

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVI. Jahrgang 1886.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1887.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 1. Mai 1886.

Herr Karl Haushofer macht eine Mittheilung:

„Ueber einige mikroskopisch-chemische Reactionen.“

Im November des vorigen Jahres berichtete ich an dieser Stelle über die mikroskopischen Krystalle, welche bei Behandlung verschiedener Körper mit heisser concentrirter Schwefelsäure sich bilden und zum Nachweis gewisser Elemente verwerthet werden können.¹⁾ Ich habe seither diese Frage weiter verfolgt und im Verlauf der Untersuchung noch einige Thatsachen beobachtet, welche in gleicher Richtung Verwendung finden könnten und deshalb einer kurzen Mittheilung werth erscheinen.

1. Tellur.

Metallisches Tellur löst sich bekanntlich in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erhitzung auf und wird aus der Auflösung durch Zusatz von Wasser in bräunlich-schwarzen Flocken wieder abgeschieden. Die Auflösung zeigt eine schön amaranthrothe Farbe, deren Erscheinen als eine treffliche Reaction auf Tellur dient und die Gegenwart dieses Elementes in den meisten natürlichen Tellurverbindungen nachzuweisen gestattet. Nur der Nagyagit lässt auf diesem

1) Sitz.-Ber. 1885, S. 403.

Wege seinen Tellurgehalt nicht mit gleicher Sicherheit erkennen, weil er der concentrirten Schwefelsäure eine hyacinth-rothe bis bräunliche Färbung ertheilt wie verschiedene organische Verbindungen.

Bei stärkerer Erhitzung verschwindet die rothe Farbe der Tellurlösung wieder, indem das Tellur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Tellurigsäureanhydrid übergeht, welches in der heissen Schwefelsäure gelöst bleibt. Bei der Abkühlung eines Tropfens der Lösung auf dem Objectglase trübt sich derselbe von der Peripherie ausgehend allmählig unter Abscheidung eines Krystalsedimentes von Tellurigsäureanhydrid in sehr kleinen farblosen, hexagonalen Täfelchen, welche theils isolirt, meist aber zu rosettenförmigen Gruppen und kugligen oder scheibenförmigen Aggregaten verbunden auftreten. Das Verhalten der Krystalle gegen das polarisirte Licht lässt keinen Zweifel über ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System.

Bei Gegenwart grösserer Mengen von Tellur bildet sich schon während des Kochens in der Schwefelsäure ein Sediment von Tellurigsäureanhydrid in Krystallen.

Die Krystalle des Tellurigsäureanhydrids sind in Wasser wenig löslich; doch verlieren sie beim Auswaschen viel von ihrer Schärfe und Durchsichtigkeit. Für die Herstellung von Präparaten empfiehlt sich die Auswaschung mit Alkohol. In verdünnter Salzsäure lösen sie sich leicht; beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator scheidet sich das Anhydrid in den gleichen Formen wieder ab. Die Thatsache erscheint desshalb bemerkenswerth, weil das durch Sublimation erhaltene Anhydrid rhombische Formen zeigt.¹⁾ Wenn man indessen das durch Sublimation in einer offenen Glasröhre erhaltene Säureanhydrid in einem Tropfen verdünnter Salz-

1) Vgl. Autor, Mikroskopische Reactionen, S. 124.

säure löst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, erhält man die Krystalle der hexagonalen Modification.

Es scheint indessen noch eine dritte Modification des Tellurigsäureanhydrids zu geben. Aus der Auflösung von metallischem Tellur in Salpetersäure scheidet sich unter Concentrationsverhältnissen, welche noch genauer zu untersuchen sind, ein Sediment von mikroskopischen, lebhaft glänzenden farblosen Krystallen ab, welche dem tetragonalen System angehören und gewöhnlich eine Pyramide repräsentiren, die dem Octaeder sehr nahe steht. Ich habe den ebenen Winkel der Fläche am Scheitel zu 57° gemessen, woraus sich der Winkel der Scheitelkante zu $107^{\circ} 8'$ berechnet. Nur in vereinzelten Fällen beobachtete ich dabei die Flächen eines diagonalstehenden Prismas in untergeordneter Entwicklung. In demselben Absatz finden sich aber bisweilen auch rhombische Tafeln, welche mit den Formen der sublimirten Säure übereinstimmen.

