

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.

Sitzung vom 2. Mai 1885.

Herr K. Haushofer theilt mit:

„Beiträge zur mikroskopisch-chemischen Analyse.“

1. Nachweis des Wolframs.

In einer Mittheilung über mikroskopische Reactionen, welche ich im Dezember 1884 an dieser Stelle machte¹⁾, wurde eine Methode für den Nachweis des Wolframs angegeben, welche auf der Bildung von krystallisirtem Calciumwolframat beruht. Bei der Anwendung des Verfahrens in der mineralogischen Praxis ergaben sich bisweilen Unsicherheiten, welche mich bestimmten, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Es ist mir seither gelungen, nicht nur die damals angegebene Methode soweit zu vervollkommen, dass ihre Anwendung auch für den Anfänger keine Schwierigkeit mehr übrig lässt, sondern auch noch andere ebenso einfache und sichere mikroskopische Reactionen für das Wolfram aufzufinden.

a) Calciumwolframat.

Es handelt sich bei der Darstellung dieses Salzes zunächst darum, die zu untersuchenden Wolframverbindungen in normales wolframsaures Alkali überzuführen, aus dessen

1) Sitz.-Ber. 1884, 590; 603.

Lösung das Calciumsalz durch Calciumnitrat gefällt wird. Ich hatte zu diesem Zweck vorgeschlagen, die Wolframverbindungen mit Salpeter zu schmelzen. Wenn man diese Schmelzung jedoch nicht unter sorgfältigem Ausschluss kohlenstoffhaltiger Gase vornimmt, bildet sich dabei in der Schmelzmasse stets eine oft beträchtliche Menge von Kaliumcarbonat, welche in der Folge störend auf die Reaction einwirkt. Nach mancherlei auf die Beseitigung dieses Uebelstandes gerichteten Versuchen kann ich nun empfehlen, die Schmelzung der zu prüfenden feinst pulverisirten Substanz mit dem 15—20fachen Volumen Salpeter in einem nicht zu dünnwandigen Glaskölbchen vorzunehmen, wobei man die Erhitzung rasch bis zu schwacher Rothglut treibt.

Es ist ziemlich gleichgültig ob man Kalium- oder Natriumnitrat anwendet; ich habe in der Regel bei Anwendung von Natronsalpeter noch bessere Resultate erhalten; vor allem ist jedoch dafür zu sorgen, dass der Salpeter frei von kohlen-sauren und schwefelsauren Salzen sei. Die Umsetzung erfolgt — bei Wolframit und Wolframsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure — rasch und ziemlich vollständig. Nach dem Erkalten laugt man das Schmelzproduct mit einigen Tropfen Wasser aus und erhält so eine Lösung, welche neben Alkalinitrat normales Alkaliwolframat enthält. Durch Zusatz von Säuren, selbst von Essigsäure wird sie zersetzt, wobei sich weisses flockiges Wolframsäurehydrat abscheidet.

Wenn man einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase mit einer verdünnten Lösung von Calciumnitrat zusammentreten lässt, bildet sich ein in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher weisser Niederschlag von Calciumwolframat, welcher entweder in kleinen Krystallen oder in kugligen Aggregatformen auftritt.

Die Krystalle gehören dem tetragonalen System an und erscheinen als kleine würfelähnliche, manchmal an den Enden

durch eine Pyramide zugespitzte Prismen mit schwacher Doppelbrechung; sie sind in der Regel sehr klein und machen zur deutlichen Erkennung Vergrößerungen von mindestens $\frac{300}{1}$ nothwendig. Die kugligen Formen zeigen, wenn sie gross genug sind, die Aggregatpolarisation radialfaseriger Gebilde.

Man hat es bei der Operation im Kleinen nicht in der Gewalt, den Niederschlag in Krystallen zu erhalten; in den meisten Fällen erscheint er nur in den sphäroidischen Aggregatformen. Die Methode kann in Folge dieses Umstandes nicht vollkommen befriedigen; sie lässt sich jedoch dadurch zu einer vorzüglichen Reaction gestalten, dass man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Dabei bilden sich stets Krystalle von sehr gleichbleibendem Habitus. Zu dem Zwecke empfiehlt es sich, das Objectglas mit dem Tropfen der Lösung von Alkaliwolframat auf einer Blechtafel über der Gaslampe rasch soweit zu erhitzen, bis Dampfbläschen im Tropfen sich entwickeln und die Flüssigkeit zu rauchen beginnt. Nun setzt man mit Hilfe eines Glasstabes ein Tröpfchen einer verdünnten Lösung von Calciumnitrat zu, worauf der Niederschlag selbst bei weitgehender Verdünnung in wenig Secunden entsteht.

Die Krystalle zeigen in der Regel nur geringe Formunterschiede und erscheinen bei normaler Entwicklung als kleine quadratische Prismen, manchmal an den Enden verdickt, vorherrschend aber als eigenthümliche spindelförmige Gebilde, welche durch Uebergangsformen mit kugligen und sphäroidischen Gestalten in Verbindung stehen. Gewöhnlich treten alle diese Formen nebeneinander in einem Niederschlag auf. Nicht selten erscheinen kreuz- und x-förmige Verwachsungen zweier einfacher Krystalle, auch doppelt gegabelte Skelettformen, seltener kuglig angeordnete Aggregate. Manche sehr kleine Krystalle stellen Würfelchen dar, durch Abrundung der Kanten der Kugelform sich nähernd.

