

# Ueber die Isomorphie von Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten.

Von

**Hermann Traube** in Berlin.

(Hierzu 3 Figuren.)

Die Elemente Schwefel, Selen, Chrom, Molybdän, Wolfram stehen im periodischen System in einer Verticalreihe, es ist daher wahrscheinlich, dass der Schwefel nicht nur Selen und Chrom, sondern auch Molybdän und Wolfram in manchen Verbindungen wird isomorph vertreten können. In der That finden sich in der Literatur manche Angaben, aus denen eine Isomorphie einiger Sulfate und Molybdate hervorzugehen scheint. Nach GENTELE<sup>1</sup> soll die Verbindung  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  in langgestreckten, streifigen Säulen von der Form des Glaubersalzes krystallisiren und nach ULLIK<sup>2</sup> bildet  $\text{MgMoO}_4$  glasglänzende zu Drusen vereinigte Prismen, die dem klein krystallisirten Bittersalz ähnlich sind. Sicher nachgewiesen ist eine Isomorphie nur in einigen Fällen. SCHULZE<sup>3</sup> beschreibt isodimorphe Mischungen von monoklinem Bleichromat  $\text{PbCrO}_4$  mit tetragonalem Bleimolybdat  $\text{PbMoO}_4$ . V. v. ZEPHAROVICH<sup>4</sup> hatte gefunden, dass die monokline Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  im Stande ist mit dem im freien Zustande

<sup>1</sup> GENTELE, Journ. f. prakt. Chem. **81**. 413. 1860. — DELAFONTAINE (N. Arch. sc. phys. nat. (2.) **23**. 14. 1865) konnte nur ein Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

<sup>2</sup> ULLIK, Ann. Chem. u. Pharm. **144**. 212. 1867.

<sup>3</sup> SCHULZE, Ann. Chem. u. Pharm. **126**. 49. 1863.

<sup>4</sup> V. v. ZEPHAROVICH, Sitzungsber. Wien. Ak. **58**. (2.) 118. 1868.

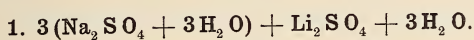
nur mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirenden Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{MgMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  Mischkrystalle mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in wechselnden Verhältnissen von der Form des schwefelsauren Salzes zu bilden. Den ersten Fall von Isomorphie von Sulfaten, Chromaten und Molybdaten, der an der Krystallform der einzelnen Salze direct nachgewiesen werden konnte, beschreibt G. WYROUBOFF<sup>1</sup> bei den triklin krystallisirenden Verbindungen  $\text{MgSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCrO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgMoO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . In neuerer Zeit hat J. W. RETGERS<sup>2</sup> sich mit dieser Frage beschäftigt und auf indirectem Wege durch isomorphe Färbung mit Kaliummanganat die Isomorphie von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nachgewiesen. Nach RETGERS sind übrigens  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4$  wahrscheinlich dimorph.

Ich hatte die Isomorphie der Molybdate und Wolframate mit den Sulfaten durch Darstellung von Mischkrystallen nachzuweisen gesucht und darauf hinzielende Versuche schon vor längerer Zeit angestellt. Es ergab sich zunächst, dass es unter keinen Umständen möglich ist, Mischkrystalle von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  aus neutraler, wässriger Lösung zu erhalten. Aus einer stark mit Kali versetzten Mutterlauge, die viel  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  resp.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  enthielt, schieden sich stets nur winzige Kryställchen ab, deren Form erst u. d. M. als die des Kaliumsulfats erkannt werden konnte. Diese Kryställchen wurden mit Wasser wiederholt abgespült, um von der Mutterlauge getrennt zu werden; es gieng hierbei bereits der grösste Theil in Lösung, im aufgelösten Rückstand konnte Molybdän nicht nachgewiesen werden. Wurde anstatt des Wassers verdünnter Alkohol benützt, in dem sich die Kryställchen nicht so leicht lösten, so ergab eine Prüfung der von der Mutterlauge befreiten Kryställchen einen deutlichen Molybdängehalt. Das von GENTELE beschriebene Salz  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  konnte ich nicht erhalten; aus Lösungen welche Natriumsulfat und Natriummolybdat enthielten, schieden sich zumeist Krystalle von der Form des Glaubersalzes aus, die stets einen kleinen, nie 1% übersteigenden Gehalt an Molybdänsäure aufwiesen.