G. Rose hat diese tetragonalen Krystalle, deren Scheitelkantenwinkel er zu 107° gemessen, bei der Auflösung von Tellursilber in Salpetersäure erhalten¹⁾ und für saures tellurigsäures Silber gehalten. Das Tellur, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, war aus Tellurkalium hergestellt und, wie die Prüfung der Lösung mit Salzsäure erkennen liess, vollkommen frei von Silber.

Für den zweifellosen Erfolg der beschriebenen Reactionen, sowohl hinsichtlich der Färbung der Schwefelsäure als auch der Bildung von Tellurigsäureanhydrid in Krystallen bleibt es von Wichtigkeit, keine zu grosse Menge von Schwefelsäure, höchstens das 15—20 fache Volum von der zu prüfenden Substanz anzuwenden. Bei Mineralsplintern von 1 mg Gewicht und mehr lässt sich die Operation ohne Schwierigkeit in kleinen Probiröhrchen ausführen; sobald es sich

1) Pogg. Ann. 18, 86 Anmerkung.

jedoch darum handelt, Mineralstäubchen, die nur Bruchtheile von einem Milligramm betragen, dem Verfahren zu unterwerfen, empfiehlt es sich, die Operation in der Schleife eines zusammengebogenen Platindrahtes auszuführen. Man bringt zu dem Zwecke an die Umbiegungsstelle des Platindrahtes ein Tröpfchen Schwefelsäure, in dieses mit Hilfe eines mit Schwefelsäure befeuchteten Platindrahtes die Mineralprobe und erhitzt nun den horizontal gehaltenen Platindraht neben dem Schwefelsäuretropfen über einer kleinen Flamme bis zum Glühen. Dadurch lässt sich ein Spritzen vermeiden und zugleich jene allmähliche Erwärmung zu Stande bringen, die zur Rothfärbung der Säure durch die Tellurauflösung nöthig ist. Will man die Anhydridbildung erreichen, so erhitzt man bis zum starken Rauchen des Schwefelsäuretropfens und bis derselbe wieder farblos geworden, lässt erkalten und setzt dann erst den Tropfen auf ein Objectglas. Auf dem Objectglase selbst ist die Auflösung nicht mit Erfolg ausführbar, weil der Schwefelsäuretropfen bei stärkerer Erhitzung sich über die Fläche des Glases auseinanderzieht.

Im Nagyagit lässt sich das Tellur durch die zuletzt angegebene Reaction nicht sicher nachweisen, da aus der erkaltenden Lösung sich nur die — gewöhnlich etwas abgerundeten und verzerrten rhombischen Tafeln des Bleisulfats abscheiden. Da für dieses Mineral auch die Färbung der Schwefelsäure kein genügend sicheres Merkmal abgibt, habe ich nach einer anderen Reaction für die Tellurverbindungen namentlich bei Gegenwart von Blei gesucht und kann folgende Methode empfehlen. Man schmelze die zu prüfenden Telluride mit dem 15—20 fachen Volum Kalisalpeter in einem Glaskölbchen, indem man letzteres rasch bis zum Erweichen des Glases erhitzt, am besten mit dem Löthrohr. Dabei bildet sich unter lebhafter Reaction und Entwicklung von salpetriger Säure tellursaures neben tellurigsäurem (bei Gegenwart von Schwefel auch von schwefelsäurem) Kalium. Nach

