

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

1883. Heft III.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1884.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 1. December 1883.

Herr K. Haushofer legt eine Abhandlung vor:

„Beiträge zur mikroskopischen Analyse.“

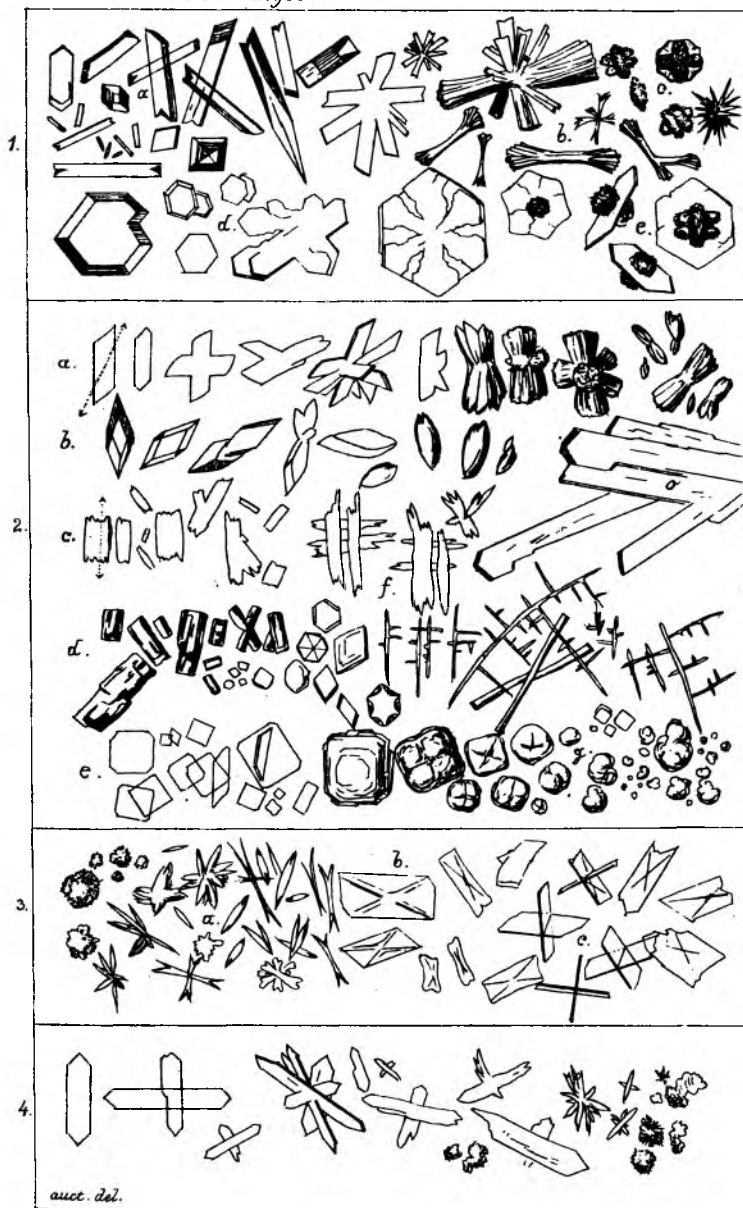
(Mit einer lith. Tafel.)

Die Methoden, welche darauf abzielen, die Gegenwart gewisser Stoffe durch krystallisirte Verbindungen derselben unter dem Mikroskop nachzuweisen, haben, wie die Arbeiten von Bořický¹⁾, Behrens²⁾ und O. Lehmann³⁾ zeigen, in dem letzten Decennium grössere Beachtung gefunden und es ist nicht zu bestreiten, dass sie in manchen Fällen als brauchbare Hilfsmittel bei der Analyse sich erweisen können. Der mikroskopische Nachweis des Calciums als Gyps, des Urans als essigsaures Uranylnatrium, des Natriums als Kieselfluornatrium lässt sich den schärfsten analytischen Methoden zur Seite stellen. Eine praktische Bedeutung werden die mikroskopischen Methoden vorzugsweise dann gewinnen, wenn man mit sehr geringen Substanzmengen und mit Stoffen zu thun hat, für welche man besonders empfindliche Reactionen noch nicht besitzt.

1) Elemente einer neuen chem. mikr. Mineral- und Gesteinsanalyse — Archiv f. d. naturh. Landesdurchforsch. Böhmens 1877.

