

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

1884. Heft IV.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1885.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 6. Dezember 1884.

Herr K. Haushofer hielt einen Vortrag über:

„Mikroskopische Reactionen“

Im Verlauf der Untersuchungen über die mikroskopischen Formen kystallinischer Niederschläge und schwerlöslicher Salze habe ich einige Verbindungen studirt, die wegen der Stetigkeit ihrer Krystallformen und wegen der Einfachheit, mit welcher sie herzustellen sind, sich für mikroskopische Reactionen besonders empfehlen lassen.

1. Baryum.

Bekanntlich gründet sich eine vortreffliche mikroskopische Reaction für Baryum auf den Umstand, dass das Baryumsulfat, welches als Niederschlag selbst aus sehr weit verdünnten Lösungen nicht in Krystallen zu erhalten ist, sich in siedender concentrirter Schwefelsäure löst und bei der Abkühlung eines Tropfens dieser Lösung auf dem Objectglase in deutlichen, sehr charakteristischen Krystallen und Krystallskeletten abgetrennt wird. Vollkommen entwickelte Krystalle erscheinen als rechteckige Tafeln, die Skelette lassen sich auf Formen zurückführen, die durch ein nach der Richtung der Diagonalen monströs beschleunigtes Wachsthum aus der rechteckigen Tafel hervorgehen und vorzugsweise andreskreuzförmige Gebilde darstellen. Durch Verkümmern einzelner Glieder können sich drei- und zweiarumige Zerrformen dieser

Art bilden. Die Auslöschungsrichtungen derselben halbiren die Winkel zwischen den Armen des Kreuzes.

Damit unterscheidet sich das Baryumsulfat sehr gut von dem auf gleiche Weise zu erhaltenden Strontiumsulfat, dessen Formen auch in den Krystallskeletten stets auf eine rhombische Tafel zurückzuführen sind.

Ist jedoch Baryum neben Strontium nachzuweisen, so gelingt diess nicht nach der angegebenen Methode. Gemenge, die aus gleichen Gewichtstheilen Baryum- und Strontiumsulfat bestehen, liefern dabei nur Krystalle von den Formen des Strontiumsulfates.

Um in solchen Fällen Baryum neben Strontium mikroskopisch nachzuweisen bleibt nichts übrig als die Gemenge mit Alkalicarbonat zu schmelzen, das Schmelzproduct so lange mit Wasser auszulaugen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt, den Rückstand mit Salzsäure oder Salpetersäure aufzunehmen und die sehr verdünnte Lösung der beiden Erden durch Kaliumchromat zu fällen. Bei allmähligem Zutritt des letzteren erhält man leicht das Baryumchromat in sehr charakteristischen Krystallformen, welche mit jenen des Sulfates grosse Aehnlichkeit besitzen, sich jedoch durch ihre blassgelbe Farbe auszeichnen. Das Strontium wird dabei nicht gefällt.

Ich ziehe diese Reaction der auf der Bildung von Kiesel-fluorbaryum beruhenden vor, weil dabei weder die Gegenwart anderer alkalischen Erden noch die der Alkalien stören kann.

2. Beryllium.

Der Nachweis von Beryllium ist bekanntlich neben Aluminium immer etwas misslich zu führen, besonders wenn man mit geringen Substanzmengen zu thun hat.

Eine Verbindung, welche für eine mikroskopische Reaction auf Beryllium geeignet ist, bildet das zuerst von

J. Thomsen¹⁾ beschriebene Berylliumplatinchlorid $\text{BeCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe krystallisirt tetragonal und erscheint stets in scharf entwickelten quadratischen und achtsseitigen Tafeln, wenn man einen Tropfen einer Berylliumsalzlösung — am besten Chlorberyllium — mit etwas Platinchlorid versetzt und auf einem Objectglase verdunstet. Da das Salz zerflüsslich ist, muss die Verdunstung über Schwefelsäure vorgenommen werden.

