

Über eine eigenartige Darstellungs- und Bildungsweise großser Kalk- und Strontiankrystalle und über Gasglühöfen.

Von

G. BRÜGELMANN.

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Im Jahre 1877¹ habe ich nachgewiesen, daß die bis dahin nur als amorph-erdig bekannten alkalischen Erden auf sehr einfache Weise, nämlich durch Schmelzen und Zersetzen ihrer Nitrates mittelst Wärme, in regulären Würfeln, mit dem spez. Gewicht $\text{CaO} = 3.251$, $\text{SrO} = 4.750$, $\text{BaO} = 5.722$, erhalten werden.

Die damals dargestellten Krystalle waren indessen sehr klein, oder wenn größer, bis zu 1 mm beim Kalk, von nicht genügender Entwicklung, so daß es mir immer wünschenswert erschienen ist, wenigstens den Kalk, einen der verbreitetsten und wichtigsten Körper, in für Sammlungen und Demonstrationen geeigneten schönen und großen Krystallen darstellen zu können.

Dieses Ziel ist jetzt nicht nur für den Kalk, sondern auch für den Strontian erreicht. Da die angestellten zahlreichen vergleichenden Versuche außerdem eine sehr eigenartige Darstellungs- und Bildungsweise sowie krystallogenetisch bemerkenswerte Ergebnisse gezeigt haben, so mag das Erreichte nachstehend mitgeteilt werden.

Dasselbe gipfelt in der Erzeugung wasserklarer, oft prächtig glänzender Kalk- und Strontiankrystalle mit einer Kantenlänge bis zu 2 mm, sowie beim Kalk in der durch die abgemessene Wirkung einer bestimmten Störung hervorgerufenen Bildung von, ebenfalls regulären, Halbkristallen mit einer Kantenlänge bis zu 1 cm.

Diese Masse beziehen sich sämtlich nur auf den freiliegenden Krystallteil, während, was auf dem Bruche der erhaltenen Krystall-

¹ *Wied. Ann.* (1877) 2, 466 und (1878) 4, 277. — Spätere Beobachtungen krystallisierten Kalkes rühren von A. LEVALLOIS und S. MEUNIER (1880), sowie von C. RAMMELSBERG (1886) her, und eine spätere Darstellung von CaO , SrO und BaO im krystallisierten Zustande gelang H. MOISSAN (1892—1895) in seinem elektrischen Ofen. Referate und Quellenangabe u. a. im *Chem. Centrbl.*

krusten ohne weiteres deutlich sichtbar ist, die Krystalle oft die Höhe der ganzen Kruste, d. i. beim Kalke bis zu 1.6 cm und beim Strontian bis zu 5.5 mm, erreichten.

Um die Bedingungen für solche Resultate zu schaffen, muß, was ich seit 1891 erkannt habe, die ursprünglich von mir befolgte Methode, geschehe dies nun so oder so, in der Art ausgeführt werden, daß

1. sowohl beim CaO wie beim SrO die Erhitzung des Darstellungsgefäßes nur seitlich, bei kleineren Gefäßen, wie den angewandten, nur von Einer Seite in richtiger Stärke und Ausdehnung geschieht, daß

2. beim CaO nur wasserfreies, also auch vollkommen getrocknetes Nitrat benutzt wird, und daß

3. sowohl beim CaO wie beim SrO die Zersetzung nur bei völliger Dichtung der Gefäße stattfindet, damit ein Eindringen der Luft und der Feuergase und mit diesen auch des Wassers unmöglich ist.¹

Nur bei der durch die seitliche Erhitzung bewirkten möglichststen Lokalisierung der Zersetzung erreicht man nämlich die für die Bildung großer Krystalle erforderliche Stoffanhäufung in Gestalt einer auf der erhitzten Seite des Gefäßes, gerade oberhalb des Spiegels der eben geschmolzenen Masse, entstehenden Krystallkruste; denn nur da, wo Blasenwerfen und Schaumbildung, also Zerlegung stattfindet, kann sich Oxyd abscheiden.

Andererseits ist die Anwendung trockenen Calciumnitrates zur Darstellung wasserklarer Krystalle als des eigentlich Charakteristischen, ohne Störung Entstandenen, deshalb unumgänglich, weil sonst durch das auf der einen Seite noch in unzersetztem Nitrate eingeschlossene Wasser, während auf der anderen die Schmelzung und Zersetzung schon begonnen hat, ebenso wie bei der Darstellung in ungenügend schließenden Gefäßen durch Eindringen der umgebenden Gase, Calciumhydroxydbildung, in letzterem Falle auch Strontiumhydroxydbildung, in wechselnder Menge mit wechselnden Resultaten im Gefolge eintritt.

Hierdurch aber wird die erwähnte Störung hervorgebracht; denn arbeitet man, bei gänzlichem Abschlusse der Feuergase und der Luft mit trockenem Calciumnitrat, so erhält man wasserklare Krystalle, arbeitet man dagegen im Übrigen genau ebenso,

¹ Den Einfluß der Feuergase hatte ich bereits, l. c. (1878) S. 279, bemerkt.

setzt aber trockenes Calciumhydroxyd — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — in steigenden Quantitäten zu, so werden die Krystalle und damit auch die Krystallkrusten allmählich trüber und bemerkenswerterweise größer und nehmen mehr und mehr einen lamellar-treppenförmigen, oft gekrümmten und kleine rundliche Vertiefungen zeigenden Bau an, bis bei einem Hydroxydzusatz von nur etwa 1⁰/₀ das Maximum erreicht ist, welches sich für den Aufbau solcher Halbkryristalle als zulässig erwiesen hat, wenn dieselben in ihrer Art noch als gut entwickelt gelten sollen.