dem Erkalten wird die Salzmasse mit ein paar Tropfen heissen Wassers ausgelaugt. Ein Tropfen dieser Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weissen, flockig-käsigen Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist. Mit Silbernitrat entsteht ein Niederschlag, welcher zwar meistens ein Gemenge verschiedener Silbersalze der Tellursäure und tellurigen Säure bildet, indessen doch durch die auftretenden Krystallformen in der Regel gut charakterisirt ist. Er ist anfangs von eigelber Farbe, nimmt aber an der Luft bald ein missfarbiges Braun an und besteht zum Theil aus flockig-käsigen Partien, zum Theil aus einem wirren Hanfwerk von feinen durchsichtigen, fast farblosen Prismen, welche gerade Auslöschung besitzen. Im Verlaufe der Verdunstung bilden sich — vorherrschend in der Randzone — kleine dunkelbraune bis schwarze Krystallkörnchen oder drei- und vierstrahlige Sternchen, welche an die Skelette von Tetraedern erinnern. Daneben finden sich, durch Uebergangsformen verbunden, flache pyramidale Bildungen von quadratischen und rhombischen Umrissen und endlich scheibenförmige, an den Rändern gefranste und gelappte Aggregate von derselben Farbe. Alle diese Gebilde erscheinen, wenn sie durchsichtig genug sind, zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel, gehören also dem tesseralen System an. In Ammoniak sind alle diese Silbersalze vollkommen auflöslich; beim Verdunsten desselben scheiden sie sich z. Th. flockig, z. Th. in Krystallen wieder ab; die Substanz der feinen Krystallnadeln erscheint jedoch aus der ammoniakalischen Lösung nur als krystallinisch-granulöses Sediment. Sehr charakteristisch ist die Bildung äusserst zierlicher schneeflockenähnlicher Krystallskelette aus der ammoniakalischen Lösung; sie erscheinen stets vollständig schwarz und opak. Am sichersten sind diese letzteren Formen zu erhalten, wenn man einen Tropfen der ursprünglichen Lösung mit einem solchen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, dass auf Zusatz von Silbernitrat zunächst

kein Niederschlag entsteht; im Verlaufe der Verdunstung erscheint dann eine Abscheidung, welche diese Krystallskelette reichlich neben braunen Flocken enthält. Sie sind im Wasser unlöslich, wie das braune Salz; es ist mir nicht möglich gewesen, festzustellen, ob sie damit identisch sind oder nicht, indessen halte ich es für wahrscheinlich.

Der als farblose granulose Masse auftretende Theil des Niederschlages scheint mir tellurigsaureres Silber zu sein. Man kann ihn auch erhalten, indem man die tellurige Säure, welche bei Behandlung von Tellurverbindungen mit Schwefelsäurehydrat abgeschieden wird, in sehr verdünnter Schwefelsäure löst und mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt. Auch wenn man eine Auflösung von Tellur in Salpetersäure zuerst mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei ein anfänglich entstehender käsiger Niederschlag sich wieder löst, dann Silbernitrat zufügt und eine Weile an der Luft stehen lässt, bildet sich das gleiche körnige Sediment. — Die in der Natur vorkommenden Tellurverbindungen geben alle bei dem beschriebenen Verfahren sehr gute Resultate mit Ausnahme des Tellurwismut. Beim Schmelzen dieser Verbindung mit Salpeter entsteht eine in Wasser unlösliche lichtgelbe Verbindung, vielleicht ein tellursaures Wismut, und die Lösung gibt nur undeutliche Tellurreactionen. Für dieses Mineral sind jedoch die zuerst beschriebenen Methoden mit dem besten Erfolge anwendbar.

