

III. Ueber die mikroskopischen Formen einiger bei der Analyse vorkommender Verbindungen.

Von

K. Haushofer in München.

(Hierzu Taf. II und III.)

Es ist an dieser Stelle nicht nöthig, auf die Bedeutung der krystallographischen Diagnose für die analytische und synthetische Chemie besonders hinzuweisen. Die Chemiker der Gegenwart lernen sie um so mehr schätzen, je grösseren Umfang ihr Wissensgebiet gewinnt, je zahlreicher die krystallisirbaren Körper werden, die aus den Arbeiten in den Laboratorien hervorgehen. Ebenso bekannt ist es aber auch, dass in der Kenntniss der krystallographischen Eigenschaften gerade mancher häufig vorkommenden Verbindungen zahlreiche offene Fragen bestehen, deren Beantwortung den Krystallographen nicht blos eine Fülle von interessantem Arbeitsmaterial, sondern auch erhebliche Verdienste um die wissenschaftliche und praktische Diagnostik zusichern würde.

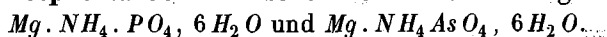
Bei solchen Untersuchungen kann es aber begreiflicherweise nicht blos darauf ankommen, die normale Krystallisation einer Verbindung zu bestimmen, sondern es muss sich auch darum handeln, die eigenthümlichen Formvarianten zu studiren, in welchen eine Substanz unter verschiedenen Bildungs- und Wachstumsverhältnissen auftritt. Durch diese Bedingung wird die Untersuchung allerdings wesentlich erschwert, da sie eine Reihe von Experimenten voraussetzt; andererseits gewährt sie aber eher die Möglichkeit, der Frage nach der Krystallbildung überhaupt näher zu rücken, als die Untersuchung fertiger, in der Natur unter meist unbekannten Verhältnissen gebildeter Krystalle. Dafür legen die schönen Untersuchungen von O. L e h m a n n (d. Zeitschr. I) ein beredtes Zeugnis ab.

Durch öfter sich wiederholende Fragen von praktischem Interesse wurde ich dazu bestimmt, einige Untersuchungen in dieser Richtung vorzunehmen. Wenn es sich auch im Verlaufe derselben zeigte, dass nicht

immer schwerwiegende Resultate zu erhalten waren, so mögen einzelne doch so viel theoretischen und praktischen Werth besitzen, um die Publication derselben zu rechtfertigen.

Die meisten Abbildungen, welche beigegeben sind, wurden auf Grundlage mikrophotographischer Aufnahmen hergestellt und geben deshalb ziemlich getreue Bilder der mikroskopischen Formen. Das Maass der Vergrösserung anzugeben wurde nicht für nöthig erachtet, da die Krystalle selbst in sehr verschiedenen Grössen erzeugt werden können. Hinsichtlich der Stellung der Formen wurde nicht immer die krystallographisch conventionelle, sondern ebenso oft eine andere, zufällige festgehalten.

1. Phosphorsaure und arsensaure Ammoniak-Magnesia.



(Mit Taf. II.)

Was über die Krystallisation der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia bekannt ist, gründet sich zum grössten Theil auf Beobachtungen an den wohlausgebildeten Krystallen dieses Salzes, welche sich als Zersetzungsproduct von Viehdünger, Guano und anderen Fäcalstoffen gefunden haben und als Mineralspecies den Namen Struvit (= Guanit Tschermacher) führen. Dieselben wurden in morphologischer Beziehung neuerdings durch A. Sadebeck eingehend untersucht und beschrieben*). Die Verbindung kommt ferner in mikroskopischen Krystallen als Sediment in alkalischem oder schwach saurem Harn vor und ist den Physiologen unter dem Namen »Tripelphosphat« schon lange bekannt. Die oft abgebildeten Formen derselben stimmen vollkommen mit jenen des Struvit überein [vergl. Robin und Verdeil, traité de chimie anatomique et physiologique, Paris 1853, Atl. Taf. VII; Funke, physiologischer Atlas und daraus in Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harnes, Wiesb. 1876, Taf. II, Fig. 3 und 5; Schmidt, krystallonomische Untersuchungen, Mitau und Leipzig 1846; G. Stein im Deutschen Archiv f. klin. Medicin 1876, 207].

Endlich entsteht die Verbindung bei der Fällung von Magnesialösungen durch (Ortho-) Phosphorsäure oder phosphorsaure Alkalien in Gegenwart von Ammoniak als ein krystallinischer, für die qualitative und quantitative Analyse wichtiger Niederschlag.

Ueber die substantielle und morphologische Identität desselben mit dem Struvit und Tripelphosphat scheint nach den vorhandenen Angaben kein Zweifel zu bestehen. Doch sind die mannigfaltigen Formen, in welchen der Niederschlag erscheint, minder genau bekannt und besonders in ihrem Zusammenhange unter sich und mit jenen des Struvit noch nicht näher untersucht. Noch spärlicher finden sich Angaben über die mikro-

*) Tschermak's min. Mitth. 1877, 113. S. diese Zeitschr. 2, 319.

skopische Beschaffenheit der analog constituirten isomorphen Niederschläge von arsensaurem Ammoniak-Magnesia. Von den Resultaten meiner Untersuchungen darüber verdienen vielleicht folgende einer Erwähnung.