2) Verslagen en Meded. d. k. Akad. v. Wetensch. z. Amsterdam 1881.

3) Zeitschr. f. Krystallographie 1, 453; 6, 48, 580.



Seit mehreren Jahren mit einer Aufgabe in dieser Richtung beschäftigt, habe ich in der letzten Zeit speciell die Cerium-, Thorium- und Yttriumsalze, sowie einige Verbindungen der Niob- und Tantalsäure studirt und in der Darstellung gewisser Verbindungen derselben, die sich durch Stetigkeit in der Krystallisation auszeichnen, zum Nachweis dieser Stoffe Methoden gefunden, die auch bei sehr geringen Substanzmengen anwendbar erscheinen.

Was zunächst das Cerium anlangt, so wäre darauf aufmerksam zu machen, dass zwei Sulfate desselben bekannt sind, die eine grosse Krystallisationsfähigkeit besitzen: erstens das schon von Marignac¹⁾ untersuchte hexagonale Salz der Zusammensetzung $Ce_2S_3O_{12} + 9H_2O$ und ein durch Descloizeaux²⁾ zuerst beschriebenes monoklines Salz von noch unbekanntem Wassergehalt. Wenn man ceriumhaltige Mineralien z. B. Cerit, Orthit, Fluocerit etc. mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockniss abraucht, den Rückstand mit einer unzulänglichen Menge Wasser auslaugt und die Lösung, welcher noch ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wird³⁾, verdunsten lässt, bilden sich zuerst die Krystalle des monoklinen Salzes; löst man diese in einer grösseren Menge Wasser wieder auf, so erhält man beim Verdunsten Krystalle des hexagonalen Salzes. Beide sind in ihrem Habitus und optischen Verhalten gut charakterisirt und leicht wieder zu erkennen. Beide bilden vorzugsweise prismatische Krystalle, welche gewöhnlich zu radial angeordneten Gruppen verwachsen sind und auch in ihren doppelfächerförmigen Wachstumsgruppen eine gewisse Aehnlichkeit besitzen. Leider ist es mir trotz zahlloser Versuche nicht gelungen, Verbindungen herzustellen, in welchen sich Cerium, Lanthan und

1) Arch. sc. ph. nat. 1873.

2) Ann. d. Mines 1858. Wahrscheinlich $Ce_2S_3O_{12} + 8aq$.

3) Dadurch wird die Verdunstung etwas verzögert und das Wachsthum der Krystalle begünstigt.

Didym krystallographisch unterscheiden liessen. In allen besser krystallisirenden Salzen erwiesen sich diese drei Stoffe vollkommen isomorph.

Auch die krystallographisch schon bekannten monoklinen Sulfate des Yttriums — $Y_2S_3O_{12} + 8H_2O^1)$ und des Thoriums $ThS_2O_8 + 9H_2O^2)$ eignen sich vermöge ihrer morphologischen Eigenschaften zum Nachweis dieser Stoffe unter dem Mikroskop und können aus den meisten ihrer natürlichen Verbindungen auf dem vorher beschriebenen Wege dargestellt werden. Das Yttriumsulfat repräsentirt in den vollkommener ausgebildeten Krystallen, die sich gewöhnlich aus stärkeren Lösungen bei langsamer Verdunstung bilden, die Combination — $P \infty \cdot P^{1/2} \cdot \infty P \infty$ in dicktafelförmiger Ausbildung, stets mit vorwaltendem Hemidoma; manchmal erinnern die Krystalle an die rhomboëderähnlichen Gestalten des Eisenvitriols. Die meisten aber bilden rhombische, an der spitzen Ecke abgestumpfte Tafeln, welche durch Zerrformen in blattförmig gefiederte und gelappte Aggregate übergehen. Letztere könnte man mit dem Berylliumsulfat $BeSO_4 + 4H_2O$ in seinen Wachstumsformen verwechseln; sie zeigen jedoch viel lebhaftere Polarisationserscheinungen als letzteres und charakterisiren sich durch ihr Verhalten gegen Oxalsäure.

