

Ueber einige mikroskopisch-chemische Reaktionen.

Von

A. Streng in Giessen.

(Fortsetzung¹.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

Filtration.

Bei den mikroskopisch-chemischen Untersuchungen ist es oft nöthig, eine Lösung von einem beigemischtem Niederschlage zu befreien, weil dieser entweder die Erkennung von Krystallen unter dem Mikroskop erschwert oder die Entstehung der Krystalle beeinträchtigt, indem er auf das Fällungsmittel einwirkt. Die gewöhnliche Filtration in einem Trichter erfordert zu viel Flüssigkeit, während es sich doch bei den mikroskopisch-chemischen Reaktionen um Tropfen handelt. Zur Filtration solcher Tropfen bediene ich mich eines 2 mm. breiten und etwa 25 mm. langen Streifens guten Filtrirpapiers. Derselbe wird mit Wasser angefeuchtet und so auf den Objektträger gelegt, dass sein eines Ende in die zu filtrirende Lösung hineinragt. Dann stellt man den Objektträger auf ein kleines Filtrirgestell, welches man sich in folgender Weise leicht herstellen kann: ein Mineralienkästchen von etwa 5 cm. im Quadrat Grundfläche wird so zugeschnitten, dass seine Höhe auf der einen Seite etwa 10 mm., auf der entgegengesetzten Seite aber etwa 12 mm. beträgt; die beiden andern, einander gegenüberliegenden Seiten sind schief abgeschnitten, so dass wenn man das Kästchen umgekehrt auf den

¹ Dies. Jahrb. 1885. I. S. 21—42.

Tisch stellt, seine nach oben gerichtete Bodenfläche mit der Tischfläche einen Winkel von etwa 3° bildet. Auf diese schwach geneigte Fläche stellt man nun den Objektträger mit der zu filtrierenden Lösung so, dass das Filterstreifen mit seinem frei herausragenden Ende nach abwärts gebogen werden kann und dass das etwas zugespitzte Ende desselben einen untergestellten Objektträger berührt. Durch Capillar-Attraktion, resp. durch eine Art von Heberwirkung wird nun die Flüssigkeit von dem oberen Objektträger auf den unteren filtrirt, während der Niederschlag oben zurückbleibt. Der zu filtrierende Tropfen darf übrigens nicht zu gross, bezw. zu dick sein, weil sonst leicht die Flüssigkeit mit sammt dem Niederschlage über den Filterstreifen wegläuft. Eine solche Filtration dauert 1—2 Minuten.

Kommt es darauf an, einen Niederschlag von der beigemischten Lösung zu isoliren, dann muss der Filtration ein Auswaschen folgen. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines etwa 5 mm. breiten und 5—6 cm. langen Filterstreifens, legt aber statt des Objektträgers mehrfach zusammengelegtes Löschpapier unter, welches die abfiltrirte Lösung und das Waschwasser rasch aufsaugt. Auf den auszuwaschenden Niederschlag giesst man dann mit der Pipette einen Tropfen Wasser, den man 2, 3 oder 4 Mal erneuert, sobald er abfiltrirt ist. Auch dieses Auswaschen geht sehr rasch von Statten.

Prüfung auf Silber und Chlor.

In einer neueren Arbeit „mikroskopische Reaktionen“¹ macht HAUSHOFER den Vorschlag, zur Bestimmung des Chlors durch Silbernitrat zu fällen, den Niederschlag von AgCl durch Ammoniak zu lösen und dann verdunsten zu lassen. Es bilden sich dann reguläre Kryställchen ($\infty O \infty . O$) von Chlorsilber. Diese Reaktion ist vortrefflich und man kann sie in gleicher Weise auf Silber anwenden, indem man mit Salzsäure fällt und in Ammoniak löst.

Man kann aber auch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure zur Bestimmung des Silbers benutzen, indem man mit einem Tropfen Salzsäure auf dem Objektträger die in

¹ Sitzber. bair. Akad. 6. Dec. 1884. p. 590.

Salpetersäure gelöste silberhaltige Substanz fällt und in der Wärme in einem zweiten Tropfen Salzsäure wieder löst. Beim Verdunsten dieser Lösung bilden sich sehr schöne reguläre Kryställchen (meist Oktaëder) von Chlorsilber.

Prüfung auf Selen.

