

# Darstellung mikroskopischer Krystalle in Löthrohrperlen.

Von

W. Florence, Berg- und Hütteningenieur in São Paulo.

Mit Taf. VI—IX und 12 Textfiguren.

Gegen Ende der sechziger Jahre veröffentlichte G. Rose die Ergebnisse seiner interessanten Untersuchungen über die Bildung mikroskopischer Krystalle in den Borax- und Phosphorsalzperlen und gab dadurch eine neue Methode an, die chemische Natur der Körper mit Hilfe jener Löthrohrperlen und des Mikroskopes nachzuweisen. Er zeigte, dass man in der Boraxperle das Eisenoxyd in den Formen des Eisenglanzes und des Magneteisenerzes und in der Phosphorsalzperle die Titansäure je nach den Umständen in Gestalt von Rhomboëdern (Titansäure-Natrium-Phosphat) oder in den Formen des Rutils auskrystallisieren lassen kann. Einige Jahre später dehnte G. WUNDER diese Untersuchungen auf andere Verbindungen, besonders auf Erden, aus und gelangte zu den höchst merkwürdigen Resultaten, welche er in einer besonderen Abhandlung unter dem Titel: „Beobachtungen über die Bildung von Krystallen in Glasflüssen bei Behandlung derselben vor dem Löthrohre“<sup>1</sup> veröffentlichte.

An WUNDER'S Arbeit schliessen sich die Untersuchungen von A. KNOP an. Veröffentlicht wurden sie in den Annalen der Chemie und Pharmacie, 157 und 159, welche dem Verfasser leider unzugänglich waren. Es sind noch andere Arbeiten, welche

<sup>1</sup> Diese Arbeit erschien auch im Journ. f. prakt. Chemie (2.) 1. 1870. 452 und 2. 206.

denselben Gegenstand behandeln, veröffentlicht worden; die Schwierigkeiten aber, welche sich demjenigen, welcher hier zu Lande eine wissenschaftliche Abhandlung zu verfassen hat, in der Beschaffung der einschlägigen Literatur fühlbar machen, mögen es entschuldigen, dass nur die oben erwähnte Arbeit WUNDER'S, die einzige, welche dem Verfasser zu Händen kam, eingehender berücksichtigt worden ist.

Trotz der vielversprechenden Anfänge hat der von ROSE angedeutete Weg in den vielen Jahren, welche inzwischen verstrichen sind, zu keinem nennenswerthen Resultate geführt, und die Erwartung jenes Forschers, dass seine Methode sich weiter ausbilden und ein Mittel mehr darbieten würde, die chemische Natur der Körper zu erkennen, ist bis heute so gut wie unerfüllt geblieben. Im Gegensatze hierzu hat die Methode der mikrochemischen Reactionen auf nassem Wege gerade in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht und ist noch in beständiger Entwicklung begriffen. Wohl mögen die Forscher sich für die Idee, den Nachweis der Körper durch mikrochemische Reactionen auf nassem Wege zu führen, mehr erwärmt haben als für die ROSE'SCHE Methode, da sie ahnen mochten, dass sie auf jenem Wege rascher auf ein grösseres Arbeitsfeld gelangen würden, als auf diesem, denn unter den Schwierigkeiten, welche ROSE'S Verfahren von vorneherein als weniger entwickelungsfähig erscheinen lassen, tritt wohl das Bedenken in den Vordergrund, dass es sich nur auf eine beschränkte Anzahl von Körpern anwenden lassen würde. Daher kommt es, dass die Methode in den verschiedenen Anleitungen zu den mikrochemischen Reactionen nur für sehr wenige Körper angewandt wird. STRENG und HAUSHOFER haben in ihren Werken die Titansäurereaction in der Phosphorsalzperle aufgenommen; die vom letzteren Autor angeführte Reaction der Zirkonerde, wonach dieselbe, mit Fluorkalium in einer Platinschlinge zusammengeschmolzen, nach dem Auflösen der Perle in Wasser aus Kaliumzirkoniat bestehende Kryställchen liefert, gehört gleichfalls hierher, ebenso die von demselben Autor für Tantal- und Niobsäure angegebene Reaction, nach welcher die Substanz mit kohlensaurem Natron in der Platinschlinge geschmolzen und die trübe Perle in Wasser aufgelöst wird. In BEHRENS' Anleitung zur mikrochemischen Analyse ist die Methode