Wenn man thoriumhaltige Mineralien (Thorit, Orangit, Monazit, Aeschinit) in ähnlicher Weise mit Schwefelsäure behandelt und die noch etwas freie Schwefelsäure haltende Lösung verdunstet, scheidet sich in der Regel zuerst eine ganz geringe Menge Gyps ab; hierauf bildet sich eine Krystallisation von zahlreichen kleinen und grösseren warzenförmigen Aggregaten, welche bei grösserem Umfange eine blassgelbe Farbe besitzen und aus zahlreichen durcheinander-

1) Rammelsberg Pogg. Ann. 155, 579.

2) Nordenskiöld Pogg. Ann. 119, 50.

gewachsenen Krystalltafeln von oktagonalem Umrisse bestehen. Sie gehören dem Salze $\text{ThS}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$ an. Schliesslich — am sichersten aber bei wiederholtem Umkrystallisiren unter Zusatz von wenig Schwefelsäure, stellen sich neben den ersten Formen die monoklinen Gestalten des Salzes $\text{ThS}_2\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O}$ in zwei verschiedenen Typen ein: entweder spitzpyramidale Combinationen oder seltener die kurzprismatischen Formen, welche an grösseren Krystallen des Salzes beobachtet sind.

Als besonders geeignet für den mikroskopischen Nachweis der genannten Erden empfehlen sich die Oxalate derselben, welche stets ausgezeichnete Mikrokrystalle bilden, vorausgesetzt, dass die Fällung derselben unter bestimmten Bedingungen stattfand.

Ein Ceriumoxalat mit 24 Mol. Wasser ($\text{Ce}_2\text{C}_6\text{O}_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$) wurde krystallographisch durch Lang untersucht und als monoklin beschrieben.¹⁾ Die durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammon in Ceriumlösungen hervorgebrachten Niederschläge gehören, je nachdem sie aus kalter oder heisser Lösung gefällt wurden, zwei anscheinend verschiedenen Formenreihen an; es muss weiteren Untersuchungen überlassen werden, zu entscheiden, ob sie, wie ich vermuthete, identisch sind und das Lang'sche Salz damit übereinstimmt.

Fällt man verdünnte Ceriumlösungen — sei es nun Ceriumsulfat oder Chlorid — bei gewöhnlicher Temperatur durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammon, so bildet sich ein anfangs flockiger Niederschlag, der jedoch bald krystallinisch wird und aus feinen, beiderseits zugespitzten, oft auch an den Enden gegabelten und gezähnten Prismen besteht (Fig. 3a). Die Auslöschungsrichtung derselben liegt nicht parallel und rechtwinklig zur Längsaxe; die Polarisationserscheinungen sind lebhaft. Bei etwas stärkeren Lösungen vereinigen sich die Prismen zu radialangeordneten Gruppen.

1) Zeitschr. f. Chem. u. Pharmacie 1862, 688.

Aus heissen sehr verdünnten Lösungen fällt ein Salz in ziemlich grossen aber sehr dünnen rhomboidalen Blättchen, deren spitzer ebener Winkel zu 86° gemessen wurde (Fig. 3b). Nicht selten ist die stumpfe Ecke des Rhomboides durch eine Fläche abgestumpft, welche gegen die Langseite einen (ebenen) Winkel von 118° einschliesst. Einzelne scharf ausgebildete Tafeln zeigen blos die Winkel 118° und 62° . Gewöhnlich zeigen sie zwei Wachstumsrippen, welche diagonal liegen und eine Art Briefcouvertform bedingen. Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Langseite der Parallelogramme unter c. 27° und verbindet ungefähr die beiden stumpfen Winkel derselben. Von diesen Tafeln finden sich Uebergänge zu schmälern Lamellen und endlich zu stäbchenförmigen Krystallen, an welchen oft noch die beschriebenen Wachstumsrippen zu erkennen sind.

Als sehr charakteristisch erscheint die Verwachsung zweier Lamellen in der Art, dass die grossen Flächen in zwei annähernd rechtwinklig sich schneidende Ebenen fallen (Fig. 3c). Aus dem Umstande, dass die Auslöschungsrichtungen jener Lamellen, welche mit ihrer Fläche vertical stehen, in die Ebene der Blätter und rechtwinklig darauf fallen, muss man folgern, dass die Krystalle dem monoklinen System angehören.