Die natürlichen Berylliumverbindungen sind fast ausnahmslos sehr schwer zersetzbar und ich habe gefunden, dass das feine Pulver von Beryll selbst bei wiederholtem Abrauchen mit Flusswasserstoffsäure oder Fluorammonium und Salzsäure nur theilweise zerlegt wird. Ich ziehe es daher vor, das Pulver mit Natriumcarbonat zu schmelzen, das Schmelzproduct zuerst mit heissem Wasser, dann mit Salzsäure auszulaugen und die zuletzt gewonnene Lösung mit Platinchlorid zu verdunsten.

3. Chlor.

Die bekannte sehr empfindliche Reaction auf Chlor durch die Bildung von Chlorsilber ist in ihrer unmittelbaren Anwendung für die mikroskopische Analyse von geringem Werth, weil das Chlorsilber als Niederschlag nur amorph erscheint und in verdünnten Lösungen als flockige Masse auftritt, welche in gefärbten, durch suspendirte Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Thonerdehydrat getrübten Flüssigkeiten leicht übersehen werden kann. Behrens, dem man die vorzügliche Methode des mikroskopischen Nachweises von Aluminium als Caesiumalaun verdankt, hat desshalb für den Nachweis von Chlor das Thalliumsulfat empfohlen²⁾, welches in chlor-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 7, 75.

2) Verslagen en Mededeelingen d. k. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. 1881 II. Reeks. Natuurkunde 17. Deel.

haltigen Lösungen einen durch seine Formen charakterisirten Niederschlag von Chlorthallium gibt.

Als ein einfacheres Verfahren kann ich folgendes empfehlen. Man fällt auf dem Objectglase durch Silbernitrat, fügt zu dem Tropfen starke Ammoniakflüssigkeit und lässt verdunsten. Dabei bilden sich sehr bald kleine aber in der Regel gut entwickelte tesserale Krystalle von Chlorsilber, durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet, vorherrschend das Hexaeder und Oktaeder, oft beide in Combination, seltener die Flächen des Rhombendodekaeders.

4. Chrom.

Gewöhnlich reicht die empfindliche Löthrohrreaction der Chromverbindungen aus um auch sehr geringe Mengen von Chrom noch zu erkennen. Charakteristische Mikrokrystalle bildet das Silberchromat, welches beim Zusatz von Silbernitrat zu neutralen oder schwach sauren Lösungen von chromsauren Salzen entsteht. Selbstverständlich ist die Gegenwart von anderen Stoffen, welche mit Silber unlösliche Salze bilden, wie Chlor, Phosphorsäure, Arsensäure etc. ausgeschlossen.

Die in der Natur vorkommenden Chromverbindungen, welche das Chrom meist als Oxyd enthalten, müssen vorher in lösliche Alkalichromate übergeführt werden. Die dafür gewöhnlich vorgeschriebene Operation des Schmelzens mit Salpeter und Soda führt sehr oft nicht zu brauchbaren Resultaten. Leichter und vollständiger erfolgt die Aufschliessung durch Schmelzen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Calciumoxyd, Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat. Am bequemsten und schnellsten wird das Chrom im Chromit und in chromhaltigen Silicaten durch Schmelzen mit Fluorkalium in Kaliumchromat übergeführt. Man führt die Schmelzung am Platindraht in der Oxydationsflamme des Löthrohrs aus, löst das Schmelzproduct in einem Tropfen Wasser, säuert sehr wenig mit Salpetersäure an und fügt Silbernitrat zu.

Durch den Zusatz von Salpetersäure wird das in der Schmelzmasse vorhandene Kaliumcarbonat zerstört und der Bildung des gelblichweissen flockigen Silbercarbonates vorgebeugt.

Bei genügender Verdünnung der Lösungen tritt das Silberchromat in eigenthümlichen Krystallen auf, welche jede Verwechslung ausschliessen. Die einfachsten Formen sind kleine rhombische Täfelchen mit einem spitzen ebenen Winkel von beiläufig 72° . Durch Abstumpfung der stumpfen Ecken des Rhombus gehen symmetrisch sechsseitige, gewöhnlich in die Länge gezogene Lamellen hervor.