Unter Berücksichtigung der Erfahrung von Millot und Maquenne (Bull. soc. chim. [2] 18, 20 und [2] 23, 238), dass die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus ihrer Lösung in citronensaurem Ammoniak in messbaren Krystallen erhalten werden könne, versuchte ich solche darzustellen und erhielt in der That aus einer in gelinder Wärme gesättigten Lösung zahlreiche, stets gleichartig gebaute Krystalle, welche zwar höchstens 1mm lang, aber doch sehr vollkommen ausgebildet und mit spiegelnden Flächen versehen waren. Sie zeigen die in Taf. II, Fig. 4 abgebildete Combination: $\infty \bar{P} \infty (010) = b$, $\infty \bar{P} 2 (120) = p$, $\bar{P} \infty (101) = s$ und u , $o P (001) = c$, $\bar{P} \infty (011) = m$, $2 \bar{P} \infty (021) = n$ und h . Die Krystalle sind tafelförmig nach b und stehen bezüglich ihres Habitus zwischen den von Sadebeck für den Struvit aufgestellten Typen II und IV. Neu ist daran nur das Auftreten des Brachydoma $n (= h)$ auch am oberen (+) Ende der Krystalle, welche übrigens ausnahmslos den hemimorphen Charakter der Substanz repräsentiren. Die Uebereinstimmung mit den Verhältnissen des Struvit ergibt sich aus folgender Winkeltabelle, in welcher Sadebeck's Messungen am Struvit zum Vergleiche eingesetzt sind:

Kantenwinkel:	Gemessen von		Berechnet:	
	Sadeb.	Haush.		
$(120) (1\bar{2}0) = p : p \text{ an } a =$	—	97° 5'	97° 5' 40" (Sadeb.)	
$(010) (120) = b : p =$	—	44 26	44 27 10	—
$(02\bar{1}) (0\bar{2}1) = h : h \text{ an } c =$	122 44	122 38	122 32 10	—
$(010) (011) = b : m =$	—	47 24	47 38	—
$(010) (021) = b : n =$	—	28 27	28 32	—
$(101) (1\bar{0}1) = s : s \text{ an } c =$	116 19	116 22 approx.		

Die Flächen b zeigen in der Regel eine feine Parallelstreifung nach der Combinationskante mit n .

Auf dem von H. Vohl (Ann. d. Pharm. 88, 114) und Monier (Compt. rend. 78, 300) empfohlenen Wege langsamer Vermischung der entsprechenden Lösungen durch eine Membran gelang es mir nicht, normal ausgebildete messbare Krystalle zu erhalten, da die dabei entstehenden makroskopischen Exemplare in der Regel rauhe Flächen erhalten. Die gleichzeitig entstehenden glattflächigen Krystalle waren zu klein zur Messung, entsprachen aber der Mehrzahl nach den gewöhnlichen Struvitkrystallen (Combination der beiden Domen mit der (—) Basis, das Makrodoma s vorwaltend; vergl. Fig. 4 und 5). Dagegen fanden sich einige Verwachsungsformen mit gut ausgebildeten spiegelnden Flächen, deren Bestimmung für die Deutung vieler mikroskopischer Formen in der Folge grosse Wichtigkeit gewann.

Die Krystalle, welche man durch directe Fällung erhält, bleiben immer

mikroskopisch, obwohl die Niederschläge in der Regel schon mit unbewaffnetem Auge als krystallinisch erkannt werden können. Wenn man, wie dies zum Zwecke vollständiger Fällung gewöhnlich geschieht, stark ammoniakalische Lösungen anwendet, entstehen nur stern- und schneeflockenförmige Krystallbüschel und Aggregate. Normal gebaute, ringsum ausgebildete Krystalle erlangt man, wie schon Millot (a. a. O.) bemerkte, nur dann, wenn man neutrale oder schwach saure Lösungen anwendet, weil in solchen der entstehende Niederschlag ein wenig auflöslich ist.

Besonders scharf begränzte Krystalle bilden sich stets bei der Vermischung neutraler Lösungen von phosphorsaurem Natron oder Ammoniak, Chlorammonium und schwefelsaurer Magnesia in solcher Verdünnung, dass der Niederschlag erst nach 15—30 Minuten sichtbar wird. Mit zunehmender Stärke der Lösungen, besonders aber bei allmähig gesteigertem Zusatz von Ammoniak, treten Wachstumsformen und Krystallskelette auf, welche eine grosse Mannigfaltigkeit in der Erscheinung zeigen, sich aber doch in Uebergangsreihen einfügen und auf gewisse Ausgangspunkte zurückführen lassen.

Die normal ausgebildeten Krystalle gehören mehreren Typen an. Verhältnissmässig selten erscheint die der oben beschriebenen, aus citronensaurem Ammoniak auskrystallisirten, gleiche Combination Fig. 4, 6*). Ich sah sie besonders oft bei Anwendung von phosphorsaurem Ammoniak entstehen. Bei vorherrschender Ausdehnung des Brachypinakoides b bilden sich jene Trapeze und Dreiecke, welche auch Millot erwähnt (Fig. 7, 8). Auch die einfachere, aber ähnliche Combination $\infty \check{P} \infty . \pm o P . - \bar{P} \infty$ (Fig. 2, 9, 10) und die ihr angehörenden Zwillinge nach $- o P$ (Fig. 11) wurden beobachtet.

Die grosse Masse der mikroskopischen Krystalle repräsentirt jedoch die Combination der beiden Domen m und s der positiven Hälfte mit der negativen Basisfläche, entweder nach der Brachydiagonale (Fig. 3, 18) oder nach der Makrodiagonale gestreckt (Fig. 4, 5). Der hemimorphe Charakter der Krystalle tritt am deutlichsten hervor, wenn sie auf einer domatischen Fläche liegen (Fig. 13, 15) oder wenn sie in der Flüssigkeit schwimmend irgend eine andere als die normale Stellung einnehmen (Fig. 26). Nicht selten tritt zu diesen Formen die basische Fläche der positiven Hälfte (c), s. Fig. 19, 20, und das Prisma $\infty \check{P} 2(p)$, welches die Basisecken abstumpft (Fig. 17). Als charakteristisch muss dabei der Umstand bezeichnet werden, dass die Prismenflächen sehr oft unvollzählig ausgebildet sind, ge-

*) Die mikroskopischen Formen sind ohne Berücksichtigung ihrer krystallographischen Orientirung so gezeichnet, wie sie unter dem Mikroskop sich darstellen. Bei Formen, welche wie z. B. Fig. 18 auf die Basis projicirt sind, liegt in der Regel die Brachydiagonale von links nach rechts. Nur die Formen 6—13, 15, 26, 28 und 92 liegen nicht auf der Basis.

wöhnlich nur zwei an einer brachydiagonalen (Fig. 16, 12) oder makrodiagonalen Hälfte des Krystalles (Fig. 14, 47), bisweilen auch nur eine einzige (Fig. 47 a). Bei erheblicher Ausdehnung solcher Einzelnflächen sind die Krystalle, besonders wenn sie nicht normal liegen, oft schwer zu deuten. Sehr selten stellt sich die negative Hälfte des Makrodomas (u) ein (Fig. 27, 28).