Die Krystalle lassen deutliche Doppelbrechung erkennen; die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zur Prismenaxe.

Die Hauptmasse des Niederschlages haftet in der Regel so fest am Objectglase, dass ein Auswaschen desselben leicht zu bewerkstelligen ist, indem man das Objectglas geneigt in ein Schälchen mit destillirtem Wasser einstellt. Die Krystalle verlieren dabei nichts von ihrer Schärfe, ebensowenig, wenn man sie mit einem Tropfen Essigsäure oder verdünnter Salzsäure behandelt. Erwärmt man jedoch den Niederschlag mit Salzsäure, so wird er unter Abscheidung von gelber Wolframsäure zersetzt.

Es bleibt noch zu ermitteln, welche Zusammensetzung das Salz besitzt. Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, dass es CaWO_4 (Scheelit) ist, mit dessen Formen die beobachteten Krystalle sich wohl vereinbaren lassen.

Einen Niederschlag von ähnlichen aber minder deutlichen Krystallen erhält man, wenn zur ursprünglichen Lösung des Alkaliwolframiates Magnesiumsulfat (bei gewöhnlicher Temperatur) zugesetzt wird. Doch ist dieses Magnesiumwolframat in Wasser nicht unlöslich und verschwindet vollständig vom Objectglase, wenn man es wie das Calciumsalz auszuwaschen versucht.¹⁾

b) Baryumwolframat.

Lässt man mit einem Tropfen der wie vorher gewonnenen Lösung von Alkaliwolframat auf dem Objectglase einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Baryumnitrat allmählig sich vermischen, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Baryumwolframat, welcher aus kleinen, farblosen, lebhaft glänzenden Krystallen vom Habitus einer spitzen

1) Ullik beschrieb (Ber. d. Wiener Akad. 56, 2, 152) ein unter ähnlichen Bedingungen sich bildendes Magnesiumsalz von der Zusammensetzung $\text{MgWO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

rhombischen Pyramide oder Tafel besteht. Die Krystalle sind nicht selten zwillingsartig miteinander verbunden oder zu Gruppen verwachsen. Bei minder vollkommener Entwicklung erscheinen sie als spindelförmige Gebilde, welche bisweilen an gewisse Zerrformen des Kieselfluorbaryums und des Strontiumsulfates erinnern. Endlich lassen sich Uebergänge aus diesen Formen bis zu kugligen und eiförmigen Krystalliten verfolgen.

Das Polarisationsvermögen der Krystalle ist so schwach, dass man sie leicht für isotrop halten könnte. Allein bei genauer Beobachtung findet man doch eine schwache Doppelbrechung und Auslöschungsrichtungen, welche den Symmetrielinien der Formen parallel liegen.

Es bleibt noch festzustellen, welchem Salze die Krystalle angehören. Scheibler stellte ein Baryumsalz der Wolframsäure $2\text{BaWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dar, welches nach seiner Angabe¹⁾ in mikroskopischen gestreckten Oktaedern krystallisirt und es liegt nahe, an die Identität beider Verbindungen zu denken, obwohl sie auf verschiedene Weise dargestellt sind.

Das Salz ist in Wasser unlöslich und lässt sich auf dem Objectglase, ohne die Schärfe seiner Formen zu verlieren, auswaschen; gegen Salzsäure verhält es sich in der Wärme wie das Calciumsalz; die abgeschiedene gelbe Wolframsäure erscheint zum Theil in Pseudomorphosen nach dem Baryumsalz.

Neben diesen Krystallen treten bisweilen doppelkeulenförmige und garbenähnlich gruppirte Bildungen von gleicher optischer und chemischer Beschaffenheit auf, welche wahrscheinlich demselben Salze angehören.

Hie und da bilden sich gleichzeitig prismatische Krystalle von anscheinend rectangulärer Basis, theils isolirt, theils zu Gruppen verwachsen, welche sicher einem Wolframat von

1) Journ. f. prakt. Chem. 83, 237,

anderer Zusammensetzung angehören. Sie besitzen ein ziemlich starkes Polarisationsvermögen, löschen parallel und normal zur Prismenaxe aus und sind in Wasser etwas löslich; beim Auswaschen erhalten sie eine rauhe und zerfressene Oberfläche.

Endlich erscheint gewöhnlich ein Theil des Niederschlages als äusserst feines Krystallpulver oder als feinflockige Masse, besonders wenn man mit zu starken Lösungen operirt.