Beim Trocknen des Calciumnitrates für die Darstellung ist die Erwärmung also vorsichtig in der Weise zu leiten, daß das Wasser bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur, welche nur so wenig über dem Schmelzpunkte liegt, daß sie mit diesem fast zusammenfällt, entweichen kann. Da dieselbe beim Strontiumnitrat wesentlich höher als beim Calciumnitrat liegt, so wird eingeschlossenes Wasser sich bei Erhitzung desselben verflüchtigen können, bevor Oxyd- und damit Hydroxydbildung erfolgt. Hierdurch erklärt sich, daß die Verwendung nichtgetrockneten Strontiumnitrates, ja sogar diejenige des Salzes von der Formel $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ keinen, oder doch keinen bemerkbaren Nachteil von der Art des beim Kalk beobachteten mit sich gebracht hat. Immerhin mag man aber auch das Strontiumnitrat vor seiner Benutzung trocknen, denn bei so subtilen Versuchen, wie den in Frage stehenden, thut man gut, von vornherein auch die kleinste Vorsichtsmaßregel auf das Sorgfältigste zu beachten.

Den Baryt (BaO) konnte ich nach wie vor nur in sehr kleinen, jedenfalls nicht makroskopischen Krystallen erhalten, weil hier kein genügendes Steigen und Stehen des Schaumes der Schmelze — dieselbe wird spezifisch zu schwer sein — erreichbar war und somit auch keine oder doch nur eine ungenügende lokale Oxydanhäufung im Schaume eintreten konnte.

Doch liegt hierin kaum ein Nachteil, denn die drei alkalischen Erden krystallisieren ja, auf dem beschriebenen Wege erhalten, identisch. Auch der Strontian wäre dementsprechend nur der Vollständigkeit wegen zu beachten, wenn er nicht einfacher und schneller als der Kalk darstellbar wäre und, obgleich nur selten rein weiß, im Übrigen aber, nach den besten der erhaltenen Resultate zu urteilen, besonders schön krystallisierte.

Bei den nicht weißen Präparaten handelt es sich keineswegs um Verunreinigungen von irgend welchem Belange, sondern nur um

minimale Beimengungen, herrührend von einem bald etwas stärkeren, bald etwas schwächeren Angriffe des angewandten Platins; einzelne abgesprengte Krystalle erscheinen demgemäß auch ganz oder fast farblos.

Zu brauchbaren Resultaten führt jeder gut verlaufene Versuch, sobald es sich nur um das Wesentlichste, die Form, handelt; das Schönste aber ist bei beiden Oxyden eine große Seltenheit und Kostbarkeit und hat höchstens 5% der von mir, nach Feststellung der Versuchstechnik ausgeführten, also eine Schätzung ermöglichen den Krystallisationen betragen.

I. Die Öfen.

Da die Erwärmung eine möglichst gleichmäßige sein soll, muß vor allem die Flamme vor Zug bewahrt und in die Gasleitung ein Druckregulator eingeschaltet werden. Zu diesem Zwecke habe ich mich mit bestem, dauerndem Erfolge des Regulators von JAMES STOTT & Co.¹ in Oldham (England) bedient.

Jeder Glühapparat, welcher die mitgeteilten Versuchsbedingungen einzuhalten gestattet, ist brauchbar, so der Gasofen von H. SEGER² mit acht Brennern.

Ich habe es indessen vorgezogen, zwei der besonderen Aufgabe genau angepaßte, viel einfachere Apparate aus bereits bekannten, leicht zugänglichen, vorzüglichen THOMAS FLETCHER'schen Gegenständen³ zusammenzustellen, nämlich aus Demjenigen der „Special high power burners“, welcher einen Drahtnetzdurchmesser von „2³/₄ inches“ oder 7.5 cm (bei abgenommenem Ring) besitzt (S. 63), und dem „Perfected injector gas furnace body“ (No. 6, S. 125—126) der Preisliste No. 190 vom Mai 1895 von FLETCHER, RUSSEL & Co., Thynne Street, Warrington (England).

Der Eine der erhaltenen Apparate mag als der Krystallisationsofen (Fig. 1, 1a und 1b), der andere als der Glühofen, (Fig. 2) bezeichnet werden. Die Teile passen so gut zu einander, als wenn sie von vornherein zu gemeinschaftlicher Benutzung hergestellt worden wären. Die Chamotteasse der Apparate ist so weich, daß ihre Bearbeitung, namentlich nach dem Anfeuchten mit Wasser, ein Leichtes ist.

¹ Vertreter für Deutschland: MARTIN MARCUS, Berlin SW, Kreuzbergstr. 5.

² *Thonindustrie-Ztg.* 1889, 16.

³ Bezugsquelle: C. GERHARDT (MARQUART's Lager chem. Utensilien), Bonn.

Die Konstruktion und Benutzung der Ofen geht in der Hauptsache deutlich aus den Figuren hervor, soweit dies indessen nicht der Fall, ist es nachstehend mitgeteilt.

Sämmtliche Figuren entsprechen genau dem Maßstab 1:7. Schraffiert sind nur die Chamotte- und Thonteile.

Die vorhandenen seitlichen Öffnungen beider Öfen, sowie die vorhandenen Öffnungen sämtlicher Deckel *d*, *e*, *f*, *g* sind mit feuerfestem Kitt, allenfalls auch mit Lehm oder Thon, geschlossen worden. Die Brenner erhalten an Stelle des vorhandenen Gaszutrittrohres, zum Zwecke genauester Regulierung, ein eben solches mit Stellschraube, wie es sich an den kleinsten Gebläseburnern zu FLETCHER's „Perfected injector gas furnaces“ (No. 00 und 1) befindet. Dasselbe paßt ohne weiteres; seine Bohrung wird auf 4.5 mm erweitert.

Die Form des Flammenezutrittspaltes beim

Krystallisationsofen (Fig. 1).

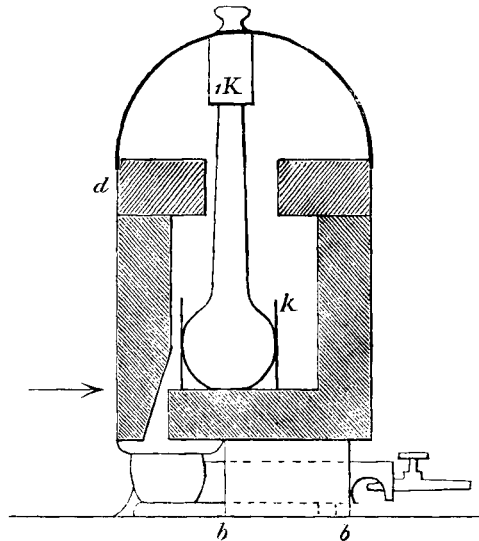


Fig. 1.

ergiebt sich aus den Figuren 1, 1a und 1b, und zwar bedeutet 1 die Ansicht des Schnittes durch die Ofen- und Brenneraxe, 1a diejenige von oben durch die Ofenaxe und 1b diejenige von unten.