Die gegebene Interpretation dieser Formen wird durch die freilich nur annähernden Winkelmessungen genügend unterstützt. Der spitze Winkel am Centrum der briefcouvertähnlichen Form (Fig. 5) wurde in oft wiederholten Messungen $= 60^\circ$ gefunden (berechnet $= 60^\circ 38'$). Einzelne günstig liegende Krystalle gestatteten auch Messungen der auf das Brachy- resp. Makropinakoid projecirten Domenwinkel mit hinreichender Genauigkeit.

Dieser Krystalltypus, besonders aber die brachydiagonal gestreckte Form Fig. 3, 18 etc. kann als Grundlage oder Kern der meisten Wachstumsgealten betrachtet werden. Sie besitzt nicht blos die Neigung, in bestimmten Richtungen abnorm anzuwachsen, sondern auch die Fähigkeit zu Zwillingbildungen, welche an den Struvitkrystallen bis jetzt nicht beobachtet worden sind.

Viele normal ausgebildete und monströse Krystalle zeigen Formverhältnisse, welche zu der Annahme von Zwillingungsverwachsungen parallelstehender Individuen nach dem Brachypinakoid führen können. Dazu gehört vor Allem der auf manchen Exemplaren beobachtete einspringende Winkel, dessen Kante der Brachydiagonale parallel liegt (Fig. 24). Es hat den Anschein, als wenn die an manchen Krystallen auftretende $+oP$ -Fläche (c) das Resultat einer allmäligen Ausfüllung des einspringenden Winkels an einem solchen Zwilling wäre. Die Fläche c ist nämlich sehr selten ganz eben; in der Regel besitzt sie gewisse symmetrisch angeordnete Furchen und Vertiefungen (Fig. 23, 24, 25). Auch die brachydiagonale Basiskante (an s) zeigt häufig einspringende Winkel (Fig. 34), hervorgebracht durch das Auftreten von zwei Prismenflächen. Dieselben finden sich aber noch viel häufiger zugleich an den makrodiagonalen Basiskanten, wo sie, entsprechend der Lage der Prismenflächen, einen einspringenden Winkel von $97^\circ 6'$ bilden, während derselbe an den brachydiagonalen Kanten $82^\circ 54'$ beträgt. Diese einspringenden Winkel und Einschnürungen (Fig. 22) hat schon Stein (a. a. O.) an den Krystallen des Tripelphosphates beobachtet und abgebildet. In extremen Fällen kommen dadurch die ebenfalls öfter erwähnten andreaskreuzförmigen Gestalten (Fig. 36, 52, 57) zu Stande.

An makroskopischen Krystallen würde man solche Verhältnisse als Anzeichen einer Durchkreuzung von zwei oder einer gesetzmässigen Verwachsung von vier Individuen deuten. Es ist aber wohl zu beachten, dass die scheinbaren Individuen im polarisirten Lichte vollkommen parallele Orientirung erkennen lassen und dass sie ihrer Gestalt nach in überraschender

Regelmässigkeit nur als geometrische Viertel eines vollständigen Krystalles erscheinen. Man wird, wenn man den weiteren Verlauf der Krystallbildung und des monströsen Wachsthumes in verschiedenen Stadien der Entwicklung vergleicht, zu der Ueberzeugung gedrängt, dass man es hier mit den Resultaten einer eigenthümlichen, gliedweise beschränkten Ausbildung zu thun habe, mit einer Art *Meromorphie*, nach welcher von irgend einem Stadium des Wachsthums aus die durch die zwei verticalen Symmetrieebenen bestimmten Viertel eines normalen Krystalles in einer gewissen Selbständigkeit sich fortentwickeln, während an ihren Grenzen ein Stillstand im Wachsthum eintritt. Dabei kommt die schon oben erwähnte charakteristische Unvollzähligkeit der Prismenflächen in symmetrischer Weise besonders zur Geltung. Dadurch, dass sie an den Basisecken in der Regel fehlen und nur jene sich weiter entwickeln, welche an der Bildung der einspringenden Winkel theilhaftig sind, ist die abnorme Gestalt der Krystallviertel hauptsächlich bedingt.

Man könnte sich vielleicht mit der Annahme begnügen, dass in allen diesen Erscheinungen nur die ersten Symptome der beginnenden Skelettbildung zu sehen seien. Dem entgegen steht aber die Thatsache, dass solche Krystalle vollkommen normal gebildete und normal gelagerte Flächen besitzen und dass die erwähnten Theilgestalten, die Viertels-, Zweiviertels- und Dreiviertelskrystalle auch selbständig ausgebildet vorkommen. Als ein wichtiger Beleg dafür müssen die schon oben erwähnten makroskopischen Krystalle gelten, welche durch allmälige Vermischung von Lösungen durch eine Membran entstanden. Sie sind von spiegelnden Flächen gebildet und gestatteten genaue Messungen, durch welche die Richtigkeit ihrer Deutung ausser Zweifel gestellt wird. Sie lassen sich als je zwei nach dem Brachypinakoid verwachsene Viertel definiren, deren Gesamtgestalt an die Schwalbenschwanzzwillinge des Gyps erinnert (Fig. 78, eine Horizontalprojection nebst Schnitt nach dem Makropinakoid). Der einspringende Winkel wird durch zwei Prismenflächen gebildet, welchen zwei parallele am anderen Ende des Krystalles entsprechen (p). Auch an der Unterseite der Krystalle findet sich eine durch zwei glatte Flächen von $\bar{P}\infty(m)$ gebildete Längsrinne. Diese Fläche, sonst an der unteren Hälfte der Krystalle selten vorkommend, tritt in der beschriebenen Anordnung häufig auf, oft sogar bis zur Verdrängung der unteren Basisfläche.