Der Zeitaufwand für die Reaction lässt sich wesentlich dadurch vermindern, dass man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Das Objectglas mit einem Tropfen der Lösung von Alkaliwolframat wird, auf einer Blechtafel liegend, rasch bis zum Dampfen erhitzt und hierauf ein Tröpfchen Baryumnitrat zugefügt. Dabei bildet sich sofort ein Krystallniederschlag, dessen Formen zum Theil mit den vorherbeschriebenen vollkommen übereinstimmen. Die Hauptmasse des Niederschlages erscheint jedoch gewöhnlich in langgezogenen Krystallspindeln, welche in der Mitte in der Regel eine kleine Verdickung zeigen, gebildet durch kleine, beiderseits symmetrisch angesetzte Krystallrudimente; nicht selten sind sie auch quengerippt und schwach gezähnt, etwa wie gewisse Ausbildungsformen des Baryumsulfates.

Ähnliche Formen wie das kaltgefüllte Baryumwolframat zeigt der Niederschlag, welcher in der Hitze durch Strontiumnitrat zu Stande kommt. Doch bleiben die Krystalle dieser Verbindung gewöhnlich kleiner als die des Baryumsalzes. Bei kalter Fällung bilden sich nur kuglige oder scheibenförmige Aggregate mit den Polarisationserscheinungen, welche radialfaserige Bildungen zeigen.

Versetzt man einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase mit einer minimalen Menge von Natriumphosphat und lässt bis zur Trockniss verdunsten, so finden sich zwischen den grossen aber undeutlichen Krystallisationen auch kleine aber scharf entwickelte farblose Rhombendodekaeder von phosphorwolframsaurem Kalium, welche, wenn man die

Krystallkruste behutsam durch Auswaschen entfernt, als in Wasser unlöslich zurückbleiben. Sie unterscheiden sich von dem analog zusammengesetzten Phosphomolybdat dadurch, dass sie vollständig farblos sind.

Auch mit Silbernitrat, Mercuronitrat, Bleinitrat und Thalliumsulfat bildet das Alkaliwolframat in Wasser unlösliche Niederschläge, welche jedoch nur ausnahmsweise krystallisirt zu erhalten sind und deshalb für die mikroskopische Praxis geringe Bedeutung haben.

Es bleibt zu bemerken, dass die auf gleiche Weise zu erhaltenden Calcium- und Baryumsalze der Molybdänsäure mit den betreffenden Wolframiaten in den Formen so vollständig übereinstimmen, dass auf diesem Wege die beiden Säuren nicht zu unterscheiden sind. Zu diesem Zweck empfiehlt sich das zunächst zu beschreibende Verfahren.

c) Ammoniumwolframat.

Zur Darstellung dieses Salzes aus den natürlichen Wolframverbindungen werden dieselben als sehr feines Pulver mit starker Salpetersalzsäure (4 Th. rauchende Salzsäure auf 1 Th. Salpetersäure vom sp. G. 1,4) zur Trockniss verdampft, der Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak ausgelaugt und die zuletzt erhaltene Lösung auf dem Objectglase verdunstet. Dabei scheiden sich neben anderen krystallinischen Bildungen stets Krystalle ein und desselben Ammoniumwolframiates ab, welches in farblosen sehr charakteristischen dünnen Tafeln von rhombischen Umrissen mit einem ebenen spitzen Winkel von 86° erscheint. Durch Einbuchtungen an den Seiten entstehen eigenthümliche Zerrformen, bei rascher Abscheidung aus stärkeren Lösungen Aggregate, in welchen die normalen Formen leicht wiederzuerkennen sind. Die Polarisationserscheinungen sind schwach; die Auslöschungsrichtungen der Tafeln liegen ungefähr den

Diagonalen parallel. Ob die Krystalle dem von Marignac¹⁾ dargestellten und als triklin beschriebenen Salze $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 7WO_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ angehören, ist noch näher zu untersuchen.

Sehr charakteristisch und für die mikroskopische Controle verwendbar ist das Verhalten des Salzes in der Wärme.

Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, einen Tropfen der ammoniakalischen Lösung auf einem Deckgläschen verdunsten zu lassen, dasselbe auf ein Platinblech zu legen und letzteres von unten durch eine Gasflamme bis zu schwachem Glühen zu erhitzen. Dabei werden die Krystalle trüb grünlichblau und erhalten zahlreiche Risse, welche in der Mehrzahl parallel zur kurzen Diagonale des Rhombus liegen.

2. Ueber die mikroskopischen Krystallformen einiger Oxalate.

Die Oxalsäure bildet bekanntlich mit vielen Metallen in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Salze, welche für die mikroskopische Analyse eine hervorragende Bedeutung besitzen, weil die meisten derselben unter bestimmten Verhältnissen leicht als krystallinische Niederschläge von grosser Formbeständigkeit zu erhalten sind. Schon seit längerer Zeit kennt man in dieser Hinsicht die Oxalate des Kalkes; auch über die des Strontiums und Baryums liegen in krystallographischer Beziehung einzelne Untersuchungen vor.

Ich habe im Verlaufe meiner Studien über die mikroskopischen Formen krystalliner Niederschläge auch die Oxalate fast aller Metalle in der angegebenen Richtung untersucht und über einzelne, z. B. über die Oxalate des Ceriums, Thoriums und Yttriums schon früher an dieser Stelle berichtet.²⁾ In der vorliegenden Mittheilung sollen die Ergebnisse weiterer Untersuchungen über mikrokrySTALLINE Oxalate

1) Ann. Chim. Phys. [3] 69, 28.