Zur Erkennung des Selens unter dem Mikroskop kann man sich derselben Methode bedienen, die zur Ausscheidung und Erkennung des Selens bisher immer benutzt worden ist, nemlich seine Reduktion durch schweflige Säure. Zu diesem Zwecke löst man die selenhaltige Substanz in Salpetersäure auf, dampft auf dem Objektträger zuerst für sich, dann mit Salzsäure zur Trockne, versetzt mit mehreren Tropfen einer möglichst concentrirten wässrigen Lösung von schwefliger Säure und lässt nun mehrere Stunden lang bedeckt stehen, wobei man die verdunstende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch schweflige Säure ersetzt; auch kann man zur Beschleunigung von Zeit zu Zeit erwärmen. Es scheidet sich dabei langsam das Selen sowohl am Rande der Flüssigkeit, als auch auf deren Oberfläche in undurchsichtigen feinen Körnchen ab, die aber im reflectirten Lichte an ihrer hell röthlichbraunen Farbe sehr gut zu erkennen sind. Die Reaktion ist desshalb auch nur bei Tageslicht ausführbar. Mitunter aggregiren sich die Körnchen zu gerundeten Fäden, die sich vielfach verästeln. Auf diese Weise kann man sehr kleine Mengen von Selen bis zu $\frac{1}{50}$ mg. noch mit Sicherheit erkennen.

Prüfung auf Schwefel.

Die mit Salpetersäure behandelte Substanz gibt mit Chlorcalcium die monoklinen Nadelchen des Gypses. Man kann aber auch nach dem Vorschlage von BEHRENS durch Zufügung von Chlorcäsium und Chloraluminium zu der schwach angesäuerten schwefelsäurehaltigen Substanz die Schwefelsäure nachweisen, wobei sich Oktaëder von Cäsium-Alaun abscheiden.

Prüfung auf Arsen.

BEHRENS¹ hat Chlorammonium-Magnesium als Reagens auf Arsensäure vorgeschlagen und dabei bemerkt, dass die mikro-

¹ Verslagen en Mededeelingen d. kon. Akad. van Wetensch. tweede Reeks, zeventiende Deel, erste Stuck p. 59.

skopischen Krystalle und Krystallrudimente des Ammonium-Magnesium-Arseniat denen des Phosphats zum Verwechsell ähnlich sehen. Ich kann dies nur bestätigen, muss aber auch hier hinzufügen, dass die Reaction am besten erfolgt, wenn man zur Arsensäure-Lösung Ammoniak zufügt, die ammoniakalische Magnesium-Lösung in einem Tropfen daneben setzt, beide erwärmt und heiss vereinigt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Ammonium-Magnesium-Arseniat in rhombischen Kryställchen aus, unter denen jene am charakteristischsten sind, welche sich in Form von gleichschenkligen Dreiecken oder von Trapezen darstellen, weil diese Formen dem Hemi-morphismus der Verbindung entsprechen (Fig. 7, 8 und 14 von HAUSHOFER'S Abhandlung¹). Lässt man den Objectträger mit den Krystallen des Mg-Am-Phosphats einige Stunden an der Luft stehen, dann verdunstet das Ammoniak und ein Theil der Krystalle löst sich auf. Auf Zusatz von Ammoniak unter Erwärmen entstehen sie aber wieder.

Es ist übrigens von Wichtigkeit, dass die ammoniakalische Lösung der Arsensäure völlig klar ist, da ich bemerkt habe, dass, wenn fremde Niederschläge vorhanden sind, die Ausbildung der Krystalle nicht so gut von Statten geht. Ist daher diese Lösung trübe, dann muss sie vor der Fällung mit Magnesiumsalz filtrirt werden. Man verfährt dabei so, dass man einen Objectträger auf das Wasserbad legt und mittelst eines kurzen Filterstreifens ein Tröpfchen der Lösung darauf bringt; erst wenn dieses Tröpfchen eingedampft ist, fügt man ein zweites hinzu u. s. w., bis alle filtrirte Arsensäure auf dem Raume eines Tröpfchens concentrirt und völlig zur Trockne verdampft ist. Nun setzt man einen Tropfen Ammoniak hinzu und sieht zu, ob dadurch eine klare Lösung entsteht. Ist dies nicht der Fall, d. h. findet sich unter der klaren Lösung ein unlösliches Pulver, dann lässt man die erstere zur Seite fließen und fällt sie nun in der Wärme mit der Magnesiumlösung.