Gemessene Kantenwinkel:	am Struvit:
$m : c = 42^{\circ} 30'$	$42^{\circ} 37'$ (Sadebeck)
$m : n = 18 \quad 30$	$18 \quad 31 \quad -$
$s : c = 58 \quad 15$	$58 \quad 9 \quad -$
$p : c = 90 \quad 0$	$90 \quad 0 \quad -$
$p : p = 97 \quad 11$	$97 \quad 6 \quad -$

Man sieht, dass die beobachteten Werthe den entsprechenden am Struvit bis auf zulässige Differenzen gleichkommen.

Die oben definirten Theilgestalten finden sich sowohl in normaler, als in skelettartiger Ausbildung. Eine Viertelsgestalt ist in Fig. 64, eine aus zwei solchen zusammengesetzte in Fig. 44 und 78, skelettartig deformirte in Fig. 50, 54, 56, 84 dargestellt.

Die eigentliche Skelettbildung geht von den Basisecken aus in der Richtung vor, welche durch die Combinationskanten zwischen m und s bestimmt wird. Stärkere Ansatzrippen bezeichnen dieselbe fast an allen Wachstumsformen. Der Verlauf der Deformirung, welcher in Allem die von O. Lehmann begründeten Gesetze des abnormen Wachstumes bestätigt*), ergibt sich aus der Vergleichung der typischen Formen 32—40, 45—56, 73—76, 82—84 und führt schliesslich zu den schneeflocken- und sternförmigen Aggregaten, aus welchen die Niederschläge gewöhnlich bestehen (Fig. 99).

Der Uebergang des normalen Wachstumes in abnormes lässt sich sehr gut verfolgen, wenn man zunächst in verdünnten Lösungen normale Krystalle, wie Fig. 47, 48, 49, 20 etc., sich bilden lässt, und hierauf ganz geringe Mengen von Ammoniak hinzufügt. Es entstehen sofort sternförmige Aggregate (Fig. 90), zugleich aber beginnt an den schon vorhandenen Krystallen die Deformirung durch Ansatz an den Basisecken wie in den Fig. 43, 58, 60. Dabei erhalten die auf einer domatischen Fläche liegenden Krystalle nur zwei Ansatzrippen, da die entgegengesetzten Basisecken nicht wachsen können (Fig. 59). Die kleinsten der schon vorhandenen Krystalle verzerren sich rasch nach den Eckenaxen (Fig. 44) und nehmen dann Formen wie Fig. 42 und 34 an.

Unter den normalen und deformirten Krystallen finden sich häufig solche, welche auf einer Verkümmernng einzelner Glieder des ganzen Krystalles zu beruhen scheinen. Bei einigen hat die Verkümmernng bloss ein Viertel getroffen (Fig. 38, 48, 53, 55), bei der grossen Mehrzahl jedoch erstreckt sie sich auf je zwei auf einer Seite des brachydiagonalen Verticalschnittes liegende Viertel und beginnt oft schon an den kleinsten Krystallen mit der in den Fig. 62, 63 und 64 dargestellten einseitigen Streckung der normalen Formen, um in einer Reihe sehr verschiedener Zerrgestalten zu endigen (Fig. 65—70, 72, 73, 77 und 80)**).

Eine unzweifelhafte Zwillingsverwachsung, welche an den dachförmigen Krystallen ziemlich oft in normaler Ausbildung beobachtet werden kann, ist in Fig. 85, 86 und 92 dargestellt. Zwei Individuen durchkreuzen sich dergestalt, dass ihre Brachydiagonalen sich unter ungefähr 60°

*) Vergl. diese Zeitschr. 1, 462.

**) Weit seltener trifft die Verkümmernng eine makrodiagonale Hälfte (Fig. 50, 54, 79).

schneiden, während ihre Verticalaxen parallel liegen. Bei dem Versuche, die Zwillingssebene zu berechnen, wird man auf die Fläche des Grundprismas ∞P geführt, dessen spitzer Winkel $60^\circ 27'$ misst. Als Krystallfläche ist dieses Prisma an der Substanz noch nicht beobachtet. Die Untersuchung solcher Zwillingskrystalle im polarisirten Lichte lässt nicht bloß die entsprechende Orientirung der beiden Individuen erkennen, sondern führt wieder zu der Wahrnehmung, dass die Viertel der einfachen Gestalt einzeln oder zu je zweien und dreien an diesen Zwillingsgestalten als Componenten theilnehmen (vergl. die in Fig. 87—94 und 93, 94 dargestellten Formen und die einigen derselben beigesetzten schematischen Figuren).

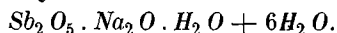
Demselben Gesetze entsprechend sind die in Fig. 95 und 96 abgebildeten Drillingskrystalle gebildet. Die unter den Krystallbüscheln der gewöhnlichen Niederschläge sehr häufig vorkommenden fünf- und sechsstrahligen Sterne sind als Wachstumsformen der Zwillings- und Drillingsgestalten zu betrachten und bestätigen dies durch ihre Orientirung im polarisirten Lichte (Fig. 98, 99).