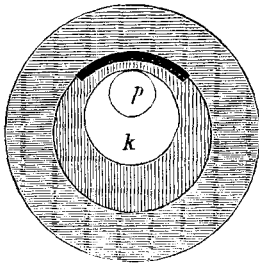


Fig. 1a.

Mafsstab 1:7.

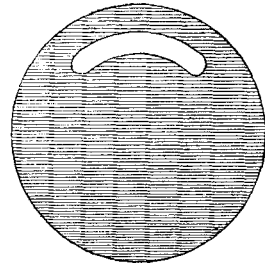
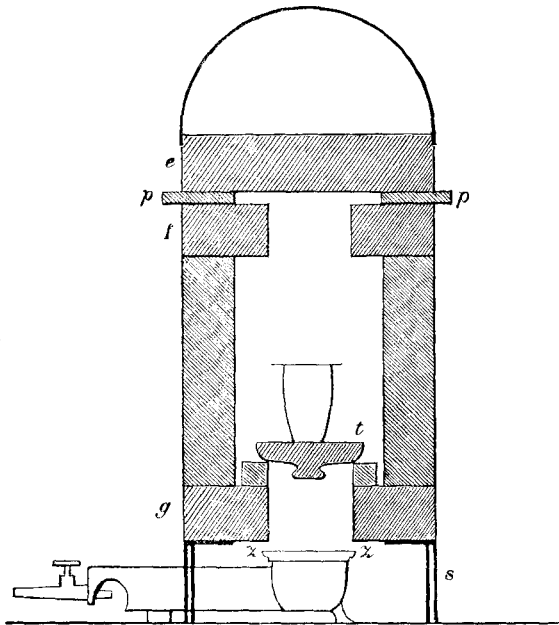


Fig. 1b.

An der oberen Seite des Ofenbodens, in der Höhe des Pfeiles, hat der Spalt 1 cm, an der unteren 2.3 cm Breite. Demselben entsteigt eine dem Zwecke durchaus entsprechende, nur von Einer Seite und namentlich nicht von unten wirkende Flamme gleichsam als ein auf der ganzen Länge im Ofen fast gleich breites, feuriges Band. Die Flamme entweicht durch die im Deckel *d* befindliche cylindrische Bohrung von 7 cm Durchmesser, welche zentral, oder, unter Benutzung der schon vorhandenen Öffnung, auch etwas exzentrisch angebracht ist.



Mafsstab 1:7.

Fig. 2.

Der Ofen ruht genau und dicht schließend auf dem Brenner-
rand und auf einer über das Brennerrohr gestellten kleinen eisernen
Brücke *b* von etwa 12×12 cm Fläche und etwa 2 mm Blechstärke.

In Fig. 2, den

Glühofen,

wieder im Schnitt durch Ofen- und Brenneraxe darstellend, bedeutet
t einen gewöhnlichen Thontiegeldeckel von 10 cm Durchmesser und
etwa 1.5 cm Dicke, welcher als Träger für die Gefäße dient und
auf drei je 2 cm hohen Thonprismen oder auch Stückchen aus feuer-
fester Masse ruht.

Der den Ofen schließende Deckel *e* ruht ebenfalls auf drei
Prismen oder Stückchen *pp* aus feuerfester Masse, aber nur von
8—10 mm Höhe und etwas über die äußere Ofenwand hinaus-
ragend, damit das Band Eisen des Deckels nicht abfallen kann.

Die beiden Deckel *f* und *g* enthalten cylindrische, senkrechte,
zur Ofenaxe zentrale Bohrungen von 8.2 cm Durchmesser.

Etwa zwischen dem Ofencylinder und den Deckeln sich zeigende
Räume dichtet man mit feinem Sande.

Man achte sorgfältig darauf, daß der Raum *zz* zwischen
Brennerring und dem als Unterlage dienenden Deckel *g* etwa $\frac{1}{2}$ cm,
zwischen dem Brennerdrahtnetz und dem Deckel *g* also etwa 1 cm
beträgt, und daß das Drahtnetz stets rußfrei ist.

Sollen Porzellankolben ohne vorheriges Abbrechen des Halses
im Ofen geglüht werden, so schließt man denselben nur mit Einem
der zugehörigen durchbohrten Deckel und die Öffnung des letzteren
durch einen über den herausragenden Kolbenhals gestellten Thon-
tiegel oder eine Chamottekapsel. Die Temperatur bleibt dann in-
dessen unterhalb derjenigen, welche bei der Bedeckung des Ofens
nach Fig. 2, auch unter Weglassung des unteren Deckels *f*, er-
zielt wird.

Der Ofen ruht auf dem Eisengestell *s*.

Die höchste Wirkung bei Anwendung des Doppeldeckels
tritt ein, wenn die Flamme auf etwa 4—5 cm von ihrem Austritt an
ringsum sichtbar ist und entspricht dem H. SEGER'schen Brennkegel
No. 9 auf dem Träger *t*, 7 cm höher dem Brennkegel No. 8 und
etwa 5 cm unter dem Deckel dem Brennkegel No. 7. Nach den
Seiten hin, wo die Flamme aufsteigt, ist die Temperatur etwas
höher als in den korrespondierenden mittleren Ofenlagen.

Mit einfachem Deckel, also unter Fortlassung des Deckels *f*, ist
der Verschluss des Ofens bequemer zu handhaben, aber die Lei-

stungsfähigkeit desselben in allen korrespondierenden Lagen etwa um einen SEGER-Kegel geringer, erreicht indessen immer noch mit Leichtigkeit Kupferschmelzhitze.

Das bei höchstem Effekt den Ofen verlassende Licht macht einen durchaus weissen Eindruck.

Den Deckel *e* kann man mit einem kleinen Schauloch versehen.