Fig. 1. Silberchromat.

Daneben finden sich kleine rectanguläre und quadratische Täfelchen, Stäbchen und sternförmige Gebilde; im Verlaufe der schwächer werdenden Reaction in der Randzone bilden sich x-förmige Durchkreuzungen, grosse doppeltgabelförmige und einfache, langgestreckte, beiderseits gezähnte Skelette. Die Krystalle erscheinen, namentlich die kleineren, oft schwarz und undurchsichtig; sind sie genügend dünn, dann zeigen sie im durchfallenden Lichte eine hyacinthrothe Farbe.

5. Lithium.

Obwohl die spektralanalytische Untersuchung hinreicht, um Spuren von Lithium nachzuweisen, kann es doch Fälle geben, in welchen eine mikroskopische Reaction erwünscht

wäre, namentlich wenn es sich darum handelt, Anhaltspunkte über die relativen Mengen von Lithium zu gewinnen. Behrens hat für den Nachweis des Lithiums das schwerlösliche Carbonat empfohlen¹⁾, welches aus neutralen, nicht zu sehr verdünnten Lithiumsalzlösungen durch Zusatz von Kaliumcarbonat gefällt wird.

Ich habe die mikroskopischen Krystallformen des ebenfalls schwerlöslichen Lithiumphosphates $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ untersucht und dieselben sogar noch constanter und leichter erkennbar gefunden als jene des Carbonates. Es sind vorherrschend kleine, an den Enden abgerundete, seltener gegabelte Prismen oder flache Krystallspindeln, welche zwischen gekreuzten Nicols parallel und rechtwinklig zur Längsaxe auslöschen. Sie bilden gewöhnlich sehr charakteristische kreuzförmige Durchwachsungszwillinge, welche durch weitere Aggregation zu mehrstrahligen Sternen und garbenförmigen Aggregaten werden.



Fig. 2. Lithiumphosphat.

Das Salz bildet sich, wenn man neutrale, nicht allzuweit verdünnte Lithiumlösungen mit Natriumphosphat versetzt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Fällung lässt sich ebenso gut auf dem Objectglase in einem Tropfen der Lösung vornehmen als im Probirkölbehen; auf dem Objectglase pflegen

1) A. a. O.

die Krystalle sogar grösser auszufallen. Man erwärmt dasselbe bis der Flüssigkeitstropfen zu rauchen beginnt. Die Krystalle erscheinen gewöhnlich zuerst am Rande des Tropfens und sind im allgemeinen sehr klein; man hat in den meisten Fällen Vergrösserungen von $\frac{500}{1}$ anzuwenden, um die Formen deutlich unterscheiden zu können.

Die besten Krystalle erhält man aus Lösungen, welche auf 100 ccm Wasser 1--2 g krystallisirtes Lithiumsulfat enthalten.

6. Magnesium.

In der Bildung des krystallisirten Magnesiumammoniumphosphates besitzt man eine Reaction, welche allen Anforderungen an eine mikroskopische Methode entspricht und ebenso als Nachweis für Magnesium, wie für Ammonium und Phosphorsäure brauchbar ist. Für das Magnesium können jedoch auch die verschiedenen Sulfate desselben als mikroskopische Reactionen verwerthet werden, da man es bei der Zersetzung von Silicaten durch Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zunächst mit Salzen der letzten Säure zu thun hat. Ich habe dieselben bezüglich ihrer Krystallformen eingehender Untersuchung unterzogen und folgendes gefunden.