Aber auch an den Formen, welche den Combinationen Fig. 4 und 2 entsprechen, wurde dasselbe Gesetz beobachtet. Drillinge solcher Art sind in Fig. 100 abgebildet.

Die öfter vorkommenden Gestalten Fig. 71 und 97 scheinen Zerrformen von Fig. 48 zu sein.

Die Krystalle, Wachstumsformen und Zwillingsbildungen der arsen-sauren Ammoniak-Magnesia sind so vollkommen übereinstimmend mit jenen des Phosphates, dass es nicht möglich ist, einen Unterschied anzugeben, wenn nicht vielleicht die noch grössere Neigung des Arseniates zur Bildung halbseitig verkümmelter Zerrformen, wie Fig. 62—70, als solcher gelten kann. Der Versuch, makroskopische Krystalle des Arseniates aus seiner Lösung in citronsaurom Ammoniak darzustellen, führte zu keinem brauchbaren Ergebniss. Es bildet sich bei dem Verdunsten der Lösung eine syrupdicke zähe Flüssigkeit, in der schliesslich nur kugelig-faserige Aggregate des Salzes erstarren.

2. Pyroantimonsaures Natron.



(Hierzu Taf. III, Fig. 4—40.)

Diese Verbindung, von Fremy*) entdeckt, hat für einzelne Fälle der qualitativen Analyse deshalb einen gewissen Werth, weil sie sehr constante morphologische Eigenschaften besitzt und leicht aus vielen Natronsalzen in vollkommen ausgebildeten mikroskopischen Krystallen zu erhalten ist. Ich habe in dieser Hinsicht das Chlorid, Nitrat, Carbonat, Sulfat, Phosphat,

*) Journ. für pract. Chemie 45, 209.

Borat, Hyposulfit und Acetat des Natrons untersucht und keinen erheblichen Unterschied in der Ausbildungsweise des daraus gefällten Stibiates gefunden. Auch die Gegenwart grösserer Mengen verschiedener (neutraler) Kali- und Ammoniaksalze hat keinen Einfluss auf die Krystallformen des sich bildenden antimonsauren Natrons. Wesentliche Bedingung für die Entstehung normaler Krystalle bleibt es aber, dass die Lösung der Natronsalze neutral und nicht zu stark concentrirt sei. Auflösungen von solchem Verdünnungsgrade, dass der Niederschlag erst nach etwa einer Stunde sichtbar wird, geben schon ziemlich gute Krystalle. Die Beschleunigung des Absatzes durch Reiben mit einem Glasstabe an den Gefässwänden ist der Bildung normaler Krystalle nicht förderlich. Die Gegenwart grösserer Mengen von Magnesiumsalzen verhindert die Fällung, indem dann zuerst das Magnesiumsalz der Antimonsäure (s. u.) sich bildet.

Ueber die Krystallisation des Salzes begegnet man in der Literatur zweierlei Angaben. Nach den älteren, sehr bestimmten Beschreibungen Wackenroder's*) krystallisirt es tetragonal; Heffter**) hält es (a. a. O.), gestützt auf annähernde Messungen von G. Rose, für tesseral. Um die Frage, welche allerdings durch die Untersuchung der Niederschläge im polarisirten Lichte leicht zu entscheiden war, auf dem Wege genauer Messungen zu erledigen, versuchte ich es grössere Krystalle durch langsame Diffusion der Lösungen (Trennung derselben durch eine thierische Membran) herzustellen. Wenn auch die oktaederähnlichen Krystalle, welche in dieser Weise schon nach zwei Tagen erhalten wurden, kaum über 0,5 mm Durchmesser erlangten, so waren sie doch sehr glattflächig und regelmässig genug gebildet, um genauere Messungen mit dem Reflexionsgoniometer zuzulassen. Die Ergebnisse der Messung, nach welchen die Krystalle dem tetragonalen System angehören, sind folgende:

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}\bar{1}) = P : P$ (Mittelkante)	$= 70^{\circ} 4'$	—
$(111):(1\bar{1}1) = P : P$ (Polkante)	$= 70 \quad 48$	$70^{\circ} 48'$
$(111):(001) = P : oP$	$= 55 \quad 0$	$54 \quad 59$

Nimmt man diese am häufigsten vorkommende Pyramide als Grundform, so berechnet sich daraus das Axenverhältniss $a : c = 1 : 4,0079$.

Das Verhalten der Krystalle im polarisirten Lichte bestätigt die Messungsergebnisse. Die Krystalle erscheinen, wenn sie nicht zufällig auf der Basis liegen, sehr deutlich anisotrop; die Auslöschungsrichtungen stehen normal und parallel zur Basiskante.

Auch an den mikroskopischen Krystallen der Niederschläge erscheint die Grundpyramide am häufigsten (Fig. 1, 2, 5, 6). Bisweilen tritt die

*) Archiv der Pharmacie **34**, 279.

) Pogg. Ann. **86, 429; hieraus wohl in Rammelsberg's krystall. Chemie.

Basis (Fig. 3), seltener das Prisma derselben Ordnung dazu (11, 12); weit öfter findet sich das Prisma diagonalen Stellung (13, 14, 30). Die kugelförmigen Aggregate (19, 20) sind gewöhnlich aus Combinationen des Deutero Prismas mit der Basis zusammengesetzt. Ich beobachtete ferner eine spitzere Protopyramide, an welcher der Winkel zweier gegenüberliegenden Flächen am Scheitel annähernd $= 38-39^{\circ}$ gemessen wurde. Für $2P$ berechnet sich derselbe zu $38^{\circ} 40'$ (Fig. 28). Ob damit die in Fig. 27 und 29 abgebildete, oft beobachtete Form zusammenfällt, konnte nicht entschieden werden.