<sup>1</sup> G. WYROUBOFF, Bull. soc. min. fr. 12. 69. 1889.

<sup>2</sup> J. W. RETGERS, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. 63. 1891.

Es wurden weiterhin Alkalidoppelsalze der Säuren des Schwefels, Selens, Chroms, Molybdäns und Wolframs auf Isomorphie untersucht und es ergab sich, dass besonders das schön krystallisierende Hydrat des Natrium-Lithium-Doppelsalzes aller dieser Säuren die gleiche Krystallform besitzt. Von diesen Verbindungen ist bis jetzt nur das Sulfat bekannt. Es ist chemisch und krystallographisch von E. MITSCHERLICH<sup>1</sup>, RAMMELSBERG<sup>2</sup> und A. SCACCHI<sup>3</sup> untersucht worden. Die Zusammensetzung ist nach RAMMELSBERG  $n(\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $n = 2$  oder  $3$  ist. Die Krystallform wurde als hexagonal rhomboëdrisch-hemiëdrisch bestimmt und von RAMMELSBERG die Formen (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (02 $\bar{2}$ 1), (40 $\bar{4}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0), (44 $\bar{8}$ 3), (22 $\bar{4}$ 3) beobachtet mit der Angabe, dass der Krystall in der unteren Hälfte oft sehr verkürzt, grössere Individuen aber sehr symmetrisch ausgebildet seien. Von mir dargestellte Krystalle hatten die Zusammensetzung:



$$a : c = 1 : 0,90610 [1 : 0,902 \text{ RAMMELSBERG}].$$

Beobachtete Formen:  $c = (0001)$ ,  $r = (10\bar{1}1)$ ,  $o = (02\bar{2}1)$ ,  $i = (11\bar{2}0)$ ,  $x = (44\bar{8}3)$ .

|                                 | Gemessen | Berechnet     | RAMMELSBERG | MITSCHERLICH | SCACCHI  |
|---------------------------------|----------|---------------|-------------|--------------|----------|
| 10 $\bar{1}$ 1 : 1101           | 77° 32'  | —             | 77° 20'     | —            | —        |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 2 $\bar{2}$ 01 | 102 39   | 102° 46' 36'' | 102 35      | 102° 28'     | 102° 20' |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 02 $\bar{2}$ 1 | 51 18    | 51 23 18      | 51 20       | —            | —        |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 20 $\bar{2}$ 1 | 69 15    | 69 14 47      | 69 28       | —            | —        |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 0001           | 46 21    | 46 17 45      | 46 10       | —            | —        |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 44 $\bar{8}$ 3 | 27 14    | 27 33         | 27 30       | —            | —        |

Nach der geometrischen Ausbildung, die in Fig. 1 wiedergegeben ist, sind die Krystalle rhomboëdrisch-hemimorph, gehören also der zweiten hemimorphen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems an<sup>4</sup>. Die Basis tritt gewöhnlich nur am unteren Ende auf, ist sie auch oben vorhanden, so besitzt sie

<sup>1</sup> E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann. 58. 470. 1818.

<sup>2</sup> RAMMELSBERG, Pogg. Ann. 128. 311. 1866; Handbuch der kryst. phys. Chemie. 1. 409. 1881.

<sup>3</sup> A. SCACCHI, Atti Accad. del scienze fisich. e mat. Napoli. 3. No. 27. 34. 1868.

