

Ueber einige Chromidschwefelcyanverbindungen ;

von Dr. *Joseph Roesler*
aus Warschau.

Von den Schwefelcyanverbindungen des Chroms war bisher nichts bekannt, es war aber sehr wahrscheinlich, dass den von Kaiser *) untersuchten Cyandoppelsalzen dieses Metalles auch Rhodanverbindungen entsprächen. Die Darstellung solcher Salze stellte ich mir bei der folgenden Untersuchung zur Aufgabe.

Während ich mit der Arbeit beschäftigt war, beschrieb Clasen **) das Schwefelcyanchromid, eine Verbindung, die er darstellte durch Auflösen von Chromoxyd in Schwefelcyanwasserstoffsäure und die ich ebenfalls erhielt als Zersetzungsproduct der Chromidrhodanwasserstoffsäure.

Chromidrhodankalium. — Vermischt man die mäßig concentrirten wässerigen Lösungen von 6 Theilen Rhodankalium und 5 Th. Chromalaun, so tritt augenblicklich keine merkliche Reaction ein, sehr langsam geht nur die violette Farbe des Chromalauns in Weinroth über. Die Einwirkung der beiden Salze auf einander ist energischer, wenn man das Gemisch der Lösungen erwärmt. Sind beide Salze rein, so verläuft die Reaction ganz ruhig, es tritt keine Gasentwicklung ein und die Lösung bleibt vollständig klar. Am Besten ist es, man erwärmt das Gemisch etwa zwei Stunden lang bis nahe zum Sieden. Dadurch wird die Flüssigkeit tief dunkelgrün, beim Erkalten wird sie aber sofort wieder prachtvoll roth, ein Zeichen, dass keine bedeutende Menge von Chromalaun

*) Diese Annalen Supplementbd. III, 163.

**) Journ. f. pract. Chemie XCVI, 349.

mehr in Lösung ist. Durch Krystallisation lassen sich die schwefelsauren Salze nicht gut von der neuen Verbindung trennen, leicht gelingt das aber durch Zusatz von Alkohol. Man versetzt die rothe Flüssigkeit so lange mit Alkohol, bis eine abfiltrirte Probe durch ferneren Zusatz von Weingeist keine Fällung mehr giebt. Die schwefelsauren Salze scheiden sich in Form eines pulverigen Niederschlages ab; von diesem filtrirt man die rothe Lösung ab und dampft dieselbe bis zur Krystallisation ein. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist bekommt man das Salz leicht rein und in schönen Krystallen; aus wässeriger Lösung krystallisirt die Verbindung weniger leicht. Man kann auch in der Art verfahren, dafs man das Gemisch von Kaliumrhodanür und Chromalaun zuerst längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, dann im Wasserbade so weit eindampft, dafs das Ganze beim Erkalten zu einer rothen Krystallmasse erstarrt und diese nun mit Weingeist auszieht. Hier gelingt es aber nie, den schwefelsauren Salzen alle Rhodanverbindungen zu entziehen.

Das Chromidrhodankalium bekommt man so in ganz dunkeln, fast schwarzen Krystallen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Sie sind luftbeständig und verändern sich auch über Schwefelsäure nicht. Beim jedesmaligen Erwärmen färben sie sich dunkel, werden aber beim Erkalten wieder schön roth. Erst bei 110° verlieren sie ihr Krystallwasser und sind dann nicht mehr durchsichtig; höher erhitzt wird das Salz weiter zersetzt.

Zur Analyse wurden die lufttrockenen Krystalle bei 110° getrocknet, dann mit rauchender Salpetersäure oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt. Eine andere Portion wurde mit Salzsäure gekocht, darauf durch Ammoniak das Chromoxyd ausgefällt und das Filtrat von dem letzteren zur Trockne verdampft und geglüht, um das Kalium als Chlorkalium zu bestimmen. Zur directen

Bestimmung des Kohlenstoffs verbrannte ich eine abgewogene Menge des Salzes nach Art der organischen Elementaranalyse.

2,8005 Grm. verloren bei 110° 0,348 Grm. Wasser = 12,42 pC.