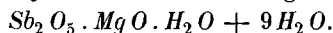
Zwillingsbildungen finden sich nicht selten und zwar nach dreierlei Gesetzen: 1) Die andreakreuzförmigen Verwachsungen (unter Fig. 15) nach einer spitzeren Protopyramide; 2) die Durchkreuzungszwillinge Fig. 16 mit anscheinend rechtwinkligen Hauptachsen; 3) die Verwachsung zweier Individuen mit parallelen Hauptachsen (schon von Wackenroder a. a. O. beschrieben). Letztere findet sich ganz besonders häufig an den spindel- und wetzsteinähnlichen Zerrformen (17, 21, 22, 24) und ist oft nur durch eine kleine Einkerbung an den Polen der Krystalle angedeutet.

Bei Anwendung stärkerer Lösungen entwickeln sich in der Regel die Niederschläge in abnormen Wachstumsformen und Krystallskeletten. Ich erhielt durch Fällung einer (kalt) nahezu gesättigten Lösung von Natronnitrat Krystallbildungen, welche auf ein monströses Fortwachsen der äusseren Ecken von Zwillingen der letzten Kategorie zurückzuführen sind (Fig. 24, 23, 34). Es liegt nahe, diese und ähnliche Erscheinungen dadurch zu erklären, dass in den einspringenden Winkeln solcher Krystalle der Austausch zwischen entladener und absatzfähiger Lösung nicht so rasch vor sich gehen kann als an den peripherischen Theilen der Krystalle, dass also dort eine Stagnation in der Strömung eintritt, welche local das Fortwachsen der Krystalle verzögert.

Auch an diesen Bildungen sind, wie an der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, Verkümmern einzelner Glieder oder Gliederpaare zu beobachten (Fig. 32, 33, 34, 35). Solche Formen könnten wohl auch als Vierlingskrystalle gedeutet werden (vergl. besonders Fig. 17, 18). Diese Gestaltung wiederholt sich in achthiedrigen Aggregaten mit parallelen (Fig. 36, 38) und mit gekreuzten Hauptachsen (Fig. 37). Für die Zerrformen, welche in Fig. 39 und 40 abgebildet sind, fehlt vorläufig eine sichere Deutung. Dieselben sind meistens sehr klein und könnten vielleicht aus den Formen 17 und 22 abgeleitet werden.

In Fig. 4 ist eine Durchkreuzung eines spindelförmigen Krystalles mit einem Krystall der Combination $P \cdot \infty P$ dargestellt, in Fig. 9, 10, 25, 26, 27 verschiedene unvollkommene Krystalle, in Fig. 7 und 8 Aggregate solcher.

3. Pyroantimonsaure Magnesia.



(Hierzu Taf. III, Fig. 41—54.)

Die genauere Kenntniss der isomorphen Antimoniate von Magnesium, Kobalt und Nickel verdankt man L. Heffter, welcher seine Untersuchungen darüber im Jahre 1852 publicirte*). Schon früher hatte Wackenroder auf die krystallinischen Niederschläge aufmerksam gemacht, welche bei der Vermischung von Magnesialösungen mit antimonsaurem Kali entstehen**). Durch die seitdem erfolgte Berichtigung des Atomgewichtes des Antimon konnte man die von Heffter aufgestellten Formeln für jene Verbindungen corrigiren***). Ich habe neuerdings das Magnesiumantimoniat untersucht und besonders seine Darstellung vermittelst Kaliumantimoniat sowie seine Zusammensetzung nach der genauen Methode der Antimonsulfidbestimmung von Bunsen†) geprüft.

Fällt man eine Auflösung von Magnesiumsulfat durch antimonsaures Kali bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zuerst einen geringen flockigen Niederschlag, der von dem später entstehenden, an den Gefässwänden sehr fest anhaftenden Magnesiumantimoniat leicht durch Abschlämmen zu trennen ist. Die mikroskopischen starkglänzenden Krystalle des letzteren zeigen zweierlei Formen. Die grössere Menge besteht aus hexagonalen Tafeln der Combination $oP \cdot \infty P$ (Fig. 41, 42), oft zu rosettenförmigen und kugeligen Aggregaten gruppirt (Fig. 43, 44). Neben ihnen finden sich vereinzelt Krystalle, welche einem klinorhombischen System angehören. Sie sind bisweilen sehr scharf ausgebildet (Fig. 47—50); häufiger erscheinen sie zu büschel- und sternförmigen Gruppen vereinigt (Fig. 51—54). Heffter, welcher das Salz durch Fällung mit antimonsaurem Natron herstellte, fand, wie es scheint, nur die hexagonalen Krystalle; Wackenroder beobachtete nur die Krystalle der klinorhombischen Form und bezog sie auf ein schiefes rhombisches Prisma, dessen stumpfe Seitenkante oft abgestumpft ist. Man kann auch bei Anwendung von antimonsaurem Kali das hexagonale Salz ausschliesslich erhalten, wenn man nur die Fällung bei 80—100° vornimmt; auch bei Abkühlung der Lösungen auf 0° erhielt ich nur hexagonale Krystalle. Es gelang mir aber ungeachtet vieler Versuche nicht, das klinorhombische Salz zu isoliren.

Das hexagonale Magnesiumantimoniat zeichnet sich durch seine Neigung aus, normale Krystalle zu bilden. Ausser den erwähnten Krystallgruppen,

*) Pogg. Ann. **86**, 418.

) Archiv der Pharmacie **34, 279.

***) Schneider, Pogg. Ann. **98**, 293.

†) Annalen der Chemie **192**, 303.

welche allerdings, wenn sie sehr klein bleiben, in ihren Einzelheiten schwierig zu erkennen sind, und ausser solchen Krystallen, welche in Folge des seitlichen Anwachsens an der Gefässwand nur als Hälften erscheinen (Fig. 43), kommen nur wenig Formen vor, die als beginnende Skelettbildungen zu betrachten sind. Dazu gehören vielleicht die tafelförmigen Krystalle, welche an der Stelle jeder Prismenkante einen einspringenden, durch Prismenflächen gebildeten Winkel besitzen (Fig. 45). Bisweilen erscheint diese Einbuchtung von gewölbten Flächen gebildet (Fig. 46).

