Ueber einige mikroskopisch-chemische Reaktionen.

Von

A. Streng in Giessen.

(Fortsetzung[1].)

Mit 3 Holzschnitten.

Prüfung auf Zinn.

Wie ich unter dem 26. Okt. 1887 brieflich berichtete[2], ist die in dem 25. Berichte der oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde angegebene Reaktion auf Zinn von mir wieder zurückgezogen worden. Ich schlage nun für den Zweck der Ergänzung der Löthrohrreaktion auf Zinn, bezw. zur sicheren Ermittlung der vor dem Löthrohr erhaltenen Flitter als solcher von Zinn eine Methode der mikrochemischen Bestimmung vor, bei welcher man das Zinn sowohl als Chlorür als auch als Chlorid bestimmen kann.

Wenn man metall. Zinn, also auch die im Mörser breit gedrückten Täfelchen des Zinns mit Salzsäure versetzt, so löst sich bei Luftabschluss das Zinn langsam unter Wasserstoff-Entwicklung als Chlorür auf. Setzt man neben Salzsäure auch ein sehr kleines Tröpfchen Platinchlorid zu, dann entsteht eine intensiv rothbraune Färbung. In der Anleitung zur qualitat. chemischen Analyse (14. Aufl. 1874) von Fresenius ist p. 175 angegeben, dass diese Färbung die Folge einer Reduktion des Platinchlorids zu Platinchlorür sei. Ich bin

---

[1] Dies. Jahrb. 1886. I. 49.

[2] Dies. Jahrb. 1888. I. 170.

meinerseits nicht sicher, ob dies die einzige Ursache der Färbung ist; denn einerseits hat die Platinchlorürlösung, die ich besitze, nicht die so stark färbende Kraft, andererseits entsteht die auffallende Färbung auch dann, wenn man ein Tröpfchen Platinchlorür in viel Wasser giesst, welches viel Salzsäure und etwas Zinnchlorür enthält. Ist wenig Salzsäure vorhanden, dann entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen zusammenballt, während sich die Flüssigkeit entfärbt. Die Flocken sind in Salzsäure mit brauner Farbe löslich.

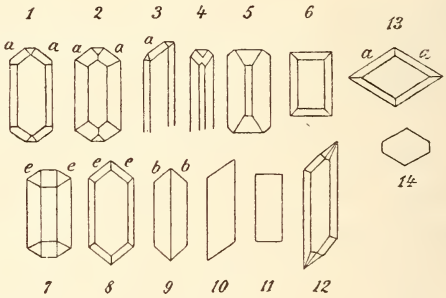
Schon diese braune Färbung, die man auf einem mit Papier unterlegten Objektträger sehr schön sehen kann, ist eine scharfe Reaktion auf Zinn, bezw. Zinnchlorür.

Wenn man zu einem Zinnflitterchen Salzsäure und ein sehr kleines Tröpfchen Platinchlorid setzt, so bildet sich nicht nur die genannte braune Farbe, sondern es tritt auch eine auffallend starke Entwicklung von Wasserstoff und damit eine weit raschere Lösung des Zinns ein. Dasselbe findet aber auch statt, wenn man das mit Salzsäure bedeckte Zinn mit einem Platindraht berührt oder die Lösung auf Platinblech vornimmt. Man sieht dann sehr schön, dass sich der Wasserstoff nur am Platin entwickelt, nicht am Zinn, dass sich dies aber allmählich zu Zinnchlorür auflöst. Erwärmt man zugleich, so geht die Auflösung noch rascher vor sich. Um die Lösung vor Oxydation zu schützen, deckt man sie mit einem Deckgläschen zu. Ist die Auflösung grossentheils erfolgt, dann überträgt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Objektträger, setzt ein kleines Körnchen Chlorkalium hinzu und lässt in der Wärme etwas verdunsten. Bei Anwesenheit von Zinnchlorür entstehen oft zuerst Wachsthumsformen, meist achtseitige Sterne bildend, welche anisotrop sind und deren einzelne Arme gleichzeitig auslöschen. Bei weiterem Verdunsten entstehen rhombische Krystalle von Kalium-Zinnchlorür ($2\,KCl + SnCl_2 + H_2O$), welche sowohl von Marignac, als auch von Rammelsberg[1] beschrieben worden sind. Die folgenden Figuren geben ein Bild der Krystalle, wie sie sich u. d. M. darstellen.

