

0,2141 gr. subst. ont donné 18,8 cm³ N₂ (20°, 691 mm)

0,3752 gr. subst. ont donné 0,1734 gr. AgCl

C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl	Calculé N	9,26	Cl	11,72%
	Trouvé „	9,30	„	11,43%

2-Nitro-6-chloro-4'-diméthylamino-stilbène (VIII).

Dans un ballon dans le col duquel est suspendu un serpentин réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, à 175—185°, pendant 8 heures, le mélange de 17,1 gr. (0,1 mol) de 2-nitro-6-chloro-toluène¹⁾, 7,5 gr. (0,05 mol)²⁾ d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 4 gr. de pipéridine. Puis on entraîne par un courant de vapeur d'eau les produits de départ qui n'ont pas réagi, décante, après refroidissement, l'eau du produit de réaction, lave celui-ci avec un peu d'alcool méthylique froid, dissout le résidu dans 30 cm³ d'alcool méthylique bouillant, filtre et laisse refroidir. Le produit de condensation se dépose lentement sous la forme d'un précipité rouge foncé de p. de f. 92—94°: 3,2 gr.

Après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool méthylique, le produit est pur et fond à 108,5°. Le rendement final est de 1,8 gr., soit 6 % de la théorie. Prismes irréguliers brun violacé, très solubles dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique glacial, modérément solubles à froid dans l'alcool, facilement à chaud.

0,1984 gr. subst. ont donné 17,6 cm³ N₂ (19°, 692 mm)

0,2148 gr. subst. ont donné 0,0978 gr. AgCl

C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl	Calculé N	9,26	Cl	11,72%
	Trouvé „	9,44	„	11,26%

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

36. Über anomale Mischkrystallbildung zwischen Alkali- und Bleihalogenaten

von K. Huber.

(14. II. 40.)

I. Einleitung.

1. Oft wird beobachtet, dass krystallisierende Substanzen Fremdstoffe regelmässig und anscheinend molekulardispers einzulagern vermögen, auch wenn dies aus chemischen wie krystallographischen Gründen zum vorneherein nicht zu erwarten ist, indem weder die chemischen Bautypen von Wirts- und Gastkomponente überein-

¹⁾ F. Ullmann et L. Panchaud, A. 350, 110 (1906).

²⁾ Le rendement en produit de condensation n'est pas amélioré par l'emploi d'une quantité plus grande de ce composant réactionnel.

stimmen, noch sonst die Bedingungen für einen isomorphen Einbau erfüllt sind. Man nennt derartige Mischkrystalle, um sie einerseits gegen die isomorphen Mischkrystalle, andererseits gegen unregelmässige, bloss zufällige Verwachsungen abzugrenzen, „anomale Mischkrystalle“¹⁾. Die Kenntnis ihrer Entstehungsbedingungen ist für die präparative und für die analytische Chemie gleicherweise von hohem Interesse.

2. In den letzten Jahren gelang es verschiedenen Forschern, Beziehungen zwischen diesem unerwarteten, regelmässigen Einbau und anderen, längst bekannten Erscheinungen zu finden²⁾. Spezifische Adsorptionserscheinungen, Trachtveränderungen durch Lösungsgenossen und gesetzmässige Verwachsungen zweier verschiedener Krystallarten gehen oft dem Einbau parallel. Während für das Eintreffen vollständiger Isomorphie eine dreidimensionale Gitteranalogie der beiden Komponenten die wichtigste Voraussetzung ist, scheint für die Bildung anomaler Mischkrystalle und für die erwähnten, mit ihr verknüpften Phänomene bereits eine Ähnlichkeit der Gitter niedrigeren Grades zu genügen, meist eine zweidimensionale, zuweilen auch bloss eine eindimensionale, das heisst die Existenz analog gebauter Ionenketten für den Fall heteropolarer Krystalle³⁾.

3. Da bei den anomalen Mischkrystallen die Konzentration der Gastkomponente im Wirtsgitter häufig (durchaus nicht immer) sehr klein bleibt, sind vielfach Systeme mit kräftig gefärbten Stoffen, insbesondere auch mit organischen Farbstoffen als Gastkomponente mit Vorteil herangezogen worden, weil hier die Gastkomponente auch dann, wenn sie nur in sehr geringer Menge eingebaut wurde, noch örtlich festgelegt und quantitativ bestimmt werden konnte.

Noch weit empfindlicher gestaltet sich der Nachweis der Gastkomponente, wenn an Stelle der Farbstoffe Verbindungen radioaktiver Elemente verwendet werden, die zudem gegenüber den organischen Farbstoffen den Vorteil eines einfacheren Gitterbaues besitzen. Die quantitative Bestimmung der Radioelemente ist auf Grund ihrer Strahlung in günstigen Fällen noch bei Konzentrationen möglich, bei denen alle anderen Methoden versagen. Ihre Lokalisierung, die durch die Einwirkung namentlich der α -Strahlen auf die photographische Platte ermöglicht wird, erfordert ebenfalls nur äusserst geringe Mengen; sie ist aber infolge der immerhin merk-

¹⁾ Die Bezeichnung stammt von *Johnson*, N. Jb. Min. etc. **1903**, II, 93. Über eine neuere Umschreibung des Begriffes vgl. *H. Seifert*, Fortschr. Min. Kryst. u. Petr. **19**, 103 (1935); **20**, 324 (1936); **22**, 185 (1937). Im Folgenden als *H. Seifert*, I, II, III zitiert.

²⁾ Näheres bei *H. Seifert*, l. c.

³⁾ *W. Heintze*, Z. Kryst. **97**, 24 (1937); *H. Seifert*, Z. Kryst. **96**, 111 (1937); **99**, 16 (1938); Fortschr. Min. Kryst. Petr. **23**, 154 (1939).

lichen Reichweite der α -Strahlen in Bromsilbergelatine¹⁾ — ein strahlender Punkt erscheint auf der Radiographie als Kreisscheibchen²⁾ — weniger genau, als der rein optische Nachweis. Das „Auflösungsvermögen“ der radiographischen Methode bleibt um fast zwei Zehnerpotenzen hinter dem des Mikroskopes zurück.

O. Hahn und seine Mitarbeiter haben eine ganze Reihe von Beispielen anomaler Mischkrystallbildung mittels radiochemischer Methoden mit grossem Erfolge untersucht³⁾. Meist wurde jedoch dabei auf morphologische Erscheinungen kein Bezug genommen; ein einziges System, Bleihalogenid-Alkalihalogenid, ist bisher in diesem Sinne sorgfältiger durchgearbeitet⁴⁾. Es war daher wünschenswert, zu dieser Frage neues Material zu beschaffen.

4. Den Ausgangspunkt zu den folgenden Untersuchungen gab eine Beobachtung von *V. Senftner*⁵⁾, wonach bei der Krystallisation aus wässriger Lösung Natriumbromat merkliche Mengen Blei-(ThB)ionen aufnimmt, während das mit dem Natriumbromat isomorphe Natriumchlorat unter denselben Bedingungen praktisch bleifrei krystallisiert.

Da die Bleisalze mit den entsprechenden Natriumsalzen nicht isomorph sind, war anzunehmen, dass der Bleiionen-Einbau auf anomaler Mischkrystallbildung beruhe. Natriumchlorat und Natriumbromat gehören beide der kubisch-tetartoedrischen Klasse an⁶⁾. Ihr Gitterbau ist sehr ähnlich⁷⁾, die Gitterkonstante nur wenig verschieden: sie beträgt beim Natriumchlorat 6,56 Å und beim Natriumbromat 6,69 Å⁸⁾, die Differenz entspricht demnach nur zwei Prozent. Die beiden monoklinen Bleisalze $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind unter sich ebenfalls isomorph⁹⁾. Das Chlorat liefert gedrungene

1) Für ThC und ThC', die Zerfallsprodukte des im Folgenden verwendeten ThB, 34 bzw. 61,5 μ nach *O. Hahn*, Applied Radiochemistry, Ithaca, New York 1936, S. 14.