In den Krystallformen, welche das Yttriumoxalat bei seiner Fällung durch Oxalsäure aus neutralen oder schwach sauren Yttriumlösungen bildet, lassen sich fünf verschiedene Typen unterscheiden: 1. kleine, anscheinend monokline Lamellen vom Habitus der Gypskrystalle (Fig. 2a), oft in kreuzförmiger Verwachsung und in büschelförmigen Aggregaten. Die Auslöschungsrichtung schneidet die Längskante unter c. 24° . Diese Formen bilden sich gewöhnlich vorübergehend, wenn man stärkere Lösungen von Yttererdsalzen mit Oxalsäure auf dem Objectglas zusammentreten lässt. 2. Spitze rhomboëderähnliche Formen, welche den

Auslöschungsverhältnissen nach wahrscheinlich ebenfalls monoklin und vielleicht nur eine Variante von 1 sind (Fig. 2b).¹⁾

3. Kleine rectanguläre Lamellen, welche gewöhnlich an den Enden gegabelt oder ausgezähnt, oft zu kreuz- und gitterförmigen Gruppen verbunden sind (Fig. 2c). Sie zeigen, wie die vorher beschriebenen, lebhaft polarisationserscheinungen und löschen parallel und rechtwinklig zu ihrer Langseite aus. 4. Kürzere und längere unregelmässig cannelirte Säulchen, welche in ihrem Ansehen an die prismatischen Sechslinge des Arragonit erinnern (Fig. 2d). Gelingt es, solche zu beobachten, welche aufrecht auf dem Objectglase stehen, so zeigt es sich, dass sie meistens einen 6eckigen Querschnitt besitzen und in der That sind diese Formen Sechslinge des rhombischen Systems, wie sich aus der Beobachtung im polarisirten Lichte ergibt. Selten finden sich Krystalle von einfachem Bau mit rhombischem Querschnitte. Solche konnte ich häufiger an dem übrigens isomorphen Erbiumoxalat beobachten und den spitzen ebenen Basiswinkel dabei zu $72-73^{\circ}$ messen.

Neben diesen prismatischen Formen, welche immer bei der Fällung aus sehr verdünnten heissen Lösungen entstehen, stellen sich stets langspießige, oft gekrümmte Krystallnadeln ein, von welchen andere unter rechten Winkeln abzweigen; an den letzteren befindet sich in der Regel eine dritte Generation von rechtwinklig angesetzten Dornen. Durch diese Wachstumsformen hängen die Typen 3 und 4 zusammen und ich zweifle nicht, dass sie nur Formvarianten einer Reihe sind (Fig. 2f).

5. Vollkommen quadratische oder durch Abstumpfung der Ecken oktagonale dünne Tafeln, welche, wenn sie flach auf dem Objectglase liegen, zwischen gekreuzten Nicols

1) Die in Fig. 2 mit o bezeichneten Formen gehören der Oxalsäure an.

dunkel bleiben, demnach sicher tetragonal sind (Fig. 2e). Durch Aggregation bilden sie dicktafelförmige Massen von annähernd quadratischem Umrisse mit zwei Einschnürungen, welche entweder den Seiten oder den Diagonalen parallel liegen; in stärkeren Lösungen bilden sie kuglige und knospenförmige Gruppen (Fig. 2g).

Die Formen 1 und 2 sind labil, erscheinen verhältnissmässig selten und setzen sich in der Regel unter der Flüssigkeit schliesslich in die Formen von 4 und 5 um.

Verdunstet man auf einem Objectglas einen Tropfen einer Yttriumsulfatlösung bis sich die Krystalle dieses Salzes gebildet haben und lässt dann von der Seite her einen Tropfen starker Oxalsäure an die Krystalle treten, so beobachtet man, wie sich auf den letzteren massenhaft die knospenförmigen Gruppen des Salzes 5 entwickeln und kann gewöhnlich im Verlaufe der Einwirkung auch die labilen Formen 1 und 2 entstehen und verschwinden sehen. Am Schlusse der Einwirkung bildet sich ausschliesslich das tetragonale Salz und zwar um so vollkommener, je schwächer die Einwirkung wird.

Auch durch Fällung sehr verdünnter heisser Lösungen von Yttriumsulfat durch oxalsaures Ammon erhält man einen krystallinen Niederschlag, der aus sehr dünnen quadratischen und oktagonalen Blättchen des tetragonalen Systems besteht.¹⁾

Bei Anwendung von neutralem Kaliumoxalat als Fällungsmittel erhielt ich in der Regel aus sehr verdünnten Lösungen tetragonale Pyramiden von oktaëderähnlichen Verhältnissen — einer auch am Calciumoxalat vorkommenden Form ähnlich.

