechnung zu Grunde gelegt und sind mit * bezeichnet.

Die vorkommenden Flächen sind demnach:

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & c &= \infty a : \infty b : c \\ r &= a : \infty b : c & b &= \infty a : b : \infty c \\ q^2 &= \infty a : b : 2c & a &= a : \infty b : \infty c \\ 2o &= a : b : 2c. \end{aligned}$$

An dem Octaëder $2o$ sind (berechnet) die Kantenwinkel:

$$2A = 112^\circ 31',6 \quad 2B = 89^\circ 28',6 \quad 2C = 128^\circ 36',8.$$

	Berechnet	Beobachtet	
		Gr.	Mitscherlich
$p : p$ an a		* $103^\circ 57',7$	$103^\circ 58',1$
an b	$76^\circ 2',3$		
$p : a$	$141 \quad 58,8$		
$p : b$	$128 \quad 1,2$		
$r : r$ an c		* $101 \quad 22,0$	$101 \quad 19,5$
an a	$78 \quad 38,0$		
$r : c$	$140 \quad 41,0$		
$r : a$	$129 \quad 19,0$		
$r : p$	$119 \quad 55,6$	$119 \quad 58,2$	
$q^2 : q^2$ an b	$103 \quad 59,1$	$104 \quad 0,8$	
an c	$76 \quad 0,9$	$75 \quad 59,2$	
$q^2 : p$	$119 \quad 1,9$	$118 \quad 58$	
$q^2 : r$	$118 \quad 28,1$	$118 \quad 25$	

Die Spaltbarkeit wurde gefunden vollkommen nach c , fast vollkommen nach p und in Spuren nach r . Sie ist also dieselbe, wie bei der Gruppe des Schwerspaths, Cölestins und Vitriolbleis, denen die Formen des überchlorsauren Kaliums so nahe stehen.

Ueberchlorsaures Ammonium.

Isomorph mit dem vorigen.

Nach Mitscherlich's Messungen

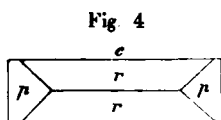
$$p : p = 103^\circ 12'$$

$$r : r = 102 \quad 5$$

ist $a : b : c = 0,7926 : 1 : 0,6410$ (s. Rammelsberg's kryst. Chemie, 142).

Dieses Salz habe ich sowohl durch Erkalten einer heissen Auflösung, als durch langsames Verdunsten nur in sehr einfacher Combination des Prisma p mit der geraden Endfläche c , selten mit ganz kleinen Flächen des Paares r , erhalten können; zudem waren sie trotz ihres schönen wasserhellen (s. die optische Unters.) und glänzenden Aussehens zu guten Messungen ganz ungeeignet.

Aus einer Auflösung von $Mg Cl, O_4$ mit $Am Cl O_4$ (s. chem. Darst.) krystallisirte das letztere, das schwerer lösliche, in dünnen farblosen Nadeln und Prismen, von denen die stärksten, wenn auch nicht mit großer Genauigkeit, gemessen werden konnten. Es ergab sich, daß die Krystalle



nach der Axe b ausgedehnt seyen, s. Fig. 4; sie sind gebildet aus r , c und p , endlich ist die Kante $c : p$ zuweilen ganz schmal abgestumpft durch ein Rhombenoctaëder von nicht näher zu

bestimmender verticaler Axe ($a : b : z c$).

Ich fand approximativ

$$p : p = 103^\circ 38'$$

$$r : r = 101^\circ 54'$$

Später erhielt ich durch freiwillige, sehr langsame Verdunstung einer wässrigen Lösung schöne klare Krystalle des Salzes, an denen ziemlich alle beim $K Cl O_4$ bekannten Flächen (c am größten, p , q^2 , r , bei vielen auch o^2 , a , b) beobachtet werden konnten. Doch zeigten dieselben so unregelmäßige Ausbildung, daß von je 4 Flächen eines Prisma immer nur je zwei in einer Zone lagen und man deshalb bei den Messungen zwischen weiten Grenzen schwankende Werthe fand. Eine genaue Bestimmung des Axenverhältnisses habe ich also trotz der großen Zahl der Krystalle, die ich gemessen, nicht liefern können und bin somit bei den Mitscherlich'schen geblieben.

Die Spaltbarkeit geht vollkommen nach $p = a : b : \infty c$, sehr deutlich nach $c = \infty a : \infty b : c$; der letztere Blätter-

durchgang ist bedeutend schwieriger zu erhalten, als beim isomorphen Kaliumsalz.

Uebersäuremangan-Kalium.

Isomorph mit dem überchlorsauren Kalium.

$$a : b : c = 0,7974 : 1 : 0,6492$$

$$(0,7949 : 1 : 0,6476 \text{ Mitscherlich})$$

Die Abweichungen meiner Messungen von denen Mitscherlich's sind in einer Richtung, wie die unten folgende Tabelle der Winkelwerthe zeigt, nicht ganz unbeträchtlich (nämlich 11^m), doch habe ich nicht nur an mehreren Krystallen für dieselbe Neigung übereinstimmende Resultate erhalten, sondern auch zur Controle das dritte Paar gemessen, dessen Winkelwerth genau mit dem aus den beiden ersten berechneten zusammenfällt, und somit die Richtigkeit des gewählten Axenverhältnisses beweist.

Die Krystalle sind immer nach dem Paare $r = a : \infty b : c$ säulenförmig ausgedehnt, mit Abstumpfung der scharfen oder beider Kanten. An den Polen, von denen gewöhnlich nur einer gut ausgebildet ist, erscheint das Prisma p und das Paar q^2 , von dem genau dasselbe zu bemerken ist, als beim überchlorsauren Kalium; q von einfacher Axenlänge $= \infty a : b : c$ kommt nicht vor. Nicht selten tritt dazu das Octaëder $2o = a : b : 2c$, genau so, wie beim $KClO_4$ (s. dieses).

Wegen der erwähnten Abweichungen von Mitscherlich theile ich die Mittel der an den einzelnen Krystallen gefundenen Winkel mit. Ich fand

$$\begin{aligned} r : r &= 101^\circ 42',6 \\ &= 101^\circ 41',4 \quad (101^\circ 40' \text{ Mitsch.}) \end{aligned}$$

an zwei Krystallen, deren r Flächen gut spiegelten und sehr genau übereinstimmende Einzelwerthe ergaben. Ferner

$$\begin{aligned} p : p &= 102^\circ 48' \\ &\quad - \quad 48 \\ &\quad - \quad 52 \end{aligned}$$

an drei weniger guten Krystallen, und

$$102^\circ 51',6 \quad (103^\circ 2' \text{ Mitsch.})$$

an einem andern mit Genauigkeit.

Endlich

$$q^2 : q^2 = 104^\circ 52' \text{ (ungenauer)}$$

$$= 48',7 \text{ (genau)}$$

Daraus entnahm ich mit Berücksichtigung der Zuverlässigkeit die Fundamentalwerthe

$$r : r = 101^\circ 42'$$

$$q^2 : q^2 = 104 \quad 49$$

aus denen das obige Parameterverhältnifs berechnet ist.

Die vorkommenden Flächen haben folgende Zeichen:

$$a = a : \infty b : \infty c \quad p = a : b : \infty c$$

$$c = \infty a : \infty b : c \quad r = a : \infty b : c$$

$$2o = a : b : 2c \quad q^2 = \infty a : b : 2c$$

Das nicht beobachtete primäre Octaëder $o = a : b : c$ und das vorhandene $2o = a : b : 2c$ haben folgende (berechnete) Kantenwinkel:

	$2A$	$2B$	$2C$
o :	$126^\circ 32',8$	$111^\circ 20',0$	$92^\circ 19',4$
$2o$:	$111 \quad 35,8$	$90 \quad 21,6$	$128 \quad 44,2$
		Beobachtet	
	Berechnet	Gr.	Mitsch.
$p : p$ an $a = 102^\circ 51',6^1)$		$102^\circ 51'$	$103^\circ 1\frac{5}{12}'$
an $b = 77 \quad 8,4$			
$p : a = 141 \quad 25,8$			
$p : b = 128 \quad 34,2$			
$r : r$ an c		$* 101 \quad 42$	$101 \quad 40\frac{1}{2}$
an $a = 78^\circ 18'$			
$r : c = 140 \quad 51$			
$r : a = 129 \quad 9$			
$q^2 : q^2$ an b		$* 104 \quad 49$	

Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $c = \infty a : \infty b : c$ und $p = a : b : \infty c$, aber schwierig zu erhalten, weil die Krystalle stets im Innern aus kleinen nadelförmigen Säulchen, zwischen denen sich schmale leere Räume befinden, zusammengesetzt sind und daher äusserst leicht zerbröckeln.

Uebermangansaures Ammonium.

Isomorph dem vorigen. Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 0,8141 : 1 : 0,6560$$

$$(0,8050 : 1 : 0,6519 \text{ Mitsch.})$$

1) Stimmt zufällig *ganz genau* mit der besten Beobachtung!