2) „Pleochroitische Höfe“ oder „Radiohalos“ der Mineralogie.

3) *O. Hahn*, Z. Kryst. **87**, 387 (1934) und l. c.

4) *H. Käding*, Z. physikal. Ch. [A] **162**, 174 (1932); *H.-J. Born* und *R. Mumbrauer*, Z. anorg. Ch. **221**, 354 (1935); *M. Mehmel* und *W. Nespital*, Z. Kryst. **88**, 345 (1934); vgl. auch *O. Hahn*, l. c. und *H. Seifert*, III, S. 283ff.

5) *O. Hahn*, Appl. Radiochem., S. 129.

6) Lit. in *Gmelin* Nr. 21, Na, Berlin 1928, S. 399 und 434. Nach älteren Angaben existieren beide Salze noch in mehreren instabilen Modifikationen, in einer rhombischen, einer monoklinen und einer rhomboedrischen; diese wurden in den anschliessend beschriebenen Versuchen nie beobachtet.

7) Strukturbericht I, S. 309, 310; II, S. 407; ferner *J. E. Hamilton*, Z. Kryst. **100**, 104 (1938).

8) Vgl. Abschnitt VI. In der Literatur (vgl. 7) finden sich durchwegs etwas grössere Werte; ein Mittel ist 6,72 Å.

9) Lit. in *Gmelin* Nr. 7. Br, Berlin 1931, S. 323 und *Gmelin* Nr. 6, Cl, Berlin 1927, S. 339. Die Existenz eines instabilen, kubischen Bleihalogenates erscheint zwar nicht völlig ausgeschlossen, denn es ist ein kubisches Bleinitrat bekannt ($a = 7,84$ Å, vgl. Strukturbericht II, S. 73), und das mit dem Bleinitrat isomorphe Bariumnitrat ist isomorph mit Bariumchlorat (*H. Traube*, Z. Kryst. **23**, 133 (1894)).

Prismen, das Bromat feine Nadeln. Ihre Gitterstruktur ist noch unbekannt.

Es sollte nun auf experimentellem Wege untersucht werden, weshalb die beiden so ähnlichen Systeme Natrium-Blei-Chlorat und Natrium-Blei-Bromat sich hinsichtlich des Bleiionen-Einbaues ungleich verhalten, denn die Beantwortung dieser Frage musste von allgemeinerer Bedeutung für das Verständnis des Aufbaus anomaler Mischkrystalle sein. Als Ursache des ungleichen Verhaltens kam die verschiedene Tracht der Natriumsalze (vgl. unten), deren zwar nur wenig differierende Gitterkonstante oder endlich die unterschiedliche Löslichkeit der Bleisalze in Betracht.

II. Zur Versuchsmethodik.

Die Krystallisation der Natriumsalze wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, nämlich durch rasches Abkühlen unter starkem Rühren oder durch langsames, ruhiges Abkühlen heiss gesättigter Lösungen, oder durch langsames Einengen kalt gesättigter Lösungen. Die Resultate sind infolgedessen nicht unmittelbar vergleichbar, doch variiert das Abscheidungsverhältnis nicht allzu sehr in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen, so dass die entstehenden Mischkrystalle auch im Sinne der *Hahn'schen*¹⁾ Einteilung zu den anomalen Mischkrystallen zu rechnen sind.

Meist erfolgte die Krystallisation durch rasches Abkühlen der bei höherer Temperatur mit Natrium Salz gesättigten und mit ThB-ionen indizierten Lösung auf Zimmertemperatur. Je 10 cm³ Lösung wurden in einem Reagensglas so tief in ein Wasserbad eingehängt, dass die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch stand, und durch Auf- und Abbewegen eines am Ende kugelförmig erweiterten Glasrührers gut durchmischt. Die Fällung wurde mit inaktiver Mutterlauge gut gewaschen und auf einem gehärteten Filter scharf abgesaugt, so dass nur sehr wenig Lösung haften blieb. Nach dem Trocknen löste sie sich leicht vom Filter und konnte ohne dieses gemessen werden.

Grössere Krystalle entstanden verhältnismässig leicht durch langsames Abkühlen oder Einengen gesättigter Lösungen (verwendete Mengen bis 30 cm³). Falls sie zur Herstellung von Radiographien gebraucht werden sollten, genügte es, sie vor dem Anschleifen mit Filtrierpapier sauber zu trocknen, andernfalls wurden sie auch mit inaktiver Mutterlauge gewaschen.

Pro Versuch wurde die 0,2 bis 2 mg Ra strahlungsäquivalente Menge ThB (ca. 10⁻⁸ mg) eingesetzt, welches nach bekannten Methoden aus einem hochemanierenden Radiothor-Eisen-Hydroxyd-

¹⁾ O. Hahn, Z. Kryst. **87**, 387 (1934).

präparat gewonnen und in Form einer Lösung in verdünnter Salpetersäure beigelegt wurde.

Die Messung der γ -Strahlung nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, welches nach 6 h zu mehr als 98 % erreicht ist, ergab leicht die Verteilung des ThB auf Krystallisat und Mutterlauge. Radiographien zeigten, wieder nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, die genauere Lokalisierung des ThB im Krystall (Expositionszeit 1 bis 10 h).

III. Über die Krystallisation von Natriumchlorat und Natriumbromat bei Gegenwart der entsprechenden Bleisalze¹⁾.

1. Das in Würfeln krystallisierende Natriumchlorat nimmt bei der Abscheidung aus wässriger Lösung wohl überhaupt keine Blei(ThB)ionen ins Gitter auf. Praktisch ist es jedoch unmöglich, absolut inaktive Krystalle zu erhalten. Denn erstens schliessen auch scheinbar klare Krystalle und Krystallteile stets Mutterlauge-tröpfchen ein. Selbst ein sehr langsam gewachsener Krystall erwies sich als nicht gänzlich frei davon (Fig. 1, Tafel I²⁾). Bei klaren Krystallen bleibt aber dann das Abscheidungsverhältnis³⁾ kleiner als 0,01.

Zweitens adsorbieren in der Lösung stets vorhandene Staubeilchen, Hydroxydflockchen usw. die Radioelemente unter Bildung von „Radiokolloiden“⁴⁾, falls die betreffenden Elemente, wenn sie in grösseren Konzentrationen vorhanden wären, unter den herrschenden Bedingungen als schwerlösliche Verbindungen ausfallen müssten. Die Radiokolloide neigen dazu, sich an festen Oberflächen, z. B. an der Gefässwand, besonders aber auch an wachsenden Krystallflächen abzulagern (Fig. 2, Tafel I⁵⁾).

¹⁾ Die Versuche dieses Abschnitts lehnen z. T. an schon bekannte Tatsachen an. Namentlich für den mit der radioaktiven Methodik weniger vertrauten Leser werden sie hier trotzdem berührt.

²⁾ Gewöhnliche Photographie. Ausschnitt aus einem würfelförmigen Plättchen von 25 mm Kantenlänge, gewachsen in 14 Tagen durch langsames Eindunsten einer Lösung im Exsikkator.

³⁾ Darunter soll für eine gegebene Fällung der Quotient von gefällttem ThB (ausgedrückt in % von der Gesamtmenge ThB) durch die Menge an auskrystallisiertem Salz (ebenfalls ausgedrückt in % von der Gesamtmenge) verstanden werden.