Wenn man zersetzbare Magnesiumverbindungen z. B. Serpentin, Biotit, Chlorit, Meerschaum etc. mit concentrirter Schwefelsäure bis fast zur Trockniss abraucht, den noch feuchten Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auszieht und die Lösung auf dem Objectglas im Exsiccator verdunsten lässt, bilden sich zuletzt kleine sechsseitige Tafeln von gleichen Basiswinkeln, welche, wenn sie einzeln ausgebildet sind und flach auf dem Objectglase liegen, zwischen gekreuzten Nicols bei jeder Drehung dunkel bleiben, in anderen Stellungen jedoch lebhaft polarisiren. An den Rändern grösserer Krystalle lassen sich in der Regel die alternirenden Flächen eines Rhomboeders beobachten. Die Krystalle sind sehr zer-

fließlich und lösen sich wenige Minuten nachdem sie aus dem Exsiccator genommen sind, wieder auf. Bei Zusatz von Wasser, Ammoniak und Natriumammoniumphosphat liefern sie die bekannten Formen des Magnesiumammonium-Phosphates.

Die Reaction ist, obwohl sie des Verdunstens wegen einige Zeit in Anspruch nimmt, nicht unbequem und als controlirender Versuch, während man einen Tropfen der Lösung nach dem gewöhnlichen Verfahren prüft, leicht auszuführen. Die Zerfließlichkeit der Krystalle schliesst Verwechslungen mit anderen Verbindungen von ähnlichen Formen aus.

Die Krystalle gehören nicht der hexagonalen Modification des Magnesiumsulfates mit 7 Mol. Wasser sondern dem zuerst von Schiff¹⁾ untersuchten sauren Salze $\text{Mg H}_2 (\text{SO}_4)_2$ an. Nach Schiff's Angabe krystallisirt letzteres in verschobenen sechseckigen Blättchen.

Wenn man zersetzbare Magnesiumverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Kochen derselben erhitzt und, ohne weiter abzurauchen, einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglas im Exsiccator erkalten lässt, findet man nach einigen Minuten in der Flüssigkeit eine grosse Anzahl von glänzenden prismatischen Krystallen mit schiefliegenden Endflächen, welche dem übersauren Salz $\text{Mg SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2 \text{SO}_4$ angehören. Dasselbe wurde ohne genauere Angaben über seine Formen zuerst von Schultz beschrieben²⁾. Der spitze ebene Winkel der Prismenflächen beträgt beiläufig 50° ; eine Auslöschungsrichtung auf dieser Fläche schneidet die Prismenkante unter c. 16° .

Auch diese Krystalle besitzen viel charakteristisches und lassen sich für den Nachweis des Magnesiums verwerthen.

1) Ann. Pharm. 106, 115.

2) Jahr. Ber. 1868, 153.

Sie sind ebenfalls zerfliesslich, jedoch nicht in dem Grade wie das saure Salz.

Es ist zu bemerken, dass auch Kalkerde, Calciumsulfat etc. von siedender concentrirter Schwefelsäure in beträchtlicher Menge aufgelöst wird. Lässt man einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase bei Luftzutritt erkalten, so scheidet sich bald eine grosse Menge langprismatischer, oft zu garbenförmigen Aggregaten verbundener Krystalle ab, welche parallel der Prismenaxe auslöschen und deshalb mit dem übersauren Magnesiumsalz nicht zu verwechseln sind. Sie gehören dem Salze Ca SO_4 (Anhydrit) an.

Es scheint übrigens noch ein anderes, zwischen den beiden ersten stehendes saures Magnesiumsulfat zu geben. Wenn man entwässertes Bittersalz bis zur Sättigung in kochender concentrirter Schwefelsäure auflöst und einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase über Schwefelsäure erkalten lässt, so zeigen sich zuerst die Krystalle des übersauren Salzes; nach einiger Zeit bilden sich neben ihnen kleine aber scharf ausgebildete Krystalle von rhombischem Habitus, welche sich als die Combination $P. \circ P. m \bar{P}_{\infty}$ deuten lassen; der stumpfe Basiswinkel der Krystalle misst beiläufig 96° , die Auslöschungsrichtungen liegen den Symmetrieebenen parallel; daneben einfachere Täfelchen von rhombischen Umrissen. Auch diese Krystalle lösen sich allmählig wieder auf, dabei kommen schliesslich einzelne sechseitige Tafeln des sauren Salzes zur Erscheinung, welche aber ebenfalls in der Masse, als der Tropfen Wasser aus der Luft anzieht, wieder verschwinden.