Die Angaben Mitscherlich's, nach denen das zweite Axenverhältniß berechnet ist, nämlich $p:p = 102^\circ 20'$ und $r:r = 102^\circ$ (s. Pogg. Ann. Bd. 25 S. 300) scheinen anzudeuten, daß es nur sehr approximative Resultate seyen. In der That sind die Krystalle des Am Mn O_4 , wenn auch von beträchtlicher GröÙe zu erhalten (bis 10^{mm} lang und 2 bis 5^{mm} breit), doch von so geringem Glanz der Flächen, daß sie nur äußerst schwach spiegeln. Zudem laufen sie nach kurzer Zeit an der Luft bunt an und geben denn noch schlechtere Bilder. Wegen der beträchtlichen Abweichungen meiner Resultate von denen Mitscherlich's gehe ich specieller auf meine Beobachtungen ein.

An einem Krystall wurde beobachtet, daß er da, wo er abgebrochen war, nach einem Prisma spaltete, dessen parallele Flächen an dem Krystall vorhanden und meßbar waren. Dieses mußte also für p genommen und senkrecht gestellt werden. Dadurch ergab sich, daß das an demselben Individuum beobachtete Octaëder das Zeichen $a:b:2c$ erhalten müsse, also das der ganzen isomorphen Gruppe gemeinsame $2o$ war. Dieses Rhombenoctaëder bestimmte nun die Orientirung der andern Krystalle. So fand sich, daß dieselben genau denselben Habitus hatten, als das K Mn O_4 , nämlich säulenförmig ausgedehnt waren nach dem horizontalen Prisma $r = a:x b:o$; dessen stumpfe Kante durch c abgestumpft: an den Polen erschien das verticale Prisma p , das dritte Paar q^2 und das dazu gehörige Octaëder $2o = a:b:2c$.

Die Messungen an vier Krystallen ergaben:

$$p:p = 101^\circ 42'$$

$$- 30$$

$$- 27$$

$$102 \quad 8$$

$$\text{Mittel } 101^\circ 42' \quad (102^\circ 20' \text{ Mitscherlich})$$

$$r:r = 102^\circ 37'$$

$$- 14$$

$$- 4$$

$$\text{Mittel } 102^\circ 18' \quad (102^\circ \text{ Mitscherlich})$$

Offenbar ist der stumpfe Winkel des Paares p etwas kleiner, als der von r , während Mitscherlich das Umgekehrte angiebt. Entweder sind also diese beiden sehr nahe stehenden Prismen von M. verwechselt worden, worauf die nahe Uebereinstimmung seines p mit dem richtigen r hinzudeuten scheint, oder es liegt an der Ungenauigkeit seiner Beobachtungen, deren Grund die schlechte Beschaffenheit der Krystalle ist.

Die Zeichen der vorkommenden Flächen sind demnach:

$$\begin{aligned} c &= \infty a : \infty b : c & r &= a : \infty b : c \\ p &= a : b : \infty c & q^2 &= \infty a : b : 2c \\ 2o &= a : b : 2c. \end{aligned}$$

Die nicht beobachtete Grundform $o = a : b : c$ und $2o = a : b : 2c$ haben folgende Kantenwinkel:

	$2A$	$2B$	$2C$
$o :$	$125^\circ 54'$	$112^\circ 12'$	$92^\circ 10'$
$2o :$	$110 \ 45$	$91 \ 28$	$128 \ 36$
	Berechnet	Beobachtet	
$p : p$ an a		$* 101^\circ 42'$	
an b	$78^\circ 18'$		
$r : r$ an c		$* 102 \ 18$	
an a	$77 \ 42$		
$r : c$	$141 \ 9$		
$q^2 : q^2$ an b	$105 \ 22$		
an c	$74 \ 38$		
$q^2 : c$	$127 \ 19$		

Die Krystalle stellen im Innern ein lockeres Aggregat von fasrigem und blättrigem Gefüge dar, welches von solcher Zerbrechlichkeit ist, daß es unmöglich erscheint, Weiteres über die Spaltbarkeit zu untersuchen, als die zufällig erhaltene nach p .

Die dem überchlorsauren Kalium isomorphe Gruppe ist in neuester Zeit noch um einige interessante Glieder vermehrt worden:

KJO_4 überjodsaures Kalium, von Hrn. Rammelsberg dargestellt, welches denselben Habitus und fast genau dieselben Winkel hat, als das KClO_4 .

Ueberchlorsaures Thallium, dargestellt durch Hrn. Roscoe (*Journ. Chem. Soc.* [2] IV, 504); nach dessen Bestimmung ist

$$a : b : c = 0,7978 : 1 : 0,6449$$

Endlich wird auch wahrscheinlich das von Longuine (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 123) in mikroskopischen Krystallen dargestellte *überchlorsaure Rubidium*, Rb Cl O_4 , hierher gehören.

Mischkrystalle

aus überchlorsaurem und übermangansaurem Kalium.

Wöhler giebt (Pogg. Ann. Bd. 27, S. 627) an, daß diese beiden isomorphen Salze zusammenkrystallisiren, und daß man schon durch eine sehr geringe Beimischung des letztern schön purpurroth gefärbte Krystalle erhalte. Seitdem hat erst in neuester Zeit Hr. Rammelsberg (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 169) Mischkrystalle dargestellt durch Krystallisirenlassen einer Lösung von 1 Mol. K Cl O_4 und 2 Mol. K Mn O_4 . Dieselben waren aber weder meßbar noch zu optischen Untersuchungen geeignet.

I.

Zunächst für den letzterwähnten Zweck wurde es versucht, Krystalle darzustellen, welche nur so wenig des Uebermangansäuresalzes enthielten, um in dünnen Schichten noch durchsichtig zu seyn. Es wurde also eine kalt gesättigte Lösung von K Cl O_4 durch Chamäleonlösung dunkel purpurroth gefärbt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen.

Der erste Anschufs bestand aus zahlreichen, kaum hirsekorngroßen Kryställchen, durchscheinend rubinroth, mit etwas gerundeten Flächen und Kanten; der zweite dagegen aus einer Anzahl z. Th. flächenreicher bis 5^{mm} großer, gut ausgebildeter Krystalle von derselben Farbe. Die weiterhin mitgetheilten Messungen dieser letzteren lieferten nun das merkwürdige Resultat, daß sie in ihren Axenverhältnissen nicht innerhalb der durch die reinen Salze, aus denen sie gemischt sind, gegebenen Grenzen stehen, sondern nicht unbeträchtliche Abweichungen davon zeigen. Der Gehalt

an KMnO_4 wurde bestimmt ¹⁾ zu nur 0,31 Proc., es stand also zu erwarten, daß die Messungen nahezu mit denen des reinen überchlorsauren Kalium übereinstimmen würden, höchstens mit einer geringen Abweichung nach der Seite des Mangansalzes hin.

Einige der erwähnten Krystalle sind tafelartig nach der Basis c ausgebildet (s. Fig. 2) und zeigen an der Seite die Paare r und q^2 , sowie die Ecken durch p und $2o$ abgestumpft. An drei solchen Krystallen wurde gemessen

$r:r$ an $c = 101^\circ 37',7$ (No. 1 d. Beob. Journals)

— 28 (No. 8)

— 28,5 (No. 10) "

während die entsprechenden Winkel der reinen Salze sind:

$101^\circ 22'$ (KClO_4) und $101^\circ 42'$ (KMnO_4).

Daraus folgt, daß in der That das Verhältniß der Axen $c:a$ zwischen den Werthen, die dasselbe bei den beiden gemischten Salzen selbst hat, mitten inne liegt. Anders verhält es sich bei dem andern Paare q^2 , für welches gefunden wurde

$q^2:q^2$ an $b = 102^\circ 46'$ (No. 1)

103 6 (No. 10)

— 28 (No. 8)

— 30 (No. 13)

während der Winkel nach der Annahme, daß die Mischkrystalle von isomorphen Substanzen auch eine mittlere Form haben, hätte liegen müssen zwischen

$104^\circ 0',8$ (KClO_4)

und $104 49$ (KMnO_4).

Jene an vier verschiedenen Krystallen gemessenen Winkel weichen zwar unter einander nicht unbedeutend ab, es ist aber dazu zu bemerken, daß der angegebene Winkel nicht der ursprüngliche war, sondern das Supplement der

1) Der Gehalt dieses und der folgenden Mischsalze an KMnO_4 wurde durch Titiren mittelst einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol bestimmt, nachdem deren Wirkungswerth durch Titiren der Auflösung einer abgewogenen Menge reinen krystallisierten KMnO_4 festgestellt worden war.

Neigung der Fläche q^2 gegen die Basis c , welches gefunden wurde zu resp.

- 51° 23' (No. 1)
- 33 (No. 10)
- 44 (No. 8)
- 45 (No. 13)¹⁾

dafs also der gefundene Werth und somit auch dessen Fehler verdoppelt werden mufste. Ferner sind die angeführten Zahlen das Mittel einer Anzahl Messungen der Neigung aller 4 Flächen des horizontalen Prisma q^2 gegen einander und gegen die Basis c , und bei keinem der gemessenen Krystalle sind die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen so grofs, dafs die daraus erhaltenen Mittel nicht auf wenige Minuten der Wahrheit entsprächen.