Die Haltbarkeit beider beschriebenen Apparate ist eine derartige, daß, nach den von mir benutzten Exemplaren, welche übrigens mit einem durch Verschraubung fest angezogenen Eisenblechmantel umgeben waren, zu urteilen, nach Ausführung von rund 600 Versuchen noch keine Abnahme der Brauchbarkeit zu bemerken ist. Die Öfen besitzen insbesondere keine leicht vergänglichen oder komplizierten, oft schwer ersetzbaren Teile, zumal aus Chamotte-masse, wie die meisten anderen viel weniger handlichen Konstruktionen.

Der Preis eines jeden der beiden kompletten Ofen (Fig. 1 u. 2) stellt sich auf nur etwa 30 Mark.

Bei beiden Öfen beruhen meine sämtlichen Angaben, namentlich bezüglich der Öffnungen und Zwischenräume, welche die Flamme zu passieren hat, auf sorgfältigen vergleichenden Versuchen.

Die benutzte Glühofengröße gestattet sowohl die kleinsten wie schon relativ große Gefäße, z. B. Tiegel bis zu 14.5 cm Höhe und 11.5 cm Öffnung anzuwenden und entspricht somit auch in dieser Beziehung, unter Belassung eines beträchtlichen Spielraumes, den experimentellen Zwecken, denen der Apparat dienen soll, in willkommener Weise.

Beim Gebrauche wird sich Jeder leicht von den außerordentlichen Vorzügen des Ofens, welcher mit sehr einfachen Mitteln verhältnismäßig viel zu erreichen gestattet und auch für viele andere Zwecke bestens geeignet ist, überzeugen.

II. Die Darstellung.

Die Darstellung des Kalkes geschieht in durch ein Kilogramm-gewicht genau zu schließenden Porzellankolben¹ von rund 500 ccm

¹ Bezugsquelle: Königl. Sächs. Porzellanmanufaktur in Meissen. Der äußere Kugeldurchmesser des großen Kolbens ist = 11.5 cm, derjenige des kleinen = 9 cm; die abweichenden Zahlen der Preisverzeichnisse sind irrtümlich. Die Kolben werden leider viel zu wenig benutzt, denn sie eignen sich für viele Zwecke weit besser als Tiegel und Retorten.

Kugelinhalt, beschickt mit 500 g, und von rund 250 ccm Kugelinhalt, beschickt mit 250 g Calciumnitrat. In beiden Fällen verwendet man dieses nur wasserfrei und getrocknet (vergl. Einleitung) und setzt die Kolben in, ihrer Kugelgröße genau angepasste, cylindrische Eisenkapseln *k* (Fig. 1, Kap. I) von 2 mm Wandstärke ein. Der Raum zwischen Kolbenkugel und Eisenkapsel wird mit feinem Sande ausgefüllt, und die Aufstellung im Krystallisationsofen geschieht so, daß die Entfernung der Kapsel von der Ofenwand 10—12 mm beträgt (Fig. 1 und 1a).

Sollen die in der Einleitung besprochenen Halbkristalle erzeugt werden, so bringt man vor dem Nitate auf den Boden des Kolbens bis zu 1% trockenes Calciumhydroxyd. (Kap. IV, 6.)

Die Darstellung des Strontians geschah in Platintiegeln, einer von der Form der größten Schmelztiegel der Königl. Manufakturen in Berlin und Meissen und von 330 ccm Inhalt, der andere, wesentlich kleinere, von der aus Fig. 2, Kap. I, ersichtlichen Gestalt und von 130 ccm Inhalt. Die Wandstärke betrug bei beiden Tiegeln etwa 0.4 mm. Beschickt wurden dieselben mit beziehungsweise 125 g und 55 g wasserfreiem Strontiumnitrat. Sie wurden direkt der Flamme des Krystallisationsofens ausgesetzt und so exzentrisch aufgestellt, daß der Raum auf der erhitzten Seite, zwischen dem oberen Rande des Gefäßes und der Ofenwand, wie bei der Aufstellung der Eisenkapsel sammt dem Kolben (Fig. 1, Kap. I), 10 bis 12 mm beträgt. Fig. 1a zeigt die Aufstellung der kleinen Kolbenkapsel *k* und des kleinen Tiegels *p* von oben gesehen.

Mindestens auf ein Drittel des Umfanges müssen die Platintiegel auf der zu erheizenden Seite durch Glaspapier oder nötigenfalls noch stärker wirkende Mittel — zweckmäßig in horizontaler Richtung — rau gemacht sein, weil sonst die Entstehung der Krystallkrusten insofern sehr fraglich ist, als sie, infolge zu großer Glätte des Metalles, noch während der Zersetzung in die Schmelze fallen oder gar nicht entstehen.

Den Verschluss der Tiegel bildet ein ganz dünnes Platinblech und ein darüber gelegter Thontiegeldeckel. Beide stehen ringsum einige Millimeter über, das Platinblech etwas mehr als der Deckel und schließen, selbst vollkommen plan, die ebenfalls plane Tiegelöffnung aufs beste.

Die gleichzeitig als Schauloch dienende Deckelöffnung des Krystallisationsofens kann bei der Darstellung des Strontians halb geschlossen werden.

Zersetzung und Krystallisation werden mit Hülfe der Stellschraube, d. i. des Schraubenhahnes am Brenner, so geregelt, daß dieselben beendet sind in jeder der beiden Kolbengrößen in etwa 3—5 Stunden, gerechnet vom Schmelzen der Masse an bis zum Festwerden derselben und bei beiden Tiegelgrößen in etwa 1 bis 1.5 Stunden, gerechnet vom ersten eben erkennbaren Erscheinen der fahl-gelbgrünen Nitratgasflamme, vielleicht untermischt mit etwas Karminrot des Strontians, bis zum Verschwinden derselben.

Um diese Zeiten einhalten zu können, orientiert man sich vorher mittelst besonderer Versuche über den Verlauf der Zersetzung durch häufiges Eintauchen eines dünnen, etwa 0.5 mm starken Nickeldrahtes in die Schmelze — bei den Tiegeln unter Anwendung in der Mitte durchbohrter Deckel — bis auf die tiefste Stelle des Gefäßbodens. Sobald hierdurch die Gesamthöhe der Schmelze zu etwa 4.5 cm gefunden wird — nach dem Ende des Vorganges eine Zeit lang allmählich wachsend, dann wieder schneller abnehmend — ist auch das Tempo der Zersetzung annähernd getroffen.