2. Selen.

Selen löst sich wie Tellur in heissem Schwefelsäurehydrat vollständig auf. Die Lösung hat bei Anwendung von reinem Selen eine lauchgrüne Farbe; an der Luft setzt sie beim Erkalten allmählig ein Sediment von lebhaft ziegelrothem Selen ab, welches zwar unter dem Mikroskop nur in kleinen Körnchen erscheint, durch seine Farbe im auffallenden Lichte jedoch vorzüglich gut kenntlich ist, auch wenn nur sehr ge-

ringe Mengen davon zugegen sind. Die Gegenwart anderer in Schwefelsäure löslicher oder aus der Lösung sich abscheidender Substanzen beeinträchtigt die Reaction nicht, welche überdiess den Vorzug der Einfachheit besitzt. Für geringe Substanzmengen empfiehlt es sich, die Auflösung, wie oben beim Tellur beschrieben, in einer Platinschleife vorzunehmen, den Tropfen so lang zum Rauchen zu erhitzen, bis er etwa zur Hälfte verdampft ist und ihn dann noch warm auf das Objectglas aufzusetzen. Die Abscheidung des Selen findet in charakteristischer Weise — wenn nicht allzuviel davon vorhanden war — von der Peripherie aus als rother Ring statt.

Bei Gegenwart von Tellur erscheint die rothe Farbe, welche dasselbe der Schwefelsäure ertheilt, theilweise schon vor der Auflösung des Selen; bei weiterem Erhitzen mischt sich das Grün der Selenlösung dazu und bildet einen olivenfarbenen bis braunen Ton, welcher endlich in dem Masse, als das Tellur oxydirt wird, wieder in ein reineres Grün übergeht. In dem auf das Objectglas gesetzten Tropfen kann man vor der Abscheidung des Selen die hexagonalen farblosen Tafeln des Tellurigsäureanhydrids (s. o.) beobachten; bei Gegenwart von viel Selen werden sie bald durch die Abscheidung desselben verdeckt und unkenntlich.

Das Selen wird, selbst bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, nicht oxydirt und ermöglicht durch diesen Umstand seine Trennung und Unterscheidung von Tellur.

Im Wesentlichen beruht diese Reaction auf demselben Endprodukt, welches die schöne, von Streng angegebene Methode¹⁾ durch Oxydation und Reduction erreicht, auf der Abscheidung von rothem Selen und besitzt die gleiche Empfindlichkeit, lässt sich jedoch in kürzerer Zeit ausführen.

Als eine auf der Bildung mikroskopischer Krystalle be-

1) N. Jahrbuch f. Min. etc. 1886, S. 51.

ruhende Controlreaction auf Selen könnte der Nachweis desselben als selensaures Silber geführt werden. Durch Zusammenschmelzen von Selenverbindungen mit dem 15- bis 20 fachen Volum Kalisalpeter im Glaskölbchen erhält man eine Masse, welche neben Nitrat und Nitrit auch Seleniat von Kalium enthält. Dieselbe wird mit wenig heissem Wasser ausgelaugt, ein Tropfen der Lösung auf das Objectglas gesetzt und mit einem daneben gesetzten Tropfen Silbernitrat langsam diffundirt. Dabei bilden sich sehr charakteristisch entwickelte rhombische Krystalle von Silberseleniat — mit dem Silbersulfat isomorph aber durch seine Schwerlöslichkeit von demselben unterschieden. Nach einem in dieser Richtung angestellten Versuch löst sich bei 20° ein Theil Silberseleniat in beiläufig 1000 Theilen Wasser¹⁾. Bei langsamer Diffusion verdünnter Lösungen erscheinen die Krystalle theils als spitze rhombische Tafeln, theils als dünne, an den Enden zugespitzte Prismen, gewöhnlich aber als zwischen beiden stehende speerförmige Skelette, seltener in kurzen pyramidalen Formen. Aus stärkeren Lösungen fällt das Salz als ein dichtes wirres Haufwerk feiner Nadeln.

Das Silberseleniat löst sich leicht in Ammoniak; beim Verdunsten des letzteren scheidet sich das Silbersalz als krystallinische Kruste wieder ab; in welcher selten deutliche Formen zu unterscheiden sind.

Von dem Silbersulfat ist das Seleniat in den Formen nicht zu unterscheiden.