<sup>4</sup> TH. LIEBISCH, Physikal. Krystallographie. Leipzig 1891. 42.

eine nur geringe Grösse. Ferner herrschen am oberen Ende die Flächen des Grundrhomboëders vor, am unteren die des ersten schärferen; (4483) tritt endlich immer nur oben auf, wie dies auch bereits RAMMELSBERG (in Fig. 410 des Handbuchs) gezeichnet hat, ohne im Text darauf hinzuweisen. Eine

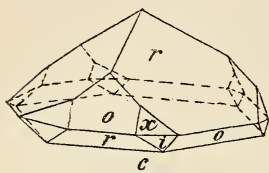


Fig. 1.

Bestimmung des pyroelektrischen Verhaltens mittelst des Bestäubungsverfahrens liess sich nicht ausführen, da die Krystalle bei geringer Temperaturerhöhung ihr Krystallwasser verloren. Bemerkenswerth ist, dass auch das wasserfreie Salz  $\text{NaLiSO}_4$  rhomboëdrisch-hemimorph ist<sup>1</sup>. Der Charakter der Doppelbrechung

wurde als negativ bestimmt.

### 2. $3(\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{SeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Verbindung wurde durch langsames Verdunsten einer  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SeO}_4$  im Molecularverhältniss 1 : 1 enthaltenden Lösung dargestellt. Die Analyse ergab:

|                       | Gefunden | Berechnet |
|-----------------------|----------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{O}$ | 20,02    | 19,79     |
| $\text{Li}_2\text{O}$ | 2,94     | 3,19      |
| $\text{SeO}_3$        | 53,37    | 54,04     |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 23,24    | 22,98     |
|                       | 99,57    | 100,00    |

Hexagonal, rhomboëdrisch-hemimorph.

$$a : c = 1 : 0,90286.$$

Beobachtete Formen:  $c = (0001)$ ,  $r = (10\bar{1}1)$ ,  $o = (02\bar{2}1)$ ,  $i = (1120)$ ,  $x = (4483)$ .

|                                 | Gemessen       | Berechnet            |
|---------------------------------|----------------|----------------------|
| $10\bar{1}1 : \bar{1}101$       | $77^\circ 20'$ | —                    |
| $02\bar{2}1 : 2\bar{2}01$       | 102 22         | $102^\circ 40' 48''$ |
| $10\bar{1}1 : 02\bar{2}1$       | 51 12          | 51 20 24             |
| $10\bar{1}1 : 20\bar{2}\bar{1}$ | 69 44          | 69 26 56             |
| $10\bar{1}1 : 0001$             | 46 15          | 46 10 25             |
| $02\bar{2}1 : 0001$             | 64 33          | 64 22 39             |
| $02\bar{2}1 : 4483$             | 27 8           | 27 28 58             |

Die geometrische Ausbildung der wasserhellen Krystalle gleicht vollkommen der des schwefelsauren Salzes. Charakter der Doppelbrechung negativ.

<sup>1</sup> H. TRAUBE, dies. Jahrb. 1892. II. 66.

3.  $3(\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Verbindung bildet sich aus einer Lösung, welche  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  im Molecularverhältniss 1 : 1 enthält. Die Analyse ergab:

|                       | Gefunden | Berechnet |
|-----------------------|----------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{O}$ | 24,31    | 24,08     |
| $\text{Li}_2\text{O}$ | 3,59     | 3,89      |
| $\text{SO}_3$         | 31,28    | 31,09     |
| $\text{CrO}_3$        | 12,69    | 12,96     |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 27,81    | 27,98     |
|                       | 99,68    | 100,00    |

Hexagonal, rhomboëdrisch-hemimorph.

$$a : c = 1 : 0,89818.$$

Beobachtete Formen:  $c = (0001)$ ,  $r = (10\bar{1}1)$ ,  $o = (0221)$ ,  $i = (1120)$ ,  $x = (4483)$ .