2) Sitz.-Ber. 1883, 436.

namentlich zum Zweck ihrer Verwerthung in der qualitativen Analyse in gedrängter Weise dargestellt werden.

a) Baryumoxalat.

Bei der Fällung sehr verdünnter neutraler oder schwach alkalischer Baryumsalzlösungen durch oxalsaures Ammonium entstehen weisse krystallinische Niederschläge, welche je nach der bei der Fällung herrschenden Temperatur zwei in den Formen wesentlich verschiedenen Salzen angehören.

Bei gewöhnlichen Temperaturen bilden sich lebhaft glänzende Prismen mit schiefliegenden Endflächen. Wenn die Krystalle auf der meistens gut entwickelten klinodiagonalen Fläche liegen, lässt sich der Winkel, welchen die Endfläche mit der Prismenkante bildet, oft messen; er beträgt beiläufig 64° . Eine Auslöschungsrichtung auf der klinodiagonalen Fläche schneidet die Prismenaxe unter c. 24° .

Die Krystalle sind in ihrem Wachsthum sehr zu garbenförmiger Aggregation geneigt und wenn nicht sehr verdünnte Lösungen angewendet werden, erhält man nur Aggregatformen von dendritischer und moosähnlicher Bildung.

Dieses Salz scheint mit dem von Loschmidt beschriebenen¹⁾ Oxalat $\text{BaH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ übereinzustimmen.

Bei der Fällung in der Siedhitze erhält man einen krystallisirten Niederschlag, dessen Formen sich nicht auf die vorherbeschriebenen zurückführen lassen. Wenn man einen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung eines Baryumsalzes auf dem Objectglase erwärmt bis er raucht und Dampfblasen entwickelt²⁾ und dann eine geringe Menge Ammoniumoxalat zusetzt, scheidet sich sofort oder nach ganz kurzer Zeit ein weisser Niederschlag ab, welcher aus dünnen sechsseitigen

1) Wien. Akad. Ber. 51. — Auch Streng hat dieselben Krystalle beobachtet und beschrieben. N. Jahrb. f. Min. 1885, S. 39.

2) Diess geschieht am besten auf einer Blechplatte, die man von unten durch eine Gasflamme erhitzt.

langgezogenen Lamellen von rhombischen Habitus besteht. Der Winkel, welchen die beiden kürzesten Seiten an den Enden der Lamellen mit einander bilden, beträgt beiläufig 88° .

Die Krystalle zeigen eine grosse Neigung, in der Mitte sich nach den Seiten zu verbreitern und gehen im Verlauf dieser Entwicklung in charakteristisch gebaute viergliedrige Skelettformen über.

Die Polarisationserscheinungen der Krystalle sind im allgemeinen weniger lebhaft als die des monoklinen Salzes, sprechen aber für den rhombischen Charakter derselben. Die Auslöschungsrichtungen entsprechen den Symmetrielinien der Formen.

b) Bleioxalat.

Bei der Fällung verdünnter neutraler Bleisalzlösungen durch Oxalsäure bildet sich ein Niederschlag von farblosen starkglänzenden Krystallen von ziemlich verschiedenartigem Habitus. Die Mehrzahl und die kleinsten derselben erscheinen als rechteckige oder quadratische Täfelchen. Daneben treten langgestreckte, an den Enden abgeschrägte Lamellen auf, welche den gewöhnlichsten Formen des Chlorbleis sehr ähnlich sind. Der spitze Winkel am Ende der Krystalle misst beiläufig 46° . Sie gehen, namentlich in etwas stärkeren Lösungen, in garben- und moosförmige Aggregatbildungen über, welche mitunter an die gestrickten Wachstumsformen des Salmiaks erinnern.

Die am vollkommensten entwickelten Krystalle erscheinen als kurze vierseitige Prismen mit einer zweiflächigen Endigung. Alle diese Formen zeigen im polarisirten Lichte gerade Auslöschung.

Das Salz ist in überschüssig zugesetzter Oxalsäure auflöslich.

c) Calciumoxalat.

Man kennt schon seit längerer Zeit zwei in Form und Zusammensetzungen verschiedene Calciumoxalate sowie auch bis zu einem gewissen Grade die Bedingungen, unter welchen sie sich bilden.¹⁾

Das wasserreichere Salz $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches in seinen schon öfter beschriebenen Krystallen dem tetragonalen System angehört, bildet sich vorherrschend durch Fällung sehr verdünnter Lösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, am leichtesten aus neutralen oder alkalischen, ammoniaksalzhaltigen Lösungen.

Das wasserärmere Salz $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, als Mineral (Whewellit), noch häufiger als Pflanzensecret vorkommend, gehört dem monoklinen System an und entsteht im allgemeinen leichter als das tetragonale. Sehr oft bildet es sich schon neben dem tetragonalen in neutralen, ammoniaksalzfreien Lösungen; bei gewöhnlichen Temperaturen genügt die Gegenwart von etwas freier Salzsäure oder von überschüssiger Oxalsäure um den Niederschlag in der monoklinen Form auftreten zu lassen; ausschliesslich bildet es sich bei der Fällung kochend heisser Lösungen durch Oxalsäure.