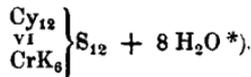
1,6880 Grm. gaben 4,0020 BaSO₄ = 0,5496 Grm. S = 32,54 pC.,
entsprechend 26,44 pC. Cyan.

1,3285 Grm. gaben 0,1707 CrO₃ = 0,1171 Grm. Cr = 8,81 pC.

1,3285 Grm. gaben 0,4910 KCl = 0,2575 Grm. K = 19,44 pC.

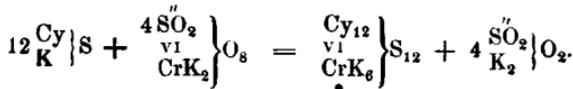
1,0655 Grm. gaben 0,4755 CO₂ = 0,2808 Grm. CN = 26,38 pC.

Danach hat das Salz die Formel :



	berechnet		gefunden	
Cr	105	8,89	8,81	8,83
6 K	234,66	19,89	19,44	—
12 Cy	312	26,45	26,44	26,38
12 S	384	32,55	32,54	32,52
8 H ₂ O	144	12,22	12,42	—
		100,00.		

Die Bildung des Salzes geschieht nach der Gleichung :



Die Krystalle des Kaliumsalzes gehören nach den Messungen des Herrn Prof. Voit in das quadratische System. 1 Theil der Verbindung löst sich in 0,72 Th. Wasser und in 0,94 Th. Weingeist.

Kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium bringen selbst beim Kochen in der Lösung des Chromidrhodankaliums

*) O = 16, S = 32, C = 12, Cr = 105, Ba = 137, Pb = 207.
Vergleiche darüber Weltzien, Silicate, Einleitung S. XIII.

keine Veränderung hervor; verdünnte Natronlauge wirkt in der Kälte auch nicht, durch Erwärmen mit Natronlauge wird Chromoxyd abgeschieden. Ammoniak zerstört die Verbindung erst nach längerem Kochen.

Verdünnte Salzsäure zersetzt das Salz in der Kälte nicht. Man erkennt das leicht daran, daß die Farbe der Lösung beim Versetzen mit Eisenchlorid und Salzsäure sich nicht ändert. Kocht man die Flüssigkeit aber, so wird sie blutroth, unter Bildung von Ferridrhodanür. Setzt man zu der concentrirten Lösung des Salzes concentrirte Salzsäure, so scheidet sich Chlorkalium ab, dem ein gelbes, sehr viel Schwefel enthaltendes Pulver beigemischt ist. In siedendem Wasser löst sich der gelbe Körper theilweise auf und krytallisirt beim Erkalten in gelben Nadeln wieder aus. Derselbe scheint Persulfocycansäure zu sein. Beim Abdampfen des Kaliumsalzes mit Salzsäure wird es vollständig zersetzt, unter Bildung von Chromidchlorür und Chlorkalium. Von Salpetersäure, namentlich rauchender, wird die Verbindung sehr leicht oxydirt.

Das Chromidrhodankalium bringt in Lösungen der Erdalkalimetalle keine Fällung hervor und eben so wenig in den Lösungen von Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen. Schwefelsaures Kupfer verändert die weinrothe Farbe in Violettblau. Nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, entsteht ein brauner Niederschlag in Folge des Uebergangs von Kupferoxyd in Kupferoxydul. Quecksilberchlorid erzeugt einen rothen voluminösen, beim Kochen der Flüssigkeit sich zusammenballenden Niederschlag, der sich schwer in Salpetersäure löst. Quecksilberoxydulsalze geben einen gelben, allmählig grünlich-braun werdenden Niederschlag, der von Salpetersäure in die rothe Oxydverbindung übergeführt wird. Zinnsalze geben langsam eine weiße Fällung.

Chromidrhodanammonium. — Frisch gefälltes Chromid-oxyd löst sich beim Erwärmen in Rhodanammonium auf, unter Entwicklung von Ammoniak. Es tritt hier das sechsatomige Chromid an die Stelle von sechs Atomen Ammonium.

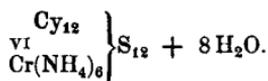
Zweckmäßiger stellt man das Salz aber auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz dar. 1 Th. doppelt-chromsaurer Ammonium wurde unter Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol reducirt, dann die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und der so erhaltene Chromammoniumalaun mit 3 Th. Rhodanammonium versetzt. Erst nach kurzem Kochen tritt hier die Reaction ein; man verfährt dann ganz wie bei dem Kaliumsalze. Gegen Reagentien zeigt dieses Salz gleiches Verhalten wie die Kaliumverbindung.