Wenn auch die Seleniate des Baryums, Bleies, Calciums und Quecksilbers wegen ihrer grossen Analogie in den Formen und Löslichkeitsverhältnissen mit den entsprechenden Sulfaten wenig geeignet erscheinen, als Nachweis für das Selen neben Schwefel zu dienen, so schien es mir doch von

1) Während das Silbersulfat sich schon in 87 Theilen Wasser löst.

Interesse, die mikroskopischen Formen dieser Verbindungen einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Wenn man eine auf dem beschriebenen Wege gewonnene Lösung von Kaliumseleniat auf dem Objectglase in reichlicher Verdünnung mit einer Lösung von Baryumnitrat oder Chlorbaryum langsam diffundiren lässt, erhält man einen in Wasser ganz unlöslichen weissen Niederschlag von Bariumseleniat, welcher unter dem Mikroskop als ein Sediment von sehr kleinen, scharf ausgebildeten spindelförmigen Krystallen erscheint. Gewöhnlich sind Vergrösserungen von 1 : 300 anzuwenden um die Formen genau unterscheiden zu können. Das Baryumsulfat erscheint, auf gleiche Weise dargestellt, nur als krystallinischer Staub oder als krümeliges Pulver.

Führt man die Fällung in der Siedehitze mit einer reichlich verdünnten (1 : 50), mit Salzsäure angesäuerten Lösung im Proberöhrchen aus, so erhält man einen Niederschlag, welcher aus sehr kleinen aber scharf entwickelten rhombischen Täfelchen besteht.

Obwohl es kaum einem Zweifel unterliegt, dass das Salz mit dem analogen Sulfat isomorph ist, besteht doch in den mikroskopischen Formen derselben ein grosser Unterschied und ich habe in keinem Falle Formen des Baryumseleniates beobachtet, welche mit jenen des Baryumsulfats übereinstimmen.

Es ist mir nicht gelungen, auf diesem Wege ein deutlich krystallisirtes Strontiumseleniat zu erhalten. Bei der Vermischung der Lösungen auf dem Objectglase bildet sich erst bei weit vorgeschrittener Verdunstung ein krümliger Krystallabsatz, welcher aus kugeligen Aggregaten von sehr kleinen, gerade auslöschenden Prismen besteht; bei dem Auswaschen der Krystallkruste geht gewöhnlich alles in Lösung.

Das Bleiseleniat, welches sich durch allmähliche Vermischung weitverdünnter Lösungen von selensaurem Kalium

mit Bleinitrat auf dem Objectglase bildet, ist in Wasser unlöslich und erscheint sogleich als ein weisser Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop zweierlei verschiedene Formen zeigt. Die der Menge nach vorherrschenden Krystalle erscheinen als kleine Würfelchen oder vierseitige Prismen, seltener in Formen, welchen eine Combination von Prisma und Doma zu Grunde liegt. Sie gehören ihrem optischen Verhalten nach dem rhombischen System an und sind wahrscheinlich dem Sulphat isomorph. Hie und da zeigen sich x-förmige Skelette, welche an die des Baryumsulfats erinnern. Ein anderer Theil des Niederschlags besteht aus kleinen Prismen mit schiefer Endigung aber gerader Auslöschung, manchmal paarweise, nicht selten x-förmig verwachsen. Es scheint, dass diese Krystalle einem anderen Salze angehören, da sie neben den würfelförmigen vorkommen, aber keine Uebergänge in dieselben erkennen lassen.

Aus stärkeren Lösungen bilden sich blos kuglige Aggregate, welche aus sehr kleinen Prismen zusammengesetzt sind.

Alle diese Formen sind sehr klein und nur bei Vergrösserungen von etwa 300:1 gut zu erkennen.

Das dem Gyps analoge Calciumseleniat entsteht aus der Kaliumseleniat enthaltenden Lösung durch Umsetzung mit Chlorcalcium. Die den Formen des Gyps nicht unähnlichen Krystalle erscheinen jedoch, da das Salz viel leichter in Wasser löslich ist als Gyps, erst bei vorgeschrittener Verdunstung der gemischten Lösungen. Sie unterscheiden sich vom Gyps durch ihre gewöhnlich drusige Beschaffenheit, durch das häufige Auftreten anscheinend rechteckiger Lamellen und durch die gerade Auslöschung, welche an allen isolirten Krystallen zu beobachten ist.