Bei der Regulierung genügt zur Erzielung der gewünschten Beschleunigung oder Verlangsamung oft schon die Drehung des Schraubenhahnes um wenige Grade, weshalb also Vorsicht geboten ist.

Hat man erst das richtige Tempo erreicht, so sieht man weiterhin von jedem Probieren oder Regulieren ab, läßt aber trotzdem die Versuche zweckmäßig nicht ganz aus dem Auge. Eine Verstopfung des Kolbenhalses, bei zu schnellem Verlaufe mit etwa nachfolgender Explosion, ist übrigens nicht oder kaum zu befürchten, weil die Flamme den Hals bis oben hin bespült und etwa dahin gelangendes Nitrat flüssig erhält.

Nach der eben erwähnten Beendigung der Krystallisation, und nachdem die Gasentwicklung ganz oder fast ganz aufgehört, hat man auch den Glühofen angezündet und setzt, sobald er eine beträchtlich höhere Temperatur als der Krystallisationsofen zeigt, in der die Hydroxyde und Karbonate des Calciums und Strontiums nicht bestehen, also durch den Einfluß der Feuergase sich auch nicht bilden können, die Kolben mit kleinen, lose aufliegenden Deckeln, aber ohne Eisenkapseln, mittelst einer passenden Zange, die Tiegel ohne Thondeckel, (um diese wieder zu benutzen) aber mit aufliegendem Platinblech und mit Hülfe eines passend gebogenen, genügend dicken Eisendrahtes direkt aus dem Krystallisations- in den daneben befindlichen Glühofen und beläßt sie darin, bei stärkster

Glut, mindestens 2 Stunden lang. Hierdurch wird aus den im Übrigen schon vollkommen fertigen Krystallkrusten der Rest alles Flüchtigen ausgetrieben und beim Kalke insbesondere erreicht, daß sich einmal die Krusten leicht und glatt vom Porzellan ablösen und das andere Mal durch Vertreibung der braunen, besonders bei wasserklaren Krusten außerordentlich fest haftenden Nitratgase rein weiß brennen.

Man kann sich beim Kalk, nach dem Abbrechen des Kolbenhalses, beim Strontian durch schnellstes Lüften des schließenden Platinbleches, vor diesem stärksten Glühen davon überzeugen, ob die Krystallisation gut genug ausgefallen ist, um die Vornahme desselben zu rechtfertigen; allerdings verlangt hierbei der Strontian die äußerste Vorsicht.

Nach Verlauf der 2 Stunden hebt man die Gefäße in voller Glut aus dem Ofen und bringt sie schnell in einen mit CaO , SrO oder BaO beschickten passenden Exsiccator, rings von einer dicken Eisenkapsel umgeben, damit das Glas des Exsiccators nicht springt.

Sobald Erkaltung eingetreten ist — nicht vorher, weil die Krystallkrusten warm leichter durch Wasseranziehung trübe werden und sich weniger gut von den Gefäßwänden lösen — entfernt man die Krusten aus den Gefäßen, bei den Kolben durch vorsichtiges Zerschlagen derselben, beim Platin durch gelindes Zusammendrücken des Tiegels senkrecht in der Richtung zur Kruste, bricht diese nach Wunsch mit einer Kneifzange in kleinere Stücke und verschließt das Brauchbare bis zur endgültigen Präparation in ein trockenes Glasrohr, den Raum zwischen Krystallen und Stopfen mindestens auf eine Strecke von 15 cm, je nachdem mit kleinen CaO - oder SrO -Stückchen, anfüllend.

III. Erläuterungen zur Darstellung.

1. Der Kalk läßt sich nicht in Platintiegeln darstellen, weil er so fest darin haftet, daß er nicht herauszubringen ist. Seine Darstellung in Porzellantiegeln empfiehlt sich deshalb nicht, weil die Dichtung der Tiegel mit Rücksicht auf ihre große Öffnung unsicherer ist, aber auch die Zersetzung in denselben durchschnittlich mindestens um die Hälfte langsamer erfolgt — und zwar bei richtigem Tempo — als im Kolben, ohne daß die Krystalle deshalb größer werden. Umgekehrt gelang die Zersetzung des Strontiumnitrates in Porzellan deshalb nicht in erwünschter Weise, weil das

so erhaltene Oxyd stets trübe und nie, wie in Platin wenigstens ab und zu, rein weiß war.

2. Das Platin der Tiegel sei nicht zu weich, weil dieselben sonst in der Glut leicht dauernde Deformationen erleiden.

3. Andere Gefäßmaterialien als Porzellan und Platin und andere Gefäßformen als die benutzten konnten aus diesem oder jenem Grunde weder beim Kalke noch beim Strontian in Betracht kommen.

4. Der angewandte Verschluss der Gefäße genügt erfahrungsgemäß, da die Zersetzungsprodukte unter solchem Drucke entweichen, daß schon hierdurch das Eindringen von Gasen unmöglich wird. Wäre dies dennoch der Fall, so hätten, zumal bei der Darstellung des Kalkes, selbst bei Anwendung wasserfreien und getrockneten Nitrates, die Krystalle nicht wasserklar werden können (vergl. Einleitung). Allerdings muß sowohl beim Verschluss der Kolben wie der Tiegel aufs Sorgfältigste beachtet werden, daß die Öffnungen der Gefäße und die aufgelegten Schlußstücke vollkommen plan, sowie diese letzteren genau und fest angedrückt liegen. Man kann hierin ein Übriges dadurch thun, daß man eine elastische Schicht von etwa 4—5 mm dicker Asbestpappe einschaltet. Man bedeckt dann die Kolben und Tiegel mit einer kleinen, etwas überstehenden Scheibe von ganz dünnem Platinblech, legt darauf die Asbestplatte und stellt auf diese das Kilogrammgewicht. Bei den Kolben, also bei der Kalkdarstellung, kann das Platin- durch ein Nickelblech ersetzt werden.