0,5537 Grm. verloren bei 110° 0,0757 Grm. Wasser = 13,67 pC.

0,5537 Grm. gaben 0,0795 CrO₃ = 0,0545 Grm. Cr = 9,85 pC.

0,5537 Grm. gaben 1,4693 BaSO₄ = 0,2018 Grm. S = 36,45 pC.

Danach hat das Salz die Formel :



	berechnet		gefunden
12 Cy	312	29,63	—
^{VI} Cr	105	9,97	9,85
6 NH ₄	128	10,26	—
12 S	384	36,47	36,45
8 H ₂ O	144	13,67	13,67
		100,00.	

Auch in krystallographischer Beziehung verhält sich das Chromidrhodanammonium dem Kaliumsalz ganz gleich.

Chromidrhodannatrium. — Vermischt man die wässerigen Lösungen des Kalium- oder Ammoniumsalzes mit den Sulfaten von Natrium oder anderen Metallen, so findet keine Wechselerzersetzung statt, die Salze krystallisiren unverändert neben einander wieder aus. Die Darstellung des Natriumsalzes ge-

lingt aber leicht auf folgendem Wege : Das aus 8 Th. Chromalaun gefällte Chromidoxyd löst man in Schwefelsäure auf, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron und setzt dann 9 Th. Rhodannatrium zu, die man leicht erhält durch Abdampfen von 8 Th. Rhodanammonium mit 8 Th. kohlen-saurem Natron. Man kocht einige Zeit. Beim Erkalten kry-stallisiren die schwefelsauren Salze größtentheils aus. Um den Rest derselben zu entfernen, dampft man die Mutterlauge zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz in dün-nen Blättchen von hellerer Farbe als die übrigen Chromid-rhodanverbindungen aus. An der Luft zerfließt das Salz, über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und zer-fällt dabei zu einem hellrothen Pulver. Bei 110° verliert die Verbindung nur das Wasser, eine tiefere Zersetzung tritt erst bei höherer Temperatur ein. Gegen Reagentien verhält sich das Natriumsalz weniger beständig, als die vorher be-schriebenen Verbindungen.

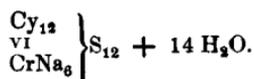
0,7134 Grm. verloren bei 110° 0,1372 Grm. Wasser = 19,42 pC.

0,9637 Grm. gaben 2,2707 BaSO_4 = 0,3077 Grm. S = 31,93 pC.

0,8425 Grm. gaben 0,2217 NaCl = 0,0887 Grm. Na = 10,53 pC.

0,8425 Grm. gaben 0,1067 CrO_3 = 0,0732 Grm. Cr = 8,70 pC.

Danach hat das Salz die Formel :



berechnet			gefunden	
12 Cy	312	26,19	—	—
VI				
Cr	105	8,82	8,70	—
6 Na	138	11,58	10,53	—
12 S	384	32,24	31,93	—
14 H ₂ O	252	21,17	19,42	19,72
		100,00.		

Es ist sehr schwer, auf dem oben angegebenen Wege das Rhodannatrium ganz frei von Rhodanammonium zu bekommen; eine geringe Beimischung von Ammoniumsalz erklärt aber die schlechte Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen.

Chromidrhodanbaryum. — Das aus 5,5 Th. Chromalaun gefällte Chromidoxyd wurde in Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft und dann die Lösung mit Rhodanbaryum, dargestellt durch Abdampfen von 5,5 Th. Baryumhydrat mit 5 Th. Rhodanammonium, versetzt. Das Gemisch wurde einige Zeit gekocht und schliesslich die neue Verbindung durch Krystallisation vom Chlorbaryum getrennt. Das Chromidrhodanbaryum krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen von tief rubinrother Farbe. An der Luft zerfließt das Salz, über Schwefelsäure verwittert es. Zur Analyse wurden die Krystalle über Schwefelsäure so weit getrocknet, dafs sie nicht mehr an einander und am Papier hafteten.

