

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Band XV. Jahrgang 1885.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1886.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr K. Haushofer hielt einen Vortrag:

„Beiträge zur mikroskopischen Analyse.“

1. Ueber die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure in der mikroskopischen Analyse.

Es ist bekannt, dass die concentrirte Schwefelsäure bei der Erwärmung gewisse Körper unzersetzt aufzulösen im Stande ist, welche bei der Abkühlung oder auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden werden. In einigen Fällen und bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln findet die Abscheidung in mikroskopischen Krystallen statt — wie z. B. bei den Sulfaten von Baryum, Strontium, Calcium und Blei, bei der Harnsäure und anderen organischen Verbindungen; andere Körper, wie Tellur und Selen können auf diesem Wege nur im amorphen Zustande erhalten werden. Die Abscheidung im krystallisirten Zustande gibt ein vortreffliches Mittel für den mikroskopischen Nachweis bestimmter Körper ab und bildet damit die Grundlage einiger schon länger bekannten mikroskopischen Reactionen.

Ich habe im Verlauf meiner Untersuchungen in dieser Richtung das Verhalten der Säure gegen eine Reihe von anderen Verbindungen geprüft und bin dadurch zu einigen Ergebnissen gekommen, welche vielleicht für die mikroskopische Analyse nicht ohne Nutzen sind und deshalb eine kurze Erwähnung verdienen.

Bei den folgenden Reactionen ist der Umstand zu berücksichtigen, dass dabei Zersetzungen und Neubildungen vor sich gehen; da jedoch die neugebildeten Körper in dem Ueberschuss der Säure unlöslich sind oder bei der Abkühlung sich in Krystallen abscheiden, bleibt der Erfolg für die mikroskopische Analyse ein ähnlicher. Das Schwefelsäurehydrat erscheint bei den in der Folge beschriebenen Operationen als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, dessen Wirksamkeit in manchen Fällen — z. B. bei Zinnober, sogar die der Salpetersäure übertrifft.

Die Versuche werden am zweckmässigsten in gewöhnlichen Probirröhrchen ausgeführt; es empfiehlt sich, die zu prüfenden Körper als zartes Pulver anzuwenden und zwar in Mengen von 10—15 mg, wozu etwa 0,2—0,3 cem Schwefelsäure ausreichend sind.

Wenn man Kupfer und Kupferverbindungen, welche kein anderes Schwermetall enthalten, mit concentrirter Schwefelsäure in der Siedhitze behandelt, bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ein in der überschüssigen Säure unlöslicher grauer oder röthlichgrauer Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus einem stets krystallisirten wasserfreien Kupfersulfat von rhombischen Formen besteht. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz vorherrschend in farblosen, manchmal blass-röthlich violetten¹⁾ Tafeln, deren ebene Winkel im Umfange nahe an 120° messen und ihnen deshalb oft einen hexagonalen Habitus geben. Gewöhnlich findet sich jedoch an zwei gegenüberliegenden Seiten eine Zuschärfung durch je zwei Flächen, welche, wenn man die Tafelfläche der Krystalle als basisches Flächenpaar ansehen will, einem Brachydoma angehören. Einzelne kleinere Krystalle stellen sich als Täfelchen von rhombischen Umrissen dar. Dickere tafelförmige Krystalle zeigen eine charakteristische hexagonale Anordnung der Flächen.

1) Diese Färbung scheint von einer Spur von Kupfersulfid her-zurühren.

förmige Krystalle besitzen oft symmetrisch vertheilte Hohlräume. Als Zerrformen gehen aus den sechsseitigen Tafeln durch Einbuchtung ihrer Seiten sechsstrahlige Sterne hervor, oft nach einer der Horizontalaxen in die Länge gestreckt.

Die Auslöschungsrichtungen entsprechen den Symmetrielinien der Formen; das Polarisationsvermögen ist nicht gross.