Wenn das Abscheidungsverhältnis nicht gerade gleich 1 ist, hängt es also davon ab, ob ein kleinerer oder grösserer Anteil an Salz in den Niederschlag geht. Dennoch erscheint es bei den folgenden Versuchen hinreichend, nur das Abscheidungsverhältnis anzuführen; denn liegt es nahe bei 1,0, so ändert sich das Verhältnis ThB/Salz in der Lösung während der Abscheidung kaum, wenn nur wenige % Salz auskrystallisieren. Gehen, wie beim Chlorat, nur geringe Mengen ThB-Ionen in die Fällung ein, so steigt das Verhältnis ThB/Salz in der Lösung etwas an, doch werden dadurch die Resultate keineswegs grundsätzlich gefälscht.

⁴⁾ O. Hahn und O. Werner, Naturwiss. 17, 961 (1929) und O. Werner, Z. physikal. Ch. [A] 156, 89 (1931).

⁵⁾ Ausschnitt aus einer Radiographie, vergrössert.

Auf diese Weise können bedeutende Aktivitäten eingebaut werden. Wenn die Möglichkeit zur Radiokolloid-Bildung gegeben war, stieg im hier betrachteten System das Abscheidungsverhältnis bis auf über 0,7; sie liess sich ausschalten durch mässiges Ansäuern¹⁾ der Lösungen. Beispielsweise schwärzen Natriumchloratkrystalle, die in einer ThB-ionenhaltigen Lösung von einem p_H von mindestens 2—3 gewachsen sind, die photographische Platte nicht mehr. Aus neutralen Lösungen kann man inaktive Krystalle erhalten, wenn man sie vorher durch Ultrafiltration²⁾ von den Radiokolloiden befreit. Dabei wird aber nur ein Teil der Gesamtmenge ThB abgetrennt, wie Tabelle I zeigt.

Tabelle I.

p_H in der konz. Natriumchloratlösung, eingestellt durch Salpetersäure bzw. Natronlauge	Aktivität des Filtrates in % der Gesamtaktivität
1	100
3	98,5
7	86,5
11	63,3
13	91,5

Wie im System Alkalihalogenid-Bleihalogenid³⁾ verhindern übrigens auch hier höhere OH' -Ionenkonzentrationen, d. h. die Überführung des Bleis in Plumbition, den Einbau in Natriumchlorat vollständig. Plumbition wird auch von Natriumbromat, von dem der nächste Abschnitt handelt, nicht aufgenommen.

Die vorstehend erläuterten Erfahrungen wurden selbstverständlich bei allen Versuchen berücksichtigt, wenn auch im Einzelnen nicht mehr die Rede davon ist.

2. Natriumbromat krystallisiert im Gegensatz zu Natriumchlorat vorherrschend in Tetraedern. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *V. Senftner-O. Hahn* (l. c.) wurde gefunden, dass das Abscheidungsverhältnis bei der Krystallisation aus Lösungen, die nur unwägbare Mengen Bleiionen in Form des radioaktiven Isotopen ThB enthalten, nahe bei 1,0 liegt, und zwar etwas darunter bei langsamer Abscheidung und etwas darüber bei schneller.

¹⁾ Zum Ansäuern wurde Salpetersäure verwendet. Dies erschien unbedenklich, da ja Nitrationen an Natriumchlorat keinen morphologischen Effekt hervorrufen. Vgl. dazu *H. Buckley*, *Z. Kryst.* **75**, 15 (1930) und *H. Heintze*, *Z. Kryst.* [A] **100**, 285 (1939).

Im Falle des ThB genügt beispielsweise nach *K. Fajans* und *T. Erdey-Gruz*, *Z. physikal. Ch.* [A] **158**, 97 (1931), bereits eine Wasserstoffionen-Konzentration von 0,004-n., während *O. Erbacher*, *Z. physikal. Ch.* [A] **182**, 243 (1938) seine Lösungen auf mindestens 0,1-n. H⁺ hält.

²⁾ Membranfilter nach *Zsigmondi-Bachmann* (bezogen von der *Membranfilter G.m.b.H.*, Göttingen) mit 0,5—3 μ Porenweite (Sorte „grob“).

³⁾ *H. Käding*, l. c.

H. Kädling¹⁾ gelang der Nachweis, dass bei der anomalen Mischkrystallbildung dieselben Gesetzmässigkeiten die Verteilung der Gastkomponente auf Lösung und Fällung regeln, wie bei der Entstehung isomorpher Mischkrystalle²⁾.

Bei diesen gilt für den Fall langsamer Krystallisation durch Eindunstung der Lösung sowie schneller Krystallisation aus übersättigter Lösung unter Rühren (d. h. bei der Anwesenheit einer grossen Zahl von Keimen) ein Gesetz, das zuerst von Doerner und Hoskins³⁾ angegeben wurde:

$$\ln \frac{\% \text{ Mikrokomponente in Lösung vor der Fällung}}{\% \text{ Mikrokomponente in Lösung nach der Fällung}} =$$

$$\lambda \cdot \ln \frac{\% \text{ Makrokomponente in Lösung vor der Fällung}}{\% \text{ Makrokomponente in Lösung nach der Fällung}}$$

Für die langsame Krystallisation aus übersättigter Lösung gilt ein analog dem Verteilungssatz gebautes Gesetz, welches erstmals Henderson und Kracek⁴⁾ ausgesprochen haben:

$$\frac{\% \text{ Mikrokomponente im Krystallisat}}{\% \text{ Makrokomponente im Krystallisat}} = D \cdot \frac{\% \text{ Mikrokomponente in der Lösung}}{\% \text{ Makrokomponente in der Lösung}}$$

Beim System Natriumbromat-Bleibromat nun erlaubt die Lage des Abscheidungsverhältnisses nicht zu entscheiden, ob das logarithmische Verteilungsgesetz oder ob der Verteilungssatz erfüllt ist. Denn für ein Abscheidungsverhältnis 1,0 werden die Proportionalitätsfaktoren beider Gesetze ebenfalls 1,0; unterscheidet sich das Abscheidungsverhältnis nur wenig von 1,0, so unterscheiden sie sich, auch wenn grössere Kopffractionen genommen werden, doch nur so wenig, dass infolge der unvermeidlichen Streuung der Versuchsergebnisse nicht mit Sicherheit zu entscheiden ist, welcher von beiden konstant bleibt. Im Folgenden wird daher stets lediglich das Abscheidungsverhältnis angegeben.

Die Radiographien von Natriumbromatkrystallen zeigen einen ziemlich gleichmässigen Einbau der ThB-Ionen an. Schriffe parallel einer Wachstums(Tetraeder)fläche sowohl von Krystallen, die durch Einengen gesättigter Lösungen entstanden waren, als auch von solchen, die aus übersättigten Lösungen gewachsen waren, ergaben eine homogene Schwärzung der photographischen Platte. Schriffe senkrecht zur Tetraederfläche, durch das Wachstumszentrum gehend, erzeugten oftmals eine deutliche, durch Schwankungen in den Wachstumsbedingungen verursachte Streifung; in keinem Falle aber wurde eine Anreicherung im Innern oder am Rande beobachtet.

3. Die bisherigen Angaben bezogen sich auf Systeme mit nur unwägbareren Mengen von Bleiionen. Bei grösseren Bleiionenkonzentrationen (inaktives Blei, indiziert mit ThB) sinkt das Abscheidungsverhältnis rasch, wie Tabelle II zeigt.