7. Molybdän.

Ein mikroskopischer Nachweis für Molybdän gründet sich auf die Bildung des schwerlöslichen phosphormolybdänsauren Kaliums, welches stets in abgerundeten Oktaedern, Hexaedern und Rhombendodekaedern, oft auch in einfach-

brechenden kugligen Formen von gelber Farbe auftritt. Man schmilzt zu dem Zweck ein Körnchen der zu untersuchenden Verbindung mit dem 10fachen Volumen eines Gemenges aus gleichen Theilen Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat (Schwefelmolybdän blos mit Kaliumnitrat), löst das Schmelzproduct in einem Tropfen Wasser auf dem Objectglase, säuert mit Salpetersäure an und fügt eine sehr kleine Menge Natriumphosphat hinzu. War nur wenig der Molybdänverbindung angewendet, so ist es am besten, die Flüssigkeit nach Zusatz des Natriumphosphates auf dem Objectglase ganz eintrocknen zu lassen und hierauf die Krystallkruste wieder mit einem Tropfen Wasser zu befeuchten. Die schwerlöslichen Krystalle des phosphormolybdänsauren Kaliums bleiben dann zurück. Man hat sich zum Gelingen der Reaction wesentlich vor einem Ueberschuss von Natriumphosphat zu hüten, weil das phosphormolybdänsaure Kalium in Phosphaten etwas löslich ist.

Titan.

Für solche Fälle, in welchen die gewöhnlichen Löthrohrreactionen auf Titan in Folge der Gegenwart anderer färbender Metalloxyde unsicher werden, glaube ich die Bildung von Titanfluorkalium $\text{TiK}_2\text{F}_6 + \text{H}_2\text{O}$ als mikroskopischen Nachweis empfehlen zu können. Dieses in kaltem Wasser schwerlösliche Doppelsalz (bei 14° löst sich beiläufig 1 Theil in 100 Wasser), welches monoklin krystallisirt und vermöge seiner optischen Eigenschaften mit dem unter ähnlichen Verhältnissen sich bildenden Kieselfluorkalium nicht verwechselt werden kann, lässt sich aus ganz geringen Mengen Rutil, Sphen etc. in folgender Weise darstellen. Man schmilzt das Pulver der Probe mit der etwa 10–15fachen Menge Fluorkalium am Platindraht und erhält dabei eine in der Hitze ganz klare Perle, die beim Erkalten gelblich emailweiss wird. Das Schmelzproduct lässt man in einem Platin-

schälchen mit einigen Tropfen Wasser zerfallen, entfernt die Lösung durch Decantiren und Absaugen vermittelst Filtrirpapier, löst den weissen Rückstand in einer eben zulänglichen Menge Fluorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und setzt in ganz kleinen Parthien wässriges Kali so lange hinzu, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet ohne dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Meistens besteht der Niederschlag schon aus gut erkennbaren Krystallen von Titanfluorkalium; sollte das nicht der Fall sein, so fügt man noch ein wenig Wasser hinzu, und erwärmt bis sich der Niederschlag ganz oder grösstentheils wieder gelöst hat¹⁾. In einem auf ein Objectglas gebrachten Tropfen der Lösung zeigen sich bei fortschreitender Verdunstung allmählig die äusserst dünnen und deshalb nur schwach polarisirenden Täfelchen des Titanfluorkaliums. Sie repräsentiren vorherrschend die Combination $\alpha P \cdot \alpha P$ und erscheinen, da der Prismenwinkel $91^{\circ} 6'$, der ebene Basiswinkel $90^{\circ} 26'$ misst, als annähernd quadratische und rectanguläre Blättchen, deren Ecken aber meistens durch die beiden verticalen Flächenpaare $\alpha P \times$ und $\alpha P \infty$ abgestumpft sind. Man könnte sie deshalb für tesseral oder tetragonal halten; allein an einzelnen dickeren Lamellen lässt sich ihre, wenn auch schwache Doppelbrechung erkennen, besonders wenn die Blättchen aufrecht auf dem Objectglase stehen.