Lässt man den Flüssigkeitstropfen mit den Krystallen auf dem Objectglase einige Minuten der Luft ausgesetzt, so nimmt er rasch Wasser auf und die Krystalle zerfliessen; bald aber erscheinen an ihrer Stelle die blassblauen flachen Prismen des Kupfervitriols mit ihren unsymmetrischen Formen.

Die Gegenwart verhältnissmässig untergeordneter Mengen anderer Schwermetalle übt einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der Krystalle aus.

Bei der Behandlung der sogenannten Fahlerze mit siedender concentrirter Schwefelsäure ergibt sich ein Rückstand, welcher fast ausschliesslich aus dünnen Prismen mit rechteckigem Querschnitt und meisselförmig zugeschärften Enden besteht. Der ebene spitze Winkel am Ende der Prismen misst etwa 26° . Die Krystalle zeigen gerade Auslöschung, lassen bei grösserer Dicke gewöhnlich eine blass-röthlichviolette Farbe erkennen und gehören wahrscheinlich demselben Salze an.

Seltener — z. B. in dem Rückstand vom Tetraedrit von Mäsen — finden sich dünne breite Täfelchen von rhomboidalen Umrissen.

Bei dem (bis 15 Proc.) Quecksilber haltenden Spaniolit von Schwaz in Tyrol erscheinen die Prismen an den Enden abgeschrägt oder in ähnlicher Weise eingekerbt wie die Krystalle des wasserfreien Zinksulfats (s. u.).

Bei der gleichen Behandlung eisenreicher Kupferverbindungen, wie Kupferkies, Bornit, finden sich in dem Rückstande die Krystalle des Eisensulfates (s. u.) neben dem Kupfersulfat; letztere erscheinen theils als sechsseitige Tafeln, theils

als zierliche blass-röthliche Prismen mit einer domatischen Endigung.

Lässt man den Flüssigkeitstropfen mit den Krystallen einige Zeit der Luft ausgesetzt, so kann man beobachten, wie zuerst die Krystalle des Kupfersulfats sich auflösen, während das Eisensulfat erst nach längerer Zeit sich aufzulösen beginnt.

Im Rückstande, der von der Behandlung des Kupferkieses mit concentrirter Schwefelsäure herrührt, finden sich bisweilen neben den Krystallen des Eisensulfats und neben den in der Menge wesentlich untergeordneten Prismen des Kupfersulfats eigenthümliche doppelkugelförmige Aggregate, welche die Polarisationserscheinungen der Radioliten zeigen und durch Uebergangsformen mit rectangulären Tafeln im Zusammenhang stehen.

Bei der Anwendung des Verfahrens auf Domeykit (Cu_3As) erhält man einen Rückstand, der ausschliesslich aus den tafelförmigen Krystallen des Kupfersulfats besteht; nach längerer Zeit — 24 Stunden — erscheinen an den Glaswänden der Probirröhre festsitzende farblose Krystalle von rhombischem Habitus, welche, wenn man sie an der Luft liegen lässt, in der Lösung zerfallen und schliesslich ein Haufwerk von Oktaederchen bilden. Es ist wohl arsenige Säure in ihren beiden Modificationen. Auch wenn man den Rückstand mit einem Tropfen der überstehenden Lösung längere Zeit auf dem Objectglase der Luft aussetzt, scheiden sich die Oktaeder der arsenigen Säure ab, während sich das Kupfersalz auflöst.

Bei der angegebenen Zersetzung von Sulfureten und Sulfosalzen wird amorpher Schwefel, unter Umständen auch Schwefelarsen abgeschieden.