Will man in dieser Weise in irgend einer Substanz Arsen nachweisen, dann muss dieselbe mit Salpetersäure oxydirt werden, damit das Arsen in Arsensäure übergeht. Dabei muss aber die Gegenwart von Chlorverbindungen, insbesondere

¹ Zeitschr. f. Kryst. IV. p. 43, Tafel II.

von Salzsäure vermieden werden, weil beim Erwärmen kleine Mengen von Arsen als Chlorarsen völlig verflüchtigt werden.

Prüfung auf Antimon.

Um das Antimon in kleinen Mengen mit Sicherheit nachweisen zu können, muss man dasselbe in Antimonoxyd (Sb_2O_3) verwandeln. Es geschieht dies am besten, wenn man das Antimon in Schwefelantimon verwandelt und dieses mit mäßig concentrirter Salzsäure erwärmt. Dann legt man einen Objektträger auf das Wasserbad und filtrirt auf diesen mittelst eines sehr kleinen mit Salzsäure angefeuchteten Filterstreifens ein Tröpfchen der salzsauren Antimonoxyd-Lösung, dampft dasselbe zur Trockne, fügt ein zweites Tröpfchen der Lösung hinzu, lässt auch dieses eindampfen und fährt so fort, bis die ganze Antimonlösung auf dem Raume, den das erste Tröpfchen eingenommen hatte, vereinigt und zur Trockne verdampft ist.

Das Reagens, welches ich nun für das Antimon in Vorschlag bringe, ist das normale weinsaure Barium, welches man durch Fällen von Chlorbarium mit normal weinsaurem Kalium in der Siedhitze als körniges weisses Pulver erhält. Es wird filtrirt, ausgewaschen und in Wasser suspendirt, dem man sehr wenig Chlorbarium zugefügt hat. Es hat die Formel $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ und bildet unter dem Mikroskop kreisrunde Körnchen, die zwischen gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz der Sphärolithe zeigen; die Körner sind daher radialfasrig angeordnet. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich (1 Theil löst sich in 2857 Th. Wasser auf); lösen sich aber in der Wärme in namhafteren Mengen in Wasser auf.

Setzt man nun nach dem Umschütteln einen Tropfen dieser trüben Flüssigkeit zu dem eingedampften Antimonoxyd in der Wärme, dann löst sich das letztere auf und beim Erkalten oder während des langsamen Verdunstens scheiden sich am Rande des Tropfens neben den Körnchen des weinsauren Bariums rhombische Täfelchen von schwerlöslichem weinsaurem Antimonyl-Barium ($\text{Ba}(\text{Sb}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$) aus, die selbst bei kleinen Mengen von Antimon vortrefflich zu erkennen sind, so dass die Reaktion als eine ungemein scharfe bezeichnet werden kann. Man erhält dieselbe Reaktion, wenn

man eine Brechweinsteinlösung in der Wärme mit Chlorbarium versetzt und erkalten lässt; es bilden sich dann sehr scharf umgrenzte rhombische Tafeln, deren stumpfer Winkel 128° beträgt (Fig. 1). Gewöhnlich wird die scharfe Ecke abgestumpft, so dass scheinbar ein Hexagon entsteht (Fig. 2 und 3); oft ist aber die Tafel nach der Linie a in die Länge gezogen (Fig. 4) und dieser Linie parallel gestreift; endlich kommen auch Formen, wie in Fig. 5, namentlich am Rande, vor.

Die Krystalle wirken ziemlich stark auf das polarisirte Licht und löschen parallel der Seite a aus. Neben diesen Täfelchen können sich nun auch solche von Chlorbarium ausscheiden; diese sind aber fast rechtwinklig.

Es wurde nun auch versucht, das weinsaure Barium in Salzsäure zu lösen und diese Lösung mit der Antimonlösung

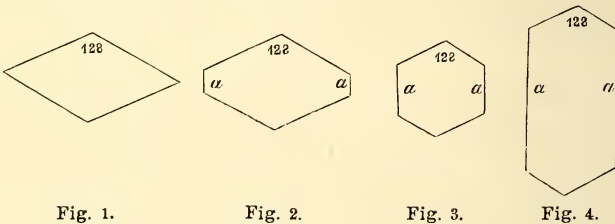


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

zur Trockne zu verdampfen. Auch hier erhält man zwar die charakteristischen Krystalle des Antimonsalzes, zugleich aber so viel Chlorbarium, dass dadurch die Erkennung des Ersteren erschwert wird.