Ueber seine morphologischen Verhältnisse ist kaum etwas neues zu sagen, namentlich gegenüber den sorgfältigen Untersuchungen, welche Holzner über die in Pflanzenzellen abgelagerten Krystalle des Salzes angestellt. Ich will nur erwähnen, dass sich an den als Niederschlag dargestellten mikroskopischen Krystallen eine grosse Neigung zur Zwillingbildung erkennen lässt, welche drei verschiedenen Gesetzen folgt. Bei dem ersten, schon von Holzner ange-

1) E. Schmidt Ann. d. Chem. 61, 304; 97, 225; Brooke Philosophical Mag. 1840, p. 449. Souchay und Lenssen Ann. d. Chem. 100, 311; G. Holzner: Ueber d. Krystalle in den Pflanzenzellen (Inaug.-Diss.). München 1864.

gebenen ist die Basis Zwillingssebene; bei dem zweiten eine zur Klinodiagonalen normale Fläche; bei dem dritten fallen die basischen Flächen zweier Krystalle in eine Ebene, ihre Klinodiagonalen bilden jedoch einen Winkel von beiläufig 40° . An den bei den Niederschlägen sich bildenden mikroskopischen Zerrformen macht sich die Zwillingsbildung in dem Auftreten kleiner an beiden Enden gegabelter Lamellen geltend.

Es war mir besonders darum zu thun, die Krystallbildung des Calciumoxalates in solchen Lösungen zu studiren, welche neben Calcium noch andere als Oxalate fällbare Metalle namentlich aus der Gruppe der alkalischen Erden enthalten. In dieser Beziehung konnte folgendes festgestellt werden.

Die Gegenwart von Magnesium übt keinen erkennbaren Einfluss auf die Bildung des Calciumoxalates aus. Desshalb ist die Reaction als mikroskopischer Nachweis des Calciums besonders neben Magnesium zu empfehlen. Aber auch neben Baryum und Strontium lässt sie sich anwenden, wenn man die Fällung in der Wärme, in neutraler Lösung aber mit einem Ueberschuss von Oxalsäure vornimmt. Dabei wird Baryum gar nicht, Strontium nur dann theilweise mitgefällt, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist; es erscheint aber dann in eigenthümlichen, weiter unten zu beschreibenden Formen des tetragonalen Systems neben den viel kleineren monoklinen Krystallen des Calciumoxalates.

Das gleiche gilt von Calciumlösungen, welche Cerium und Yttrium enthalten; auch hier erscheinen bei heisser Fällung durch Oxalsäure die sehr charakteristischen breiten Lamellen des Ceriumoxalates oder die aragonitähnlichen rhombischen Prismen des Yttriumoxalates neben dem monoklinen Whewellit.

Unter Umständen, welche noch nicht genügend festgestellt sind, erscheint das Calciumoxalat in schönen oktaeder-

ähnlichen Formen, welche jedoch nicht dem tesseralen System angehören, sondern wie sich aus den beobachteten Uebergangsformen ergibt, nur eine Formvariante des Whewellit sind, gebildet durch die nahezu im Gleichgewicht entwickelten Flächen $\propto P \cdot 0P \cdot P \infty$. Sie polarisiren ebenso wie der Whewellit.

Dass es wirklich Calciumoxalat ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man zu den Krystallen ein Tröpfchen Schwefelsäure bringt. Sie lösen sich auf und an ihrer Stelle erscheinen bald Gypskrystalle.

Ich habe diese Ausbildungsformen mehrmals bei der Fällung unreiner calciumhaltiger Lösungen von Zirkoniumoxychlorid durch Oxalsäure beobachtet.

d) Ceriumoxalat.

Den Mittheilungen über das Oxalat der Ceritmetalle, welche ich s. Z. an dieser Stelle machte, habe ich nur hinzuzufügen, dass bei der Fällung von Ceriumsalzlösungen in der Siedhitze auf dem Objectglase selbst — neben den früher ausführlich beschriebenen charakteristischen Lamellen — bisweilen sehr kleine Täfelchen von quadratischen Umrissen auftreten, welche sicher einem anderen Salze angehören. Da sich ergeben hat, dass diese Krystalle jedesmal auftreten, wenn man Lösungen, die vom Cerit unmittelbar herrühren, in angegebener Weise behandelt und dass sie in weitaus überwiegender Menge erscheinen, wenn man mit den im Handel zu beziehenden Lanthansalzen operirt, liegt es nahe, dass diese quadratischen Täfelchen eine Form darstellen, die einem Lanthanoxalat von anderem Wassergehalt angehört.

e) Eisenoxyduloxalat.