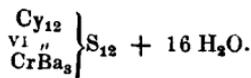
0,9056 Grm. verloren bei 100° 0,1660 Grm. Wasser = 18,34 pC.

1,3300 Grm. gaben 0,5332 BaSO₄ = 0,3118 Grm. Ba = 27,52 pC.

1,3300 Grm. gaben 0,1334 CrO₃ = 0,0811 Grm. Cr = 7,16 pC.

0,7968 Grm. gaben 1,4915 BaSO₄ = 0,2048 Grm. S = 25,71 pC.

Danach hat das Salz die Formel :



	berechnet		gefunden
12 Cy	312	20,80	—
VI Cr	105	7,00	7,16
12 S	384	25,60	25,71
3 Ba	411	27,40	27,52
16 H ₂ O	288	19,20	18,34
		100,00.	

Aus dem Baryumsalz lassen sich die anderen Chromidrhodanverbindungen leicht erhalten, indem man es mit Sul-

faten anderer Metalle versetzt. Auf diese Weise habe ich das *Zinksalz* darzustellen versucht. Zu der Lösung des Baryumsalzes wurde die äquivalente Menge Zinkvitriol gesetzt; die von dem Baryumsulfat abfiltrirte rothe Lösung mußte das Chromidrhodanzink enthalten. Beim Eindampfen bekam ich aber nur farblose Krystalle und die gefärbte Mutterlauge trocknete schliesslich zu einer zerfließlichen gummiartigen Masse ein.

0,6028 Grm. von den farblosen Krystallen gaben 1,5241 Grm. $\text{BaSO}_4 = 34,72$ pC. S und 0,2622 Grm. $\text{ZnO} = 34,96$ pC. Zn. Das Zinkrhodanid verlangt aber 35,35 pC. S und 35,93 pC. Zn.

Der schließliche Rückstand der Mutterlauge war das von Clasen beschriebene Schwefelcyanchromid. Es war somit hier eine Spaltung eingetreten beim Eindampfen in die einfachen Rhodanverbindungen beider Metalle.

Chromidrhodansilber. — Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen der obigen Salze einen braunrothen, sehr voluminösen Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet stellt er ein braunes Pulver dar, das 53,91 pC. Wasser enthält. Bei 100° geht dieses Wasser fort und die dann zurückbleibende wasserfreie Verbindung ist von blafsrother Farbe. Gegen Licht ist dieses Salz unempfindlich. Concentrirte Salpetersäure greift das Salz nicht an, rauchende oxydirt dasselbe nur langsam und unvollständig. In Ammoniak ist diese Silberverbindung unlöslich; in Cyankalium aber löst sie sich mit tief kirschrother Farbe. Die in Wasser suspendirte Verbindung wird von Aetznatron und auch von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Zur Analyse wurde der bei 100° getrocknete Niederschlag mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammengeschmolzen. Das hierbei metallisch abgeschiedene Silber wurde als solches gewogen. Die beim Schmelzen gebildete Chromsäure wurde mit Alkohol reducirt und das Chromidoxyd

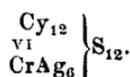
mit Ammoniak ausgefällt. Endlich wurde aus dem Filtrat vom Chromoxyd die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

0,8324 Grm. gaben 0,3719 Grm. Ag = 44,74 pC.

0,8324 Grm. gaben 0,0870 Grm. CrO₃ = 0,0596 Grm. Cr = 7,17 pC.

0,8324 Grm. gaben 1,4920 Grm. BaSO₄ = 26,43 pC. S, entsprechend 21,47 pC. Cy.

Danach hat das Salz die Zusammensetzung :



	berechnet		gefunden
12 Cy	312	21,54	21,47
6 Ag	648	44,72	44,74
^{VI} Cr	105	7,24	7,17
12 S	384	26,50	26,43
	100,00.		

Chromidrhodanblei. — Essigsäures Blei fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes einen schön rosenroth gefärbten Niederschlag, der sich rasch absetzt. Läßt man diesen Niederschlag längere Zeit in der Flüssigkeit, so wird er gelb. Zur Analyse wurde der rothe Niederschlag daher frisch gefällt auf Fliesspapier gebracht und, nachdem er durch wiederholtes Pressen von der Flüssigkeit befreit war, über Schwefelsäure getrocknet.