Keine einzige Beobachtung erreicht die für das reine $KClO_4$ gültige Gröfse von 52° 0',5.

Die p Flächen waren zu klein, um brauchbare Messungen zu gestatten, da aber durch die Messungen von r und q^2 das Axenverhältnifs vollständig bestimmt ist, so wurden aus diesem die bezüglichen Werthe von $p:p$ für jeden der drei Krystalle No. 1, 8 und 10 einzeln berechnet. Folgende tabellarische Zusammenstellung giebt zuerst die Parameterverhältnisse der drei Krystallindividuen, und vergleichsweise die der reinen Salze an; darauf die Vergleichung der wichtigsten Winkel selbst, nämlich der Neigungen von $r:r$, $q^2:q^2$ (die bereits angeführten Messungen) und die daraus berechneten für $p:p$.

Axenverhältnifs

$$a:b:c \text{ an No. 1} = 0,7678:1:0,6259$$

$$\text{„ 10} = 0,7704:1:0,6298$$

$$\text{„ 8} = 0,7754:1:0,6339$$

$$\text{am } KClO_4 = 0,7819:1:0,6396$$

$$\text{am } KMnO_4 = 0,7974:1:0,6492$$

1) während die reinen Salze bezüglich 52° $\frac{1}{4}$ ' und 52° 24 $\frac{1}{4}$ ' ergeben.

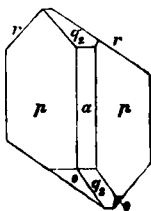
Winkel:

		Mischkrystalle I.			
	K Mn O ₄	K Cl O ₄	No. 1	No. 10	No. 8
$p : p =$	102° 51',6	103° 57',7	104° 58'	104° 47'	104° 25'
$r : r =$	101 42	101 22	101 37,7	101 28,5	101 28
$q^2 : q^2 =$	104 49	104 0,8	102 46	103 6	103 28

Eine genaue Betrachtung der zweiten Tabelle läßt nun erkennen, daß die Winkelwerthe $q^2 : q^2$ ziemlich zwischen den Neigungen $p : p$ an den reinen Salzen liegen, und umgekehrt die von $p : p$ zwischen denen von q^2 an den letztern. Man könnte also versucht seyn, zu glauben, daß man nur die sich in ihren Winkeln so nahe stehenden Prismen q^2 und p vertauschen, also bei den Mischkrystallen q^2 senkrecht und als p nehmen könnte, um dann ihre Dimensionen zwischen die ihrer Componenten zu bringen. Dieß ist aber unmöglich, weil dann das horizontale Prisma r eine ganz andere Orientirung, als im K Cl O₄ und K Mn O₄, erhalten würde, nämlich den *spitzen* Winkel über die verticale Axe, wodurch also die Isomorphie der Mischkrystalle mit den reinen Salzen ganz aufgehoben würde. Das Prisma r ist durch seine Winkel genügend von den übrigen verschieden (während q^2 und p , besonders beim reinen K Cl O₄, einander so nahe stehen, daß eine Verwechselung möglich erscheint), so daß es, einmal gemessen, die Stellung des Krystalls, an dem es auftritt, unzweifelhaft so bestimmt, wie sie oben angenommen worden ist.

Außer den angeführten wurde nun noch eine Anzahl (9) Krystalle gemessen, welche von anderem Habitus waren,

Fig. 5.



und an denen leider das für die richtige Aufstellung benutzbare Prisma r gar nicht oder nicht meßbar auftrat. Dieselben hatten meist das Ansehn von Fig. 5; es waltete ein rhombisches Prisma vor, dessen Abmessungen mit den berechneten Werthen für p an den zuerst beschriebenen Krystallen übereinstimmen, wie folgende Winkel (ebenfalls Mittel einer Anzahl Beob.) zeigen:

an No. 2	=	104° 23',4
» 3	=	— 47,2 (genaue Best.)
» 4	=	— 26,4
» 5	=	— 16,9

(Die übrigen spiegelten zu schlecht oder waren aus mehreren nicht streng parallelen Individuen zusammengesetzt) Dieses Prisma wurde demnach als p vertical gestellt und dadurch die übrigen Flächen orientirt. Dasselbe war meist durch die Flächen $a = a : \infty b : \infty c$ und $b = \infty a : b : \infty c$ gerade abgestumpft, oben zugespitzt durch r , welches so groß erscheint, daß die Krystalle dadurch tafelförmig werden, und durch q^2 . An einigen trat hierzu das primäre Octaëder $o = a : b : c$ (s. Fig. 5), aber immer mit bemerkenswerther Neigung zur Hemiëdrie, indem die Flächen desselben nur oben oder nur unten zu sehen waren. Sie waren gerade abgestumpft durch die zugehörigen Paare p und r , waren aber, wie auch r , immer unterbrochen und zu genauen Bestimmungen nicht geeignet. Es wurde gemessen:

		berechnet
an No. 2	$o : q^2 = 141^\circ 23'$	$140^\circ 55',6$
	$o : r = 154 \quad 25$	$154 \quad 7,2$
	$o : o = 90$ ungef.	$91 \quad 34$

(an den horizont. Kanten)

Legt man, wie dies bei den soeben angeführten berechneten Werthen geschehen ist, das genauer bestimmbare Axenverhältniß des ersten Krystalls zu Grunde, so berechnen sich für das an No. 2 und 6 beobachtete Octaëder $o = a : b : c$ die Kantenwinkel:

$$\begin{array}{ccc} 2A & 2B & 2C \\ = 128^\circ 14',4 & = 110^\circ 42',0 & = 91^\circ 34' \end{array}$$

An dem Krystall No. 1 (s. Fig. 2) ist, wie bereits erwähnt, das beim reinen überchlorsauren Kalium vorkommende Octaëder $2o = a : b : 2c$, welches zu dem Paar q^2 gehört, vorhanden und durch den Zonenverband mit q^2 und p zu bestimmen. Aus seinem Axenverhältniß $a : b : 2c = 0,7678 : 1 : 1,2517$ folgen die Kantenwinkel:

$$\begin{array}{ccc} 2I & 2B & 2C' \\ = 113^{\circ} 36' & = 89^{\circ} 1' & = 128^{\circ} 7' \end{array}$$

Folgende Neigungen desselben konnten durch die Messung bestätigt werden:

	beobachtet:	berechnet:
$2o : 2o$ (Kante C)	$= 128^{\circ} 31',8$	$128^{\circ} 6',6$
$2o : c$	$= 115 44,1$	$115 56,7$
$2o : p$	$= 154 15,9$	$154 3,3$

Uebrigens wurden gemessen die Winkel

	beobachtet:	berechnet:
an No. 3 $r : p$	$= 119^{\circ} 15',3$	$120^{\circ} 4',5$
" " 2 $q^2 : p$	$= 118 2,9$	$118 0,0$

In der senkrechten prismatischen Zone wurde an No. 4 ein abgeleitetes Prisma von c . 121° Neigung über a beobachtet; dies entspricht dem Zeichen

$$a : \frac{1}{4}b : \infty c.$$

An No. 2 liegen in der Zone pr zwischen einer r Fläche und der hintern p Fläche zwei schmale Flächen, von denen die erste ungefähr $135\frac{1}{2}^{\circ}$ gegen p , die zweite ebenso viel gegen r geneigt ist. Die Unsicherheit der Messungen dieser dem freien Auge kaum sichtbaren Flächen liefs keinen sichern Schluss auf das Axenverhältnifs derjenigen Pyramiden zu, denen sie zugehören.

Demnach sind die Zeichen aller sicher bestimmbaren Flächen die folgenden:

$$\begin{array}{ll} a = a : \infty b : \infty c & r = a : \infty b : c \\ b = \infty a : b : \infty c & q^2 = \infty a : b : 2c \\ c = \infty a : \infty b : c & o = a : b : c \\ p = a : b : \infty c & 2o = a : b : 2c \\ p^2 = a : \frac{1}{4}b : \infty c. & \end{array}$$

II.

Aus der Auflösung gleicher Atome $KClO_4$ und $KMnO_4$ wurde zuerst ein Anschufs schwarz gefärbter, nur etwa 2^{mm} grosser, aber leidlich messbarer Krystalle erhalten. Die chemische Untersuchung ergab einen Gehalt von 9,6 Proc.

K Mn O_4 , und demnach enthalten die Krystalle auf 1 At. K Mn O_4 11 At. K Cl O_4 , d. i.



An denselben ist p und r in gleicher Weise vorherrschend, oft auch deren Abstumpfungen b und c , ferner findet sich q^3 und nicht selten $2o$.