Es ist zu erwähnen, dass die Untersuchungen, welche

1) Da dieser Niederschlag allem Anscheine nach mit dem Oxalat des Typus 5 übereinstimmt, scheint die Angabe, dass durch oxalsaures Ammon aus Yttererdelösungen Doppelsalze gefällt werden, einer neuen Prüfung zu bedürfen.

ich bezüglich des Erbiumsulfates und -oxalates anstellte, die vollständige morphologische Uebereinstimmung dieser Verbindungen mit den analogen Yttriumsalzen ergaben.

Eine den Formen nach mögliche Verwechslung des tetragonalen Yttriumoxalates mit oxalsaurem Kalk ist durch das Verhalten gegen Schwefelsäure ausgeschlossen. Es genügt, ein Tröpfchen Schwefelsäure auf die Krystalle zu bringen, um bald wieder die bekannten Formen des Yttriumsulfates entstehen zu sehen; oxalsaurer Kalk setzt sich mit Schwefelsäure ziemlich schnell in Gyps um.

Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Thoriumsulfatlösung mit verdünnter Oxalsäure, so entsteht sofort ein weisser flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird und vorherrschend aus langgestreckten, im Umriss 6seitigen Täfelchen besteht, welche parallel und rechtwinklig zur Längsaxe auslöschten und wahrscheinlich dem rhombischen System angehören (Fig. 4). Der spitze ebene Winkel an den Enden der Lamellen beträgt 68° .

Als charakteristisch muss eine kreuzförmige Verwachsung zweier Lamellen gelten, bei welcher ihre Längsaxen sich unter 90° schneiden, während die Lamellen selbst in eine Ebene fallen. Ausserdem finden sich stern- und büschelförmige Gruppen.

In manchen Fällen können auch die Doppelsalze dieser Stoffe mit Kaliumsulfat für die mikroskopische Diagnostik beigezogen werden, obwohl sie nicht so charakteristisch sind wie die Oxalate und auch keine Unterscheidung der drei Stoffe gestatten. Das Kaliumceriumsulfat krystallisiert, als Niederschlag aus sehr verdünnten Lösungen erhalten, in sehr scharf ausgebildeten hexagonalen Tafeln; aus stärkeren Lösungen bilden sich kuglige Aggregate, die aus Anhäufungen solcher Krystalle bestehen. Auch das Kaliumthoriumsulfat kann in hexagonalen Täfelchen erhalten werden, die aber gewöhnlich zu wetzsteinähnlichen Formen in die Länge ge-

zerzt sind. Ich habe gefunden, dass auch das Kalium-Zirkoniumsulfat in denselben Krystallen auftritt; dieser Umstand lässt auf das grosse Gestaltungsvermögen des Kaliumsulfates, von welchem ja auch eine hexagonale Form bekannt ist, in diesen Doppelsalzen schliessen.

Der Nachweis des Niob und Tantal und besonders ihre Unterscheidung ist bekanntlich mit einigen Schwierigkeiten verbunden, wenn man nur geringe Mengen von Verbindungen derselben zur Verfügung hat. Ich kann als ein zuverlässiges, auch bei sehr geringen Substanzmengen noch anwendbares Verfahren zu ihrem Nachweis die Herstellung der krystallisirten Natronsalze beider Säuren empfehlen, welche auf zweierlei Weise zu gewinnen sind.

Wenn man das feine Pulver der natürlichen Niob- und Tantalverbindungen (Columbit, Tantalit, Yttrotantalit, Fergusonit etc.) in geschmolzenes bis zur Rothgluth erhitztes Natron einträgt, so findet unter lebhafter Einwirkung die Zerlegung derselben statt. Das Schmelzen kann unbeschadet des Erfolges anstatt in einem silbernen auch in einem eisernen Tiegel geschehen. Beim Auflösen der Schmelzmasse in wenig Wasser bilden sich wasserhaltige Salze der Tantal- und Niobsäure von noch zu bestimmender Zusammensetzung, welche in starker Natronlauge unlöslich sind und sich als Bodensatz abscheiden, durch die beigemengten Hydroxyde des Eisens und Mangans braun gefärbt. Sie sind stets krystallisirt und erscheinen unter dem Mikroskop als feine, farblose, an den Enden sehr oft mit einem einspringenden Winkel versehene Prismen, welche parallel und rechtwinklig zu ihrer Längsaxe auslöschen (Fig. 1a). Die Beschaffenheit der Enden gestattet kein sicheres Urtheil über das System, welchem die Krystalle angehören. Es finden sich hie und da schief liegende Endflächen, die aber in der Lage so sehr wechseln,