¹⁾ H. Kädling, Z. physikal. Ch. [A] **162**, 174 (1932). Es ist im Grunde genommen überraschend, wenn beim Einbau von Bleiionen in Kaliumchlorid der Verteilungssatz erfüllt gefunden wurde, da doch die Verteilung der Gastkomponente im Wirtskrystall nicht homogen ist, indem sich das ThB auf den Gratbahnen der würfelförmigen Krystalle anreichert. Man muss schliessen, dass diese Anreicherung entweder gegenüber der Gesamtaktivität belanglos ist, oder in einem konstanten Verhältnis zu ihr steht.

²⁾ H. Kädling, R. Mumbrauer und N. Riehl, Z. physikal. Ch. [A] **161**, 362 (1932); N. Riehl, Z. physikal. Ch. [A] **177**, 224 (1936). Vgl. auch O. Hahn, Appl. Radiochem., S. 70ff.

³⁾ H. A. Doerner und M. Hoskins, Am. Soc. **47**, 662 (1925).

⁴⁾ L. M. Henderson und F. C. Kracek, Am. Soc. **49**, 738 (1927).

Tabelle II.

% Salz auskryst. beim Abkühlen der bei 30° an Na.BrO ₃ gesätt. Lösung	Bleitionenkonz. am Anfang	Abscheidungsverhältnis	Molverhältnis in der Fällung
15,4	$1,25 \times 10^{-5}$ m.	0,43	$0,25 \times 10^{-5}$
14,7	$1,25 \times 10^{-4}$ m.	0,30	$1,4 \times 10^{-5}$
16,2	$1,25 \times 10^{-3}$ m.	0,15	$7,1 \times 10^{-5}$

Bei noch höherer Anfangskonzentration an Bleitionen fällt Bleibromat als selbständige Phase aus. Eine Doppelsalzbildung tritt nicht ein. Unter dem Mikroskop beobachtet man neben den Natriumbromatkryställchen nur die stark licht- und doppelbrechenden Nadeln des Bleibromates. In Röntgenaufnahmen nach der Pulvermethode treten neben den Linien des kubischen Natriumsalzes nur noch die des Bleibromates auf.

Der Bleigehalt auch der bleireichsten Fällungen ist so gering, dass eine merkliche Veränderung der Gitterkonstanten des Natriumbromates nicht zu erwarten ist. In der Tat stimmen Pulveraufnahmen von reinem und bleihaltigem Natriumbromat innerhalb einer Messgenauigkeit von 0,001 Å überein¹⁾.

IV. Trachtänderung an den Natriumsalzen. Zur Frage regelmässiger Verwachsungen von Blei- und Natriumsalzen.

1. Legt man den anomalen Mischkrystallen ein Bauprinzip zugrunde, wie es in den Arbeiten von *Seifert*²⁾ ausführlich geschildert ist, so wird man sich fragen müssen, ob auch in den vorliegenden Systemen Trachtänderungen des Wirtskrystalles durch die Gastkomponente sowie gesetzmässige makroskopische Verwachsungen von Wirts- und Gastkomponente dem Einbau parallel gehen.

2. Wird ein grösserer Natriumchloratkrystall in eine zugleich an Natrium- und Bleichlorat gesättigte Lösung eingelegt, so scheiden sich beim langsamen Eindunsten der Lösung auf allen freiliegenden Würfelflächen kurze Prismen von Bleichlorat aus, die aber keinerlei regelmässige Orientierung erkennen lassen.

Die Bromate sind schwieriger zur Verwachsung zu bringen, da das Bleisalz viel weniger löslich ist als das Natriumsalz. Es gelingt immerhin auf dem umgekehrten Wege: eine bei Zimmertemperatur mit Natriumbromat, darauf bei erhöhter Temperatur mit Bleibromat gesättigte Lösung scheidet beim langsamen Erkalten lange Nadeln von Bleibromat ab, auf welche beim vorsichtigen Einengen kleine Tetraeder von Natriumbromat aufwachsen. Auch hier konnte nicht fest-

¹⁾ Vgl. Abschnitt VI.

²⁾ Vgl. *H. Seifert*, II, III.

gestellt werden, dass wichtige Kanten von Natrium- und Bleisalz stets oder doch bevorzugt gleiche Winkel einschliessen.

Das Experiment lieferte demnach keine regelmässigen Verwachsungen; dies bedeutet natürlich noch nicht, dass solche unter besonders glücklich gewählten Versuchsbedingungen nicht doch entstehen könnten.

3. Dagegen beeinflussen die Bleisalze sowohl die Tracht des Natriumbromates wie auch die des Natriumchlorates.

Beim langsamen Eindunsten einer Bleichlorat-haltigen Natriumchloratlösung krystallisiert das Natriumchlorat zunächst in Würfeln aus; erst kurz bevor die Sättigungskonzentration für das Bleichlorat erreicht ist, beginnt an den Würfeln des Natriumchlorates immer mehr und mehr das Tetraeder hervorzutreten, wie in Fig. 3, Tafel I, zu sehen ist. Für die Abscheidung aus übersättigter Lösung ist die wirksame Bleichloratkonzentration etwas geringer als für die Abscheidung durch langsames Einengen der Lösung. Auch auf diesen induzierten Tetraederflächen wurden übrigens keine regelmässigen Verwachsungen von Blei- und Natriumsalz beobachtet.

Der trachtändernde Einfluss des Bleibromates auf Natriumbromat wird ebenfalls erst kurz vor der Sättigung an Bleibromat merklich. Gegentetraeder und Würfel erlangen dann fast dieselbe Bedeutung wie das Grundtetraeder. Da das Bleibromat viel weniger löslich ist, als das Bleichlorat¹⁾, ist die wirksame Konzentration bei jenem viel kleiner als bei diesem. Bleichlorat in einer molaren Konzentration, die der Sättigungskonzentration des Bleibromates entspricht, ändert die Tracht von Natriumchlorat noch gar nicht.

4. Zunehmende Schwerlöslichkeit des Lösungsgenossen erhöht somit nicht nur seine Fähigkeit, eingelagert zu werden — gemäss einer zuerst von *Fajans* und *Beer*²⁾ ausgesprochenen und in der Folgezeit oft bestätigten, oft bestrittenen Fällungsregel, wonach Schwerlöslichkeit die Bedingung für die Mitfällung darstellt — sondern steigert auch seine trachtverändernde Wirksamkeit.

Eine Erklärung kann dieses Verhalten in der chemischen Wechselwirkung zwischen den Ionen des Gitters und den Ionen des Adsorptivs finden³⁾. Im Falle des Natriumbromates tritt offenbar das Bleiion, da es ein schwerlösliches Bromat bildet, näher an das Gitter des Wirtskrystals heran, wird stärker dehydratisiert und bleibt im

¹⁾ Wässrige Lösungen enthalten 60,2 g $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ (18^o) bzw. 1,32 g $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$ (19,94^o) in 100 g Lösung.

²⁾ *K. Fajans* und *P. Beer*, B. **46**, 3486 (1913). Nach *O. Hahn*, Appl. Radiochem., S. 129, nimmt übrigens das rhomboedrische Kaliumbromat ebenfalls Bleiionen auf, das monokline Kaliumchlorat dagegen nicht.

³⁾ Vgl. z. B. *L. Imre*, Z. physikal. Ch. [A] **153**, 127, 262 (1931); daselbst auch ältere Lit.

kinetischen Austausch länger haften, als beim Natriumchlorat. Damit steigt die Möglichkeit der Einlagerung durch Überwachsenwerden, aber gleichzeitig auch die trachtverändernde Wirksamkeit auf den Wirtskrystall.