Bei der Behandlung der meisten Verbindungen des Eisens mit siedender concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein im Ueberschuss der Säure unlöslicher Rückstand, welcher ein hinsichtlich seiner Zusammensetzung noch nicht näher

untersuchtes, durch seine Krystallformen aber vorzüglich charakterisirtes wasserfreies Eisensulfat (ohne Zweifel ein Ferrosulfat) enthält. Dasselbe bildet farblose dünne, aber sehr scharf entwickelte Täfelchen von rhombischem Habitus mit einem spitzen ebenen Winkel von c. 87° . Sehr oft sind die Ecken der Täfelchen abgestumpft, manchmal nur die stumpfen, gewöhnlich auch die spitzen. An kleineren Krystallen kann man bisweilen eine feine gerade Linie beobachten, welche die Täfelchen in der Richtung der brachydiagonalen Axe halbirt. Man könnte sie vielleicht als eine Zwillingssnaht deuten; die Polarisationserscheinungen geben dafür keinen Anhaltspunkt. Letztere werden besonders dann, wenn die Täfelchen flach auf dem Objectglase liegen, äusserst schwach und es ist nur schwierig zu erkennen, dass die Auslöschungsrichtungen in dem Falle den Diagonalen entsprechen.

Eigentliche Zerrformen und Skelettbildungen finden sich nicht, öfter aber Verwachsungen der Täfelchen in einer Ebene mit gemeinsamer Brachydiagonale oder Makrodiagonale. Grössere Krystalle zeigen oft am Rande symmetrisch gruppirte Hohlräume. Das Salz ist in Wasser nur langsam auflöslich und verliert erst, wenn der Flüssigkeitstropfen auf dem Objectglase geraume Zeit der Luft ausgesetzt war, seine scharfen Kanten.

Wenn man Zinkverbindungen z. B. Zinkblende, Messing, Franklinit oder Kieselzinkerz mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, scheidet sich ein in der überschüssigen Säure unlösliches wahrscheinlich saures Zinksulfat ab, welches in farblosen mikroskopischen Krystallen erscheint. Es bildet flache, manchmal feincannelirte Prismen mit schiefer Endigung, gewöhnlich aber an den Enden unsymmetrisch gegabelt oder ausgezähnt, nicht selten an die Formen des Gyps erinnernd.¹⁾ Besonders gut werden die Krystalle durch ihre

1) Es bleibt noch zu ermitteln, ob das Salz mit dem von v. Kobell (J. f. prakt. Chem. 28, 492.) beschriebenen Zinksulfat identisch ist.

schiefliegende Auslöschungsrichtung charakterisirt, welche mit der Längskante der Lamellen einen Winkel von $46-47^\circ$ bildet. Dadurch allein ist das Salz manchmal von ähnlichen Formen des Kupfersalzes und Quecksilbersalzes zu unterscheiden, welche bisweilen auch schräg gegabelte Enden aber stets gerade Auslöschung besitzen. Solche erhält man z. B. von dem Schwazer Spaniolit. — Auf gleiche Weise lassen sich auch aus Quecksilberverbindungen krystallisirte Sulfate dieses Metalls darstellen. Feinzertheilter Zinnober wird durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure langsam, aber vollständig unter Abscheidung eines farblosen krystallinischen Pulvers zersetzt, welches jedoch selten deutliche Formen erkennen lässt. Bessere Resultate gewinnt man, indem man der Schwefelsäure einen Tropfen concentrirter Salpetersäure zusetzt. Die Zersetzung geht dann rascher von statten und der Rückstand zeigt ziemlich constante Formen. Es sind zu meist tafelförmige Krystalle oder Krystallskelette, welche symmetrisch liegende Auslöschungsrichtungen und einen rhombischen Habitus besitzen. Manche Krystalle erscheinen wie Oktaëder, die meisten als flache, an den Enden abgeschrägte oder unsymmetrisch gegabelte Lamellen.

Auch die Silbererze mit Ausnahme der Halogensalze des Silbers werden durch siedendes Schwefelsäurehydrat zerlegt. Dabei bildet sich das wasserfreie Silbersulfat, welches, im Ueberschusse der heissen Säure löslich, beim Erkalten eines Tropfens der Lösung sich in recht charakteristischen Mikrokristallen abscheidet.

Dieselben gehören dem rhombischen System an und lassen sich der Mehrzahl nach auf eine flache rhombische Pyramide mit einem spitzen Basiswinkel von c. 77° beziehen. Dazu treten Andeutungen von domatischen Flächen und von verticalen Pinakoiden.