5. Bei Anwendung der genannten Nitratmengen bilden sich die Krystallkrusten in einer den Gefäßraum richtig ausnutzenden Höhe, gerade oberhalb des Spiegels der eben geschmolzenen Masse (vergl. Einleitung), insbesondere beim Kalk am Äquator der Kolbenkugel. Mehr oder weniger Nitrat erwies sich teils als zwecklos, teils als nachteilig.

6. Auf die beschriebene Weise wird etwa ein Fünftel des Gefäßumfanges direkt erhitzt, und die Flamme erscheint in einer Breite von 5—8 cm. Dadurch wird zweierlei erreicht: erstens erhalten die Krystallkrusten, namentlich der Dicke nach, erwünschte Dimensionen (beim CaO bis zu 1.6 cm, beim SrO bis zu 5.5 mm), während bei größerer Annäherung der Gefäße an die Flamme die Krusten dünner und ausgebreiteter, im entgegengesetzten Falle aber dicker und kleiner ausfallen; zweitens werden die günstigsten Abscheidungsverhältnisse, denen zufolge auf der einen, erhitzten Seite richtige

Schaumhöhe vorhanden, während auf der anderen, nicht erhitzten, das Nitrat nur eben geschmolzen ist, mindestens in der Hauptsache getroffen.

7. Die angegebenen Bildungszeiten von 3—5 Stunden für den Kalk und von 1—1½ Stunden für den Strontian können der Natur der Sache nach keine absoluten Grenzwerte, sondern nur günstige Anhaltspunkte repräsentieren. In der That kann denn auch noch wesentlich schneller oder langsamer gearbeitet werden, ohne dafs Gefahr einträte nach der einen oder anderen Seite zu weit zu gehen. Beim Kalk ergaben beispielsweise zwei Versuche sehr gute Resultate, von denen der eine nur 1½, der andere dagegen 9 Stunden gedauert hatte. Der entsprechende Spielraum ist beim Strontian, wie die an sich geringere Zersetzungsdauer, natürlich ebenfalls geringer.

8. Es versteht sich, dafs man die für die Darstellung der Oxyde bestimmten Öfen nur für diesen Zweck benutzt oder doch vermeidet flüchtige Substanzen darin zu glühen, damit nicht etwa derartige fremde Stoffe, welche in den Öfen haften können, in die Präparate gelangen. —

9. Die mir von den Fabriken¹ gelieferten Nitrats haben sich stets als rein genug erwiesen. Nötigenfalls würden reine Präparate leicht durch Umkrystallisieren zu erhalten sein, beim Strontiumnitrat in bekannter Weise und beim Calciumnitrat durch Ausgang von dem mit 4H₂O krystallisierenden Salze, welches aus heifsen, z. B. auf 125° eingekochten Lösungen sich beim Erkalten reichlich und gut krystallisiert abscheidet.² Die Vertreibung des Krystallwassers durch Erwärmen geschähe zweckmäfsig in Nickelschalen.

10. Das Trocknen des Calciumnitrates bewirkt man vorteilhaft in Schichten nicht über 3 cm hoch und in flachen bedeckten Nickelschalen, allenfalls auch zwischen starken Nickelblechen mit abgebogenen Rändern, über einem Schlangenbrenner. Man läfst die Temperatur allmählich durch mehrere Stunden hindurch ansteigen, bis unten, aber nur hier, eben Spuren beginnender Schmelzung wahrnehmbar sind. Da die Masse, namentlich zu Beginn der Operation, durch das eingeschlossene Wasser stark backt, wendet und

¹ Letzthin von Dr. L. C. MARQUART, Bonn Beuel.

² Diese Methode gestattet leichter eine Verarbeitung gröfserer Mengen von Nitrat als die in der *Zeitschr. anal. Chem.* (1875) 15, 5 von mir für speziell analytische Zwecke beschriebene.

zerdrückt man sie einigemal. Wasserfreies Calciumnitrat ist sehr zerfließlich, es muß deshalb wohlverschlossen aufgehoben oder sofort nach dem Trocknen verwendet werden.

11. Zur Darstellung des Calciumhydroxyds übergießt man feinzerriebenen, krystallisierten Kalk aus Nitrat (nicht amorphes Oxyd, bei dem die Reaktion zu schnell und heftig erfolgt) in einem genügend großen, gleich darauf mit einem Kautschukstopfen fest zu schließenden Glaskölbchen, von etwa 100 ccm Inhalt, mit der zur Hydroxydbildung durch die Formel Ca(OH)_2 verlangten Wassermenge. Nach einigen Stunden, der Vorsicht wegen lasse man 12 Stunden unter zeitweisem heftigen Durchschütteln stehen, ist die Hydroxydbildung vollzogen, und alles vorher verdampfte Wasser wieder absorbiert worden.

12. Sowohl das Trocknen des Nitrates wie die Calciumhydroxyddarstellung gelingen leicht und sicher, wenn man nur mit kleinen Mengen arbeitet, insbesondere im ersteren Falle mit den zu Einer Schmelzung erforderlichen Quantitäten und im letzteren mit etwa 10 g CaO .

IV. Der Krystallisationsvorgang.

1. Die Schmelze zeigt doppelte Bewegung, nämlich einmal die regelmäßige der Rotation, und zwar unten der Kruste zu, oben von derselben weg und das andere Mal die unregelmäßige des Schäumens. Letzteres bewirkt wohl das Zusammenballen des Krystallmehles, und die Rotation die Fortführung desselben von der Krystallkruste. Man findet wenigstens das Krystallmehl oder den Krystallsand, bekanntlich ein der Entstehung guter Krystallisationen vielfach sehr hinderliches Gebilde, welches in der auch im Inneren natürlich etwas blasenwerfenden Flüssigkeit entstanden ist, beim Öffnen der Gefäße als lockeren, aus Klümpchen bestehenden Kuchen auf dem Boden derselben.

2. Der erwähnten doppelten Bewegung zufolge liefern die Versuche ein weiteres eklatantes Beispiel dafür, daß gute Krystallisation auch in lebhaft bewegten Medien möglich ist. Ob die stattfindende Bewegung aber im Sinne L. WULFF's¹ günstig wirkt, kann indessen nicht entschieden werden, weil der Natur der Sache nach die Krystallisation in Ruhe, welche Vergleiche ermöglichen würde, ausgeschlossen ist.