Eisenoxydsalze werden durch Oxalsäure nicht gefällt. In Eisenoxydulsalzlösungen, selbst wenn sie etwas freie Salz-

säure enthalten, bringt Oxalsäure einen Niederschlag von Eisenoxyduloxalat hervor, welcher krystallisiert ist und aus kleinen, blassgelblichgrünen Prismen mit einer domatischen Endigung, gewöhnlich nur aus rechteckigen Täfelchen besteht. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, zeigen lebhaftes Polarisationserscheinungen und gerade Auslöschung. Nicht selten finden sich kreuzförmige Zwillinge wie jene vom Staurolit. Das Salz ist wahrscheinlich dem weiter unten zu erwähnenden Zinkoxalat isomorph.¹⁾

f) Kadmiumoxalat.

Nicht zu saure Kadmiumlösungen geben mit oxalsaurem Ammon, langsamer mit Oxalsäure, einen Niederschlag, welcher bei genügender Verdünnung der Lösungen stets aus gut entwickelten farblosen Krystallen von monoklinem Habitus besteht. Sie zeigen gewöhnlich prismatischen Bau mit schief liegenden Endflächen und erscheinen vorherrschend als rhomboidale Lamellen mit einem spitzen ebenen Winkel von c. 63°. Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Langseite der Lamellen unter beiläufig 24°. An diesen Krystallen treten oft kreuzförmige Verwachsungen auf. Hier und da bilden sich auch Krystalle von tafelförmiger Entwicklung. Solche entstehen leichter, wenn man eine etwas saure Kadmiumlösung mit Oxalsäure versetzt und in eine Ammoniakatmosphäre bringt.

In einer Schwefelwasserstoffatmosphäre werden die Krystalle schön gelb und trüb, besonders schnell wenn sie etwas feucht sind.

Die Reaction reicht nicht aus, um geringe Mengen Kadmium neben Zink nachzuweisen; denn schon bei gleichen Mengen beider Metalle bilden sich ausschliesslich Mikrokry-
stalle in den charakteristischen Formen des Zinkoxalates.

1) Souchay und Lenssen stellten ein Eisenoxyduloxalat von der Zusammensetzung $\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ her. Ann. d. Chem. 102.

g) Kobalt- und Nickeloxalat.

Bei der Verfolgung der Aufgabe, für den Nachweis geringer Mengen von Nickel neben Kobalt und Eisen eine Methode aufzufinden, welche auch noch für sehr kleine Quantitäten von Material ausreichend wäre, prüfte ich das Verhalten der beiden Metalle in ihren Lösungen gegen Oxalsäure und gelangte zu einer Methode, die in vielen Fällen die verhältnissmässig besten Resultate giebt.

Salpetersaure Lösungen von Kobalt und Nickel, welche durch Abdampfen bis fast zur Trockniss vom Ueberschuss der Säure annähernd befreit sind, geben selbst in ziemlich weitgehender Verdünnung mit Oxalsäure einen Niederschlag der Oxalate von Kobalt und Nickel, im Ueberschuss von Oxalsäure so gut wie unlöslich. Gleichzeitig vorhandenes Eisen bleibt als Oxalat in Lösung und kann allenfalls durch Filtration entfernt werden. Bei der Operation auf dem Objectglase kommt der Umstand zu statten, dass bei Anwendung genügend verdünnter, höchsten 2%iger Lösungen die Oxalate des Kobalt und Nickels, besonders aber letzteres, sich ziemlich fest an die Glasfläche ansetzen, so dass der darüberstehende Flüssigkeitstropfen abgegossen und der Krystallabsatz durch behutsames Abspülen mit Wasser oder indem man das Objectglas schief in ein Schälchen mit Wasser einstellt, sogar ausgewaschen werden kann.

Das Oxalat des Kobalts erscheint, aus reinen Kobaltlösungen gefällt, in flachen rectangulären Prismen, aus nickelhaltigen Lösungen in beiderseits gespitzten Nadelchen mit gerader Auslöschung. Das Oxalat aus reinen Nickellösungen bildet kleine trapezförmige oder rhombische Schuppen, gewöhnlich aber flache Kugelchen und Sphäroide von ziemlich lebhafter Polarisation, in ihrer Form erst bei $\frac{500}{1}$ Vergrößerung deutlich zu unterscheiden. Schon bei einem Gehalte der Lösung von $\frac{1}{3}$ Nickel auf $\frac{2}{3}$ Kobalt erscheinen die pris-

matischen Formen des Kobaltoxalates nur mehr vereinzelt (z. B. bei den gewöhnlichen Varietäten des Linnéit von Mäsen); bei gleichen Mengen beider Metalle sind nur die Formen des Nickelsalzes zu beobachten; erst bei $\frac{3}{4}$ Kobalt auf $\frac{1}{4}$ Nickel nehmen die Formen des Kobaltsalzes im Niederschlage überhand.

Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit löst sich der Niederschlag in einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit langsam aber vollständig auf. Reine Kobaltlösungen bleiben dabei, wenn nicht die Verdunstung zu weit fortschreitet, klar; bei Gegenwart geringer Mengen von Nickel bildet sich in einigen Minuten, bei grösserem Nickelgehalt in kürzerer Zeit der Absatz eines krystallinischen Niederschlages von Nickelammoniumoxalat, welcher gewöhnlich aus kugligen oder flach sphäroidischen Gebilden, bisweilen auch aus vierlappigen oder abgerundeten rautenförmigen Schuppen besteht.