nur durch obige Zirkonerdereaction vertreten. KLÉMENT und RÉNARD haben ausser diesen Reactionen noch die Reactionen in der Phosphorsalzperle für Eisenoxyd, Zirkonerde und Zinnoxyd, in der Boraxperle für Eisenoxyd, Titansäure, Zirkonerde, Zinnoxyd, für Niob- und Tantalsäure (von NORDENSKIÖLD und KNOP angegeben), ferner die in Schmelzen mit Soda und Auflösen mit Wasser bestehende Reaction für Zirkonerde (von MICHEL-LÉVY und BOURGEOIS) und für Zinnsäure in ihr Werk aufgenommen. Bemerkenswerth ist es endlich, dass FLETCHER<sup>1</sup> in seiner Beschreibung des aus fast reiner Zirkonerde bestehenden, von ihm mit dem Namen Baddeleyit belegten Minerals aus Ceylon die für diese Erde in der Phosphorsalzperle charakteristische Reaction erwähnt, und dass HUSSAK<sup>2</sup>, welcher dasselbe Mineral zu ganz gleicher Zeit im zersetzten Magnetit-Pyroxenit (Jacupirangit O. A. DERBY) von Jacupiranga entdeckte, in der Beschreibung desselben mittheilt, dass die mit dem Mineral gesättigte Boraxperle charakteristische Krystallformen hervorbringe.

Die Vortheile, welche aus einer möglichst weitgehenden Ausbildung der ROSE'schen Methode entspringen, sind zu augenfällig, um sie ohne Weiteres unbeachtet zu lassen. Mit dem nassen mikrochemischen Verfahren hat sie anderen Methoden gegenüber den Vorzug gemein, dass sie wenig Zeit und eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz beansprucht. Leider aber müssen wir von vorneherein darauf verzichten, letzteren Vorzug in demselben hohen Maasse zu erreichen, wie er dem nassen mikrochemischen Verfahren eigen ist. Bekanntlich besteht das Wesen der nassen mikrochemischen Reactionen darin, in einem Tropfen einer Flüssigkeit, welche eine äussert geringe Menge der zu untersuchenden Substanz gelöst enthält, entweder durch blosse Verdunstung des Lösungsmittels, oder durch geeignete Reagentien eine für diese Substanz charakteristische Krystallbildung hervorzurufen. Das trockene Verfahren aber setzt, wie später eingehender erläutert werden soll, eine Sättigung der Perle mit der zu untersuchenden Substanz voraus, ohne welche eine Krystallausscheidung un-

---

<sup>1</sup> Mineralog. Mag. London 1892. p. 148.

<sup>2</sup> TSCHERMAK's Mineralog. u. petrogr. Mitth. 14. Heft. 5. 404.

möglich ist. Ein Theil, und zwar in der Regel der grössere Theil der Substanz, wird also immer zur Sättigung der Perle aufgeopfert werden müssen. Ein grosser Vorzug der trockenen Methode ist ferner die Einfachheit des Apparates, welcher, abgesehen von dem Mikroskop, in jedem einigermaassen brauchbaren Löthrohrkasten enthalten ist. Der nassen mikrochemischen Analyse gegenüber macht sich dieser Vortheil insofern besonders geltend, als man sich von den vielen flüssigen Reagentien befreit sieht, deren peinlichstes Sauberhalten mit vielen Umständen verknüpft ist, was namentlich dann fühlbar wird, wenn man den Apparat auf Forschungsreisen zu transportiren hat.

Jedenfalls waren es diese Erwägungen, welche den seiner Zeit in Jaguary, einer kleinen, im Süden des Staates São Paulo gelegenen Ortschaft wohnenden Ingenieur H. E. BAUER, welcher durch seine Arbeiten über das Ribeira-Thal auch in Deutschland als geologischer Forscher bekannt geworden, veranlassten, sich der ROSE'schen Methode anzunehmen, um mit ihrer Hilfe diejenigen Mineralien, welche durch die einfache Löthrohranalyse in ihrer chemischen Constitution nicht erkannt werden konnten, zu bestimmen. Einige vortrefflich ausgeführte Perlen mit Krystallen, welche durch Sättigung mit Mineralien der selteneren Erden — Monazit, Xenotim, Thorit etc. — erhalten waren, sandte H. BAUER an den Director der hiesigen geographischen und geologischen Commission, Herrn Dr. O. A. DERBY und deren Geologen Herrn Dr. E. HUSSAK. Als Chemiker dieser Commission bekam sie auch der Verfasser zu Gesichte und wurde durch dieselben zu der vorliegenden Arbeit angeregt. Während H. BAUER direct die Mineralien der Methode unterwarf, unternahm es der Verfasser, eine Reihe von Oxyden nach derselben zu untersuchen, und der getroffenen Verabredung gemäss sollten die erhaltenen Resultate in eine Arbeit zusammengefasst werden. Leider vereitelte BAUER's Tod dieses Vorhaben. Der Verfasser glaubt das Andenken des heimgegangenen Forschers nicht besser ehren zu können, als wenn er das von ihm eingesandte Material verwerthet und die begonnene, gleichfalls vorliegende Ausarbeitung veröffentlicht. Unter der Überschrift: „Beiträge zur Bestimmung von Mineralien mittelst des Löthrohres“ schrieb BAUER:

„Das in dieser Gegend ziemlich häufige Vorkommen der die sogenannten Edelerden enthaltenden Mineralien, die hauptsächlich durch die von DERBY eingeführte Anwendung der Batêa (Goldwäscherpfanne) entdeckt wurden, hatte mich schon vor einiger Zeit veranlasst, nach Löthrohrreactionen für diese Erden zu suchen, da deren Nachweis mittelst einfacher chemischer Versuche immer noch schwierig ist.

Die in der Boraxperle unter gewissen Umständen sich bildenden Kryställchen schienen mir am meisten geeignet zu einem Erkennungsmittel dieser Erden, von denen heute besonders die Incandescenzoxyde eine so grosse technische Wichtigkeit haben, weswegen es erlaubt sein mag, Einiges über meine bei diesen Versuchen gemachte Erfahrungen mitzutheilen.

Nach WUNDER's Methode, mit kleinen Abänderungen arbeitend, konnte ich bald die scharfen, meist schon von WUNDER angegebenen Reactionen für die Mineralien der Cer-Gruppe ausfindig machen, worüber eine kurze Notiz in den Berichten des naturwissenschaftlichen Vereins zu Regensburg 1893 veröffentlicht wurde. Dabei war mein Bestreben weniger darauf gerichtet, das Verhalten der einzelnen Oxyde zu studiren, als vielmehr das derjenigen Verbindungen derselben, die sich in der Natur als Mineralien vorfinden, um dadurch mir das Erkennen dieser Mineralien zu erleichtern. Bei diesen Versuchen musste es mir bald auffallen, dass verschiedene Mineralien in sehr verschiedenen Verhältnissen im Boraxglas löslich sind, und dass diese Verhältnisse nicht durch die Ausdrücke „leicht“ oder „schwer löslich“ bezeichnet werden können, denn ein Mineral kann sich in kurzer Zeit in der Perle auflösen, also leicht löslich sein, und doch schon in geringer Quantität die Perle sättigen, wie z. B. Apatit. Ebenso umgekehrt. Da nun diese Eigenschaft zur leichteren Erkennung verschiedener Mineralien beitragen kann, so machte ich auch in dieser Hinsicht einige Versuche, die zeigten, wie verschieden der Grad der Löslichkeit der Mineralien ist, und dass sich dadurch einige Gruppen von Mineralien ziemlich deutlich von anderen ähnlichen Gruppen unterscheiden. Um nun diesen Grad der Löslichkeit zu eruiren, stellte ich vor Allem fest, dass eine in eine Platindrahtschlinge von 2,5 mm Durchmesser eingeschmolzene Boraxperle von 2 mm Dicke im Mittel 23 Milli-

gramm wiegt, wenn der Draht 0,3 mm dick ist. Ferner wurde bestimmt, wieviel von einem gewissen Mineral eine solche Boraxperle lösen kann, bis sie beim Abkühlen oder beim nachherigen wiederholten Anwärmen trübe und undurchsichtig wird, was das Gesättigtsein der Perle beweist; oder aber auch, da nicht alle Mineralien nach dem Sättigen trübe werdende Perlen liefern, bis sich selbst bei längerem Blasen kein Mineral mehr auflöst. Das Gewicht des gelösten Minerals, dividirt durch das Gewicht der Boraxperle, giebt die Löslichkeit des Minerals in Procenten an, und man kann auch diese Zahl der Kürze wegen einfach den Löslichkeitsgrad des Minerals nennen. Da aber das wiederholte Wägen so kleiner Quantitäten nicht nur zeitraubend, sondern auch ziemlich unsicher ist, besonders wenn man Waagen benützen muss, die sich nicht im besten Zustande befinden, oft die einzigen, die dem reisenden Mineralogen oder Ingenieur zur Verfügung stehen, so construirte ich mir eine Art Maass für pulverförmige Körper in minimalen Quantitäten und versuchte anstatt zu wägen, zu messen, wodurch ich ganz befriedigende Resultate mit verhältnissmässig sehr geringem Zeitaufwand erhielt.