¹ *Zeitschr. Krystallogr.* 11, 120.

3. Je größer die Gefäße, desto stärker muß die Erwärmung auf der erhitzten Seite sein, um Alles zu schmelzen und die nötige Schaumhöhe zu bewirken; es wächst also mit den Dimensionen der Versuche keineswegs auch die Dauer derselben. In der That mußte bei den gewählten Verhältnissen in den größeren Gefäßen ebenso schnell wie in den kleineren zersetzt werden. Da außerdem, sobald, wie im vorliegenden Falle, für die Bildung von Krystallen überhaupt Raum genug vorhanden ist, es zur Erzeugung großer Exemplare wohl weniger auf die Quantität der Masse ankommt, aus der sie sich abscheiden, als auf die Bildungsdauer, so bezweifle ich, daß auf dem eingeschlagenen Wege durch Anwendung noch größerer Gefäße und größerer Nitratmengen auch noch größere Krystalle zu erzielen sind. Die in den großen und kleinen Gefäßen erhaltenen Kalk- und Strontiankrystalle waren denn auch durchschnittlich von denselben Dimensionen, und zwar innerhalb der gegebenen Grenzen, sowohl bei schnellerer wie bei langsamerer Zersetzung.

Trotzdem aber das Arbeiten in kleineren als den angewandten Gefäßen möglich ist, denn die Krystalle behalten darin noch reichlich Raum zur Entwicklung, empfiehlt sich dies deshalb nicht, weil dadurch die Krystallkrusten ebenfalls in unerwünschter Weise kleiner ausfallen.

4. Ungeachtet großer Beschränkung nach Masse, Raum und Zeit, und, wie schon erwähnt (1.), trotz lebhaft bewegten Mediums, findet also eine vorzügliche Krystallisation statt, was nach vielfach verbreiteten Anschauungen von vornherein keineswegs zu erwarten war.

5. OTTO SCHOTT¹ hat bekanntlich gezeigt, daß CaO und BaO in ihren geschmolzenen Nitraten löslich sind. Wie nicht anders zu erwarten, konnte ich Dasselbe für den sich fast in allen seinen Eigenschaften zwischen jenen beiden Oxyden bewegenden Strontian nachweisen. Bei der Zersetzung der Nitate wird also zunächst alles sich abscheidende Oxyd — nach SCHOTT als „Oxynitrat“ — klar aufgenommen, bis vom Eintritte des Sättigungspunktes an die Krystallisation beginnt, welche sich somit, allerdings in eigentümlicher Weise, als eine solche durch Entziehung des Lösungsmittels charakterisiert.

¹ *Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen*, von Dr. OTTO SCHOTT, 1881, S. 78—79 und 83—84. Braunschweig, FR. VIEWEG & SOHN.

6. Die Zersetzungstemperaturen des Calciumnitrates und Calciumhydroxydes liegen sehr nahe bei einander, so daß bei entsprechender Temperaturhöhe auf der Krystallkruste aus beiden Verbindungen nur CaO , also Dasselbe und deshalb wohl auch mit derselben Wirkung, sich abscheiden kann. Demnach kommt bei der Bildung von Halbkristallen das Calciumhydroxyd voraussichtlich nur da zur Geltung, wo es nicht infolge zu hoher Temperatur mit dem Nitate gleichzeitig oder fast gleichzeitig, jedenfalls aber zu früh, um als solches wirken zu können, zersetzt wird, also in den kühleren Teilen des Gefäßes, nach den Seiten der erhitzten Partie zu und in den oberen Schichten der Kruste; denn je weiter die Krystalle wachsen, in desto kühlere Regionen schreiten sie vor. Dementsprechend werden die Krusten nach unten zu, also in den der Flamme näher gewesenen Teilen, allmählich klarer, und zeigen, auch bei Hydroxydzusatz, stets stellenweise mehr oder weniger wasserklare Krystallisation, und ebenso muß dementsprechend, wie geschehen, der Hydroxydzusatz so gewählt werden, daß bei der Beendigung der Zersetzung gerade eben die höchst zulässige Wirkung eintritt. Der Einfluß des Calciumhydroxydes in bestimmter Menge ist somit nur für denselben Grad oder dieselbe Art der Erwärmung ein sich gleich bleibender und scheint außerdem, nach dem lamellaren Aufbau der Halbkristalle zu urteilen, periodisch zu sein.

7. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß die mit dem mittleren Hydroxydzusatz von 0.5% bewirkten Darstellungen ab und zu insofern besonders schöne Präparate, ebenfalls mittlerer Beschaffenheit, lieferten, als die erhaltenen Krusten gleichzeitig bedeckt waren (6.) mit wasserklaren und die Würfelform noch deutlich zeigenden Halbkristallen.

V. Die Aufbewahrung.

Bei der Behandlung von Kalk und Strontian, zumal bei derjenigen des Strontians, kann man zur Fernhaltung der in Betracht kommenden Atmosphärien, besonders des Wassers, kaum vorsichtig genug sein. Während der Kalk indessen bei jeder Witterung innerhalb des ganzen Jahres präpariert werden kann, gelingt dies mit Sicherheit beim Strontian nur in den kühleren Zeiten des Jahres bei einer Temperatur unter 0° , zumal aber an klaren und kalten Wintertagen. Bei der großen Kostbarkeit der schönsten Strontiankrystalle rate ich deshalb, in wärmeren und feuchteren als den genannten Zeiten keinenfalls zu präparieren, wenn ich auch nicht

gerade sagen kann, dasselbe mißlinge dann unbedingt. Die Darstellung kann auch beim Strontian immer vorgenommen werden, sobald man die Überführung des Tiegels aus dem Glühofen in den Exsiccator schnell genug bewirkt (vergl. Kap. II) und nach dem vollständigen Erkalten die Krystallkruste sofort in ein hohes, schon etwas Strontian enthaltendes Standgefäß fallen läßt, sie darauf mit Strontianstückchen bedeckt und vorläufig darin beläßt.