Da sich auch hier das sonderbare Resultat ergeben hat, daß die Krystallform nicht zwischen den durch die reinen Salze gegebenen Gränzen liegt, so halte ich es für nothwendig, die Resultate, welche an den verschiedenen Krystallen (es wurden deren 7 gemessen) gefunden wurden, einzeln anzuführen; jede Zahl ist natürlich wieder das Mittel einer Anzahl Beobachtungen an demselben Krystallindividuum, deren gröfsere oder geringere Uebereinstimmung das Gewicht des Mittels bestimmt. Es ergab die genaueste Messung von

$$\begin{array}{l} p:p = 104^\circ 7',1 \text{ (No. 7)} \\ \text{drei andere Krystalle} \left\{ \begin{array}{l} = - 13 \quad (\text{ " } 1) \\ = - 13 \quad (\text{ " } 6) \\ = - 3,4 \quad (\text{ " } 5) \end{array} \right. \end{array}$$

von denen wieder die zuverlässigste, also deren einzelne Werthe am wenigsten differiren, die letzte ist. Mit Rücksicht darauf ergibt sich das Mittel

$$p:p = 104^\circ 7'.$$

Für das Supplement des Winkels $r:c$ fand sich an 5 Krystallen

an No. 1	39° 38'
" " 2	— 22,8
" " 3	— 22,6
" " 5	— 33,4
" " 7	— 23,6

von welchen die letzte Bestimmung weitaus die genaueste ist; das Mittel der ersten vier ist $39^\circ 29',2$; dieß mit dem letzten combinirt giebt $39^\circ 25' 1''$), woraus folgt:

- 1) Der entsprechende Winkel ist beim $\text{K Cl O}_4 = 89^\circ 19'$, beim $\text{K Mn O}_4 = 39^\circ 9'$, womit die obigen zu vergleichen sind.

$$r : r = 101^{\circ} 10'.$$

Aus diesen Winkeln folgt das Axenverhältniſs:

$$a : b : c = 0,7797 : 1 : 0,6408.$$

daraus berechnet $q^2 : q^2 = 104^{\circ} 4',4$

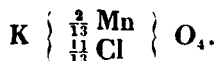
beobachtet an No. 2 $104^{\circ} 0',6$

eine genaue Beſtätigung des obigen Axenverhältniſſes, welches *nicht* zwischen denen des K Cl O_4 und K Mn O_4 liegt.

III.

Aus derselben Auflösung gleicher Atome der beiden Salze resultirte noch ein zweiter Anschufs, bestehend aus ganz den vorigen ähnlichen Krystallen, nur daſs an denselben die Flächen q^2 gröſſer und stets auch die des Octäeders $a : b : 2c$ auftreten.

Nach der früher erwähnten Methode untersucht, ergaben sie einen Gehalt von 17,2 Proc. K Mn O_4 , d. h. 2 Atome dieses Salzes auf 11 At. K Cl O_4 . Ihre Zusammensetzung läſst sich also ausdrücken durch die Formel



Was die Messungen betrifft, so zeigten sich manche Individuen unregelmäſſig gestaltet, indem zwei gegenüberliegende Flächen nicht genau parallel waren; da dergleichen nicht benutzt werden konnten, war es nöthig, zehn Krystalle zu messen, ehe für jeden der Fundamentalwinkel mehrere zuverlässige Angaben vorlagen, welche dann nun auch, wie die folgenden Angaben zeigen, sehr gut unter einander übereinstimmen.

Das Supplement von $r : c$ war an den drei dafür brauchbarsten Krystallen:

$$39^{\circ} 13'$$

$$- 10$$

$$- 17$$

wovon die erste, in der Mitte liegende, Bestimmung die genaueste ist und somit als Fundamentalwerth beibehalten wurde. Das Mittel von 4 anderen, mehr differirenden Bestimmungen ist $39^{\circ} 15'$.

Für das Supplement von $q^2 : c$ ergaben drei gute Krystalle:

51° 57',5

52 0,4

— 0,5

Mittel 51° 59',5

Demnach sind die Fundamentalwerthe

$$r : r = 101^{\circ} 34', \quad q^2 : q^2 = 103^{\circ} 59'$$

und daraus

$$a : b : c = 0,7839 : 1 : 0,6398$$

d. i. fast genau übereinstimmend mit dem reinen K Cl O_4 .Das verticale Prisma p wurde darausberechnet zu $103^{\circ} 49'$ beobachtet $103^{\circ} 50',5$

Außer der angeführten guten Bestimmung von p wurden noch an drei andern Krystallen sehr differirende Werthe gefunden, deren Mittel jedoch $103^{\circ} 51'$, was allenfalls als eine Bestätigung der letzten Zahl angesehen werden kann.

Demnach steht die Krystallform dieses Salzes zwischen denen des K Cl O_4 und K Mn O_4 , aber doch nicht in jeder Richtung, denn der Winkel des Prisma q^2 ist gleich dem für reines K Cl O_4 , die beiden andern Grundprismen weichen jedoch in der Richtung des Mangansalzes davon ab.

Fassen wir die Resultate der an diesen Mischkrystallen angestellten Untersuchungen zusammen, so fällt zuerst auf, daß schon eine so geringe Menge Uebermangansäure, wie sie in dem ersten Salz enthalten ist, genügt hat, die krystallographischen Verhältnisse so bedeutend zu verändern.

Von den drei Axenverhältnissen $\frac{a}{b}$, $\frac{a}{c}$ und $\frac{b}{c}$, welche die Gestalten eines rhombischen Krystalls bestimmen (das dritte folgt natürlich schon aus den beiden ersten), liegt hier das zweite etwa in der Mitte zwischen den beiden reinen Salzen, die beiden andern aber ganz außerhalb jener Gränzen. Dazu kommt noch, daß an den Krystallen Flächen auftreten, welche an dem reinen K Cl O_4 nicht beobachtet wurden. Das zweite Salz stimmt darin mit dem ersten überein, daß ebenfalls ein Axenverhältniß zwischen den

postulirten Gränzen, die beiden andern auferhalb liegen: doch ist das erstere dießmal das Verhältniß $\frac{b}{c}$ und seine Abweichung vom K Cl O_4 sehr gering; dagegen sind die entgegengesetzten Abweichungen der beiden andern Parameterverhältnisse viel zu beträchtlich, um sie mangelhafter Krystallbildung zuschreiben zu können. Das dritte Salz endlich zeigt fast genau die Formen des überchlorsauren Kalium.

Die durch verschiedenen Gehalt an Mangansalz hervorgerufenen Veränderungen lassen sich vielleicht auf folgender Tabelle, welche die Hauptwinkel für jede der untersuchten Substanzen zusammengestellt enthält, leichter übersehen:

(Es bedeute $A = \text{K Cl O}_4$, $B = \text{K Mn O}_4$)

		$p:p$	$r:r$	$q^2:q^2$
A		$= 103^\circ 57',7$	$= 101^\circ 22'$	$= 104^\circ 0'$
A	m. $\frac{1}{3}$ Proc. B	104 43	101 31	103 7
	11 $A + B$	104 7	101 10	104 4
	11 $A + 2 B$	103 50	101 34	103 59
	B	102 51	101 42	104 49

Unregelmäßigkeit der Krystalle im gewöhnlichen Sinne des Wortes kann man diese Abweichungen darum nicht nennen, weil dann die verschiedenen Zonen nicht mehr in strengem krystallographischen Zusammenhang stehen könnten, d. h. die aus den beiden ersten berechneten Werthe der dritten Zone nicht mit der Beobachtung übereinstimmen würden. *Es muß, also eine Beimischung des isomorphen übermangansauren Salzes zu dem überchlorsauren in dem innern Bau desselben eine Einwirkung hervorbringen, welche sich in den drei ungleichwerthigen Axen des Krystalls auch in ungleicher Weise manifestirt.* Gesetzmäßigkeit ist natürlich nur aus einer größern Reihe von Mischungen zu erkennen, und dem steht der Umstand entgegen, daß die Krystalle, welche mehr K Mn O_4 , als K Cl O_4 enthalten, bis jetzt noch nicht so erhalten werden konnten, daß sie zu genauen Messungen brauchbar wären.

Ob endlich das eigenthümliche Verhalten dieser beiden Salze damit in Zusammenhang steht, daß dieselben nicht

chemisch gleich zusammengesetzt sind, indem bei dem zweiten an Stelle des einwerthigen Cl atoms das zweiwerthige Mn steht, darüber läßt sich natürlich nur durch ähnliche Untersuchung einer Anzahl Mischungen anderer isomorphen Salze entscheiden, theils chemisch streng analoger, theils solcher, welche die letztere Bedingung nicht erfüllen. Im Folgenden werden einige Beiträge zur Beantwortung dieser Frage mitgetheilt.

Mischkrystalle

von überchlorsaurem und übermangansaurem Ammonium.