Stellt man sich grössere Mengen des Antimon-Niederschlags dar, löst ihn nach dem Abfiltriren und Auswaschen in kochendem Wasser und lässt sehr langsam erkalten, dann bilden sich etwas grössere Kryställchen, die zur Noth messbar sind. Sie erscheinen meist mit monokliner Symmetrie, sind aber, soweit es sich bis jetzt beurtheilen lässt, rhombisch. Vorherrschend ist oP , welches parallel der Axe a gestreift

ist; es ist die Fläche, nach der die Krystalle tafelförmig gebildet sind; dann ist ein P und ein $m\check{P}\infty$ (vielleicht $\frac{1}{3}\check{P}\infty$) zu erkennen. Von den Flächen P ist aber gewöhnlich nur die Hälfte in solcher Vertheilung vorhanden, dass man sie als monokline Hemipyramide betrachten könnte; ferner kommt auch $m\check{P}\infty$ mitunter nur einseitig vor. Indessen haben die Krystalle nach allen Seiten gerade Auslöschung, namentlich auf einem dem eventuellen Klinopinakoid entsprechenden Schlitze; bei Anwendung der BERTRAND'schen Linse erkennt man, dass auf der Tafelfläche die beiden optischen Axen austreten und zwar so, dass ihre Ebene senkrecht auf der Kante von $oP:m\check{P}\infty$ steht. Danach ist also $\infty\bar{P}\infty$ Ebene der optischen Axen und die Hauptaxe spitze Mittellinie.

Ferner ist das Brachydoma oft beiderseits ausgebildet, die Pyramide ebenfalls vollflächig, wenn auch meist derart verzerrt, dass sie als Combination von vorherrschendem $\dagger P$ und untergeordnetem $-P$ erscheint. Dem entsprechen auch die Winkel, die, soweit sie überhaupt bestimmbar sind, für die eine Hemipyramide dieselben Werthe geben, wie für die andere. Alles dieses beweist, dass die Krystalle wohl als rhombisch aufzufassen sind (Fig. 6).

Die von mir ausgeführten Winkelmessungen geben nur sehr ungenaue Resultate, da deutliche Reflexe bei den kleinen Kryställchen nicht zu erhalten waren. Es wurde gefunden $oP:P = 107^{\circ} 20'$. Endkantenwinkel im makrodiagonalen Hauptschnitt von P : $63^{\circ} 5'$. Die

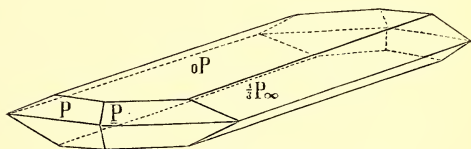


Fig. 6.

Seitenkanten bilden mit einander den Winkel von 128° ; $oP:\frac{1}{3}\check{P}\infty = 151^{\circ} 20'$. Das Axenverhältniss von $a:b:c$ ist hiernach annähernd $= 0,487:1:1,31$.

Das weinsaure Antimonyl-Barium löst sich bei $20^{\circ} C.$ in 243 Th. Wasser auf.

Prüfung auf Barium und Strontium.

In meiner ersten Abhandlung habe ich Ferrocyankalium als ein vortreffliches Reagens auf Barium vorgeschlagen. Ein

ebenso vortreffliches Reagens ist der Brechweinstein, welcher in neutralen Barium-Lösungen den im Vorstehenden beschriebenen krystallinischen Niederschlag von weinsaurem Antimonyl-Barium liefert. Man vereinigt auch hier beide Lösungen bei höherer Temperatur und lässt dann erkalten.

Lösungen der Strontium-Verbindungen verhalten sich hier ähnlich wie die Barium-Verbindungen, nur scheinen die Kryställchen weniger schwer löslich zu sein. Die Form, in der sie sich ausscheiden, ist ganz dieselbe wie die des weinsauren Antimonyl-Bariums. Calcium-Salze geben keine ähnliche Reaktion.