Zur dauernden Aufbewahrung werden mit einer Kneifzange passend gebrochene Stücke in beste, vorher mit CaO oder SrO ausgetrocknete weiße Glasröhren eingeschmolzen. Da Springen hier leicht den Verlust der Präparate im Gefolge hat, so nimmt man nur das beste existierende Röhrenmaterial, nämlich das alles andere in den Schatten stellende Verbundglas von SCHOTT & GENOSSEN in Jena.¹

Eine ebenso hübsche wie zweckmäßige Präparationsmethode ist die, derzufolge man die Röhren zunächst an ihrem Ende vor der Lampe etwas konisch gestaltet hat. Dadurch kann man einzelne geeignete Stücke mittels Anpressens nach dem Konus hin — nicht zu stark, sonst springt das Rohr, nicht zu schwach, sonst findet kein Haften statt — festlegen.

Zwischen den Krystallen und dem das Rohr schließenden Schnabel läßt man ein etwa 10—15 cm — bei engeren Röhren weniger, bei weiteren mehr — langes leeres Rohrende, welches gleichzeitig als Griff und zur Anbringung einer Aufschrift dient. Bis zum Zuschmelzen und während desselben hält man den Raum des Rohres zwischen Krystallen und Kautschukstopfen mittelst von Zeit zu Zeit frisch auszuglühender Kalk- oder Strontianstückchen trocken. Dieselben werden nach Ersatz des Kautschukstopfens durch einen Kork mit einer kleinen seitlich eingeschnittenen Rinne, durch welche die Luft entweichen kann, mit abgeschmolzen. Die Kalk- und Strontianstückchen sollen möglichst frei von Oxydstaub sein, welcher, wenn er sich doch abgesetzt haben sollte, vor dem Zuschmelzen, während die Oxydstückchen im Rohr bleiben, unter Einführung eines Glasröhrchens mit dem Gebläse hinausgetrieben wird. Auf diese Weise ist die Gebläseluft, ehe sie zu den Krystallen gelangt, durch die einen Kanal bildenden Oxydstückchen getrocknet worden.

¹ Die Firma liefert die Verbundröhren in jeder erforderlichen Dimension; mir standen Exemplare von 6 mm bis zu 3 cm Durchmesser zur Verfügung.

Will man mehrere Krystallkrusten einschmelzen, was beim Kalk zur gleichzeitigen Veranschaulichung von wasserklaren und HalbkrySTALLen in demselben Rohre wünschenswert sein kann, so legt man dieselben zweckmäfsig durch Anpressen eines gut schließenden und vollkommen trockenen Korkes fest. Ist das Rohr an einem Ende etwas enger, so kommen die Stücke an dieses Ende. Damit die Luft entweichen kann, trägt der Kork auch hier eine kleine, seitlich eingeschnittene Rinne. Im Übrigen bleibt Alles wie schon besprochen.

Festlegen der Stücke durch Anbringen von Verengerungen im Rohr vor der Lampe ist nicht empfehlenswert, weil dasselbe hierbei infolge der verschiedenen Ausdehnung von Oxyd und Glas zu leicht springt. —

Kalk- und Strontiankrystalle, welche matt geworden sind, lassen sich, wenn dies nur in geringem Grade der Fall ist, dadurch wieder klar und glänzend brennen, dafs man sie im Platintiegel mindestens 2 Stunden lang aufs stärkste im Glühofen erhitzt. Dabei müssen die Krystalle der Krusten auf dem Boden des zum Schutze gegen die Einwirkung der Feuergase ganz mit kleinen, frisch durchgeglühten CaO- oder SrO-Stückchen angefüllten Tiegels so gelegt werden, dafs sie weder das Oxyd noch das Platin direkt berühren. Da der Erfolg indessen kein sicherer, und eine Neudarstellung fast ebenso einfach ist, so verfährt man, wie vorstehend, gegebenen Falles ausschliesslich dann, wenn es sich darum handelt, Krystalle von solcher Schönheit, wie sie nur sehr selten entstehen, womöglich noch zu retten.

Schlussbemerkungen.

Die naheliegende Frage nach einer etwaigen weiteren Anwendbarkeit der von mir mitgeteilten neuen Krystallisationsmethode läfst sich vorerst nur dahin beantworten, dafs dies davon abhängen wird, ob Flüssigkeiten existieren, bei denen, wie bei den untersuchten Schmelzen, die Trennung des krystallisierenden fixen und des sich verflüchtigenden Bestandtheiles von dem unbedingt erforderlichen, genügenden Schäumen, bei seitlicher Erwärmung — der Schaum mufs „stehen“ — begleitet ist.

Die Belege für meine Angaben werden gebildet durch eine Reihe wohlgelungener Präparate, welche sich im Laufe der Jahre angesammelt haben und etwa 1200 Versuchen entstammen.

Bei der ersten Versuchsperiode von 1877/78 wurden rund 200 Schmelzungen ausgeführt, in der zweiten von 1891/95 rund

800 und in der Zwischenzeit rund 200 Versuche, zusammen 1200 Krystallisationen unter Verarbeitung von 3.5 Centnern Calciumnitrat, 60 Pfund Strontiumnitrat und 15 Pfund Baryumnitrat.

Diese Zahlen mögen denjenigen, welche die Versuche wiederholen wollen, ein Hinweis darauf sein, daß ein Urteil über erhaltene Resultate, namentlich bei etwaigen Änderungen der aufs Sicherste funktionierenden Versuchstechnik, meistens erst nach einer sehr großen Zahl von vergleichenden Versuchen in jedem einzelnen Falle möglich ist.

Dementsprechend bildet die vorstehende Untersuchung ein Beispiel dafür, daß bei der Darstellung einer Verbindung in großen und schönen Krystallen ein Vorgehen nach allgemeinen Regeln, wie Anwendung großer Massen, möglichst langsamer Bildung, größter Ruhe, ohne weiteres keineswegs Erfolg verspricht, daß es vielmehr darauf ankommt, die Eigenart solcher Verbindungen in krystallogenetischer Richtung bis ins Einzelne zu verfolgen.

Bonn, am 17. September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1895.