Unter Zugrundelegung der Zahl 120 für das Atomgewicht des Antimon ergab die Analyse folgende Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes:

	Gefunden:	Berechnet:
Antimonsäure	59,52	$Sb_2O_5 = 320 = 59,26$
Magnesia	7,39	$MgO = 40 = 7,41$
Wasser	33,09	$10H_2O = 180 = 33,33$
	100,00	540 100,00

Das Salz verliert bei 400° getrocknet ohne Veränderung seiner äusseren Beschaffenheit drei Moleculé Wasser, seinen ganzen Wassergehalt noch vor der Glühhitze, wobei es eine grünlichgraue Farbe annimmt.

Das klinorhombische Salz wird, längere Zeit in der Flüssigkeit befindlich, weiss und undurchsichtig, während sich die hexagonalen Krystalle nicht verändern.

Es ist mir nicht gelungen, andere als die angegebenen Flächen an den Krystallen aufzufinden, obwohl ich Krystalle bis zu 4 mm Durchmesser erzielte.

Die isomorphen Verbindungen des Kobalt und Nickel sind fast ebenso leicht herzustellen wie das Magnesiumsalz und gleichen demselben bis auf die Farbe vollkommen. Unter den Krystallen des Kobaltsalzes fanden sich auch klinorhombische Formen, jenen des entsprechenden Magnesiumsalzes — abgesehen von der Farbe — zum Verwechseln ähnlich.

Ich habe mich endlich durch wiederholte Versuche davon überzeugt, dass auch das isomorphe (hexagonale) Zinksalz existirt, wenn es auch schwieriger herzustellen ist. Bei der Fällung von Zinklösungen durch Kaliumantimoniat entsteht ein flockiger voluminöser Niederschlag; nach längerer Zeit fanden sich an den Gefässwänden einzelne scharf ausgebildete hexagonale Tafeln, welche qualitativ als antimonsaures Zink bestimmt werden konnten.

4. Kieselfluorbaryum.



(Hierzu Taf. III, Fig. 55—82, 89.)

Ueber die mikroskopischen Formen dieses Salzes, welches in der qualitativen und quantitativen Analyse bisweilen in Betracht kommt, berichtete

F. Stolba in einer Abhandlung, welche sich sehr eingehend mit den Eigenschaften der Verbindung beschäftigt*). Nach seiner Beschreibung bestehen die Niederschläge aus kugligen, ellipsoidischen und prismatischen, beiderseits zugespitzten Körpern, welche vermöge ihres Aussehens unter dem Mikroskop leicht wiederzuerkennen sind. Er giebt ferner gewisse kreuzförmige Verwachsungen als charakteristisch an und bemerkt endlich, dass es ihm selbst bei sehr vorsichtigem und allmähigem Verdampfen wässriger Lösungen des Salzes nicht gelungen sei, bestimmbare Krystalle darzustellen. Da ich durch specielle Untersuchungen gleichfalls gefunden habe, dass die Verbindung unter gewissen Verhältnissen sehr constante morphologische Eigenschaften zeigt, ausserdem aber einige Anhaltspunkte für die Krystallisation derselben gewonnen zu haben glaube, dürfte folgender Beitrag zur Kenntniss derselben vielleicht einigen practischen Werth besitzen.

Das Salz bildet sich schon in sehr verdünnten Lösungen, da sein Löslichkeitsverhältniss in Wasser bei 24° C. = 1:3300 ist (Fresenius, Stolba). Die Niederschläge, welche in stärkeren Lösungen von Barytsalzen mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten werden, erscheinen stets als Haufwerke von elliptischen und wetzsteinförmigen Körperchen, die sich am Boden des Gefässes ansammeln und in Fig. 55, 57, 62 abgebildet sind. Schreitet man allmähig zur Anwendung mehr verdünnter Barytsalzlösungen, so tritt die wetzsteinähnliche Gestalt der Individuen successive schärfer hervor (Fig. 58), die Krystalle erscheinen häufiger isolirt (Fig. 56, 63), und endlich gelangt man zu Aggregaten und Einzelinformen, welche gradlinige Kanten und ebene Flächen zeigen. Diese einfachen Formen lassen eine zweifache Deutung zu (Fig. 64—68). Man kann sie entweder als die klinorhombische Combination $\infty P. \infty P$ oder als Rhomboeder auffassen. Ihr Verhalten im polarisirten Lichte und die Ergebnisse der Winkelmessung sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass es Rhomboeder sind. Auf jeder der vielen in dieser Hinsicht geprüften Rhombenflächen stellen sich die Auslöschungsrichtungen so genau nach den Diagonalen, als es überhaupt bei dieser Art von Untersuchung zu bestimmen möglich ist. Es wäre aber als ein seltener Zufall anzusehen, wenn unter den vielen so geprüften Krystallflächen — vorausgesetzt, dass die Krystalle klinorhombisch wären — sich nicht auch einmal die Fläche ∞P befunden hätte oder wenn diese ebenfalls eine diagonale Lage der Auslöschungsrichtungen besitzen würde. Als entscheidend glaube ich aber die Thatsache anführen zu dürfen, dass in den spitzeren rhomboederähnlichen Formen (Fig. 69, 70, 71, 89), welche man besonders aus stark verdünntem Chlorbaryum erhält, die Auslöschungsrichtungen ebenfalls auf allen beobachteten Flächen diagonal liegen, was bei der ebenfalls möglichen klinorhombischen Form $\infty Pn.mP\infty$ nicht der

*) Journ. für pract. Chemie 96, 305.