Wendet man Sphen oder Perowskit zu dem Versuche an, so erhält man neben den Krystallen des Titanfluorkaliums auch eine grössere Menge gekrümmter haarförmiger Krystalliten von starker Polarisation, welche vielleicht dem Calciumdoppelsalz angehören.

Vanadium.

Das sparsame Vorkommen der Vanadinverbindungen kann eine mikroskopische Reaction auf Vanadinsäure wünschenswerth

1) Bei Anwendung von Sphen und Perowskit bleibt immer ein flockiger Rückstand von Fluorcalcium.

erscheinen lassen. Für diesen Zweck lässt sich die Herstellung krystallisirter Ammonium-, Kalium- und Thalliumsalze der Vanadinsäure nach folgendem Verfahren empfehlen.

a) Metavanadinsaures Ammonium. Zur Darstellung dieses in kaltem Wasser schwer löslichen Salzes aus den natürlichen Vanadinverbindungen schmilzt man die zu prüfende Substanz in der Platinschlinge oder auf einem Porzellanscherben mit der 10—15fachen Menge Kaliumnitrat, dem etwas Soda zugesetzt werden kann, vor dem Löthrohre in guter Hitze rasch zusammen, laugt das Schmelzproduct mit einigen Tropfen Wasser aus, bringt einen Tropfen der Lösung auf das Objectglas und legt in die Mitte desselben ein Kryställchen von Salmiak. Während sich letzteres auflöst, setzen sich viele kleine Krystalle von Ammoniummetavanadinat besonders an den Rändern des Tropfens ab. Die kleinsten sind gewöhnlich wetzsteinförmig mit zwei gewölbten und zwei parallelen ebenen Flächen. Grössere Krystalle erscheinen in elliptischen Umrissen oder in der Form eines breiten Beiles. Die Auslöschungsrichtungen liegen den Symmetrieebenen der Formen parallel; die Polarisationserscheinungen sind lebhaft. Löst man die Krystalle auf, indem man einen Tropfen Wasser zugibt und das Objectglas erwärmt, so krystallisirt beim Verdunsten ein Theil des Salzes in Krystallen von gelber Farbe und anderen Formen aus.¹⁾



Fig. 3. Ammoniummetavanadinat.

1) Der Unterschied in der Constitution der beiden Ammoniumvanadinate ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

[1884. Math.-phys. Cl. 4.]

b) Kaliumdivanadinat. Wenn man die, wie vorher angegeben, durch Schmelzen von Vanadinverbindungen mit Salpeter gewonnene Masse mit Wasser auslaugt, erhält man eine alkalisch reagirende Lösung, da beim Schmelzen vor dem Löthrohr ein Theil des Salpeters in Kaliumcarbonat sich umwandelt. Bei vorsichtiger Neutralisation derselben mit Salpetersäure nimmt sie eine selbst auf dem Objectglas deutlich zu erkennende gelbe Farbe an. Dabei bildet sich Kaliumdivanadinat $K_2O(V_2O_5)_2$. Lässt man den Tropfen auf dem Objectglase verdunsten, so erscheinen bald — vornehmlich in der Randzone — neben den farblosen Krystallen von Kaliumnitrat die dünnen aber scharf begränzten Täfelchen des Vanadinats, welches mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Sie sind durchsichtig, von gelber Farbe und lassen sich auf eine rhombische Basis mit einem spitzen ebenen Winkel von beiläufig 77° beziehen. Die stumpfen Ecken des Rhombus sind gewöhnlich abgestumpft, nicht selten auch die spitzen; manchmal walten die abstumpfenden Flächenpaare so sehr vor, dass quadratische oder rectanguläre Tafeln entstehen. Die Krystalle polarisiren lebhaft und löschen parallel den Diagonalen aus.