Bei einer Anzahl von Versuchen dieser Art zeigte sich neben den Krystallen des Calciumseleniats eine grosse Menge von scharfbegrenzten elliptischen Tafeln mit lebhafter Polari-

sation und symmetrisch orientirter Auslöschung, welche wohl einem anderen Salze angehören dürften.

Auch das auf gleiche Weise zu erhaltende Mercuro-seleniat ist ein in Wasser unlöslicher weisser Niederschlag, welcher zum Theil aus kleinen Prismen mit gerader Auslöschung und aus sehr kleinen x-förmigen Skeletten, zum Theil aus krystallinischem Staub besteht. Die Beobachtung der Formen erfordert Vergrösserungen von 300:1.

3. Wismut.

Bei der Behandlung von metallischem Wismut, Tellurwismut oder Schwefelwismut mit siedender concentrirter Schwefelsäure lösen sich dieselben vollständig auf, Schwefelwismut unter Abscheidung von Schwefel, Tellurwismut unter vorübergehender Rothfärbung der Schwefelsäure. Beim Erkalten der Lösung trübt sich dieselbe durch Abscheidung zahlloser sehr kleiner farbloser Prismen mit gerader Auslöschung¹⁾. Bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit mit den Krystallen auf das Objectglas, so lösen sich bei Luftzutritt die Krystalle ziemlich rasch auf; in der klar gewordenen Flüssigkeit bilden sich hierauf äusserst feine, sternförmig gruppirte Krystallnadeln, welche jedoch nach kurzer Zeit ebenfalls wieder verschwinden; nach einigen Stunden erscheint — zuerst am Rande des Tropfens — eine Krystallisation von ziemlich grossen wasserklaren Tafeln, welche vorherrschend eine symmetrisch 8seitige oder 6seitige Umgrenzung mit Winkeln von 150° und 120° besitzen; bei genügender Grösse lassen sie mit Hilfe des Bertrand'schen Tubus, meist schon ohne denselben bei abgenommenem Mikroskopocular zwischen gekreuzten Nicole das Interferenzbild einer optischen Axe weit am Rande in excentrischer Stellung aber symmetrischer Orientirung erkennen und charakterisiren

1) Bei tellurreichen Arten von Tellurwismut finden sich dazwischen die hexagonalen Täfelchen des Tellurigsäureanhydrids.

sich dadurch als monoklin. Sie sind sehr beständig und halten sich in Zimmertemperatur in dem Flüssigkeitstropfen selbst bei Luftzutritt wochenlang unverändert.

4. Die Sulfate von Baryum und Strontium.

Gelegentlich der Untersuchung der Krystallformen, in welchen das Baryumseleniat erhalten wird, sah ich mich veranlasst, auch die Formen der Sulfate von Baryum und Strontium neuerdings zu studiren und besonders den Bedingungen nachzugehen, unter welchen diese Salze als Niederschlag in deutlichen Krystallen zu erhalten wären. Denn sie sind in Wasser so wenig löslich, dass die Niederschläge in der Weise, in welcher sie gewöhnlich zu Stande gebracht werden, nur als feiner Krystallstaub erscheinen, an welchem bestimmte Formen nicht mehr zu erkennen sind. Es hat sich bei meinen Versuchen ergeben, dass das Baryumsulfat jedesmal in sehr scharf ausgebildeten und charakteristischen Kryställchen und Skelettformen ausfällt, wenn man weit verdünnte, mit Salzsäure reichlich angesäuerte Lösungen in der Siedehitze im Probirröhrchen durch Schwefelsäure fällt. Lösungen, welche in 80 ccm 0,1 g krystallisirtes Chlorbaryum enthalten und mit 1 ccm rauchender Salzsäure versetzt sind, geben sehr vollkommene Krystalle und Skelette; dieselben erhält man aber auch noch bei Anwendung einer Lösung, welche auf 20 ccm 0,1 g krystallisirtes Chlorbaryum enthält. Die einfachsten und kleinsten Krystalle erscheinen dabei als rechteckige Täfelchen, welche sehr oft an allen vier Seiten symmetrisch angeordnete, rauhe Einkerbungen besitzen. Diese deuten den Uebergang zu den herrschenden x-förmigen Skeletten an, welche nicht selten sehr zierlich gegliedert und mit symmetrisch vertheilten Knäufen versehen sind.