V. Einbau von Bleiionen bei veränderter Tracht.

1. Da Natriumchlorat und Natriumbromat, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur aus wässriger Lösung auskrystallisieren, verschiedene Tracht aufweisen, war die Frage naheliegend, ob wohl ihr verschiedenes Verhalten in bezug auf die Aufnahme von Bleiionen ins Gitter eben durch die Verschiedenheit der Tracht verursacht sei, d. h. ob nur die wachsende Tetraederfläche Bleiionen aufnehme; die Würfelfläche dagegen nicht. Auch die Trachtänderung, die Bleichlorat an Natriumchlorat hervorbringt, weist in Richtung dieses Gedankens.

Sehr oft verhalten sich die zu verschiedenen Flächen gehörenden Anwachsipyramiden eines Krystalls ungleich im Hinblick auf den Einbau eines Lösungsgenossen. In den schon mehrfach erwähnten Untersuchungen von *O. Hahn* und Mitarbeitern finden sich mittels radioaktiver Methoden bearbeitete Beispiele in grosser Zahl. Hier mögen zwei Beispiele etwas genauer erläutert werden.

Seignettesalz (auch Rubidium- und Ammoniumseignettesalz) lagert Radium (ThX)-ionen ausgesprochen richtungsabhängig ein, nämlich stark, mit qualitativen Unterschieden auf $\{100\}$, $\{210\}$, $\{110\}$, kaum dagegen auf $\{010\}$, $\{001\}$, $\{011\}$.

Ähnlich grosse Unterschiede findet man bei der Einlagerung von Blei(ThB)ionen in Borax. Starke Einlagerung tritt ein auf $\{100\}$, merklich schwächere und ungefähr gleiche auf $\{010\}$ und $\{001\}$, kaum merkliche auf $\{111\}$. Das Abscheidungsverhältnis für den ganzen Krystall schwankte dabei zwischen 0,19 und 0,37. (Im Gegensatz zum Dekahydrat lagert das Pentahydrat keine Bleiionen ein; das Abscheidungsverhältnis wurde zu 0,008 bestimmt.)

In solchen Fällen kommt dem Abscheidungsverhältnis natürlich nur ein beschränkter Wert zu, da es ja trachtabhängig sein muss. Es müsste hier vielmehr versucht werden, die Aktivität in den einzelnen Anwachsipyramiden zu bestimmen und zu vergleichen.

Es standen nun mehrere Möglichkeiten offen, die Tracht von Natriumchlorat und Natriumbromat zu verändern und damit ihre Bedeutung für den Einbau von Bleiionen zu prüfen. Das Bromat ergibt bereits bei erhöhter Temperatur Würfel. Das Chlorat lässt sich durch Zugeben von Lösungsgenossen leicht in Tetraedern züchten. Krystalle veränderter Tracht erhält man schliesslich auch aus nicht-wässrigen Lösungen.

2. Trachtveränderung bei Anwesenheit von Lösungsgenossen. Wachstumskinetisch betrachtet, ist die Abhängigkeit des Blei(ThB)ionen-Einbaues von der Anwesenheit von Lösungsgenossen recht wenig durchsichtig, denn gerade die Tetraederfläche, von der nach dem Gesagten die Vermittlung des Einbaus erwartet werden könnte, wird am Natriumchlorat erst dadurch induziert, dass auf ihr der Lösungsgenosse vorübergehend oder dauernd adsorbiert wird und damit ihre Verschiebungsgeschwindigkeit herabsetzt.

Es ist somit zu untersuchen, ob eine durch Lösungsgenossen induzierte Tetraederfläche des Natriumchlorates Blei(ThB)ionen aufzunehmen vermag. Sie wurde erzeugt¹⁾ durch Lösungsgenossen, die teils, wie Natriumsulfat und Natriumthiosulfat, bei der Krystallisation aus wässriger Lösung selbst keine Bleiionen aufnehmen, teils, wie Borax, Bleiionen in gesetzmässiger Weise einbauen (vgl. oben). Die Konzentrationen der zugefügten Salze wurden bis zu jenen Werten gesteigert, bei denen nach *Buckley* (l. c.) der Würfel eben verschwindet.

Im Experiment trat in keinem Falle eine Erhöhung des Abscheidungsverhältnisses ThB/Natriumchlorat ein, weder bei rascher Abkühlung einer heiss gesättigten Lösung, noch beim langsamen Eindunsten einer kaltgesättigten. Dieses Resultat deckt sich mit folgenden Beobachtungen von *O. Hahn*²⁾: Das Abscheidungsverhältnis ThB/Ammoniumchlorid wird durch Zusatz von Harnstoff zur Lösung nicht verändert, obgleich der Harnstoff die Bildungsform des Ammoniumchlorids beeinflusst. Ferner verändert ein Zusatz von einigen Prozenten Cadmiumsulfat zu einer Ammoniumsulfatlösung wohl die Tracht der entstehenden Ammoniumsulfatkrystalle, nicht aber die Verteilung der zugesetzten radioaktiven Komponente.

3. Krystallisation aus nicht wässrigen Lösungsmitteln. Natriumchlorat löst sich in einigen organischen Lösungsmitteln recht gut. Die Tracht der Krystalle, die aus diesen Lösungen erhalten werden, weicht z. T. von der aus wässriger Lösung gewonnener ab, indem wieder neben dem Würfel das Tetraeder auftritt oder sogar vorherrscht.

Doch ist auch hier die Sachlage verwickelter. Für die Entstehung gesetzmässiger Verwachsungen zweier Krystallarten hatte sich ergeben³⁾, dass eine kleinere Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels das Toleranzintervall hinsichtlich der Gitter-Dimensionen aufweitet; da nun im Sinne der Ausführungen von *Seifert* (l. c.) die Bildung anomaler Mischkrystalle wahrscheinlich in der selben Weise von der Dielektrizitätskonstanten abhängt, kann die Verwendung eines Lösungsmittels mit niedrigerer Dielektrizitätskonstanten bereits an sich eine Erhöhung des Abscheidungsverhältnisses bedingen.

Aus Methyl- und Äthylalkohol umkrystallisiert, zeigt Natriumchlorat neben dem Würfel auch das Tetraeder und untergeordnet auch das Rhombendodekaeder. Doch sind Alkohole ungeeignet, da das ThB in alkoholischer Lösung zur Bildung von Radio-kolloiden neigt⁴⁾. Dasselbe gilt für wasserfreies Hydrazin⁵⁾, in welchem Natriumchlorat leicht löslich ist⁶⁾, und aus dem es sowohl beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung

¹⁾ Vgl. *H. E. Buckley*, Z. Kryst. **75**, 15 (1930); *H. Heintze*, Z. Kryst. **100**, 285 (1939).

²⁾ *O. Hahn*, Z. Kryst. **87**, 387 (1934).

³⁾ Lit. in *H. Seifert*, II, S. 431; III, S. 261. ⁴⁾ *O. Hahn*, Appl. Radiochem., S. 62.

⁵⁾ Hergestellt aus Hydrazinhydrat nach *F. Raschig*, B. **43**, 1927 (1910). Vgl. auch *W. Schlenk* und *Th. Weichselfelder*, B. **48**, 670 (1915).

⁶⁾ 0,66 g in 1 cm³ nach *T. W. B. Welsh* und *H. J. Broderson*, Am. Soc. **37**, 821 (1915).

Tafel I.