Diese beiden Salze sind noch nicht zur Darstellung von Mischungen benutzt worden. Aus einer Lösung, welche gesättigt mit Am Cl O_4 noch durch das zweite Salz dunkel gefärbt wurde, erhielt ich nur einmal einen kleinen Anschufs sehr zierlicher ringsum ausgebildeter Kryställchen, deren geringe Menge jedoch verhinderte, eine Analyse derselben anzustellen. Aus dem Umstande, dafs die dünnern derselben noch blau durchscheinend waren, ist zu schliesen, dafs sie kaum mehr als 1 Proc. Am Mn O_4 enthielten. Dagegen waren trotz der Kleinheit derselben gute Messungen möglich, da die Flächen hellglänzend und eben waren. Die Combination wurde gebildet von c (ziemlich grofs), p , abgestumpft durch a und b , ferner r , q^2 und öfters $2o$ (klein). Ich fand:

$r : r$ an mehreren Krystallen = $102^\circ 4',8 - 102^\circ 8'$ (Mittel: $102^\circ 6'$)

$q^2 : q^2$ an zwei Kryst. genau übereinstimmend = $104^\circ 8',5$ und daraus

$$a : b : c = 0,7937 : 1 : 0,6416.$$

Die andern von mir gemessenen Winkel stimmen mit denen aus obigem Axenverhältnisse berechneten sehr genau überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	Berechnet:	Beobachtet:
$p : p$	$= 103^\circ 7',2$	$103^\circ 10'$
$p : q^2$	$119 21,6$	$119 19$
$q^2 : q^2$		$* 104 8,5$
$r : r$		$* 102 6$

Vergleicht man diese Winkel mit Mitscherlich's Messungen des überchlorsauren Ammoniums und den meinigen des AmMnO_4 , so würden sie wenig von den ersten abweichen, und zwar nach der Seite der zweiten hin. Doch sind die Bestimmungen des übermangansaurigen Ammonium, wie oben angeführt, vorläufig noch sehr ungenau: ferner glaube ich gezeigt zu haben, daß auch die des AmClO_4 noch nicht sicher sind, da ich so viel Krystalle, die ich unter den verschiedenen Umständen erhalten habe, untersuchte, ohne *einen* zu finden, der zuverlässige Winkelwerthe ergeben hätte (s. oben überchlors. Amm.). Aus diesen Ursachen ist auf die Messungen dieses Mischsalzes kein weitergehender Schluß zu gründen, und ich habe sie nur angeführt, weil sie an und für sich zuverlässig sind, und weil bei dieser Substanz der seltene Fall eintritt, daß die Krystallformen einer isomorphen Mischung besser bestimmbar sind, als die der reinen Salze, aus denen sie zusammengesetzt ist, während gewöhnlich das Umgekehrte des Fall ist.

Mischkrystalle

von schwefelsaurem und chromsaurem Kalium.

Dergleichen hat bereits Hr. Rammelsberg • (Pogg. Ann. Bd. 91) dargestellt und zwar aus der Lösung von gleichen Atomen der beiden Salze: er fand, wie dieß zu erwarten war, daß die ersten Anschüsse außerordentlich reich an dem schwerer löslichen schwefelsauren Salz, sehr arm an Chromsäure seyen, während die Menge der letztern in den folgenden Anschüssen immer mehr wuchs. Zur krystallographischen Untersuchung liefs Hr. Rammelsberg mir in seinem Laboratorium dergleichen Mischungen darstellen, sowie auch solche aus einer Lösung von 3 Aequ. K_2CrO_4 auf 1 Aequ. K_2SO_4 , aber trotz der großen Mühe, die ich auf deren Untersuchung verwendete, gelang es mir nicht, entscheidende Resultate über die Form derselben zu erhalten. Die Krystalle sind von zweierlei Habitus, und zwar theils säulenförmig ausgedehnt nach der Axe a ; dann wird die Säule gebildet von den Paaren q und q^2 , öfters

abgestumpft durch b und c ; an den Enden treten zu den Flächen von o zuweilen noch $\frac{o}{2}$ (s. Fig. 92 in Rammelsberg kryst. Chemie, S. 78). In dieser Ausbildung *scheinen* die einzelnen Krystalle (von denen man öfters zwei nach dem bekannten Aragonitgesetz verbunden sieht) zwar einfach zu seyn, sind aber von so gestörter Bildung, daß die Flächen fast ohne Ausnahme mehrere Bilder des leuchtenden Objects reflectiren, und außerdem von vier ein Prisma bildenden Flächen stets ein Paar außerhalb der Zone des andern fällt, also nicht alle vier ihrer Zonenaxe parallel sind. Unter einer großen Anzahl Krystalle, die ich vergeblich zu messen versuchte, fand ich nur *einmal* an einem kleinen Kryställchen das Paar q regelmäfsig ausgebildet. Die Messung ergab dessen Winkel über $c = 106^\circ 33',5$, d. h. übereinstimmend mit dem reinen K_2SO_4 (s. Rammelsberg, a. a. O. S. 79), während dem Crgehalt nach der Winkel beträchtlich gröfser zu erwarten stand (beim reinen K_2CrO_4 ist $q : q = 107^\circ 46'$); dieser Krystall war aus einer Lösung von 3 Aequiv. K_2CrO_4 und 1 Aequiv. K_2SO_4 erhalten. Aus dem ersten Anschufs der Auflösung gleicher Aequivalente der beiden Salze fand ich ebenfalls nur an *einem* Krystall das Octaëder o an einem Pol regelmäfsig ausgebildet. Die gefundenen Winkel desselben stelle ich hier mit den Zahlen zusammen, welche Hr. Rammelsberg für die entsprechenden Winkel an den reinen Salzen aus Mitscherlich's Messungen berechnet hat (kryst. Chem. S. 79 und 185):

K_2SO_4 :	$2A = 131^\circ 8'$	$2C = 112^\circ 40'$
Obiges Mischsalz:	$= 131 14$	$112 18$
K_2CrO_4 :	$= 131 38$	$111 42$

Die entsprechenden Axenverhältnisse sind:

K_2SO_4 :	$a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7464$
Mischsalz:	$0,5728 : 1 : 0,7411$
K_2CrO_4 :	$0,5695 : 1 : 0,7297$

Hieraus scheint hervorzugehen, als ob das Axenverhältnifs $a : b$ durch Einmischung einer geringen Menge der Chrom-

verbindung noch nicht alterirt worden wäre, während die Verhältnisse $a : c$ und $b : c$ sich bereits beträchtlich den Werthen für das reine K_2CrO_4 genähert hätten. Doch lege ich auf diese, ohne jede Controle dastehenden Messungen von vereinzelt unvollkommenen Krystallen keinen entscheidenden Werth. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß man keine Aussicht haben kann, aus Mischungen von diesen beiden Salzen gut meßbare Krystalle zu erzielen. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Mischungen, sowie über ihre Zwillingsverwachsungen behalte ich mir spätere Mittheilungen vor.

Ueber die Formen isomorpher Mischungen überhaupt.

Für die Erforschung der Gesetzmäßigkeit der Abweichungen isomorpher Mischungen von den Formen ihrer Componenten im reinen Zustande liegen bisher nur sehr spärliche Beobachtungen vor. Die einzige Reihe von Mischungen, deren Endglieder in krystallographischer Hinsicht bekannt sind, ist die der rhomboëdrischen Carbonate von Ca, Mg, Fe, Mn, Zk. Bei diesen hat man gefunden, daß die Mischungen mittlere Formen zeigen, welche sich zwischen denen der gemischten Substanzen bewegen; aber schon hier, wo wegen der Einaxigkeit die dynamischen Verhältnisse des Krystalls einfachere sind, scheint keine einfache Beziehung zwischen dem Rhomboëderwinkel und der Zusammensetzung zu bestehen, so daß man etwa aus dem erstern auf die letztere schließen könnte. Freilich sind nur sehr wenig Messungen vorzufinden, von denen bestimmt zu sagen wäre, daß sie dieser oder jener chemisch festgestellten Mischung entsprächen¹⁾. Eine sonderbare Anomalie scheint der Kalk-

1) Ueberhaupt ist zu bemerken, daß es noch sehr wenige Mineralien giebt, von denen chemische und krystallographische Untersuchung *sicher* an genau derselben Substanz angestellt ist. Leider werden so viele Substanzen auf das Sorgfältigste analysirt, ohne daß auf ihre Form ein Werth gelegt wird, und umgekehrt. Entscheidende Thatsachen für diesen Theil der Frage nach der Abhängigkeit der Form vom chemischen Inhalt wird man erst sammeln können, wenn womöglich dieselben Krystalle (wenigstens von derselben Stufe oder dem gleichen künstlich erhaltenen

spath von New-Jersey (Sparta) zu bilden, dessen Zusammensetzung $6\text{CaCO}_3 + \frac{\text{Mn}}{\text{Mg}} \left(\text{CO}_3 \right)^1$ und dessen Rhomboöderwinkel $104^\circ 57'$, also noch geringer, als der des reinen Kalkspath, seyn soll, während alle andern Mischungen einen größern haben. Noch andere unregelmäßige Verhältnisse zeigen sich in dieser großen und vielgliedrigen Mineralgruppe: bekanntlich sind die Rhomboöderwinkel für FeCO_3 und MgCO_3 resp. $107^\circ 1'$ und $107^\circ 28'$; die Mischungen beider haben zwar ein mittleres, aber das Rhomboöder des Mesitin's von Traversella ($2\text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3$) ist nach Hrn. Breithaupt $107^\circ 14,7$ und des Magnesitpath von Hall ($12\text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3$) $107^\circ 11,9$, beide kleiner, als bei der Verbindung gleicher Atome MgCO_3 und FeCO_3 , das Pistomesit mit $107^\circ 18'$.