|                                 | Gemessen      | Berechnet            |
|---------------------------------|---------------|----------------------|
| $10\bar{1}1 : \bar{1}101$       | $77^\circ 8'$ | —                    |
| $02\bar{2}1 : 20\bar{2}1$       | $102 32$      | $102^\circ 31' 36''$ |
| $10\bar{1}1 : 02\bar{2}1$       | $51 8$        | $51 15 48$           |
| $10\bar{1}1 : 20\bar{2}\bar{1}$ | $69 38$       | $69 41 41$           |
| $10\bar{1}1 : 000\bar{1}$       | $133 55$      | $133 57 21$          |
| $02\bar{2}1 : 0001$             | $64 12$       | $64 16 48$           |
| $0221 : 44\bar{8}3$             | $27 32$       | $27 28 48$           |

Die über Centimeter-grossen hellgelben Krystalle glichen in ihrer Ausbildung in jeder Hinsicht dem reinen schwefelsauren Salz. Charakter der Doppelbrechung negativ.

4.  $3(\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Verbindung wurde aus einer durch Lithiumcarbonat abgestumpften Lösung von Natriumbichromat durch Verdunstung erhalten. Die Analyse ergab:

|                       | Gefunden | Berechnet |
|-----------------------|----------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{O}$ | 22,49    | 22,35     |
| $\text{Li}_2\text{O}$ | 3,20     | 3,60      |
| $\text{CrO}_3$        | 47,84    | 48,09     |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 26,21    | 25,96     |
|                       | 99,74    | 100,00    |

Hexagonal, rhomboëdrisch-hemimorph.

$$a : c = 1 : 0,89784.$$

Beobachtete Formen:  $c = (0001)$ ,  $r = (10\bar{1}1)$ ,  $o = (0221)$ ,  $i = (1120)$ ,  $x = (4483)$ .

|   | Gemessen | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| 10 $\bar{1}\bar{1}$ : 0001                | 46° 2'   | —          |
| 10 $\bar{1}\bar{1}$ : $\bar{1}101$        | 77 9     | 77° 7' 16" |
| 02 $\bar{2}\bar{1}$ : 2 $\bar{2}01$       | 104 11   | 104 3 6    |
| 10 $\bar{1}\bar{1}$ : 02 $\bar{2}\bar{1}$ | 51 33    | 51 26 22   |
| 10 $\bar{1}\bar{1}$ : 20 $\bar{2}\bar{1}$ | 70 2     | 69 50 —    |
| 10 $\bar{1}\bar{1}$ : 448 $\bar{3}$       | 27 34    | 27 28 33   |
| 0001 : 02 $\bar{2}\bar{1}$                | 64 12    | 64 8 —     |

Die lebhaft gelb gefärbten, durchsichtigen Krystalle zeigen meist die gleiche Ausbildung wie die des Sulfats. Bei längerem Fortwachsen in der Mutterlauge erhielten die Krystalle jedoch oft ein anderes Aussehen, bei manchen war die obere und untere Hälfte ungefähr gleich gross ausgebildet, oben trat (10 $\bar{1}\bar{1}$ ), (02 $\bar{2}\bar{1}$ ), (448 $\bar{3}$ ) auf, doch herrschte (10 $\bar{1}\bar{1}$ ) sehr stark vor, unten nur (02 $\bar{2}\bar{1}$ ), die Basis fehlte hier oft oder war nur sehr klein. Andere Krystalle erlangten hingegen einen mehr prismatischen Habitus, indem ein nicht bestimmbares, sehr steiles positives Rhomboëder mit sehr stark gerundeten Flächen hinzutrat, das vor allen anderen Formen vorherrschte. Charakter der Doppelbrechung negativ.