Sie zeigen in der Regel Aggregatpolarisation. Selbst in Verbindungen, welche so wenig Nickel enthalten wie das käufliche metallische Kobalt, lässt sich die Gegenwart des ersteren auf diesem Wege noch deutlich nachweisen.

h) Kupferoxalat.

Kupfersalzlösungen geben mit Oxalsäure einen bläulich-weissen Niederschlag des Oxalates $\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}^1$), welcher, bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Objectglase gefällt, in kleinen kugligen und ellipsoidischen Formen erscheint, welche bisweilen einfache, gewöhnlich aber Aggregatpolarisation zeigen und ein starkes Brechungsvermögen besitzen.

Führt man die Fällung in der Siedehitze aus, so bilden sich neben den ersten Formen und durch Uebergangsbildungen mit ihnen verbunden kleine aber scharf ausgebildete

1) Nach Hausmann und Löwenthal Ann. d. Chem. 89, 108.
[1885. Math.-phys. Cl. 2.]

würfelförmige Krystalle, welche nach ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System angehören und die Combination $\infty P \cdot P$ mit einem Prisma von nahezu 90° repräsentiren. Die Auslöschungsrichtungen liegen auf einigen Krystallen den Diagonalen, auf anderen den Seiten der scheinbaren Würfelflächen parallel.

Das Salz ist in Wasser kaum löslich und lässt sich gut auswaschen ohne seine Formen einzubüßen. In einer Schwefelwasserstoffatmosphäre nehmen die Krystalle nach kurzer Zeit eine braune bis tiefschwarze Farbe an und werden undurchsichtig. Der Niederschlag löst sich in einem Tropfen Ammoniak leicht zu blauer Flüssigkeit auf; aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Ammoniaks ein blassbläuliches Salz theils in kugligen Aggregaten, theils in undeutlichen, anscheinend rechtwinkligen Prismen mit gerader Auslöschung ab; es ist noch zu untersuchen, ob es mit dem ursprünglichen Salze identisch oder ein Ammoniumdoppelsalz ist.

i) Manganoxyduloxalat.

Versetzt man hinreichend verdünnte Manganoxydulsalzlösungen auf dem Objectglase mit Oxalsäure, so bildet sich ein Krystallniederschlag, welcher aus farblosen langen, gewöhnlich sternförmig gruppirten Prismen des Salzes $(\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}^1)$ besteht. Die Prismen zeigen bei besserer Entwicklung eine schiefe Endigung, löschen aber auf allen Flächen gerade aus.

k) Silberoxalat.

Der Niederschlag, welchen Oxalsäure in verdünnten Lösungen von Silbernitrat in der Kälte hervorbringt, erscheint unter dem Mikroskop in kleinen aber scharf ausgebildeten Blättchen, welche bisweilen rhombische Umrisse mit

1) Souchay und Lenssen, Ann. d. Chem. 102, 47.

einem spitzen ebenen Winkel von nahezu 60° zeigen; häufiger treten sie als anscheinend hexagonale Täfelchen auf, deren optisches Verhalten jedoch zeigt, dass sie nicht dem hexagonalen, sondern wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Sie polarisiren ziemlich lebhaft und löschen nach den Richtungen der Diagonalen des Rhombus aus. Das Salz, dessen Zusammensetzung von Souchay und Lenssen als AgC_2O_4 bestimmt worden ist¹⁾, löst sich kaum in Wasser (in 13000 Thl. in der Kälte), leicht in Ammoniak und kann aus der Lösung in ähnlichen, meist aber weniger scharf entwickelten Krystallen durch Verdunsten des Ammoniaks wieder erhalten werden.

1) Strontiumoxalat.

Der Niederschlag, welchen Strontiumsalze mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammonium geben, erscheint je nach der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird, in zweierlei Formen; in der Siedehitze bilden sich glänzende, vielleicht mit dem monoklinen Baryumsalz übereinstimmende prismatische Krystalle; bei kalter Fällung entstehen Formen, welche jenen des tetragonalen Calciumoxalates vollständig gleichen. Doch lässt sich erkennen, dass die Neigung des Salzes zur Bildung der tetragonalen Formen grösser ist als zu jener der monoklinen Verbindung — im Gegensatz zum Calciumoxalat. Selbst bei Fällung in der Siedehitze entsteht oft das tetragonale Salz, mitunter in schönen kleinen Prismen mit einer stumpfen Pyramide; so namentlich, wenn ein Gemenge von Calcium- und Strontiumlösungen in der Hitze durch Oxalsäure gefällt wird, wobei das Calciumsalz monoklin, das Strontiumsalz tetragonal ausfällt.

1) A. a. O.

m) Zinkoxalat.