Abgesehen von diesen Anomalien ergibt sich im Allgemeinen das Resultat, dafs die Mischung zweier Glieder der besprochenen Gruppe eine krystallographische Form hat, welche zwischen denen ihrer Bestandtheile liegt, und dieses Gesetz hat man auf alle isomorphen Mischungen ausgedehnt.

Von andern natürlich vorkommenden Verbindungen dieser Art, wobei von regulär krystallisirenden selbstverständlich ganz abzusehen ist, wären weiter zu erwähnen die Ca und Sr haltigen Schwerspäthe, die Mittelglieder zwischen dem lichten und dunkeln Rothgiltigerz, ferner die wichtige Gruppe der Feldspäthe, über deren Constitution neuerdings so wichtige Untersuchungen angestellt worden sind. Es ist hier nicht der Ort, weiter auf diesen Gegenstand einzugehen, um so mehr, als bei dem jetzigen Stand der Untersuchungen aus den oben erörterten Gründen zu wenig Material da seyn würde, um gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den

Anspruch) gemessen, ihre physikalischen Eigenschaften (spec. Gew., opt. Verb.) bestimmt und sie schließlich der Analyse unterworfen werden. Wie schwer, ja oft unmöglich ist es, zu entscheiden, ob es dieselbe Varietät war, die ein Mineralog gemessen und ein Chemiker analysirt hat, wenn auch der Name des Fundortes derselbe ist!

1) S. Rammelsberg, Mineralchemie, S. 209.

Änderungen der Form und denen der chemischen Zusammensetzung nachzuweisen. Zur Erforschung dieses für die ganze Lehre von der Isomorphie so wichtigen Zusammenhanges bieten sich zunächst die künstlich darstellbaren Gemische von isomorphen Salzen dar, indem es möglich ist, von diesen, wenigstens in den meisten Fällen, eine beliebig grosse Reihe der verschiedensten Verhältnisse der Mischung darzustellen, also eine grosse fortlaufende Reihe zu untersuchen, während diejenigen Mischungsreihen, die wir in der Natur finden, immer sehr grosse Sprünge und Lücken zeigen. Auf der andern Seite tritt aber eine Schwierigkeit bei künstlichen Salzen der krystallographischen Erforschung entgegen, die häufige Unvollkommenheit der erhaltenen Krystalle.

In seiner wichtigen Arbeit: »über das Verhältniss, in welchem isomorphe Körper zusammenkrystallisiren, und den Einfluss desselben auf die Form der Krystalle« (Pogg. Ann. Bd. 91, S. 321 f.) theilt Hr. Rammelsberg neben den chemischen Untersuchungen der Mischkrystalle auch einige Messungen solcher mit, die ich hier hervorheben will:

An der Mischung $\left. \begin{matrix} \text{Mg} \\ \text{Zk} \end{matrix} \right\} \text{SO}_4 + 7 \text{ aq.}$ (gleiche Atome) fand er $p:p = 89^\circ 30'$, während am Bittersalz und Zinkvitriol $p:p$ resp. $89^\circ 26'$ und $88^\circ 53'$. Die Mischsalze von Eisenvitriol und Bittersalz von der Form des erstern zeigen keine bedeutenden Abweichungen von jenem, auch liefse sich nicht entscheiden, ob dieselben nach der Seite des isomorphen Mg salzes liegen, da man Letzteres bisher nur in der zweigliedrigen Krystallform kennt. Ebenso verhält es sich mit Mischungen von Mangan- und Zinkvitriol. Bei den aus der Lösung von 4 At. Kupfervitriol und 1 At. Eisenvitriol erhaltenen blauen Krystallen von der Form des erstern, welche 18 At. Cu auf 1 Fe enthielten, weicht der gefundene Winkel $p:a$ um 1° von dem für den reinen Kupfervitriol berechneten ab. Endlich hat Hr. V. v. Lang (Sitzungsber. d. Wiener Ak. math. nat. Kl. 1858, Bd. 31, S. 85 f.) Krystalle der Mischung $(\frac{10}{11} \text{K} + \frac{1}{11} \text{Am})_2 \text{SO}_4$ untersucht und gefunden, dafs ihr Avenverhältniss

$$a : b : c = 0,5700 : 1 : 0,7476 \quad (c : a = 1,312)$$

während das von

$$\text{K}_2\text{S O}_4 \quad a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7464 \quad (c : a = 1,303)$$

$$\text{Am}_2\text{S O}_4 \quad = 0,5643 : 1 : 0,7310 \quad (c : a = 1,292)$$

Es liegt also bei jener Mischung nur eines der Axenverhältnisse zwischen den entsprechenden des $\text{K}_2\text{S O}_4$ und $\text{Am}_2\text{S O}_4$, die beiden andern außerhalb dieser Gränzen. Doch ist für diesen Fall zu bemerken, daß von mehreren hundert Krystallen nur zwei, welche keine Zwillingbildung zeigten, zur Messung benutzt werden konnten, und die nicht unerheblichen Abweichungen mehrerer der gemessenen Werthe von den berechneten (s. a. a. O.) zeigen, daß auch diese beiden Krystalle nicht besonders regelmäsig ausgebildet waren. Daraus ist jedoch nicht zu folgern, daß überhaupt isomorphe Mischungen weniger regelmäsig krystallisirt seyen, als die einfachen Salze, vielmehr ist dieser Umstand einer Eigenschaft der ganzen isomorphen Gruppe des schwefelsauren und chromsauren Kaliums usw. zuzuschreiben, bedingt durch deren außerordentliche Neigung zur Zwillingbildung. Es ist bei allen Substanzen, welche jener Gruppe angehören, äußerst schwierig, unter den an und für sich schon sehr seltenen einfachen Krystallen solche zu finden, deren Flächen nicht schwach gebrochen seyen, und somit anzeigen, daß die Krystalle aus verschiedenen nicht genau parallelen Individuen bestehen. Vergl. oben den Abschnitt: Mischungen von schwefelsaurem und chromsaurem Kalium.

Die soeben zusammengestellten Angaben, sowie die im Verlauf dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen sind natürlich nur lückenhafte Vorarbeiten für die Beantwortung einer Frage, die sich etwa in folgender Form aufwerfen liefse:

» Wenn eine Substanz A_1 in einem Krystallsystem, dessen drei Axen zu einander in einem irrationalen Verhältniß stehen (rhombisch, monokl. oder triklin) mit dem Parameterverhältniß $a_1 : 1 : c_1$ krystallisirt, eine andere Substanz A_2 der ersten isomorph mit dem sehr ähnlichen Axenverhält-

nifs $a_2 : 1 : c_2$; — ist die Einwirkung, welche die Beimischung eines gewissen Antheils von A_2 zu A_1 auf die Dimensionen des entstehenden Krystalls ausübt, in den drei Axen proportional ihrer relativen GröÙe wirkend? Wäre dies der Fall, so müÙte z. B. ein Mischkrystall von der Zusammensetzung $A_1 + \frac{1}{3}A_2$ (d. h. 3 At. $A_1 + 1$ At. A_2 , wenn A_1 und A_2 zugleich die Atomgewichte bezeichnen) folgendes Axenverhältnifs haben

$$a_2 : 1 : c_2 = \left(a_1 + \frac{a_2 - a_1}{4}\right) : 1 : \left(c_1 + \frac{c_2 - c_1}{4}\right);$$

allgemein: der Zusammensetzung $A_1 + nA_2$ würde entsprechen das Axenverhältnifs

$$\left(a_1 + \frac{n(a_2 - a_1)}{n + 1}\right) : 1 : \left(c_1 + \frac{n(c_2 - c_1)}{n + 1}\right)$$

oder: äussert sich die Wirkung der Beimischung in den drei relativ irrationalen Axen nicht proportional, in complicirter, anscheinend unregelmäßiger Weise?«

Dafs das Erstere der Fall sey. ist, wie ich gezeigt habe, noch an keiner Substanz streng nachgewiesen: das Zweite scheint durch die Untersuchungen, die ich hier mitgetheilt habe, wahrscheinlicher gemacht zu werden, doch wird es zur Entscheidung dieser Frage noch zahlreicher umfassenderer Arbeiten bedürfen.

Optische Untersuchungen.

1) $KClO_4$, überchlorsaures Kalium.