### 5. $3(\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Wurde Natriumcarbonat und Lithiumcarbonat im Molecularverhältniss 1 : 1, sowie die zur Bildung neutraler Salze nothwendige Menge Molybdänsäure in Wasser eingetragen, so lösten sich beim Erwärmen auch das sonst in Wasser unlösliche Lithiumcarbonat und die Molybdänsäure vollkommen auf. Die Auflösung wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt, nach einigen Wochen schieden sich im Exsiccator Krystalle der oben genannten Verbindung ab. Die Analyse ergab:

|                   | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|----------|-----------|
| Na <sub>2</sub> O | 18,90    | 18,45     |
| Li <sub>2</sub> O | 2,61     | 2,98      |
| MoO <sub>3</sub>  | 56,58    | 57,14     |
| H <sub>2</sub> O  | 21,61    | 21,43     |
|                   | 99,70    | 100,00    |

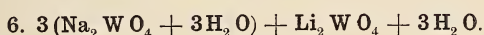
Hexagonal, rhomboëdrisch-hemimorph.

$$a : c = 1 : 0,89566.$$

Beobachtete Formen : c = (0001), r = (10 $\bar{1}\bar{1}$ ), o = (02 $\bar{2}\bar{1}$ ), i = (11 $\bar{2}0$ ), x = (448 $\bar{3}$ ).

|   | Gemessen | Berechnet    |
|---|----------|--------------|
| 10 $\bar{1}$ 1 : $\bar{1}$ 101          | 76° 58'  | —            |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 2 $\bar{2}$ 01         | 102 10   | 102° 24' —'' |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 02 $\bar{2}$ 1         | 51 6     | 51 12 —      |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 20 $\bar{2}$ $\bar{1}$ | 70 2     | 69 53 28     |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 000 $\bar{1}$          | 136 1    | 135 57 45    |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 0001                   | 64 2     | 64 8 47      |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 4483                   | 27 34    | 27 27 55     |

Die wasserhellen bis Centimeter-grossen Krystalle zeigen die in Fig. 1 gezeichnete Ausbildung, bei längerem Fortwachsen in der Mutterlauge tritt oben noch die Basis hinzu. Charakter der Doppelbrechung negativ.



Die Substanz wurde wie das entsprechende Molybdat hergestellt; die Analyse ergab:

|                   | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|----------|-----------|
| Na <sub>2</sub> O | 13,84    | 13,69     |
| Li <sub>2</sub> O | 1,93     | 2,20      |
| W O <sub>3</sub>  | 67,86    | 68,24     |
| H <sub>2</sub> O  | 15,92    | 15,87     |
|                   | 99,55    | 100,00    |

Hexagonal, rhomboëdrisch-hemimorph.

$$a : c = 1 : 0,8468.$$

Beobachtete Formen:  $c = (0001)$ ,  $r = (10\bar{1}1)$ ,  $o = (02\bar{2}1)$ ,  $i = (1120)$ ,  $x = (4483)$ .

|   | Gemessen | Berechnet   |
|---|----------|-------------|
| 10 $\bar{1}$ 1 : 02 $\bar{2}$ 1         | 51° 13'  | —           |
| 10 $\bar{1}$ 1 : $\bar{1}$ 101          | 77 1     | 77° 57' 2'' |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 2 $\bar{2}$ 01         | 102 27   | 102 26 —    |
| 10 $\bar{1}$ 1 : 20 $\bar{2}$ $\bar{1}$ | 70 1     | 69 53 56    |
| 0001 : 10 $\bar{1}$ 1                   | 45 59    | 45 55 38    |
| 0001 : 02 $\bar{2}$ 1                   | 64 6     | 64 10 26    |
| 02 $\bar{2}$ 1 : 4483                   | 27 33    | 27 27 40    |

Die wasserhellen bis Centimeter-grossen Krystalle zeigen die in Fig. 1 gezeichnete Form, bei längerem Fortwachsen in der Mutterlauge tritt im oberen Ende die Basis hinzu. Charakter der Doppelbrechung negativ. —