Strontiumlösungen von hohem Verdünnungsgrade werden, wenn sie reichlich mit Salzsäure versetzt sind, nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt. Indessen wird eine Lösung

von 0,1 g krystallisirtes Chlorstrontium in 20 ccm Wasser, mit 1 ccm rauchender Salzsäure angesäuert, durch Schwefelsäure in der Siedehitze noch gefüllt und gibt sehr vollkommen entwickelte Krystalle. Sie erscheinen stets als rhombische Täfelchen, bisweilen mit rauhen Einkerbungen an den Seiten. Dadurch wird ein Uebergang zu rechtwinklig kreuzförmigen Skeletten angedeutet, deren Arme den Diagonalen des Rhombus entsprechen. Indessen treten die Skelettformen am Strontiumsalz minder leicht auf als am Baryumsalz, was wohl mit den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Körper zusammenhängt.

Bei der Fällung gemischter Lösungen von Baryum- und Strontiumsalzen durch Schwefelsäure in der Siedehitze ergeben sich interessante Resultate insofern, als die ausfallenden Krystalle nicht, wie man erwarten könnte, Mischlinge sind, sondern isolirt neben einander die Formen des Baryum- und Strontiumsulfates zeigen.

4. Bleisulfat und Chlorblei.

Die mikroskopischen Formen des Bleisulfats habe ich in meinen „mikroskopischen Reactionen“ ausführlich behandelt und auch die Mittel zur Unterscheidung dieses Salzes von den in verwandten Formen auftretenden Sulfaten des Baryiums und Strontiums angegeben. Bei seiner Fällung aus siedend heissen weit verdünnten Lösungen im Proberöhrchen vermittelst Schwefelsäure erscheint es vorwaltend in sehr scharf begränzten rhombischen Täfelchen und steht in dieser Beziehung dem Strontiumsulfat näher als dem Baryumsulfat. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Krystalle gegen Salzsäure. Wenn man sie auf dem Objectglase nach Absaugen der überstehenden Flüssigkeit und nach dem Auswaschen mit einem Tropfen Salzsäure in Berührung bringt, setzen sie sich sofort in Chlorblei um und es erscheinen an ihrer Stelle die charakteristischen langgestreckten, messer-

klingenförmigen Lamellen und rhombischen Tafeln des Chlorbleis.

Nachdem ich mich durch Versuche überzeugt hatte, dass auch das natürliche krystallisirte Bleisulfat, der Anglesit, sich in feinen Splittern mit Salzsäure ohne Einwirkung der Wärme in Chlorblei umsetze, musste es nahe liegen, auch die übrigen natürlichen Bleiverbindungen in dieser Hinsicht zu prüfen. Es ergab sich, dass alle Bleierze, als feines Pulver mit einem Tropfen Salzsäure auf dem Objectglase in Berührung gebracht, im Zeitraum von 30—40 Minuten wenigstens soweit zerlegt werden, um die Entstehung gut ausgebildeter mikroskopischer Krystalle von Chlorblei mit grosser Sicherheit erkennen zu lassen. So verhalten sich nicht blos Pyromorphit, Wulfenit, Krokoit und Stolzit, sondern auch Bleiglanz und Clausthalit; letzterer bedarf allerdings etwas längerer Zeit und eines wiederholten Zusatzes von Salzsäure, während Bleiglanz verhältnissmässig leicht zersetzt wird.