Die Ebene der optischen Axen ist, wie die Untersuchung ergab, die Basis, und liegen dieselben ungefähr so, wie im Folgenden, im Ammoniumsalz. Man erblickt ein Ringsystem mit dem dazu gehörigen Hyperbelzweig, wenn man eine durch zwei gegenüberliegende Prismen (p)-Flächen gebildete natürliche Platte unter dem Polarisationsapparat etwas neigt. Aus der Richtung dieser Neigung ergibt sich, dafs die Axen im Innern des Krystalls etwa den Seiten der rhomb. Basis parallel gehen. Die Krystalle sind, obgleich äufserlich vorzüglich glattflächig und schön ausgebildet, in ihrem Kern fast immer ein Aggregat kleiner dünner Prismen,

so dafs eine gut durchsichtige compacte Schicht eine zweite umhüllt, welche von aufsen schon durch ihr seidenglänzendes Ansehen zeigt, dafs sie aus zarten fasrigen Individuen zusammengesetzt ist. Dieser Umstand und die grofse Zerbrechlichkeit der Substanz überhaupt, verbunden mit ihrer leichten Spaltbarkeit, gestatteten nicht, gute Platten nach den Mittellinien und senkrecht auf die Axen zu schleifen. Doch zeigte ein nach der Basis tafelartiger Krystall deutlich, dafs der Charakter der Doppelbrechung positiv sey (s. das Ammoniumsalz).

2) Am Cl O_4 , überchlorsaures Ammonium.

Dieses Salz zeichnet sich vor dem Kalisalz dadurch aus, dafs man es leicht in völlig wasserhellen, wenn auch nur kleinen Krystallen, die sich sehr gut schleifen lassen, erhalten kann. Die Basis ist die Ebene der optischen Axen, ihr Winkel etwa 70° . Dispersion deutlich $\rho < v$.

Ein natürliches Prisma zeigt beim Neigen um etwa 10° ein Ringsystem, und schleift man an einem solchen zwei gegenüberliegende p Flächen derart ab, dafs die beiden neu-entstandenen parallelen Flächen der Platte nahezu senkrecht stehen auf den beiden übrig bleibenden natürlichen p Flächen des Krystalls, so erhält man das Bild der optischen Axe in der Mitte des Gesichtsfeldes des Instruments, folglich liegt diese optische Axe annähernd parallel p . Auf diese Art wurde der oben angeführte approximative Axenwinkel bestimmt. Die Dispersion wurde durch die farbigen Säume der Hyperbeln (bei gekreuzten Polarisationssebenen) erkannt (s. Des Cloiseaux, über die Anwendung des Polarisationsmikr. usw. Pogg. Ann. Bd. 126).

Die Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung wurde nach der sehr brauchbaren Compensationsmethode mit einer genügend dicken, senkrecht gegen die Hauptaxe geschnittenen Quarzplatte ausgeführt (vergl. Grailich, krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien und Olmütz 1858, S. 44 f.). Die Doppelbrechung ist *positiv*, d. h. die Krystallaxe b , die Halbirende des spitzen Winkels der op-

tischen Axen, ist die Axe kleinster Elasticität, a die größte, die Verticale die mittlere. Nimmt man die Bezeichnung, welche Grailich in seinem oben angeführten ausgezeichneten Werke vorschlägt, an und bezeichnet man die drei Elasticitätsaxen mit a , b , c (ihrer Gröfse nach) und ordnet sie in der Reihenfolge, wie sie der größten, mittlern und kleinsten Krystallaxe (bei uns b , a , c) entsprechen, so erhält man das Schema

$$\begin{array}{c} c, a, b. \\ + \end{array}$$

Nachtrag. Nach Vollendung der Arbeiten, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, erhielt das hiesige physikalische Cabinet ein aus der Werkstätte von Soleil in Paris hervorgegangenes Instrument zur directen Messung der optischen Axenwinkel, von der Construction, welche Hr. Des Cloiseaux angegeben und in diesen Ann. Bd. 126 (*über die Anw. d. Polaris. mikr.* usw.) beschrieben hat. Da von den drei untersuchten Salzen nur das überchlors. Ammonium gute Platten zu schleifen erlaubt, so stellte ich mit dem genannten Instrument, dessen Benutzung mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Magnus ermöglicht wurde, eine neue und ausführlichere Untersuchung desselben an.

Zur Messung des Axenwinkels in Oel wurde fast farbloses gebleichtes Mohnöl verwendet, dessen Brechungsindex, wie folgt, bestimmt wurde:

$$\begin{aligned} n &= 1,4757 \text{ Lithiumlinie,} \\ &= 1,4794 \text{ Natriumlinie,} \\ &= 1,4859 \text{ Thalliumlinie,} \\ \text{Temp. } t &= 12^{\circ},5 \text{ C.} \end{aligned}$$

Eine Platte von Am Cl O_4 , genügend senkrecht zur ersten Mittellinie geschliffen, gab als Mittel von zwei Messungsreihen ¹⁾ den scheinbaren Winkel in Luft

1) Ueber die Methode der Messung s. Des Cloiseaux a. a. O. Da eine einzelne Einstellung wegen der Breite der dunkeln Hyperbel nur etwa auf 1° genau ist, wurde jeder Hyperbelzweig der Reihe nach auf eine Anzahl der Striche des Glasmikrometers eingestellt, die Ablesungen auf den mittelsten Strich reducirt und dann das Mittel genommen. Das benutzte Licht war gewöhnliches weißes.

$$2E = 112^{\circ} 0'$$

und $112^{\circ} 27'$

Dieselbe Platte in Oel untersucht, ergab den spitzen Winkel der optischen Axen in Oel:

$$\text{im Mittel } 2H_e = 68^{\circ} 12'$$

Eine zweite Platte, senkrecht zur Halbirenden des stumpfen Winkels der Axen geschliffen, lieferte den stumpfen Winkel in Oel:

$$2H_0 = 112^{\circ} 55'.$$

In Luft können die austretenden Axen von dieser Platte nicht mehr gemessen werden.

Bezeichnet man nun, wie oben schon geschehen, mit E den halben scheinbaren Axenwinkel in Luft, mit H_e und H_0 die Winkel, welche die Axen resp. mit der ersten und zweiten Mittellinie in Oel bilden, mit V_e und V_0 die wahren innern Winkel der optischen Axen, endlich mit n den Index des Oels und mit β den mittlern Brechungsexponent der Substanz, so gelten bekanntlich folgende Gleichungen:

$$\sin V_e = \frac{n}{\beta} \sin H_e; \quad \sin V_0 = \frac{n}{\beta} \sin H_0;$$

und da $\sin V_0 = \cos V_e$, so ist:

$$\operatorname{tg} V_e = \frac{\sin H_e}{\sin H_0}.$$

Aus den gefundenen Werthen folgt hiernach für den wahren Winkel der optischen Axen im überchlorsauren Ammonium:

$$2V_e = 67^{\circ} 51',$$

für den mittleren Brechungsindex derselben Substanz:

$$\beta = 1,486.$$

Aus der Messung des Winkels in Oel läßt sich der scheinbare Winkel in Luft berechnen nach der Gleichung

$$\sin E = n \sin H_e$$

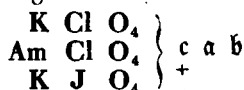
Dies ergibt den Werth $2E = 112^{\circ} 2'$ (vergl. den durch directe Messung gefundenen Werth).

3) KJO_3 , überjodsaures Kalium.

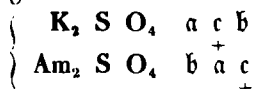
Vom überjods. Kalium, welches Hr. Rammelsberg dargestellt und als isomorph mit dem KClO_4 erkannt hat,

standen mir durch dessen Güte eine Anzahl Krystalle zur Verfügung. Obgleich dieselben sehr klein sind (etwa 1^{mm}), so war es doch möglich nachzuweisen, daß die Ebene der optischen Axen und der Charakter der Doppelbrechung dieselben seyen, wie bei den beiden vorigen Salzen, nur ist der Winkel der optischen Axen höchstens 60 bis 70°.

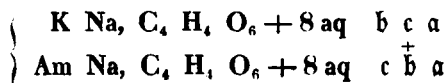
Es liegt uns also hier eine isomorphe Gruppe vor, deren optische Orientirung und Charakter völlig der gleiche ist; die Salze haben das gemeinsame Axenschema:



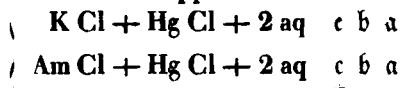
Die vollständige optische Isomorphie, wenn man es so nennen darf, findet sich bekanntlich nicht bei allen krystallographisch isomorphen Substanzen. Es ist hier an diejenigen Kalium- und Ammoniumsalze zu erinnern, welche bereits in optischer Hinsicht untersucht sind, und auf deren interessantes Verhalten schon Grailich (Kryst-opt. Unters.) in seiner Zusammenstellung isomorpher Gruppen in Bezug auf optische Verhältnisse hingewiesen hat. So besitzen die Sulphate dieser beiden Basen trotz ihrer Isomorphie verschiedene Orientirung ihrer Elasticitätsaxen. Ihr Schema ist:



Ebenso ist es bei den Seignettesalzen:



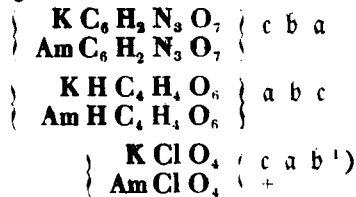
Von geringerer Wichtigkeit würde eine nur in dem Charakter der Doppelbrechung sich ausdrückende Verschiedenheit seyn, wie bei der Gruppe



weil bei zweiaxigen Substanzen dieser nur davon abhängt, ob der Werth der mittleren Elasticität näher an dem der

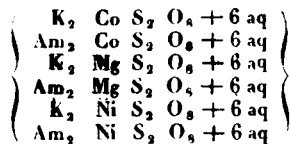
größten oder dem der kleinsten liegt. Das Eintreten von Am für K scheint also trotz der geometrischen Isomorphie der beiden Verbindungen in vielen Fällen eine verschiedene optische Orientirung zu bedingen.