Daneben setzt sich oft, z. B. bei der Behandlung von

Rothgültigerzen, ein sehr feiner Krystallstaub ab, dessen Formen nicht mehr bestimmbar sind.

Natürliches Chlorsilber wird von siedender concentrirter Schwefelsäure nur langsam angegriffen, wobei sich ein Theil unzersersetzt auflöst, ein kleiner Theil zersetzt wird; bei der Abkühlung eines Tropfens der klaren Lösung scheiden sich amorphes flockiges Chlorsilber und Krystalle von Silbersulfat ab.

Von den natürlichen Verbindungen des Nickels geben nur einzelne mit concentrirter Schwefelsäure deutlich krystallisirte Salze. Nickelarsen wird unter Entwicklung von schwefliger Säure langsam, aber vollständig zersetzt; den Rückstand bildet ein wasserfreies Nickelsulfat, dessen Formen sehr constant sind, an tetragonale Prismen mit einer aufgesetzten Pyramide erinnern, aber schiefe Auslöschung besitzen. Aus der überstehenden klaren Lösung setzen sich bei der Abkühlung scharfe mikroskopische Oktaëder von arseniger Säure ab.

Ebenso verhalten sich Gersdorffit und Ullmannit. Millerit wird nur sehr langsam zersetzt; der unlösliche Rückstand besteht aus demselben Salze, gewöhnlich aber nur in sehr kleinen und undentlichen Krystallen, zum Theil auch in Pseudomorphosen nach dem angewandten Mineralpulver.

Bei gleicher Behandlung von Kobalterzen ist es mir nicht gelungen, mikroskopische Krystallabscheidungen zu erhalten. Kobaltin und Smaltin lösen sich nach längerem Kochen in concentrirter Schwefelsäure zu violetter Flüssigkeit, aus der sich bei der Abkühlung nur die Oktaëder der arsenigen Säure abscheiden.

Die Mangannerze verhalten sich gegen Schwefelsäurehydrat verschieden, je nachdem das Metall als Oxydul- oder Oxydverbindung vorhanden ist. Manganspath und Schwefelmangan lösen sich leicht und vollständig — letzteres unter Schwefelabschiebung — zur klaren Flüssigkeit, in welcher bei genügender Sättigung mit der Abkühlung eine Reihe von

krystallisirten sauren Sulfaten sich abscheiden. Zuerst erscheinen farblose ziemlich grosse flache Prismen — ähnlich jenen des wasserfreien Zinksalzes — mit schief liegenden Endflächen, gewöhnlich aber an den Enden undeutlich begränzt. Sie sind durch schiefe Auslöschung charakterisirt; eine Auslöschungsrichtung schneidet die Längskante der Krystalle unter c. $23-25^\circ$.¹⁾

Bringt man diese Krystalle mit einem Tropfen der Lösung auf das Objectglas und lässt sie der Luft ausgesetzt, so lösen sie sich nach kurzer Zeit in Aggregate kleinerer Prismen mit gerader Auslöschung auf, welche letztere jedoch noch unbeständiger sind und alsbald sich in ein Haufwerk sechseitiger flacher Täfelchen umwandeln, die nach ihrem Verhalten im polarisirten Lichte dem hexagonalen System angehören.¹⁾ Diese Krystalle zerfliessen mit der fortschreitenden Wasseraufnahme des Tropfens; an ihrer Stelle erscheinen kleine, an den Enden zugespitzte, in der Mitte eingekerbte Ellipsoide, welche Aggregatpolarisation besitzen. Auch diese Bildungen verschwinden allmählig wieder, indem sie zuerst trüb und bräunlich werden.

Aus Verbindungen, welche aus Manganosalzen mit Ferrosalzen bestehen, wie z. B. Triplit, Triphyllin etc., bilden sich bei dieser Behandlung neben den vergänglichen prismatischen Krystallen des Manganosulfats die anscheinend quadratischen Täfelchen des vorher beschriebenen Eisensulfats.