Die vorstehend untersuchten Natriumlithiumsalze bilden eine ausgezeichnet isomorphe Reihe mit sehr nahe übereinstimmenden Winkeln; mit steigendem Atomgewicht des isomorphen Elements scheint die Grösse der Verticalaxe etwas

abzunehmen, eine geringe Abweichung findet beim Selen statt, die aber in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

|  | a : c       | 1011 : 1101 |
|--|-------------|-------------|
| $3(\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$   | 1 : 0,90610 | 77°32' —"   |
| $3(\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{SeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 : 0,90286 | 77 20 —     |
| $3(\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  | 1 : 0,89818 | 77 8 —      |
| $3(\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 : 0,89784 | 77 7 16     |
| $3(\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 : 0,89566 | 76 58 —     |
| $3(\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + \text{Li}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$   | 1 : 0,89468 | 76 57 2     |

Ein entsprechendes Salz der Tellursäure und Mangan-säure konnte nicht erhalten werden. —

Während Kaliumlithiumsulfat  $\text{KLiSO}_4$  und Kaliumlithium-selenat isomorph sind und der ersten hemimorphen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems angehören, wie an einer anderen Stelle gezeigt wurde <sup>1</sup>, lässt sich Kaliumlithiumchromat für sich allein nicht in deutlichen Krystallen darstellen, wohl aber kann es in Mischkrystallen mit  $\text{KLiSO}_4$  erhalten werden, welche die Form des reinen Sulfats zeigen <sup>2</sup>. Trägt man Kalium- und Lithiumcarbo-nat im Molecularverhältniss 1:1, sowie die zur Bildung neutraler Salze nothwendige Menge Molybdänsäure in Wasser ein und erwärmt, so erhält man eine klare Lösung, aus der sich nach längerer Zeit luftbeständige, grosse, schwach gelbliche bis wasserhelle Krystalle eines wasserhaltigen Kaliumlithium-molybdats abscheiden. Die Analyse ergab die Zusammen-setzung:

#### 7. $\text{KLiMoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

|                       | Gefunden | Berechnet |
|-----------------------|----------|-----------|
| $\text{K}_2\text{O}$  | 21,12    | 20,98     |
| $\text{Li}_2\text{O}$ | 6,41     | 6,70      |
| $\text{MoO}_3$        | 64,02    | 64,28     |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 7,98     | 8,04      |
|                       | 99,53    | 100,00    |
| Sp. G.                | 2,696    |           |

Rhombisch.

$$a : b : c = 0,60523 : 1 : 0,72607.$$

Beobachtete Formen:  $c = (001)$ ,  $p = (110)$ ,  $a = (100)$ ,  $b = (010)$ ,  $o = (111)$ ,  $v = (122)$ ,  $l = (412)$ ,  $q = (012)$ ,  $r = (104)$ .

<sup>1</sup> H. TRAUBE, dies. Jahrb. 1894. I. 179.

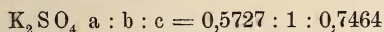
<sup>2</sup> H. TRAUBE, dies. Jahrb. 1894. I. 181.



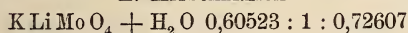
|                         | Gemessen | Berechnet  |
|-------------------------|----------|------------|
| 111 : $\bar{1}\bar{1}1$ | 49° 52'  | —          |
| 111 : $\bar{1}\bar{1}1$ | 88 18    | —          |
| 110 : $1\bar{1}0$       | 62 13    | 62° 22' —" |
| 110 : 100               | 31 14    | 31 11 —    |
| 110 : 010               | 58 55    | 58 49 —    |
| 110 : 111               | 35 19    | 35 11 53   |
| 111 : 100               | 54 41    | 54 47 7    |
| 122 : $\bar{1}22$       | 51 59    | 51 46 54   |
| 111 : $\bar{1}22$       | 18 4     | 18 15 33   |
| 412 : $\bar{4}\bar{1}2$ | 37 48    | 37 34 38   |
| 412 : 012               | 18 54    | 18 47 19   |
| 012 : $0\bar{1}2$       | 111 4    | 110 53 42  |
| 104 : 001               | 16 53    | 16 41 42   |
| 104 : 100               | 73 7     | 73 18 18   |

Die bis 3 cm grossen, auffallend flächenreichen Krystalle zeigen die in Fig. 2 gezeichnete Ausbildung, sie sind stets im Sinne der Verticalaxe ausgedehnt. Bemerkenswerth ist die nicht zu verkennende Ähnlichkeit in den Winkeln mit dem reinen Kaliumsulfat.