Die Gruppen, in denen dies jedoch nicht der Fall, welche neben gleicher optischer Orientirung auch gleichen Charakter der Doppelbrechung besitzen, sind nach den bisherigen Untersuchungen folgende:



Die erste Gruppe, die entsprechenden Salze der Pikrinsäure, nach Hrn. V. v. Lang (Unters. üb. d. phys. Verh. kryst. Körper, 2. Reihe; Sitzungsber. d. W. Akad. math. nat. Kl. 1858 unter No. 96 u. 97), die sauren weinsäuren Kalium- und Ammoniumverbindungen nach demselben (siehe dessen neueste Mittheil. ebenda 2. Abth. Märzheft 1867). A. a. O. weist Hr. v. Lang darauf hin, daß das Aequivalent der gemeinsamen Bestandtheile bei den sauren weinsäuren Salzen 176 betrage, und damit die optische Gleichheit zusammenhängen könne, während bei den optisch verschiedenen Sulphaten jenes Aequivalent nur 80 betrage. Dagegen lassen sich allerdings die Seignettesalze anführen, deren gemeinschaftliche Bestandtheile das Aequivalent 171

1) Außerdem könnte man noch erwähnen die isomorphe Gruppe



für welche die Untersuchungen von Sénarmont, Des Cloiseaux und Heufser nachgewiesen haben, daß bei allen die Axen in derselben Ebene liegen und ihre Mittellinien mit bestimmten Richtungen des Krystalls wenig verschiedene Winkel machen (vergl. Des Cloiseaux. *Ann. d. min. V. Sér. T. XI, p. 316 f. u. T. XIV, p. 387 f.*)

(mit dem Krystallwasser 315) haben, und denen doch optisch verschiedene Orientirung zukommt, während die überchlorsäuren nur die Atomgruppe $\text{Cl O}_4 = 99,5$ gemein haben und optisch gleich sind.

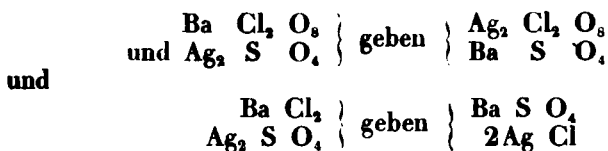
Chemische Darstellungen.

Zur Darstellung des überchlorsauren Baryums, aus welchem sich durch Wechselersetzung mit den schwefelsauren Salzen die meisten übrigen überchlorsauren darstellen lassen, empfahl sich nach mannigfachen Versuchen folgende Methode:

Man kocht das fein gepulverte Kaliumsalz (dargestellt nach dem Serullas'schen Verfahren durch Schmelzen von K Cl O_3) 10 bis 15 Min. lang mit Kieselfluorwasserstoffsäure, decantirt die Lösung von überschüssiger letzterer und von freier Ueberchlorsäure von dem entstandenen $\text{K}_2 \text{Si F}_6$ ab und wäscht letzteres Salz, welches sehr viel Säure zurückhält, öfters mit Wasser aus. Das verdünnte Gemisch beider Säuren neutralisirt man mit Ba C O_3 . Die Flüssigkeit enthält nun gelöst $\text{Ba Cl}_2 \text{ O}_3$, etwas Ba Cl_2 und geringe Mengen der schwerlöslichen Salze $\text{K}_2 \text{Si F}_6$ und Ba Si F_6 , endlich Kieselsäure, welche immer in der Kieselflußsäure vorhanden ist. Zur Entfernung dieser Stoffe dampft man das Ganze mit dem Niederschlag von Ba Si F_6 zur Trockne und zieht das überchlorsaure Baryum durch Alkohol aus. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Kieselflußsäure scheint ein kleiner Theil der frei gewordenen Ueberchlorsäure zerlegt zu werden, woher der oben angeführte Gehalt der mit Ba C O_3 neutralisirten Lösung an Ba Cl_2 herrührt. Von demselben geht durch die Auflösung des $\text{Ba Cl}_2 \text{ O}_3$ in Alkohol nur ein kleiner Theil in letztere über, den man leicht durch Zusatz von Ag Cl O_4 -Lösung entfernen kann:



Das überchlors. Silber stellt man sich aus der Chlorbaryum haltigen Lösung des überchlorsauren Baryums dar, indem man so lange Lösung von schwefels. Silber zufügt, als noch ein Niederschlag entsteht:



Versuche der Darstellung mit Hilfe der Destillation der erhaltenen unreinen Säure gaben immer einen verhältnissmässig grossen Verlust, wegen der theilweisen Zersetzung der Ueberchlorsäure.

Aufser den bekannten Salzen wurde durch Wechselsetzung mit Nickelvitrinol das Nickelsalz dargestellt. Dasselbe ist jedoch, wie die meisten übrigen, zerfliesslich, und sehr leicht löslich in Alkohol.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, *Doppelsalze* der Ueberchlorsäure mit denjenigen Basen darzustellen, welche zur Bildung von solchen geneigt sind. So wurde eine Lösung des Salzes $\text{Am Mg, S}_2\text{O}_8 + 6\text{aq}$ mit überchlorsaurem Baryum umgesetzt, jedoch schied sich, nachdem der BaSO_4 abfiltrirt war, aus der eingedampften Lösung nur das schwerer lösliche Ammoniumsalz in langen Nadeln, ausgedehnt nach der Krystallaxe *b* (s. die kryst. Unters.) aus, durch eingeschlossene Mutterlauge verunreinigt mit ein wenig Mgsalz. Aehnliche negative Resultate wurden erhalten bei der versuchten Darstellung der Doppelsalze von Am Cl O_4 mit $\text{Fe Cl}_2 \text{ O}_8$ und $\text{Ni Cl}_2 \text{ O}_8$.

Endlich ist zu erwähnen, dass einige Versuche angestellt wurden, alkalische *basische* Salze der Ueberchlorsäure darzustellen, jedoch ohne dass es gelang, dergleichen zu erhalten. Diefs erscheint um so merkwürdiger, als die ihr analog zusammengesetzte und in manchen Verbindungen isomorphe Ueberjodsäure eine so bedeutende Neigung zur Bildung basischer Salze besitzt, dass es von manchen Basen sehr schwierig erscheint, neutrale Salze zu erhalten. Bei den erwähnten Versuchen mit überchlorsauren Salzen ergab sich unter Anderem, dass das KClO_4 in wässriger Kalilauge äusserst wenig löslich ist.

Von den krystallographisch untersuchten Substanzen

wurde das Am Cl O_4 ¹⁾ durch Umsetzen von $\text{Ba Cl}_2 \text{ O}_6$ mit $\text{Am}_2 \text{ SO}_4$ dargestellt, das Am Mn O_4 mittelst Ag Mn O_4 (scheidet sich aus einer gemischten Lösung von K Mn O_4 und Ag N O_3 in Krystallen aus), welches in Auflösung mit Am Cl zusammengerieben wird (Mitscherlich, Pogg. Ann. Bd. 25).

Schließlich liegt mir noch die angenehme Pflicht ob, meinen verehrten Lehrern, den HH. G. Magnus, C. Rammeisberg und G. Rose, welche theils die ihnen untergebenen wissenschaftlichen Institute und Apparatensammlungen mir zu benutzen erlaubten, theils mich durch ihren wohlwollenden Rath unterstützten, meinen besten Dank hierdurch auszudrücken.

II. Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine; von Dr. A. Forster.

(Schluß von S. 121).

4. Ausgehend von kohlensaurem Strontian.

Glüht man kohlensauren Strontian in einem Platintiegel mit Schwefel, so erhält man ein Produkt, welches beim Uebergießen mit Salzsäure reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entbindet. Man kann sich den chemischen Vorgang durch die Gleichung

$$4\text{SrO} \cdot \text{CO}_2 + 4\text{S} = 3\text{SrS} + \text{SrO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{CO}_2$$

ausgedrückt denken.

Der Rückstand im Tiegel ist nun ein sehr guter Leuchtstein, den wir uns, nach obiger Glühung, als ein Gemenge

1) Dasselbe hat die Eigenschaft, auf Platinblech erhitzt, eine beträchtliche Menge Chlor neben Salmiakdämpfen zu entwickeln. Es verhält sich also anders als das Kaliumsalz. Wahrscheinlich zerfällt nur ein Theil in $\text{NH}_4 \text{ Cl}$ und 2O^2 , ein anderer aber entläßt das Cl, indem die Atomgruppe NH_4 , welche dasselbe gebunden haben würde, ihrerseits ebenfalls zersetzt wird.