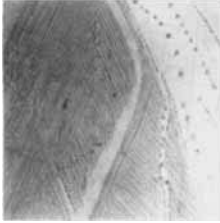


Fig. 1. 40/1

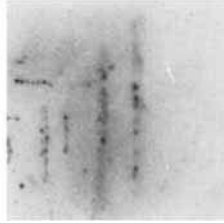


Fig. 2. 4/1

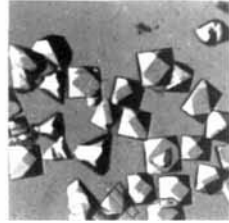


Fig. 3. 45/1

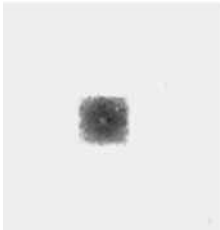


Fig. 4. 2,3/1



Fig. 5. 2,3/1

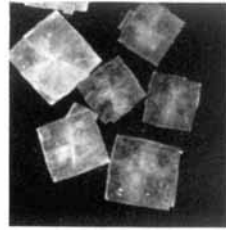


Fig. 7. 2,3/1

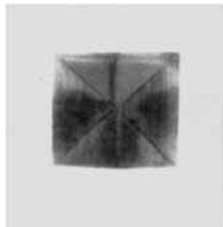


Fig. 8. 2,3/1



Fig. 9. 2,3/1

wie auch beim Einengen einer bei Zimmertemperatur gesättigten über konz. Schwefelsäure in Würfeln, deren Kanten zuweilen durch das Rhombendodekaeder abgestumpft sind, erhalten wird. Fig. 4, Tafel I, stellt eine etwas vergrößerte Radiographie eines Natriumchloratwürfels aus Hydrazinlösung dar. Das gesamte, mitgefällte ThB (Abscheidungsverhältnis bis 0,6!) liegt in kolloider Form vor, denn die Schwärzung setzt sich ausschliesslich aus einer Vielzahl von Radiohalos zusammen.

Aceton und Dioxan, in welchen sich ThB (z. B. als Chlorid) molekulardispers löst¹⁾, lösen Natriumchlorat kaum und sind aus diesem Grunde nicht verwendbar.

Aus einer Lösung von Natriumchlorat in Äthylendiamin²⁾ krystallisiert das Salz beim Einengen der Lösung durch Hindurchleiten eines Stickstoffstromes oder durch Stehen über konzentrierter Schwefelsäure in Tetraedern aus, die teilweise dendritisch verzerrt sind. Aus einer mit ThBCl₂ indizierten Lösung wird das ThB gemäss der radiographischen Untersuchung homogen aufgenommen; zwar beträgt das Abscheidungsverhältnis nur 0,2, ist damit aber doch deutlich grösser als bei der Abscheidung aus wässriger Lösung.

Da die Dielektrizitätskonstante des Äthylendiamins wesentlich kleiner ist als die des Wassers (15,7 bzw. 81), erscheint es jedoch wohl möglich, dass die Erhöhung des Abscheidungsverhältnisses nicht der veränderten Tracht, sondern der durch die kleinere Dielektrizitätskonstante erhöhten Toleranz zuzuschreiben ist. Jedenfalls kann nach diesen Versuchen nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass die tetraedrische Tracht allein das Abscheidungsverhältnis erhöhe.

4. Krystallisation von Bromat bei erhöhter Temperatur. Während im Falle des Natriumchlorates zu untersuchen war, ob die Tetraederfläche den Einbau von ThB-Ionen vermitteln kann, ist beim Natriumbromat zu prüfen, ob es, wenn es in würfelförmiger Tracht ausfällt, keine ThB-Ionen aufnimmt.

Schon seit längerer Zeit ist bekannt³⁾, dass sich am Natriumbromat mit steigender Temperatur von 40°—45° an neben dem Tetraeder immer mehr der Würfel geltend macht; oberhalb 65° krystallisiert das Salz rein würfelig. Man hätte nun den Einbau von ThB-Ionen bei 20° und 65° messen können, doch wären die Resultate infolge der Temperaturdifferenz nicht unmittelbar vergleichbar gewesen. Einfacher war es, bei einer mittleren Temperatur (Thermostat zwischen 45° und 50°) durch langsames Einengen der Lösung Krystalle zu züchten, an denen beide Formen ungefähr gleich stark vertreten waren, und den Einbau auf radiographischem Wege zu vergleichen.

Dabei ergab sich stets und unzweideutig, dass die Anwachspyramiden, die in Würfelflächen münden, mindestens ebensoviel ThB-Ionen enthalten, wie die zum Tetraeder gehörenden.

¹⁾ O. Hahn, l. c.

²⁾ Über die Eigenschaften von Äthylendiamin als Lösungsmittel anorganischer Salze vgl. G. L. Putnam und K. A. Kobe, Tr. Electrochem. Soc. **74**, 609 (1938).

³⁾ B. Loury, Bl. Soc. Natur. Moscou **1900**, 371. Ausz. in Z. Kryst. **36**, 180 (1902).

Trotzdem zeigten die Radiographien rein würfelig, oberhalb 65° gezüchteter Krystalle genau wie die Kaliumchlorid-Würfel *O. Hahn's*¹⁾ eine merkliche Anreicherung des ThB auf den Gratbahnen, Fig. 5, Tafel I. Von den Erklärungsmöglichkeiten dieser Anreicherung, die *Seifert*²⁾ für das Kaliumchlorid erwogen hat, kann hier offenbar nur jene zutreffen, welche den verstärkten Einbau der energetischen Bevorzugung der Randörter zuschreibt.

5. Nach den geschilderten Ergebnissen kann wohl als bewiesen gelten, dass das verschiedene Verhalten von Natriumchlorat und Natriumbromat hinsichtlich der Einlagerung von ThB-Ionen bei der Krystallisation aus der Lösung nicht durch die Verschiedenheit der Tracht der beiden Salze bedingt ist. Die Struktur der Gitteroberfläche des Natriumsalzkrystalls scheint hier nicht massgebend dafür zu sein, ob Einlagerung von Bleiionen stattfindet oder nicht. Vom Einfluss der Dimensionen des Gitters auf die Einlagerung von Bleiionen handelt das nächste Kapitel.

VI. Einbau von Bleiionen in Natriumchlorat-Natriumbromat-Mischkrystalle.

1. Natriumchlorat und Natriumbromat geben eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Da das eine Endglied der Reihe ThB-Ionen aufnimmt, das andere aber nicht, beansprucht das Verhalten der Glieder mittlerer Zusammensetzung erhebliches Interesse. Vor der Beschreibung der radioaktiven Versuche sind einige Bemerkungen über die Mischkrystalle selbst anzuführen, wobei teils an Bekanntes erinnert werden kann, teils Neues zu bringen ist.

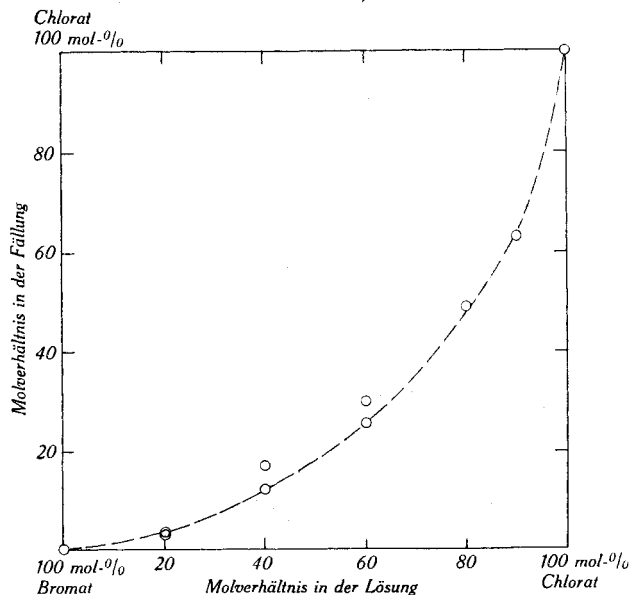


Fig. 6.