Es ist bei



E. MITSCHERLICH<sup>1</sup>



Auch die optischen Eigenschaften sind dieselben, denn es ist Ebene der optischen Axen  $bc$ ,  $c$  erste Mittellinie, Charakter der Doppelbrechung positiv.

Das Kaliumlithiummolybdat besitzt, wie früher gezeigt wurde<sup>2</sup>, die Fähigkeit, mit Kaliumlithiumsulfat wasserfreie Mischkrystalle von der Form des Sulfats zu bilden.

Von der Wolframsäure scheint eine ähnliche Verbindung zu existiren, sie konnte noch nicht in messbaren Krystallen erhalten werden.

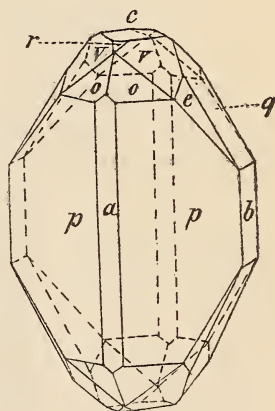


Fig. 2.

<sup>1</sup> E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann. 18. 169. 1804; 58. 463. 1818.

<sup>2</sup> H. TRAUBE, dies. Jahrb. 1894. I. 183.

8.  $(\text{NH}_4)\text{LiMoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Mit  $\text{KLiMoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  isomorph. Die Verbindung wurde in derselben Weise wie das Kaliumlithiummolybdat dargestellt. Die Analyse ergab:

|                                       | Gefunden | Berechnet |
|---------------------------------------|----------|-----------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (Differenz) | 13,19    | 12,81     |
| $\text{Li}_2\text{O}$                 | 7,11     | 7,38      |
| $\text{MoO}_3$                        | 70,62    | 70,94     |
| $\text{H}_2\text{O}$                  | 9,08     | 8,87      |
|                                       | 100,00   | 100,00    |

Rhombisch.

$$a : b : c = 0,59169 : 1 : 0,71145.$$

Beobachtete Formen:  $p = (110)$ ,  $a = (100)$ ,  $v = (122)$ ,  $e = (412)$ .

|                         | Gemessen        | Berechnet          |
|-------------------------|-----------------|--------------------|
| $122 : \bar{1}22$       | $52^\circ 12'$  | —                  |
| $110 : \bar{1}\bar{1}0$ | $61^\circ 54'$  | —                  |
| $122 : 1\bar{2}2$       | $63^\circ 24'$  | $62^\circ 51' 8''$ |
| $110 : \bar{1}10$       | $118^\circ 20'$ | $118^\circ 6'$     |
| $110 : 100$             | $31^\circ 2'$   | $30^\circ 57'$     |

Die wasserhellen, bis 0,5 cm grossen Krystalle zeigen die in Fig. 3 gezeichnete Form, die Fläche (100) ist selten vorhanden, auffallend ist das vollständige Fehlen der Grundpyramide, die Flächen von (412) sind stark gerundet und nicht messbar; wachsen die Krystalle längere Zeit in der Mutterlauge fort, so verschwinden alle Flächen bis auf (122). Ebene der optischen Axen  $bc$ ,  $c$  erste Mittellinie, positive Doppelbrechung. —

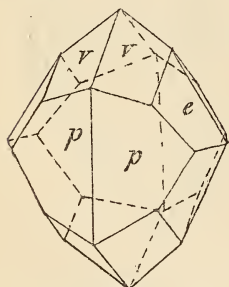


Fig. 3.