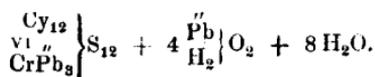
Zur Bestimmung des Blei's und Chroms wurde das Salz mit rauchender Salpetersäure zersetzt und das Blei dann mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt. Das Chrom wurde nachher als Chromoxyd bestimmt. Eine andere Portion wurde mit Salpeter und Soda geschmolzen und die dabei gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Das Wasser wurde nicht direct bestimmt. Es bot diese Bestimmung besondere Schwierigkeit, weil die Verbindung das Wasser noch nicht bei 90° verliert, über 90° aber schon tiefere Zersetzung eintritt.

0,8100 Grm. gaben 0,7004 PbSO₄ = 0,4784 Grm. Pb = 59,07 pC.

0,8100 Grm. gaben 0,0485 CrO₃ = 0,0333 Grm. Cr = 4,12 pC.

0,6010 Grm. gaben 0,6787 BaSO₄ = 0,0932 Grm. S = 15,51 pC.

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht die Formel :



	berechnet		gefunden
12 Cy	312	12,68	—
VI Cr	105	4,26	4,12
12 S	384	15,62	15,51
7 ^{II} Pb	1449	59,00	59,07
4 O	64	2,60	—
8 H ₂ O	144	5,84	—
		100,00.	

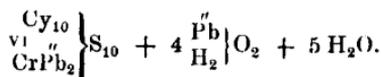
Wascht man diese rothe Verbindung mit kaltem Wasser, so wird sie gelb und das Wasser nimmt Rhodanblei auf. Setzt man das Decantiren mit kaltem Wasser fort bis kein Blei mehr in Lösung geht, so besitzt das Salz nach dem Trocknen eine orange-gelbe Farbe.

0,9400 Grm. der über HSO₄ getrockneten Verbindung gaben 0,8197 Grm. PbSO₄ = 59,57 pC. Pb.

0,6210 Grm. gaben 0,6851 Grm. BaSO₄ = 15,15 pC. S.

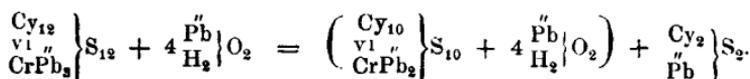
0,5485 Grm. gaben 0,0405 Grm. CrO₃ = 5,06 pC. Cr.

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht die Formel :

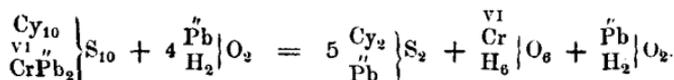


	berechnet		gefunden
10 Cy	260	12,49	—
VI Cr	105	5,05	5,06
6 ^{II} Pb	1242	59,66	59,57
10 S	320	15,37	15,15
4 O	64	3,08	—
5 H ₂ O	90	4,35	—
		100,00.	

Kaltes Wasser entzieht demnach dem rothen Salz ein Atom Schwefelcyanblei und der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :



Bis 80° warmes Wasser bringt keine weitere Veränderung hervor; wird das gelbe Salz aber mit Wasser gekocht, so wird das Molecul vollständig zerstört. Rhodanblei geht in Lösung und kann daraus in schönen Krystallen erhalten werden, während ein Gemisch von Chromidoxyd und Bleioxyd übrig bleibt :



Beim Digeriren des Bleisalzes mit Kalilauge tritt Kalium an die Stelle von Blei, das aus der Verbindung abgeschiedene Blei aber bleibt als Bleioxyd in Lösung. Leitet man in Wasser, in welchem das Bleisalz suspendirt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Blei als Schwefelblei abgeschieden und an seine Stelle tritt Wasserstoff.