Eine dritte Barium-Reaktion ist die mit normalem weinsaurem Kali. Lässt man beide Lösungen in der Hitze auf einander einwirken, dann bilden sich beim Erkalten kreisrunde Körnchen von weinsaurem Barium, deren Eigenschaften schon oben geschildert wurden. Strontium- und Calcium-Verbindungen geben mit normalem weinsaurem Kali schön krystallisirte schwerlösliche Verbindungen, die man vielleicht zur Erkennung beider Körper unter dem Mikroskope verwenden könnte, wenn nicht die Form und Zusammensetzung der krystallinischen Ausscheidungen eine zu schwankende wäre. Keiner der beiden Körper gibt aber ähnliche Körnchen, wie die Barium-Verbindungen, wesshalb diese Reaktion ebenso wie diejenige mit Ferrocyankalium für diese besonders charakteristisch ist.

Prüfung auf Lithium.

HAUSHOFER (l. c. p. 594) schlägt als Reagens auf Lithium das phosphorsaure Natrium vor, welches man in der Wärme zu der Lithium-Lösung setzt. Beim Erkalten erhält man ganz charakteristisch geformte Kryställchen und Krystallaggregate, die von ihm abgebildet werden. Ich kann diese Reaktion nur empfehlen und muss die von mir unter Vorbehalt vorgeschlagene zurückziehen, da sie, wie ich jetzt gefunden habe, nicht zuverlässig ist.

Prüfung auf Natrium.

In meiner früheren Abhandlung habe ich gesagt, man könne das käufliche essigsäure Uranyl durch Umkrystallisiren reinigen. Es hat sich nun herausgestellt, dass alles käufliche essigsäure Uranyl so viel Natrium enthält, dass die Reinig-

ung durch Umkrystallisiren viel zu umständlich ist. Es ist deshalb besser, die Lösung des unreinen Salzes mit Schwefelammonium zu fällen, zu filtriren, auszuwaschen und das Schwefeluran in Essigsäure zu lösen. Die so erhaltene Lösung kann dann noch einmal umkrystallisirt werden.

Feuerblende und Rittingerit.

Durch einige der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungsmethoden sind die Mittel erhalten worden, um mit sehr wenig Material die An- oder Abwesenheit von Silber, Arsen, Antimon, Schwefel und Selen zu bestimmen.

Aus den Untersuchungen von HAMPE geht hervor, dass die Feuerblende von Andreasberg = Ag_3SbS_3 ist. LUEDECKE¹ hat auch darauf aufmerksam gemacht, dass die geometrische Ähnlichkeit zwischen Feuerblende und Rittingerit sehr gross ist. ZIPPE² hat als Bestandtheil des Rittingerit Silber, Arsen und Schwefel angegeben. SCHRAUF³ fand aber statt des Schwefels Selen, das er an seinem penetranten rettigartigen Geruch erkannte, er wies ferner die Anwesenheit von Silber (57,7% bei 0,0045 g. angewandter Substanz) und Arsen und die Abwesenheit von Antimon nach. Ein in Chañarcillo vorkommendes Mineral war von mir⁴ krystallographisch untersucht und für Feuerblende angesehen worden. In einer späteren Mittheilung⁵ wurde es von mir zweifelhaft gelassen, ob dieses Mineral der Feuerblende oder dem Rittingerit angehöre. Um nun diese Zweifel auf anderem Wege zu lösen, habe ich es versucht, die verschiedenen hier in Betracht kommenden Mineralien durch mikroskopisch-chemische Prüfung einer qualitativen Analyse zu unterwerfen.

Von dem Rittingerit von Joachimsthal standen mir einige Kryställchen des neueren Vorkommens zur Verfügung, die auf den bekannten, von TSCHERMAK und SCHRAUF beschriebenen Pseudomorphosen aufsitzen. Sie wurden von der Unterlage vollständig losgelöst, so dass unter dem Mikroskop nichts von

¹ LUEDECKE: Z. f. Kr. VI. p. 570.

² Sitzb. Wien. Akad. 9. p. 345.

³ Ebenda 65. p. 229.

⁴ Dies. Jahrb. 1878. p. 917.