Isomorph mit  $\text{KLiSO}_4$  sind die früher beschriebene<sup>1</sup> Verbindung  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{CrO}_4$  und vielleicht auch  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ . —

Während Kaliumnatriumsulfat  $3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  wasserfrei hexagonalrhombödrisch krystallisiert, hat das Kaliumnatriummolybdat zwar auch hexagonale Krystallform mit einem sehr ähnlichen Axenverhältniss, zeigt aber eine ganz andere chemische Zusammensetzung, nämlich  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}^2$ .

<sup>1</sup> H. TRAUBE, dies. Jahrb. 1894. I. 182.

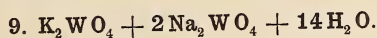
<sup>2</sup> ULLIK, Sitzungsber. Wien. Akad. 56. (2.) 208. 1862. — DELAFONTAINE, Arch. sc. phys. et nat. (2.) 23. 8. 1865.

Es ist bei

|                                  | a : c                    | Doppelbrechung |
|----------------------------------|--------------------------|----------------|
| $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$            | 1 : 1,2879 <sup>1</sup>  | positiv        |
| $K_2MoO_4 + 2Na_2MoO_4 + 14H_2O$ | 1 : 1,28797 <sup>2</sup> | negativ        |

Krystalle des Kaliumnatriumsulfats, welche sich aus einer Lösung abgeschieden hatten, die auch  $K_2MoO_4$  und  $Na_2MoO_4$  enthielt, waren stets völlig frei von Molybdänsäure; von der Molybdänsäure existirt daher ein dem Kaliumnatriumsulfat entsprechendes Doppelsalz auch nicht in Mischkrystallen.

Das Kaliumnatriumsalz der Wolframsäure, dessen Zusammensetzung von ULLIK (l. c. 150) bestimmt wurde, ist hingegen isomorph mit dem Molybdat, es ist bisher krystallographisch noch nicht untersucht worden.



Hexagonal.

$$a : c = 1 : 1,33188.$$

Beobachtete Formen:  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$ ,  $(10\bar{1}1)$ .

|                                 | Gemessen | Berechnet  |
|---------------------------------|----------|------------|
| $10\bar{1}0 : 10\bar{1}1$       | 33° 2'   | —          |
| $0001 : 10\bar{1}1$             | 57 —     | 56° 58' —" |
| $10\bar{1}1 : 10\bar{1}1$       | 49 19    | 49 33 56   |
| $10\bar{1}1 : \bar{1}0\bar{1}1$ | 66 13    | 66 4 —     |
| $10\bar{1}0 : 11\bar{2}0$       | 30 4     | 30 — —     |

Die wasserhellen, langprismatischen, über Centimetergrossen Krystalle verwittern ziemlich rasch an der Luft. Charakter der Doppelbrechung negativ. Die Ätzfiguren entsprechen der Holoëdrie. —

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass die grösste Übereinstimmung der schwefel-, selen-, chrommolybdän-, wolframsauren Alkali-Salze bei den Natriumlithiumhydraten herrscht. Von den Kaliumlithiumsalzen krystallisiren zwar die Salze der einzelnen Säuren theils wasserfrei, theils mit 1 Mol.  $H_2O$ , letztere besitzen aber die Fähigkeit, mit den wasserfreien Verbindungen Mischkrystalle ohne Krystallwasser zu bilden. Keine Übereinstimmung konnte hingegen zwischen dem Kaliumnatriumsalze der Schwefelsäure (Selenensäure, Chromsäure) und dem der Molybdänsäure und Wolframsäure beobachtet werden.

Berlin, Zweites chemisches Institut der Universität, Juli 1893.

<sup>1</sup> BÜCKING, Zeitschr. f. Kryst. 15. 561. 1889.

<sup>2</sup> Berechnet nach den Winkelangaben von MARIIGNAC bei DELAFONTAINE l. c.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: [1894](#)

Autor(en)/Author(s): Traube Hermann

Artikel/Article: [Ueber die Isomorphie von Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten. 185-195](#)