Aus beistehender Fig. 1 a ist die Form des Maassstabes und dessen Anwendung leicht zu ersehen. Die beiden aus ca. 0,25—0,3 mm dickem Blech (am besten reines Silber- oder vielleicht auch Aluminiumblech) gemachten Theile werden auf einer ebenen Glasplatte aneinander gelegt. Der nun gebildete Raum *S*

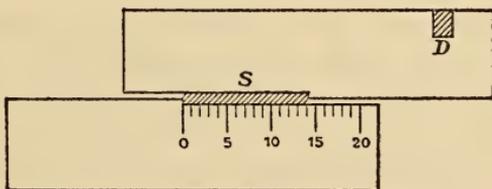


Fig. 1 a.

(der sich durch Verschieben der Maassstabtheile verlängern oder verkürzen lässt) wird mit dem Mineralpulver gefüllt und die Maassstabtheile so lange aneinander verschoben und dabei das sich zwischen denselben befindliche Pulver immer eben gestrichen, bis dasselbe den Raum des Maasses ausfüllt. Hatte man nun z. B. 10 Milligramm des Mineralen abgewogen, d. h. verwendet, und liest nun ab, wie viele Maasstheile durch diese Quantität ausgefüllt wurden, so weiss man genau, welcher Bruchtheil eines Milligrammes einer Maass-

einheit entspricht. Beim Auseinandernehmen des Maasses bleibt dann auf der Glasplatte ein parallelepipedisches Häufchen des Mineralpulvers zurück, von dem man mittelst der heissen Perle jede nöthige Quantität aufnehmen kann. Nach Beendigung des Versuches wird der Maassstab wieder an das übriggebliebene Material angelegt und die Differenz zeigt nun, wie viel von dem Mineral verbraucht wurde. Der Einschnitt *D* im Maassstab dient dazu, die Dicke der Boraxperle zu messen. Kennt man nun das Gewicht von einem Maasstheile eines Mineralen von bestimmter Dichtigkeit, so kennt man dasselbe natürlich auch von allen anderen Mineralien, die dasselbe specifische Gewicht haben, vorausgesetzt, dass die Pulver einen gleichen Grad von Feinheit besitzen, und dieses gleichmässige Pulvern ist das Schwierigste bei diesen Versuchen. Da das Schlämmen zu viel Zeit wegnehmen würde, so reibe ich das Mineral im Mörser so lange, bis das Pulver anfängt zusammenzuballen, und man mittelst einer Lupe von circa dreimaliger Vergrösserung keine Mineralfragmente mehr wahrnehmen kann. Die Körner haben dann ca. 0,003 mm Durchmesser, und dieser Punkt ist leicht zu treffen, wenn das Mineral eine Härte unter 7 hat. Bei sehr harten Mineralien ist dies sehr schwierig. Am besten theilt man das Maass in 0,5 mm ein (in der Zeichnung ist es in Millimeter getheilt) und macht den Raum zwischen den Maassstäben ebenfalls 0,5 mm breit. Hat nun das Blech 0,25 mm Dicke, so ist ein Maasstheil =  $0,5 \times 0,5 \times 0,25 = 0,0625$  cmm, woraus sich auch das Gewicht eines solchen Maasstheiles für die verschiedenen Dichtigkeiten berechnen lässt. Da man aber immerhin einen empirisch zu bestimmenden Coëfficienten in die Rechnung einführen müsste, so ziehe ich zur erstmaligen Bestimmung des Gewichtes der Maasseinheiten das Wägen vor. Ist aber einmal dieses Gewicht für verschiedene Dichtigkeiten genau bestimmt und hat man sich darüber eine kleine Tabelle angefertigt, so ist dann für gewöhnliche praktische Versuche, wie man sie zur Bestimmung von Mineralien macht, ein Wägen nicht mehr nöthig.

Das Messen ist bekanntlich in der Löthrohranalyse keineswegs etwas Neues, und der beschriebene Maassstab so einfach, dass er vielleicht von Anderen schon angewandt wurde;

soviel ich weiss, ist aber noch nichts darüber veröffentlicht. Sicher lässt sich dieser Maassstab noch bedeutend verbessern und zu einem Präcisionsinstrumentchen machen, wie es auch bei PLATTNER'S Maass für die Körner der Edelmetalle geschehen.