¹⁾ *O. Hahn*, Z. Kryst. **87**, 387 (1934). ²⁾ *H. Seifert*, III, S. 283, Anmerkung 1.

2. Wie es meist der Fall ist, wird auch hier das schwerer lösliche Salz, Natriumbromat, bei der Krystallisation aus gemischten Lösungen im Bodenkörper angereichert. Fig. 6 veranschaulicht die Zusammensetzung der Fällung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangslösung für die schnelle Krystallisation (Abkühlen einer bei erhöhter Temperatur gesättigten Lösung auf Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren).

Bei den Versuchen wurden die Ausgangskonzentrationen derart gewählt, dass Kopffractionen von 10—15% ausfielen. Das Verhältnis Chlorat/Bromat stieg daher im Verlaufe der Ausscheidung in der Lösung etwas an, doch schien es im Hinblick auf die niedrigen Abscheidungsverhältnisse bei den anschliessenden radioaktiven Versuchen unzweckmässig, zu noch kleineren Kopffractionen überzugehen.

3. Die Tracht der Mischkrystalle schliesst enger an die des Natriumchlorates an. Aus einer Lösung mit 40 Mol-% Chlorat (Bodenkörper mit 15 Mol-% Chlorat) entstehen durch langsames Einengen der Lösung bei Zimmertemperatur noch reine Würfel; aus einer Lösung mit 20 Mol-% Chlorat (Bodenkörper mit nur 5 Mol-% Chlorat) entstehen Krystalle, an denen der Würfel immer noch vorherrscht, während das Tetraeder nur untergeordnete Bedeutung hat. Für die rasche Abkühlung warm gesättigter Lösungen liegen die Dinge ähnlich.

Während nun die Endglieder leicht in verhältnismässig wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden können, macht sich bei den Zwischengliedern eine typische „Verkümmerung der Gestalten“ geltend. (Fig. 7, Tafel I).

a) Es lassen sich nicht so leicht grosse Individuen züchten.

b) Häufig beobachtet man bei den würfeligen Plättchen ein vom Wachstumszentrum gegen die Würfelflächen-Mitten zu verlaufendes System von Sprüngen und Spalten; oft auch sind die dadurch gegeneinander abgegrenzten Bezirke um kleine Winkel verdreht, und zwar alle im selben Drehsinne, so dass schon der äusserlich sichtbare Fehlbau anzeigt, dass die Krystallklasse von Natriumchlorat und -Bromat keine Symmetrieebenen aufweist.

c) Die Mischkrystalle neigen, besonders auf den genannten Zonen, sehr zur Bildung von Baufehlern, die unter dem Mikroskop teils als Mutterlauge-Einschlüsse zu erkennen sind, teils sich nicht auflösen lassen.

d) Beim Eintragen der Mischkrystalle in Wasser, besser noch beim Erwärmen in der Mutterlauge, werden diese erst milchig trübe und zerfallen vor der gänzlichen Auflösung in ein Haufwerk kleinster Blöckchen.

e) Seit langem endlich sind die optischen Anomalien der Mischkrystalle bekannt¹⁾.

Die Radiographie eines würfeligen Mischkrystalles, Fig. 8, Tafel I, zeigt im Vergleich zu einer gewöhnlichen Photographie desselben In-

¹⁾ Vgl. *R. Brauns*, N. Jb. Min. etc. 1898, I, 40; *B. F. Wallérand*, Fortschr. Min. Kryst. Petr. 2, 74 (1912).

dividuums, Fig. 9 Tafel I¹⁾), wie sich die unter b) und c) genannten Störungen in verschiedenen starker ThB-Ionen-Einlagerung äussern. Die Radiographie wurde zur Verdeutlichung durch Umkopieren kontrastreicher gemacht; in Wirklichkeit sind die Unterschiede nicht so gross, wie es nach Fig. 8 scheinen möchte. Den Aufbau aus kleinen Blöcken (d) könnte die Radiographie, selbst wenn er die Einlagerung der ThB-Ionen beeinflusste, nicht erkennen lassen, da das Auflösungsvermögen der Radiographie zu gering ist. Den optischen Anomalien (e) scheinen keine Unterschiede in der ThB-Ionen-Einlagerung parallel zu gehen; es sind also nicht etwa Stellen stärkerer Doppelbrechung bleireicher.

4. Die Gitterdimensionen der Mischkristalle gehen, jedenfalls innerhalb des Messfehlers, streng linear mit der molaren Zusammensetzung, wie Fig. 10 lehrt. Ihre Bestimmung erfolgte nach Pulveraufnahmen, wobei jedoch der Film nach der von *Straumanis*²⁾ angegebenen, asymmetrischen Methode eingelegt wurde. Die hierbei erzielte Genauigkeit beträgt 0,001 Å für die Endglieder der Mischkristallreihe, bei denen die Aufspaltung der CuK α -Linie sehr deutlich war, sie ist kleiner, aber immer noch mindestens 0,01 Å für die Glieder mittlerer Zusammensetzung, bei denen die Aufspaltung undeutlich wurde³⁾.

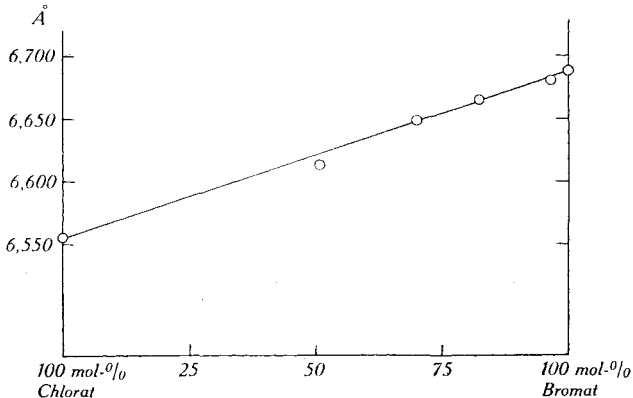


Fig. 10.

¹⁾ Zur Aufhellung bei der Aufnahme wurde der Krystall in eine organische Flüssigkeit ähnlicher Lichtbrechung gelegt.

²⁾ *M. Straumanis* und *A. Ievins*, *Z. Physik* **98**, 461 (1936).

³⁾ Die Linienverbreiterung wird ihre Ursache vor allem darin haben, dass die Mischkristalle innen und aussen nicht genau dieselbe Zusammensetzung haben, da sich ja während ihrer Bildung auch das Verhältnis von Chlorat zu Bromat in der Mutterlauge verschiebt. Weitere Schlüsse dürfen daher aus der Linienverbreiterung nicht gezogen werden.

Die Intensität selbst der äussersten Linien ($h^2 + k^2 + l^2 = 70$ bis 75) ist bei den Mischkristallen gegenüber den reinen Endgliedern nur wenig abgeschwächt. Das Gitter der Mischkristalle dürfte daher ziemlich ausgeglichene Netzebenen haben.

Der für Natriumchlorat gefundene Wert $a = 6,555 \text{ \AA}$ stimmt mit dem in der Literatur¹⁾ angegebenen $6,56 \text{ \AA}$ sehr gut überein; dagegen weicht der Wert für Natriumbromat von dem der Literatur merklich ab, wie Tabelle III zum Ausdruck bringt.