Chromidrhodanwasserstoffsäure. — Beim Silber- wie beim rothen Bleisalz wurde angegeben, dafs diese beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden können und dafs an ihre Stelle Wasserstoff tritt. Die von den Sulfiden abfiltrirte Flüssigkeit ist tief weinroth und reagirt stark sauer. Dampft man diese Lösung unter Erwärmen oder über Schwefelsäure ein, so giebt sie Rhodanwasserstoff ab und es bleibt eine gummiartige grüne, an der Luft sehr rasch zerfließende Masse übrig. Diese gab bei der Analyse 0,0476 Grm. Cr auf 0,0864 Grm. S, es kommen also auf 1 Atom Cr 6 Atome S und sonach kommt dieser Masse die Formel

zu : $\left. \begin{array}{l} \text{Cy}_6 \\ \text{VI} \\ \text{Cr} \end{array} \right\} \text{S}_6$. Das ist dieselbe Verbindung, welche Clasen

beschrieb. Die Chromidrhodanwasserstoffsäure, welche ursprünglich in der Lösung enthalten sein mußte, zerfällt beim Eindampfen in Rhodanwasserstoff und Rhodanchromid. Kein anderes Resultat wurde erhalten durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoff und des Baryumsalzes durch Schwefelsäure. Die Chromidrhodanwasserstoffsäure kann man nicht benutzen zur Darstellung der übrigen Salze; durch Neutralisation mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien wird gleich Chromidoxyd abgeschieden.

Für die Bildung der Chromidrhodanmetalle ist es gleichgültig, ob man das Chrom in der violetten oder grünen Modification anwendet; die Umsetzung erfolgt in beiden Fällen gleich leicht.

Ob die beschriebenen Chromidrhodanverbindungen nur Doppelsalze von Schwefelcyanverbindungen sind, oder ob man in denselben ein metallhaltiges Radical anzunehmen hat, läßt sich nach den obigen Untersuchungen nicht bestimmt sagen. Die geringe Beständigkeit der Zink- und Wasserstoffverbindung spricht allerdings mehr für die Annahme von Doppelverbindungen. Vielleicht werden physikalische Untersuchungen in Zukunft diese Frage entscheiden.

Die vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe, und ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrath Weltzien, und auch dem Assistenten, Herrn Dr. Birnbaum, für das Interesse zu danken, das sie meinen Untersuchungen schenkten.

Die krystallographischen Bestimmungen hatte Herr Prof. Voit die Freundlichkeit auszuführen und er theilte mir darüber Folgendes mit :

Die Krystalle des Kalium- und Ammoniumchromidrhodanürs sind 2 bis 3^{mm} lang und matt glänzend, aus letzterem Grunde für Bestimmungen mit dem Reflexionsgoniometer nicht

besonders geeignet. An wenigen Individuen, welche die Form verzogener quadratischer Pyramiden zeigen, sind die Kantenwinkel gut zu bestimmen. Die Messung des Winkels X (Fig. 3 auf Taf. I) ergab $63^{\circ}28'$, woraus sich das Axenverhältniß $1:0,746$ berechnet. Während diese in Fig. 3 gezeichneten Krystalle die Form einer rhombischen Säule haben, sind andere tafelförmig ausgebildet (Fig. 4). Seltener sind Formen wie Fig. 5, bei welchen die Individuen durch bedeutendes Zurücktreten der entsprechenden Flächenpaare einen hemiëdrischen Habitus erhalten. — Bei weitem am häufigsten ist eine Zwillingbildung, wobei die Zwillingfläche eine der verzogenen Pyramidenfläche in Fig. 3 ist. Meist sind die Krystalle tafelförmig (Fig. 6) und häufig die eine Hälfte der Zwillinge sehr zurücktretend.

Unter den erhaltenen Krystallen zeichnete sich besonders eine sehr merkwürdige kreisförmige Verwachsung aus, deren Horizontalprojection in Fig. 7 gezeichnet ist. Die sechs verwachsenen Individuen füllen den Raum mehr als vollständig aus; ungefähre Messungen ergaben für die gleichen Winkel $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ einen Werth von nahe 63° , sodafs für den Winkel ε nur 108° bleiben. Auch bei dieser Verwachsung erscheinen die Krystalle hemiëdrisch ausgebildet.

Die Krystalle des Baryumsalzes sind ebenfalls nur 2 bis 3^{mm} lang, ihr Habitus ist der einer quadratischen Säule; da jedoch an keinem Individuum eine Combination gefunden werden kann, so mufs es unentschieden bleiben, ob dieselben in der That quadratische Säulen oder verzogene Hexaëder sind.

Carlsruhe, Juli 1866.