---

[1] Rammelsberg, Krystallogr.-physik. Chemie. Bd. I. p. 277 u. 278.

Es sind meist Combinationen der Formen ∞P (110), $\infty \bar{P} \infty$ (100), $\infty \breve{P} \infty$ (010), $\bar{P} \infty$ (101), $\breve{P} \infty$ (011), ferner von P (111) und irgend einer anderen steileren Makropyramide. Unter dem Mikroskope sind folgende Winkel gemessen worden: Kante a : a = 116—118°, e : e = 106°, b : b = 84°, a : d = 121°. Die Linien e entsprechen der Trace von $\breve{P} \infty$ (011), b von $\bar{P} \infty$ (101); a könnte einem Brachydoma $\frac{4}{5} \breve{P} \infty$ (045) entsprechen, welches aber, ebenso wie die darunter



liegende Makropyramide, weder von Marignac noch von Rammelsberg angegeben wird. Letztere Pyramide und die dreieckige Fläche von $\bar{P} \infty$ sind hier besonders charakteristisch. Die Formen 1, 2, 3, 4, 9, 12 und 13 kommen am häufigsten bei dem Kaliumsalz vor, 3, 10 und 12 sind eigenthümliche Verzerrungen der rhombischen Krystalle. Die tafelartig ausgebildeten Krystalle sind nach $\infty \bar{P} \infty$ (100) breit gedrückt, andere sind säulen- oder nadelförmig nach Axe c ausgebildet. Sie wirken alle stark auf das polarisirte Licht und löschen zwischen gekreuzten Nikols gerade aus.

Setzt man, nachdem man so das Zinnchlorür erkannt hat, ein Tröpfchen Salpetersäure zu und erwärmt, dann verwandelt sich das Zinnchlorür in Zinnchlorid und es bildet sich nun das schwerer lösliche Doppelsalz desselben mit Chlorkalium, nämlich $K_2 Sn Cl_6$, welches regulär krystallisirt und völlig isotrop ist. Die vorherrschende, zuerst entstehende Form ist meist O (111) mit einem mOm (m11) (Fig. 15). Dann stellen sich aber noch andere mOm (m11)- und mO (mm1)-Flächen ein, welche dem Oktaëder vicinal sind und eine flache

sechskantige Pyramide auf O darstellen (Fig. 16). Da das Zinnchlorür sich schon in Berührung mit Luft in Zinnchlorid verwandelt, so erscheinen die Krystalle des Zinnchlorid-Doppelsalzes auch schon vor dem Zusatz der Salpetersäure neben denjenigen des Chlorürsalzes und zwar am Rande oft früher

15

16

17

als dieses. Man erhält also dann beide Reaktionen neben einander und erkennt dadurch die gleichzeitige Anwesenheit von Zinnoxydul und Oxyd.

Man kann nun diese Reaktionen benutzen zur Erkennung von Sn O und $Sn O_2$ in den in Salzsäure löslichen Verbindungen. Im Mineralreich freilich kommt das Zinn immer nur in sehr schwer löslicher Form vor und muss daher zunächst durch Behandeln mit Soda etc. auf Kohle oder in anderer Weise reducirt werden.

Die Chlorid-Reaktion ist wegen der Schwerlöslichkeit schärfer als die Chlorür-Reaktion; indessen muss man doch vorsichtig sein, weil auch das Chlorkalium für sich regulär krystallisirt. Zwar scheidet es sich meist in Würfeln ab, aber es kann doch auch in anderen Formen vorkommen. Setzt man etwas Chlorkalium zu einem Tropfen Salzsäure und lässt verdunsten, dann ist das Salz in der Säure schwer löslich und es bilden sich am Rande sehr langsam kleine völlig isotrope Würfel. Setzt man aber der Salzsäure vorher eine sehr kleine Menge von Zinnchlorid zu, so bilden sich neben den Würfeln auch Oktaëder, die sich auf quadratischer Basis aufbauen; die oberste Ecke ist dann oft durch eine glatte Würfelfläche abgestumpft, während die Oktaëderflächen parallel den Seitenkanten des Oktaëders gestreift sind. Sind diese Seitenkanten den Nikolhauptschnitten bei gekreuzten Nikols parallel, dann erscheint der ganze Krystall dunkel, dreht man die Krystalle um 45°, d. h. so, dass die Endkanten des Oktaëders in die Nikolhauptschnitte fallen, dann zeigen sich bei Einschaltung eines Gypsblättchens vom Roth I. Ord-