Neutrale oder nur schwach saure Lösungen von Zinksalzen geben mit Oxalsäure einen weissen Niederschlag, welcher bei genügender Verdünnung der Lösungen stets krystallirt ist und bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Siedehitze entstanden im Wesentlichen die gleichen Formen zeigt. Im Allgemeinen besitzen sie einen ausgesprochen rhombischen Habitus und erscheinen als niedrige Pyramiden oder Domen von rhombischer Basis, seltener als rhombische oder symmetrisch sechsseitige Täfelchen. Die Krystalle sind durch ihre lebhaften Polarisationerscheinungen ausgezeichnet, besonders die rhombischen Täfelchen; diese lassen nicht selten zwischen gekreuzten Nicols farbige Interferenzlinien erkennen, welche in ihrer Vertheilung ganz an die Interferenzfiguren optisch zweiaxiger Krystalle mit kleinem Axenwinkel erinnern. Sie sind wahrscheinlich nur durch die regelmässig angeordneten Unterschiede in der Dicke der Blättchen bedingt, sprechen aber doch sehr deutlich für den rhombischen Charakter der Krystalle.

Der Niederschlag lässt sich für den mikroskopischen Nachweis von Zink um so besser verwerthen, als er in seinen eigenthümlichen Formen neben den Oxalaten der meisten übrigen, neben Zink häufiger vorkommenden Metalle sich bildet. Nur bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen sind Verwechslungen möglich, welche aber dadurch leicht vermieden werden können, dass man das Eisensalz in der Lösung oxydirt, worauf es von Oxalsäure nicht mehr gefällt wird.

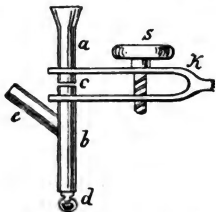
3. Ueber einen kleinen Filtrirapparat.

Eine der grössten Schwierigkeiten bei mikrochemischen Aufgaben bietet die Trennung durch Filtration bei geringen Substanzmengen und an dieser Klippe müssen manche sonst einfache und scharfe Methoden in der Praxis Schiffbruch

leiden. Streng hat für diesen Zweck neuerdings eine Methode angegeben¹⁾, welche darauf beruht, dass die Flüssigkeit von einem auf dem Objectglase befindlichen Niederschlag durch ein befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier abgehebert und auf ein darunter befindliches Objectglas geleitet wird. Das Verfahren führt gewiss in manchen Fällen zu recht befriedigenden Resultaten; allein wenn es sich darum handelt, eine so vollkommene Trennung zu bewerkstelligen, wie sie durch Auswaschen erreicht wird, kann es kaum genügen.

Ich habe mir einen kleinen Filtrirapparat construiert, welcher mir für den in Frage stehenden Zweck die besten Dienste leistet und auch ein ausreichendes Waschen der Niederschläge gestattet.

Der Apparat besteht aus zwei kurzen Glasröhren a und b von 3, höchstens 4 mm lichter Weite bei einer Wandstärke von etwa 1—1½ mm. Beide sind je an einem Ende senkrecht abgeschliffen und dann in einer horizontalen Klammer K



so befestigt, dass sie vertical übereinander stehen und die abgeschliffenen Enden sich eben berühren. Die obere Röhre a ist am oberen Ende trichterförmig erweitert; die untere b besitzt im oberen Drittel eine communicirende Ansatzröhre e (von gleicher Weite), welche schräg

nach oben gerichtet ist; über das freie Ende derselben wird ein Gummischlauch gezogen, der das Absaugen der Luft vermittelt. Das untere Ende der Röhre b ist durch einen Pfropfen, allenfalls durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel d verschlossen, wenn filtrirt werden soll. Zwischen die abgeschliffenen Enden der Glasröhren bei c, welche sich vermöge

1) XXIV. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde S. 54.

der federnden Arme der Klammer etwas auseinander rücken lassen, wird ein angefeuchtetes Scheibchen von doppeltem Filtrirpapier gebracht, welches den Rand der Glasröhren etwa um 1 mm überragt und hierauf die abgeschliffenen Enden durch die Klemmschraube S gegeneinander gepresst. Wenn die zu filtrirende Flüssigkeit in die Röhre a gebracht worden ist, saugt man behutsam durch den Gummischlauch die Luft aus b; das Filtrat sammelt sich schnell über d und wird von dort durch Oeffnen des Verschlusses entleert. Nöthigenfalls lässt sich durch Aufgiessen von Wasser etc. das Auswaschen des Niederschlages ebenso leicht bewerkstelligen. Dieser befindet sich nun, nachdem man die Klemmschraube gelöst und indem man die Röhrenden bei c etwas auseinandergerückt hat, auf dem oberen Papierscheibchen in einer kreisförmigen Lage von 3–4 mm Durchmesser und lässt sich ohne erhebliche Verluste und mit geringem Aufwand von Wasser auf ein Objectglas oder ein Uhrglas übertragen. Der Apparat wird, nachdem das Filtrum herausgenommen ist, mit Wasser durchspült und ist damit zu weiterem Gebrauche sofort vorgerichtet.

Ich habe mittelst des Apparates frischgefälltes Baryumsulfat ohne Decantiren klar abfiltrirt; die Operation erfordert für etwa 2–3 cem Flüssigkeit einschliesslich des Ausspülens kaum ebensoviel Minuten Zeit.