Tabelle III.

	a
Natriumbromat <i>Merck</i> p. A.	6,689 Å
dasselbe, umkrystallisiert	6,688 Å
bleihaltiges Präparat, vgl. S. 309 . .	6,689 Å
dasselbe, getempert	6,688 Å
nach Literatur ²⁾	6,71—6,72 Å

5. Das Diagramm Fig. 11 gibt die Abhängigkeit des ThB-Ionen-Einbaues von der molaren Zusammensetzung der Fällung bzw. von der Gitterkonstanten wieder. Die Kurve bezieht sich auf rasche Fällung unter Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren. Aus der Kurve lassen sich mehrere Gesetzmässigkeiten über den Einbau von ThB-Ionen in Natriumchlorat-Bromat-Mischkrystalle ablesen:

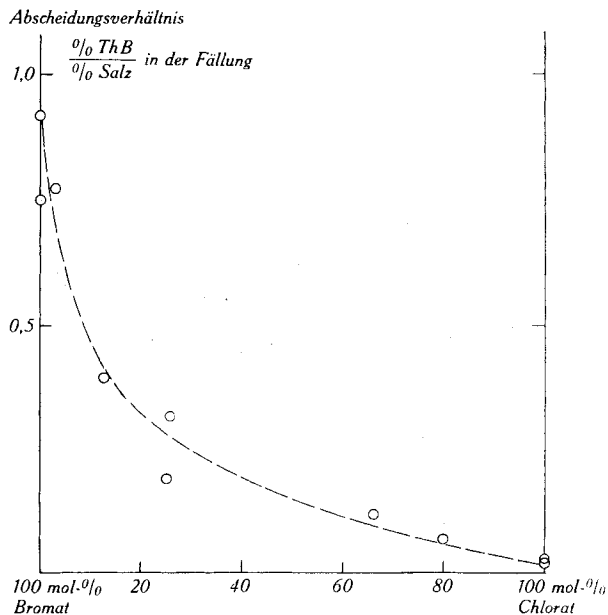


Fig. 11.

a) Die ThB-Aufnahme bricht nicht bei der Unterschreitung einer bestimmten Gitterdimension plötzlich ab, sondern fällt mit

¹⁾ Vgl. Anm. 8, S. 304.

abnehmender Gitterdimension kontinuierlich, erst rasch, dann langsamer, um allmählich den Wert des reinen Chlorates zu erreichen. Dabei sei als vereinfachende Annahme unterstellt, dass das Gitter der Mischkrystalle ausgeglichene Netzebenen besitze.

b) Auch die Zwischenglieder mit rein würfeligem Tracht nehmen noch erheblich mehr ThB-Ionen auf, als das reine Chlorat. Es zeigt sich wieder, dass die Tracht für den Einbau nicht ausschlaggebend ist.

c) Die Einlagerung der ThB-Ionen kann nicht durch Fehlstellen im üblichen Sinne bedingt sein; denn sonst müssten gerade die Zwischenglieder, die einen verstärkten Fehlbau aufweisen, besonders reichlich aufnehmen. Dass der Fehlbau allerdings nicht ganz belanglos ist, ging aus Absatz 3 hervor.

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das System Natriumhalogenat-Bleihalogenat wurde als Beispiel anomaler Mischkrystallbildung einer Untersuchung unterzogen. Nach den Ergebnissen von *V. Senftner-O. Hahn*, die bestätigt werden konnten, lagert Natriumchlorat, wenn es aus blei(ThB)ionenhaltiger Lösung ausfällt, keine Bleiionen ein, während im Falle des Natriumbromates das Abscheidungsverhältnis für sehr kleine Bleiionen-Konzentrationen ungefähr den Wert 1 hat.

2. In Ergänzung dieser Angaben ist festzustellen, dass beim Natriumbromat mit zunehmender Bleiionen-Konzentration das Abscheidungsverhältnis langsam sinkt, während zugleich die absolute eingebaute Bleimenge ansteigt. Wenn die Natriumbromatlösung auch an Bleibromat gesättigt ist, beträgt das Abscheidungsverhältnis 0,1₅; die Fällung enthält dann rund 0,01 Mol-% Bleibromat. Bei noch höheren Bleibromat-Konzentrationen fällt Bleibromat neben Natriumbromat als selbständige Phase aus; eine Doppelsalzbildung findet nicht statt.

3. Aus den Natriumsalzlösungen, die am entsprechenden Bleisalz nahezu gesättigt sind, krystallisieren die Natriumsalze in veränderter Tracht aus. An den Würfeln des Natriumchlorates erscheint das Tetraeder, an den Tetraedern des Natriumbromates das Gegentetraeder und der Würfel.

Das viel leichter lösliche Bleichlorat verändert in einer Konzentration, die der Sättigungskonzentration des Bleibromates gleich ist, die Tracht des Natriumchlorates noch gar nicht. Das schwerer lösliche Bleibromat, welches in das Natriumsalz eher eingebaut wird, als das leichtlösliche Bleichlorat, besitzt somit auch eine grössere, trachtverändernde Wirksamkeit.

4. Der Einbau von Bleiionen erweist sich als unabhängig von der Art der den Krystall begrenzenden Flächen; er ist nicht an bestimmte begrenzende Netzebenen gebunden. Denn Na-

triombromatkrystalle, die bei erhöhter Temperatur gezüchtet wurden und von Würfel- und Tetraederflächen begrenzt sind, enthalten in den zu Würfelflächen gehörenden Anwachsipyramiden ebensoviel Bleiionen eingelagert, wie in den zu Tetraederflächen gehörenden. Ausserdem nimmt Natriumchlorat in Anwesenheit von Lösungsgenossen, die ihm tetraedrische Tracht aufprägen, nicht mehr Bleiionen auf, als in würfeligem Tracht.

5. Aus einer Lösung in Äthylendiamin entstandene, tetraedrische Krystalle von Natriumchlorat bauen Bleiionen in geringer Menge ein; doch ist das gegenüber der wässrigen Lösung erhöhte Abscheidungsverhältnis (0,2) wohl nicht der veränderten Tracht, sondern wahrscheinlich der niedrigeren Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zuzuschreiben.

6. Es werden einige Beobachtungen an Mischkrystallen von Natriumchlorat und Natriumbromat mitgeteilt. Der an den Mischkrystallen stark in Erscheinung tretende Fehlbau erhöht ihr Einlagerungsvermögen für Bleiionen nur unwesentlich. Dies bedeutet, dass der Einbau nicht durch Lockerstellen im üblichen Sinne vermittelt wird.

7. Die Gitterkonstanten von Natriumchlorat und Natriumbromat wurden nach der Methode *Straumanis'* neu bestimmt zu $a_{\text{NaClO}_3} = 6,555 \pm 0,001 \text{ \AA}$ und $a_{\text{NaBrO}_3} = 6,689 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante der Mischkrystalle zwischen Natriumchlorat und Natriumbromat geht innerhalb einer Messgenauigkeit von 0,01, wie es die *Vegard'sche* Regel verlangt, linear mit der molaren Zusammensetzung.

8. Mit abnehmender Gitterkonstanten nimmt das Einlagerungsvermögen der Mischkrystalle für Bleiionen anscheinend kontinuierlich ab, erst rasch, dann langsamer. Je ungünstiger die Gitterkonstante, umso geringer scheint die Wahrscheinlichkeit zu sein, dass ein an die Oberfläche des Natriumsalzkrystalls gelangendes Bleiion festgehalten und überwachsen wird.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde grossenteils am Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Hahn für gewährtes Gastrecht, aber auch für reiche Anregung zu danken.

Mein besonderer Dank gilt der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule*, deren Stipendium mir den Studienaufenthalt in Berlin-Dahlem ermöglichte.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung. Februar 1940.