nung optische Anomalien: zwei gegenüberliegende Oktaëderflächen werden blau, die beiden andern gelb gefärbt, während die Würfelfläche bei voller Drehung des Krystalls stets roth also isotrop bleibt (Fig. 17). Es ist dies eine Bestätigung der Angaben von Dr. R. Brauns in Marburg über optische Anomalien hervorgebracht durch Beimischungen.

Man kann die im Vorstehenden erwähnten Reaktionen auch mit Chlorcaesium ausführen. Das $2\,CsCl + SnCl_2 + aq$ ist dem betreffenden Kaliumsalz völlig isomorph, es finden sich hier besonders häufig die Formen der Fig. 8, 10 und 11. Für das Zinnchlorid ist die Reaktion mit $CsCl$ schon von K. Haushofer[1] angegeben und das entstehende Salz genauer beschrieben worden.

Prüfung auf Kalium, Caesium und Rubidium.

Von K. Haushofer (l. c. p. 31) ist die im Vorstehenden kurz erwähnte Bestimmung des Zinnchlorids mit $CsCl$ umgekehrt und zur Erkennung des Caesiums vorgeschlagen worden. Indessen ist diese Reaktion auf Caesium nur bei sicherer Abwesenheit von Kalium und Rubidium anwendbar — und dies wird wohl kaum vorkommen — da beide Körper mit Zinnchlorid dieselbe Reaktion, nemlich die im Vorstehenden beschriebenen regulären Krystalle der Zinnchlorid-Doppelsalze geben.

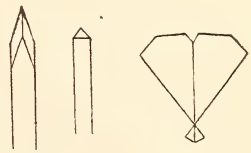
Nicht ganz gleich ist dagegen das Verhalten von K-, Cs- und Rb-Chlorid gegen eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür. Das Verhalten des Chlorkaliums ist oben geschildert worden. Das Chlorcaesium gibt im Allgemeinen dieselben Krystalle wie Chlorkalium, doch werden die Formen 8 und 10 bevorzugt. Sie wirken stark auf das polarisirte Licht und haben gerade Auslöschung.

Auch das Chlorrubidium gibt zwar dieselben Krystalle mit $SnCl_2$ wie das Chlorkalium (Fig. 1, 2 u. 4 sehr häufig), sie zeigen aber auf $\infty\bar{P}\infty$ (010) aufliegend nicht gerade, sondern schiefe Auslöschung, die bezogen auf die Kante d bis 30° betragen kann. Dadurch zeichnet sich also das Rubidium vor dem Kalium und dem Caesium aus, die entsprechende Verbindung ist nicht rhombisch, sondern monoklin.

---

[1] Mikrosk. Reaktionen, p. 156.

Was die Bestimmung des Kaliums mit Platinchlorid anbetrifft, so habe ich eine eigenthümliche Erfahrung gemacht. Eine concentrirte wässrige Lösung von reinem Platinchlorid hatte längere Zeit ruhig gestanden, und zwar häufig und längere Zeit in der Sonne. Als ich sie zur mikrochemischen Kalium-Bestimmung verwenden wollte, entstanden nur ganz vereinzelte Oktaëder von Kaliumplatinchlorid (K_2PtCl_6), dagegen zahlreiche violette Nadeln von Kaliumplatinchlorür (K_2PtCl_4). Dieses Salz ist von Nordenskjöld[1] als quadratisch krystallisirend erkannt worden. Es hat unter dem Mikroskop die Form von Fig. 18 u. 19, d. h. besteht aus ∞P (110), P (111) und einem sehr steilen mP∞ (m01).