c) Thalliumvanadinat. Ein schwerlösliches, in seiner Zusammensetzung noch nicht näher untersuchtes¹⁾ aber durch seine Farbe und Krystallform gut charakterisirtes Thalliumvanadinat erhält man, wenn man zu einem Tropfen der wie vorher erhaltenen Lösung von Kaliumdivanadinat allmählig eine geringe Menge Thalliumsulfatlösung treten lässt. Der gelbe Niederschlag, welcher sich dabei bildet, besteht theils aus sehr feinem Krystallpulver, theils aus kleinen und grösseren Täfelchen von rhombischen Umrissen, welche im Habitus den Krystallen des Kaliumdivanadinates

1) Der Farbe und den Entstehungsbedingungen nach ist das Salz vielleicht Carnelly's Thalliumpyrovanadinat $Tl_4V_2O_7$. Vgl. Ann. Pharm. 166, 155.

ähnlich sind; der spitze ebene Winkel der Rhombenfläche von 68° unterscheidet sie genügend sicher vom Kaliumsalz. Sie polarisiren lebhaft und löschen nach den Diagonalen aus. Verwachsungen mehrerer Krystalle nach dem Brachypinakoid, unregelmässige Gruppierungen und Verzerrungen derselben nach der Makredigonale sind häufig.

Splitterchen Vanadinit von 2–3 mg Gewicht reichen aus um alle vorherbeschriebenen Reactionen mit sicherstem Erfolg durchführen zu lassen.

Ich habe auch die Vanadate des Silbers bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur mikroskopischen Analyse geprüft; sie stehen jedoch in Bezug auf die Stetigkeit ihrer Formen den vorherbeschriebenen Salzen weit nach.

Wolfram.

Unter den zahlreichen gut krystallisirenden Verbindungen des Wolframs ist das wolframsaure Calcium verhältnissmässig am leichtesten zu erhalten und deshalb für eine mikroskopische Reaction auf Wolfram zu empfehlen. Dieses in Wasser unlösliche Salz bildet sich stets als weisser Niederschlag, wenn man zu einer Auflösung von normalem wolframsaurem Kalium eine Lösung von Chlorealcium hinzufügt. Der Niederschlag ist bei genügender Verdünnung des Wolframsalzes krystallisirt und besteht aus sehr kleinen, würfelförmlichen, meist etwas gerundeten Körperchen, quadratischen Tafeln und beiderseits zugespitzten Prismen des tetragonalen Systems. Die Krystalle bleiben selbst bei Anwendung starker Verdünnungen sehr klein und erst bei mindestens 500facher Vergrösserung gut zu erkennen.

Aus sehr geringen Mengen der gewöhnlichsten Wolframverbindung, des Wolframits, lässt sich das Salz auf zweierlei Weise gewinnen. Beim Schmelzen des Pulvers mit Kaliumnitrat (auf einem Porcellanscherven oder in der Platinschlinge) erhält man ein durch mangansaures Kalium grüngelbtes

Email, welches sich in einem Tropfen Wasser leicht unter Abscheidung flockiger Hydroxyde von Eisen und Mangan löst. Dabei wird die anfangs grünliche Lösung roth und endlich farblos. Man verdünnt sie ausreichend und fügt dann eine geringe Menge Chlorcalciumlösung hinzu.

Noch einfacher, aber in den Resultaten weniger befriedigend, gelangt man durch Schmelzen von Wolframit mit der 15—20 fachen Menge Chlorcalcium in der Platinschlinge zu dem Salze. Man laugt das Schmelzproduct mit heissem Wasser aus, dem eine geringe Menge Essigsäure zugesetzt ist und findet die tetragonalen Krystalle des Wolframates im ungelösten Rückstande.

• Wolframsaure Salze behandelt man nach der ersten Methode mit Kaliumcarbonat, dem die Hälfte Kaliumnitrat zugesetzt wird. •

Herr L. v. Seidel legt eine ihm von dem correspondirenden Mitgliede der Classe, Herrn J. Lüroth in Freiburg, übersandte Abhandlung vor:

„Ueber die kanonischen Perioden der Abel'schen Integrale“

welche in den Denkschriften Aufnahme finden wird.