⁵ Dies. Jahrb. 1879. p. 547.

derselben zu sehen war. Ein Kryställchen dieses Rittingerits wurde nun mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, mit dem Glasstab zerkleinert, dann mit einem Deckgläschen bedeckt und die Flüssigkeit langsam bei 100° eingedampft und dies nach Zusatz eines zweiten Tropfens Salpetersäure wiederholt. Hierbei wurde der etwa vorhandene Schwefel in Schwefelsäure, das Selen in selenige Säure verwandelt. Da nach einer Angabe von FISCHER bei der Oxydation des Selens mit Salpetersäure auch eine sehr kleine Menge von Selensäure entstehen soll, so schien es zweckmässig, diese durch zweimaliges Eindampfen mit Salzsäure in selenige Säure zu verwandeln. Übrigens würde auch die Anwesenheit von Selensäure für die Schwefelsäure-Reaktion mit Chlorcalcium nicht hinderlich sein, denn ich habe mehrmals vergeblich versucht, durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung, welche Selensäure enthielt, irgend eine Reaktion zu erhalten, welche mit derjenigen der Schwefelsäure die geringste Ähnlichkeit gehabt hätte. Aber auch die selenige Säure gibt mit Chlorcalcium keine derartige Reaktion. Die mit Salzsäure eingedampfte Lösung wurde nun mit sehr wenig Salzsäure und etwas Wasser versetzt, abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Nach Zusatz von wenig Chlorcalcium-Lösung bildeten sich die so charakteristischen Gypsnädelchen meist mit schiefer Endfläche und eigenthümlicher Aggregation in grosser Zahl.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass sowohl von der Salzsäure, als auch von der Salpetersäure 5—6 Tropfen eingedampft und mit Chlorcalcium auf Schwefelsäure geprüft worden waren; sie erwiesen sich beide als völlig frei von dieser Säure.

Zu dem Tröpfchen, in dem sich die Gypsnädeln abgeschieden hatten, wurde ein sehr kleines Körnchen von Chlorbarium gesetzt; es entstand sogleich ein feinkörniger, deutlich erkennbarer Niederschlag. — In derselben Weise wurde nun noch mehrere Male mit demselben Erfolge auf Schwefelsäure geprüft, so dass die Anwesenheit von Schwefel in dem von mir untersuchten Rittingerit ausser allem Zweifel steht.

Es wurden nun mehrere Kryställchen in Königswasser gelöst, wobei sich Oktaëder von Chlorsilber abschieden. Die eingedampfte Lösung wurde zur Vertreibung der Salpeter-

säure mehrere Male mit concentrirter Salzsäure eingedampft und dann mit einem Tropfen schwefliger Säure versetzt, damit eingedampft, von Neuem mit dieser Säure versetzt und nun 24 Stunden lang unter einer kleinen Glasglocke, die mit einer Lösung von schwefliger Säure abgeschlossen war, stehen gelassen, zum Theil im Sonnenlicht. Die Glocke füllte sich dadurch mit gasförmigem Schwefeldioxyd, mit dem der Tropfen beständig in Berührung blieb. Ich erhielt nun keine Spur einer Selen-Ausscheidung, obgleich die Probelösung noch mehrmals mit schwefliger Säure eingedampft worden war. Auch diese Reaktion wurde mehrmals wiederholt, und zwar stets mit negativem Erfolg. Um sicher zu gehen, liess ich mir nochmals einige der so seltenen Stufen mit Rittingerit kommen, erhielt aber auch hier stets dieselben Resultate, sowohl bezüglich des Gehalts an Schwefel, als auch bezüglich der Abwesenheit des Selens. Ich kann daher nur sagen, dass die Rittingeritkrystalle, die ich habe untersuchen können, kein Selen, wohl aber Schwefel enthielten. Ob unter den in Joachimsthal vorkommenden Rittingeriten auch solche mit einem Selengehalt vorkommen, muss nach den so bestimmten Angaben SCHRAUF's für wahrscheinlich gehalten werden.

Als ein Kryställchen mit Salpetersäure behandelt worden war, gab die mit Ammoniak versetzte Lösung nach dem Eindampfen deutliche und starke Arsen-Reaktion mit ammoniakalischer Magnesium-Lösung.