18 19 20

Die Krystalle wirken stark auf das polarisirte Licht, löschen gerade aus und sind etwas dichroitisch: Lichtstrahlen parallel Axe c schwingend sind hellviolett gefärbt, solche, welche senkrecht darauf schwingen, werden etwas heller und erhalten einen kleinen Stich ins Grünliche; doch ist der Farbenunterschied nicht gross. Das entsprechende Rubidium-Salz ist mit dem Kalium-Salz völlig übereinstimmend. Das Caesium-Salz hat zwar eine ähnliche Form, nemlich ∞P (110) und P (111), die steile Deuteropyramide ist aber seltener, dagegen kommt ein stumpfes mPn (h k l) vor; die Krystalle sind kürzer und breiter und haben für Lichtstrahlen, welche parallel der Axe c schwingen, eine gelbe, für solche senkrecht darauf schwingend eine sehr hellbräunliche Farbe. Dabei ist beim K- wie beim Rb- und Cs-Salz die Auslöschung gerade. Sehr auffallend ist bei dem Caesium-Salze die Neigung zur Zwillingsbildung; meist sind es Durchkreuzungszwillinge, deren Hauptaxen einen Winkel von etwa 75° mit einander bilden. Hie und da haben die Zwillinge die Gestalt von Fig. 20. Aber auch annähernd rechtwinklige Durchkreuzung der beiden Individuen kommt vor.

Ein Gemenge von KCl und CsCl gibt mit Platinchlorür hellgelbliche lang rechteckige Krystalle, die sich beim Weiter-

[1] Rammelsberg, Krystallogr.-physik. Chemie. Bd. I. p. 279.

wachsen biegen und verzweigen, so dass das Ganze schliesslich wie ein Baum mit Ästen und Zweigen aussieht.

Ein Gemenge von $RbCl$ und $CsCl$ gibt theils kurze und dicke, theils prismatische Krystalle, welche für Lichtstrahlen, welche parallel c schwingen, gelblich, für solche senkrecht zu c schwingend hellviolett sind. Es kommen hier besonders häufig Durchkreuzungszwillinge mit senkrecht auf einander stehenden Hauptaxen vor. Sind diese dem Fadenkreuz parallel, dann erscheint, wenn nur das untere Nikol vorhanden ist, das eine Individuum gelblich, das andere violett.

Ein Gemenge von KCl und $RbCl$ gibt dieselben Krystalle mit $PtCl_2$ wie das eine oder das andere für sich allein.

Ich habe diese Reaktionen hier angeführt, um die im Übrigen so geringen Verschiedenheiten zwischen Kalium, Caesium und Rubidium hervorzuheben. Bei der Reaktion mit Platinchlorür stellt sich ein Unterschied zwischen Caesium einerseits und Kalium und Rubidium andererseits heraus, während sich bei der Reaktion mit Zinnchlorür das Rubidium von dem Kalium und Caesium unterscheiden lässt.

Es schien nun wahrscheinlich, dass das Platinchlorid, welches durch Auflösen in absolutem Alkohol gereinigt worden war, nach dem Abdampfen des Alkohols kleine Mengen des letzteren zurückbehalten und dass in der wässrigen Lösung unter der Mitwirkung des Sonnenlichts eine Reduction des Chlorids zu Chlorür stattgefunden habe. Directe Versuche (Zusatz von etwas Alkohol zu einer wässrigen Lösung des $PtCl_4$ und Aussetzen dem Sonnenlicht während 4—5 Monaten im Sommer) brachten aber keine Veränderung des Platinchlorids hervor. Die Ursache der Reduction ist mir daher bis jetzt unbekannt geblieben.

Stellt man sich $PtCl_2$ durch vorsichtiges Erhitzen des $PtCl_4$ dar und versetzt das Product mit HCl und KCl, dann erhält man beim Eindunsten die oben beschriebenen violetten Nadeln. Man kann daher die Reaktion auch umkehren und sie für die Erkennung von Platinchlorür oder der Platinoxydulsalze überhaupt benutzen.

Prüfung auf Natrium.