dass man sie für Vicinalflächen halten muss. Dessenungeachtet bin ich geneigt, die Krystalle für rhombisch zu halten, weil die Auslöschungsrichtungen auf Flächen, welche annähernd rechtwinklig zur Längsaxe der Prismen stehen, genau diagonal liegen. Ein Unterschied in den Formen, je nachdem man reine Niob- oder Tantalsäure zu dem Versuche verwendet, besteht nicht.

Selbst durch Schmelzen geringer Mengen von Tantal- oder Niobsäure mit kohlensaurem oder kaustischem Natron in der Platinschlinge und Auflösen der trüben Perle in einem Tropfen Wasser erhält man dieselben Natronsalze, wenn gleich die Krystalle nicht so gut ausgebildet erscheinen, wie bei der Operation mit grösseren Mengen. Ebenso verhalten sich Tantalit, Columbit, Yttrotantalit.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Krystalle, wenn man sie auf dem Objectglas mit einem Tropfen Salzsäure in Berührung bringt. Sie werden sofort zersetzt, indem sie in die Hydrate der Säuren übergehen, allein ohne zunächst ihre Form und Durchsichtigkeit zu verlieren; im polarisirten Lichte erscheinen sie jedoch nun isotrop. In diesem Zustande und bei Gegenwart von Salzsäure nehmen sie durch Zusatz von Gallus- oder Gerbsäure eine gelbe Farbe an, die bei reiner Niobsäure sich dem Ziegelrothen nähert. Unter dem Mikroskop zeigen sich beide Farben so wenig intensiv, dass es dadurch nicht möglich wird, die Säuren sicher von einander zu unterscheiden.

Auch die bekannte Reduction der Säurehydrate zu blauen Oxyden bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure erscheint an so geringen Mengen, wie man sie unter dem Mikroskop handhaben kann, nicht übermässig deutlich.

Die ursprünglichen Natronsalze beider Säuren sind auch nach dem Abgiessen der Natronlauge in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in siedendem löslich. Dabei darf man nicht allzulang erhitzen, weil sich die Verbindungen sehr leicht

unter Bildung saurer, schlecht krystallisirbarer Salze zersetzen. Es empfiehlt sich, der Lösung dabei etwas freies Natron zu lassen.

Aus der von natürlichen Niobaten herrührenden Lösung krystallisiren beim Erkalten oder Verdunsten: 1. das durch Marignac ¹⁾ gefundene tantalsaure Natron von der Zusammensetzung $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Ta}_2\text{O}_5 + 25 \text{H}_2\text{O}$ in ziemlich grossen, dünnen, aber scharf ausgebildeten hexagonalen Tafeln, deren Ränder gewöhnlich durch Pyramidenflächen zugeschärft sind (Fig. 1d) und 2. ein Salz in Formen, welche in jeder Beziehung mit den zuerst beschriebenen prismatischen vollkommen übereinstimmen. Man ist berechtigt, es für das von Marignac als nicht krystallisirbar bezeichnete Niobat zu betrachten; denn es herrscht um so mehr gegenüber dem hexagonalen vor, je niobreichere Columbite zur Schmelzung verwendet waren; bei Anwendung reiner Tantalsäure zeigen sich ausschliesslich die hexagonalen Krystalle.

Diese Salze werden durch Salzsäure ebenso wie das ursprüngliche zersetzt, ohne die Form zu verlieren; doch trüben sich die hexagonalen Tafeln rasch, während die Prismen durchsichtig bleiben, sich aber als isotrop erweisen.