Eine Anzahl sehr kleiner Kryställchen wurde nun mit zwei Tropfen concentrirter Schwefelkalium-Lösung (K_2S) in der Wärme behandelt, die Lösung abfiltrirt, mit Essigsäure eingedampft und der Niederschlag, der nur Sb_2S_3 oder As_2O_3 enthalten konnte, mit Wasser ausgewaschen und mit mässig concentrirter Salzsäure erwärmt. Die abfiltrirte salzsaure Lösung gab mit weinsaurem Barium keine Spur einer Antimonreaktion. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand der Schwefelmetalle wurde zunächst bei 100^0 getrocknet, mit Salpetersäure oxydirt und eingedampft, dann mit Ammoniak versetzt und abfiltrirt. Das eingedampfte Filtrat gab mit Ammoniak und Magnesiumlösung deutliche Arsen-Reaktion.

Nach dem Vorstehenden besteht der von mir untersuchte Rittingerit aus Silber, Arsen und Schwefel.

Vor einiger Zeit bin ich in den Besitz einer Stufe von Chañarcillo gekommen, auf welcher sich eine Kalkspathdruse befand. In dieser sass auf dem Kalkspath unmittelbar neben Proustit-Kryställchen ein etwa 2—3 mm. grosses rhombisch aussehendes Kryställchen von Rittingerit oder Feuerblende von hell orangerother Farbe. Dasselbe bestand aus einer dicken rhombischen Tafel, etwa Brachypinakoid mit einem Makrodoma darstellend. Leider war es unmöglich, Winkelmessungen vorzunehmen, ohne die Stufe zu zerstören. Dagegen fanden sich in einer andern Druse, fast ganz in Kalkspath eingeschlossen, aber ohne deutliche eigene Krystallform, Körner desselben Minerals, welche isolirt und chemisch untersucht werden konnten, und zwar in derselben Weise, wie der Rittingerit von Joachimsthal. Es wurde keine Reaktion auf Selen und Arsen, dagegen deutliche und starke Antimon-, Schwefel- und Silber-Reaktion erhalten. Dieses Mineral von Chañarcillo enthält also die 3 genannten Elemente und ist wohl unzweifelhaft identisch mit Feuerblende.

Die von mir früher untersuchten Kryställchen von Chañarcillo kommen auf Stufen vor, an denen sich Proustit und Pyrargyrit gleichzeitig, ja oft mit einander verwachsen finden. Mit grosser Mühe gelang es, eine Anzahl kleiner Kryställchen des betreffenden Minerals auszusuchen. Der chemischen Untersuchung unterworfen, gaben sie neben Silber noch Arsen und Schwefel, während Antimon völlig fehlte. Sie bestehen daher aus Silber, Arsen und Schwefel und stimmen mit dem Rittingerit überein. Daraus geht hervor, dass in Chañarcillo ebenso wie nach BECKE¹ in Schemnitz Feuerblende und Rittingerit an demselben Fundorte vorkommen, dass insbesondere die arsenfreie Feuerblende sich unmittelbar neben dem arsenreichen Proustit² befindet.

¹ Min. u. petr. Mitth. 1879. p. 94.

² Der Güte des Herrn Dr. WILL in Berlin verdanke ich folgende Analyse eines Proustit von Chañarcillo, die er durch Herrn KALKHOFF im chemischen Laboratorium der Universität in Berlin unter seiner Leitung hat ausführen lassen:

Ag =	64,47	Antimon fehlte vollständig.
Pb =	0,46	
Fe =	0,34	
S =	19,17	
As =	14,98	
	<u>99,42</u>	

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass der Hauptunterschied von Feuerblende und Rittingerit darin besteht, dass erstere Antimon, letztere Arsen enthält. Die Formel der Feuerblende ist $= \text{Ag}_3\text{SbS}_3$; wegen der Formähnlichkeit des Rittingerits mit Feuerblende entspricht vielleicht die Zusammensetzung des ersteren der Formel Ag_3AsS_3 oder $\text{Ag}_3\text{As}(\text{SSe})_3$. Eine sichere Entscheidung hierüber kann indessen nur eine quantitative Analyse geben¹.

¹ Auf meine Veranlassung hat Herr Apotheker LOMMEL in Giessen sämtliche für die mikroskopische Analyse nöthigen Reagentien und Utensilien in einem Kasten zusammengestellt; das Nähere ist von ihm selbst zu erfahren.

Giessen, den 1. April 1885.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1886

Band/Volume: [1886](#)

Autor(en)/Author(s): Streng Johann August

Artikel/Article: [Ueber einige mikroskopisch-chemische Reaktionen 49-61](#)