Die Manganoxydverbindungen Manganit, Braunit, Hausmannit bilden mit heisser conc. Schwefelsäure klare, schön violettgefärbte Lösungen. Lässt man dieselben in dem Probir-

1) Möglicherweise das von Schultz beobachtete übersaure Sulfat $Mn H_2(SO_4)_2 \cdot 2(H_2SO_4)$. A. a. O.

2) Es ist dieses Salz wahrscheinlich identisch mit dem sauren Sulfat $Mn H_2(SO_4)_2$, welches Schultz beschrieb (Dissert. Berlin 1868, 27) und isomorph mit dem analogen Magnesiumsalz (S. Autor Sitz. Ber. 1884, 596.)

röhrchen abkühlen und einige Zeit stehen, so bildet sich — bei genügender Sättigung — ein Absatz von farblosen prismatischen Krystallen, welche nach ihrem Habitus, nach dem Verhalten gegen das polarisirte Licht und nach ihrer Veränderlichkeit mit dem zuerst beschriebenen Manganosulfat identisch zu sein scheinen.

Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, dass metallisches Arsen, ähnlich wie das Arsen der meisten Arsenmetalle von siedendem Schwefelsäurehydrat leicht und vollständig als arsenige Säure gelöst wird. Die Lösung setzt bei der Abkühlung sehr scharfe mikroskopische Oktaëder und verwandte tesserale Formen von Arsenit ab.

Antimon, Antimonoxyd und Schwefelantimon lösen sich in heissem Schwefelsäurehydrat vollständig und klar auf, das letztere unter reichlicher Abscheidung von Schwefel. Beim Erkalten bildet sich, wenn die Lösung nicht zu arm an Antimon war, eine Ausscheidung von farblosen flachprismatischen Krystallen, welche entweder elliptische oder symmetrisch sechseckige Umrisse besitzen oder in feinen Nadeln erscheinen. Sie sind durch gerade Auslöschung charakterisirt und lösen sich mit fortschreitender Wasseraufnahme des Tropfens bald wieder auf. An ihrer Stelle erscheint eine Krystallisation von kleinen beiderseits zugespitzten Prismen, welche gerade Auslöschung besitzen und meist zu sternförmigen Gruppen verwachsen sind. Diese sind in Wasser nicht mehr löslich und wahrscheinlich die rhombische Modification der antimomonigen Säure. Bei Zusatz von Wasser zur ursprünglichen Lösung erhält man nur flockige amorphe antimonige Säure.

Unter Umständen könnte das Schwefelsäurehydrat auch für einen mikroskopischen Nachweis der Borsäure Verwendung finden. Sämmtliche im Mineralreich vorkommenden Borate werden von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme leicht zerlegt, wobei die Borsäure in Lösung geht, bei der Erkaltung aber in ihren charakteristischen Krystallformen zum

Theil wieder abgeschieden wird. Sie bildet anscheinend hexagonale Täfelchen, welche jedoch dadurch, dass sie zwischen gekreuzten Nicols in keiner Stellung ganz auslöschen, erkennen lassen, dass sie nicht hexagonal sind. Nebenbei erscheinen prismatische Formen, welche gewöhnlich auf der vorwaltend ausgebildeten Fläche $\infty \bar{P} \infty (100)$ liegen und eine Auslöschungsschiefe von etwa 12° besitzen. Es ist bemerkenswerth, dass die Borsäure bei dieser Behandlung, wie die Krystalle beweisen, ihr Hydratwasser festhält.

Ich führe den Versuch in der Weise aus, dass ein minimales Körnchen der zu prüfenden Substanz mit einem sehr kleinen Tröpfchen Schwefelsäurehydrat auf dem Objectträger selbst über der Gaslampe bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt wird, worauf man abkühlen lässt. Bei Gegenwart von Calcium bildet sich zugleich wasserfreies Calciumsulfat, welches jedoch bei längerem Luftzutritt sich in Gyps umsetzt.