Die daraus abgeschiedenen Säurehydrate verhalten sich natürlich gegen Gallus- oder Gerbsäure sowie gegen Zink gerade so wie die aus den ursprünglichen Natronsalzen dargestellten und man sieht auf einem Uhrglas die hexagonalen Tafeln, welche man aus Columbiten (z. B. von Haddam, Bodenmais) neben einer überwiegenden Menge von prismatischen Krystallen erhalten, ebenso wie die letzteren mit Schwefelsäure und Zink eine blassblaue Farbe annehmen.

Noch besser und insbesondere für sehr geringe Substanzmengen — ich habe noch bei 1^{mg} Columbit ganz scharfe Resultate erhalten — dürfte folgende Methode zum Nach-

1) Ann. Chim. Phys. 9, 265.

weise beider Säuren sein. Tantalsäure und Niobsäure lösen sich beim Erhitzen in einer Perle von geschmolzener Phosphorsäure vor dem Löthrohr langsam aber vollständig auf. Wenn man das fein gepulverte Glas in etwa 3^{cm} heissem Wasser löst, gehen auch die Columbidsäuren vollständig in Lösung. Bringt man einige Tropfen der Lösung auf ein flaches Uhrglas und übersättigt sie mit Natronlauge, so bilden sich in derselben die prismatischen Krystalle der Natronsalze von Ta_2O_5 und Nb_2O_5 , durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und ihr Verhalten gegen Salzsäure charakterisirt.

Von den natürlichen Tantalaten und Niobaten verhalten sich Tantalit, Columbit, Ytrotantalit und Fergusonit ebenso. Bei Columbiten, welche wie der von Haddam, eine erhebliche Menge Tantalsäure enthalten, bildet sich, wenn die wässrige Lösung ziemlich verdünnt war, zugleich das hexagonale tantalsaure Natron in seinen charakteristischen dünnen Tafeln, deren Mitte manchmal von eigenthümlich angeordneten Krystallbüscheln — wahrscheinlich desselben Salzes durchbrochen erscheint (Fig. 1e). Das niobsaure Natron zeigt bei diesem Verfahren mehr als bei der Schmelzung mit Natronhydrat die Neigung zur Aggregation. Die kleinen prismatischen Krystalle besitzen häufig büschelförmige Enden und erscheinen zu zierlichen sternförmigen Gruppen verwachsen (Fig. 1b).

An diesen Versuch lässt sich eine Reaction zum Nachweise der Columbidsäuren knüpfen, die wegen ihrer Einfachheit Empfehlung verdient. Setzt man zu der wässrigen Lösung des Phosphorsäureglases, welche man bei der vorhergehenden Operation erhalten, eine kleine Menge Zinkstaub und ein paar Tropfen Schwefelsäure, so nimmt die klare Lösung in weniger Zeit als einer Minute eine schöne saphirblaue Farbe an, welche in verkorkter Probirrhöhre noch nach 24 Stunden deutlich zu erkennen ist. Allmählig wird die

filtrirte Lösung farblos; durch erneuten Zusatz von Zinkstaub kann man die blaue Farbe wieder erhalten.

Ich habe in dieser Beziehung ausser den reinen Säuren das Verhalten des Columbit, Tantalit, Fergusonit, Yttrotantalit, Polykras, Wöhlerit und Euxenit geprüft und bei allen das gleiche Resultat erhalten.

Ich habe mich ferner überzeugt, dass die Gegenwart selbst von viel Titansäure die Reaction nicht stört; das gleiche gilt von Wolfram. Reine Titansäure und Rutil auf gleiche Weise behandelt gaben mit Zinkstaub und Schwefelsäure keine Reductionsfarben; bei Gegenwart von Wolfram wird das Phosphorsäureglas schön blau; die Lösung ist farblos, geht aber bei Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure sehr schnell durch Violett ins Bräunlichweingelbe über (von Wolframdioxyd).

Erklärung der Tafel.

1. a Natronsalze der Niob- und Tantalsäure, durch Schmelzung mit Natron erhalten.
 a u. b Natronsalz der Niobsäure, umkrystallisirt.
 c, d u. e Natronsalz der Tantalsäure, umkrystallisirt.
 2. Oxalate der Yttriums.
 a u. b monoklines Salz.
 c, d u. f rhombisches Salz.
 e u. g tetragonales Salz.
 o Oxalsäure.
 3. Oxalat des Ceriums.
 a aus kalter Lösung.
 b u. c aus heisser Lösung.
 4. Oxalat des Thoriums,
-