Zur Bestimmung des Natriums bediene ich mich jetzt nicht mehr einer Lösung von Uranylacetat, sondern, da eine solche aus den Glasgefässen gerne Na aufnimmt, nur noch des festen pulverisirten Salzes, von dem einige Körnchen gleichzeitig mit einem Tröpfchen Essigsäure der auf Natrium zu untersuchenden Probe zugesetzt werden. Die Resultate sind dabei vorzügliche.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt hatte die Güte, nach meiner Vorschrift ein essigsaures Uranyl darzustellen, welches nur noch Spuren von Natrium enthält. Wenn man dieses Produkt fein pulverisirt, auf ein Filter bringt und sehr langsam mit möglichst wenig Wasser 8—10 Mal auswascht und trocknet, dann ist das Salz völlig frei von Natrium.

Bestimmung des Siliciums.

Für diese Bestimmung ist die Überführung der Kieselerde in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselfluornatrium vorgeschlagen worden. Bei öfteren Versuchen nach dieser Methode die Kieselerde nachzuweisen, fand ich, dass auch dann, wenn irgendeine kieselerdefreie Substanz mit Flusssäure und Chlornatrium eingedampft, ja wenn nur diese beiden Reagentien für sich angewandt worden waren, hexagonale Formen erhalten wurden. Ich hielt sie zunächst für das saure Fluornatrium, welches nach Marignac ebenfalls hexagonal krystallisirt. Um es zu beseitigen, wurde Flusssäure mit Chlornatrium auf Platinblech zur Trockene verdampft, mit Ammoniak versetzt und abermals zur Trockene verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und auf einem mit Canadabalsam überzogenen Objektträger bei mässiger Wärme eingedunstet. Ich konnte nun anfangs hexagonale Formen nicht mehr erkennen und glaubte den Übelstand der Bildung der hexagonalen Formen des $HNaFl_2$ beseitigt zu haben. Es stellte sich aber später heraus, dass die hexagonalen Formen nur durch die zuletzt auskrystallisirten Fluor- und Chlor-Verbindungen von Na und Am verdeckt worden waren. Als nämlich die nach dem Behandeln mit Ammoniak in Lösung befindliche Substanz noch vor dem völligen Trockenwerden beobachtet wurde, zeigten sich doch hexagonale

Formen, die völlig denjenigen des Kieselfluornatriums entsprechen. Daraus ergab sich, dass die angewandte Flusssäure auch etwas Kieselflusssäure enthalten musste. Es wurde nun versucht, in einer Platinretorte aus reinstem Kryolith und Schwefelsäure reine Flusssäure darzustellen. Es stellte sich aber auch hier heraus, dass nach dem Eindampfen dieser Flusssäure mit Chlornatrium und dem Eindunsten der wässrigen Lösung bis zu grösster Concentration die hexagonalen Formen des Kieselfluornatriums, wenn auch vereinzelt, erhalten wurden. Sie vermehrten sich stark, als der wässrigen Lösung amorphe Kieselerde zugesetzt und abermals bis zu grösster Concentration eingedunstet worden war. Hieraus ergibt sich, dass auch die aus Kryolith dargestellte Flusssäure d. h. der Kryolith selber kleine Mengen von Kieselerde enthielt. Ob es gelingen wird, reine, vollständig kieselerdefreie Flusssäure oder eine hier verwendbare Fluorverbindung zu erhalten, muss erst noch versucht werden. Einstweilen wollte ich nur darauf aufmerksam machen, dass die Flusssäure des Handels, auch wenn sie chemisch rein sein soll, Kieselflusssäure enthalten kann und dass man daher solche Flusssäure nicht zur Nachweisung der Kieselerde verwenden kann.

Zum Schluss soll noch bemerkt werden, dass zur Aufbewahrung der Reagentien die Gläschen mit eingeriebenem Glasstab und kleiner Glocke darüber sich auf die Dauer nicht überall bewährt haben, da sie meist zu grosse Tropfen geben und noch andere Unannehmlichkeiten mit sich bringen. Ich bediene mich, um Tropfen eines Reagenses zu erhalten, jetzt der spitzen dünnen Glasstäbe, um Tröpfchen zu erhalten nur noch des Platindrahthäkchens (von Behrens eingeführt). An diesem wird das Tröpfchen etwas grösser, wenn man das Häkchen rasch aus der Flüssigkeit herauszieht, es wird kleiner, wenn man dies langsam thut.

Giessen, 1. Januar 1888.

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: 1888

Band/Volume: 1888_2

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

Artikel/Article: Ueber einige mikroskopisch-chemische Reaktionen 142-150