Versuche, welche darauf abzielten, die Borsäure auf gleiche Weise in den unzersetzbaren Borosilicaten des Mineralreichs, im Turmalin und Axinit nachzuweisen, haben bis jetzt zu keinem brauchbaren Ergebnisse geführt.

2. Eine mikroskopische Reaction auf Kupfer.

Eine sehr empfindliche Methode für den Nachweis von Kupfer unter dem Mikroskop gründet sich auf die Fällung stark ammoniakalischer Kupferlösungen durch Ferrocyankalium. Der rothbraune Niederschlag, welchen Ferrocyankalium in neutralen oder schwach sauren Kupferlösungen hervorbringt, ist stets amorph und besitzt deshalb, obwohl er noch bei sehr weitgehenden Verdünnungsgraden zu Stande kommt, für die mikroskopische Praxis nur geringen Werth. Es empfiehlt sich deshalb folgendes Verfahren: die auf Kupfer zu prüfende Lösung wird reichlich mit Ammoniak übersetzt, wenn nöthig, filtrirt, ein Tropfen des Filtrats auf das Ob-

jectglas gebracht und mit einer geringen Menge Ferrocyankalium-Lösung versetzt. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar; in der Masse aber, als das Ammoniak verdunstet, trübt sie sich durch Ausscheidung eines Krystallsedimentes, welches anfangs eine licht ockergelbe Farbe zeigt. Die dabei sich bildenden Mikrokrystalle entwickeln sich um so regelmässiger, je langsamer das Ammoniak fortgeht. Es ist deshalb zweckmässig, das Objectglas sogleich nach dem Zusatz des Ferrocyankaliums unter eine kleine Glasglocke zu bringen oder mit einem Uhrglas zu überdecken. Sollte der Niederschlag gleich bei dem Hinzufügen des Ferrocyankaliums entstehen, so ist die vorhandene Menge von Ammoniak nicht ausreichend und die Bildung deutlicher Mikrokrystalle nicht zu erwarten.

Die Krystalle, welche dem zuerst von Bunsen beschriebenen¹⁾ Ferrocyankupferammoniak $\text{FeCys} \cdot 2\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ angehören, erscheinen in zwei Typen, welche jedoch durch Uebergangsformen verbunden sind: in kleinen Täfelchen von rhombischen Umrissen mit diagonal orientirten Auslöschungsrichtungen und in dünnen rectangulären Lamellen mit gerader Auslöschung. In stärkeren Lösungen entstehen schneeflockenförmige Krystallgruppen. Die Farbe der Krystalle ist anfangs blassgelb, wird aber, wenn das Ammoniak der Lösung verdunstet ist, ziemlich rasch honiggelb, braungelb und geht bald vollständig in das charakteristische Braunroth des Ferrocyankupfers über, so dass man zuletzt die Krystalle als eine Pseudomorphose von Ferrocyankupfer nach der ersten Verbindung ansehen kann. Dabei vermindert sich auch die Durchsichtigkeit und das anfangs ziemlich lebhaftes Polarisationsvermögen derselben.

Für die Entwicklung normaler einfacher Krystalle ist die Anwendung sehr verdünnter Lösungen zu empfehlen.

1) Pogg. Ann. XXXIV, 134. — Vgl. Monthiers, Journ. f. prakt. Chem. XLI, 113.

Versuche haben ergeben, dass die besten Krystalle sich aus Kupferoxydammoniaksalz-Lösungen bilden, welche etwa auf 2500 ccm Flüssigkeit 1 g Kupfer enthalten. Dabei ist die blaue Färbung der Lösung auf dem Objectglase kaum mehr zu erkennen und in einem Tropfen derselben ist ungefähr 0,00005 g oder $\frac{1}{20}$ mg Kupfer enthalten. Nach dem Eintrocknen des Flüssigkeitstropfens auf dem Objectglase lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen von überschüssigem Ferrocyankalium befreien.