Fall sein könnte, wenn es sich auch bei $\infty P . oP$ so verhalten sollte. Bei den auf einer scheinbaren orthodiagonalen Prismenkante liegenden Formen jeder Art (Fig. 72, 69 und 70) liegt eine Auslöschungsrichtung parallel der Axe, welche die spitzen Ecken verbindet, die andere senkrecht darauf. Auch diese Thatsache unterstützt wesentlich die Annahme einer rhomboedrischen Krystallisation.

An den stumpfesten Rhomboedern, welche im Allgemeinen häufiger auftreten, wurde der ebene spitze Winkel α der Rhombenfläche (Fig. 64) zu $69^{\circ} 15'$ gemessen, im Mittel aus zahlreichen Beobachtungen $69^{\circ} 15'$. Der Winkel β , welchen die lange Diagonale einer Fläche mit der gegenüberliegenden Polkante bildet (Fig. 72) beträgt im Mittel aus mehreren Messungen 63° (berechnet $64^{\circ} 28'$). Ausser diesem Rhomboeder wurden noch zwei andere beobachtet (Fig. 69 und 70), deren Ableitungsverhältnisse, wenn man das erste als Grundform annimmt, aus folgender Zusammenstellung sich ergeben :

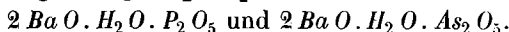
Flächenwinkel α				
	Gemessen :	Berechnet :	Axenverhältniss :	Symbol :
(Fig. 64)	$69^{\circ} 15'$	—	1 : 1,9933	R
(Fig. 69)	45 —	$45^{\circ} 18'$	1 : 3,4883	$\frac{7}{4}R$
(Fig. 70)	39—40 —	40 22	1 : 3,9866	2R

Aus einer Auflösung des Salzes in sehr stark verdünnter Salzsäure erhielt ich beim Verdunsten Aggregate von Krystallnadeln (Fig. 64) und prismatische Krystalle (Fig. 59, 60), welche als Combination des ersten Rhomboeders — vielleicht sogar eines noch stumpferen — mit dem Prisma ∞R zu erkennen sind. Dazu gehören wahrscheinlich auch die durch directe Fällung erhaltenen Formen unter Fig. 58, 63, zum Theil auch in Fig. 57. Ich vermuthe, dass Stolba vorzugsweise diese Gestaltungen beobachtete.

Die oft erscheinenden Zwillingsverwachsungen lassen sich besonders auf das Gesetz beziehen, wonach eine Fläche des ersten Rhomboeders als Zwillingssebene erscheint. Gewöhnlich fallen zwei Rhomboederflächen in eine Ebene zusammen; die Hauptaxen schneiden sich entweder unter spitzen (Fig. 76, 77, 79, 81, 82) oder unter rechten Winkeln (Fig. 80, 75). Selten erscheinen die Zwillinge in hemitropischer Entwicklung (Fig. 78).

Ich konnte weder durch langsame Verdunstung von gesättigten wässrigen Lösungen, noch durch endosmotische Diffusion messbare Krystalle erhalten. Eine Lösung von Barytnitrat, von wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure durch eine thierische Membran getrennt, zeigte selbst nach wochenlangem Stehen nicht die geringste Spur von Trübung.

5. Zweidrittel-gesättigter phosphorsaurer und arsensaurer Baryt.



(Hierzu Taf. III, Fig. 83—88.)

Diese Verbindungen entstehen in Barytsalzlösungen bei Zusatz von $\frac{2}{3}$ gesättigten phosphorsauren resp. arsensauren Alkalien als krystallinische Niederschläge, wenn die Flüssigkeiten sauer erhalten werden. In neutralen oder alkalischen Lösungen entstehen voluminöse, flockige Niederschläge. Ich habe sie stets krystallisirt erhalten, wenn ich zu einer stark verdünnten Barytlösung (Hydroxyd, Chlorid, Acetat oder Nitrat) Phosphorsäure resp. Arsensäure und dann so viel Ammoniak zusetzte, bis ein starker bleibender Niederschlag sich gebildet hatte, ohne dass aber die Flüssigkeit alkalisch reagirte. Das Präcipitat ist anfangs oft noch flockig; aber nach kurzem Stehen unter der Flüssigkeit wird es vollkommen krystallinisch und besteht aus sehr kleinen und dünnen, aber stets scharf ausgebildeten Tafeln von rhombischer Form (Fig. 85, 86, 87), bisweilen am stumpfen, gewöhnlich am spitzen Winkel durch ein Flächenpaar abgestumpft. Der stumpfe ebene Winkel wurde zu 102° , der spitze zu 78° ziemlich genau gemessen. Die Auslöschungsrichtungen liegen diagonal. Bei der äusserst geringen Dicke der Tafeln ist es nicht möglich zu entscheiden, ob sie dem rhombischen oder klinorhombischen System angehören. Die oft beobachteten Zwillinge und Drillinge (Fig. 88) würden mehr für das erstere sprechen. — In Fig. 84 sind die gewöhnlich vorkommenden Anhäufungen, in 83 kuglige Aggregate von Krystallen abgebildet. Eine Analyse des Salzes gab:

Baryumoxyd	64,84,	berechnet für	$2 Ba O$	$= 65,69$
Wasser	4,04,	-	$H_2 O$	$= 3,86$
Phosphorsäure	30,57,	-	$P_2 O_5$	$= 30,45$
	99,39			100,00

Die Verbindung stimmt also vollständig mit dem von H. Ludwig*), Erlenmeyer**) und Skey***) beschriebenen Phosphat.

Die Formen des Arseniates sind vollkommen identisch mit jenen des Phosphates; auch die Zwillingsbildungen sind dieselben.

Auch bei diesen Salzen konnte ich nach den oben befolgten Methoden keine messbaren Krystalle erhalten, habe aber die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen, um zu einer entscheidenden Bestimmung der Formen zu gelangen.

*) Arch. Pharmac. [2] 56, 265.

**) Jahresb. d. Ch. 1857, 145.

***) Chem. Centralbl. 1870, 677.