Beim Auflösen eines nicht flüchtige Metalloxyde enthaltenden Minerals in geschmolzenem Boraxglas lassen sich folgende Erscheinungen beobachten:

1. Die Perle wird beim Erkalten von selbst trübe, was eine vollständige Sättigung des Boraxglases anzeigt. Dieselbe kann dann meist nicht mehr klar geschmolzen werden ohne frischen Zusatz von Borax.

2. Die Perle bleibt beim raschen Erstarren zwar noch klar, wird jedoch beim wiederholten Anwärmen trübe und undurchsichtig. Eine solche Perle ist für geringere Hitzgrade gesättigt und kann manchmal noch etwas Mineral auflösen, bevor sie beim Erstarren von selbst trübe wird. Manche Mineralien haben jedoch einen nahezu gleichen Sättigungsgrad. In diesem Falle kann eine beim Wiedererwärmen undurchsichtige Perle ohne frischen Boraxzusatz nicht wieder klar geschmolzen werden.

3. Die Perle wird durch das Mineral stark gefärbt und es tritt ein Punkt ein, in dem dieselbe schwarz und undurchsichtig wird. Die Perle ist dann manchmal noch nicht ganz gesättigt und kann noch einige Milligramm des Minerals auflösen, bevor sie in einen schlackenartigen, durch Ausscheidungen bedingten Zustand übergeht. Da sich aber dieser Punkt der Undurchsichtigkeit der Perle wegen nicht genau feststellen lässt, so kann man die Perle als gesättigt ansehen, sobald dieselbe vollständig undurchsichtig geworden.

4. Die Perle wird nicht trübe, weder beim Abkühlen noch beim frischen Anwärmen. Dieselbe kann aber kein Mineral mehr aufnehmen, sondern das Mineralpulver schwimmt schliesslich unangegriffen im Boraxglas, selbst nach 2 bis 3 Minuten anhaltendem, unausgesetztem Blasen (einige thonerdehaltige Bisilicate). Manchmal wird eine solche Perle nach langem Flattern unklar, was bei einigen Magnesiasilicaten der Fall ist.

Alle meine Versuche wurden mit einem gewöhnlichen

Löthrohr gemacht. Wenn man Apparate anwendet, die bedeutend mehr Hitze geben, so ändert sich bei einigen Mineralien der Löslichkeitsgrad für höhere Temperaturen; für niedrigere Hitzgrade jedoch bleibt derselbe vollständig gleich. Anbei folgen einige Beispiele:

Namen der Mineralien	Fundort	Spec. Gew.	Löslichkeitsgrad in %	Bemerkungen
Augit (unrein)	Jacupiranga	3,20	105	Die Perle wird von Eisen braunschwarz und undurchsichtig. Keine Krystalle sichtbar.
Amphibol	Unbekannt v. Dr. KRANTZ bezogen	?	115	Die Perle wird bräunlichschwarz und undurchsichtig von Eisen. Flachgedrückt durchscheinend, u. d. M. staubartige Körner, wohl ungelöstes Mineral.
Apatit (unrein)	Jacupiranga	2,86	12	Für niedere Hitzgrade gesättigt; in der Perle Krystalle von Calciumphosphat.
Calcit (rein)	Capella da Ribeira	2,68	40	Für niedere Hitzgrade gesättigt; in der Perle dem Calciumsalz angehörende Krystalle.
Cerit	Schweden	4,85	29	Für alle Hitzgrade gesättigt, Krystalle dem Cer angehörend.
Zirkon	Caldas (Min.-Ger.)	4,50	36	Für alle Hitzgrade gesättigt, Krystalle des Zirkonoxyds.
Brasilit	Jacupiranga	5,00	16	Für alle Hitzgrade gesättigt, Krystalle des Zirkonoxyds.

So weit reichen die Aufzeichnungen BAUER's; die Beschreibung der Krystallformen in den von ihm eingesandten Perlen soll an anderer Stelle folgen.

Das Verfahren bei der ROSE'schen Methode, die einzelnen Manipulationen und die Erscheinungen, welche während der Ausführung der Versuche beobachtet werden, hat WUNDER in seiner Abhandlung eingehend beschrieben; hier mögen sie daher nur so weit besprochen werden, als es zum besseren Verständniss des Ganzen erforderlich ist.

Löst man gewisse Substanzen in einer Borax- oder Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr in genügender Menge auf, so bleibt die Perle in der Regel nach dem Erkalten klar und durchsichtig. Wird aber eine solche Perle über der Spitze einer Flamme wieder angewärmt, so beobachtet man, dass sie trüb wird, und dass die Trübung um so mehr zunimmt, je öfter die Operation des Erkaltenlassens und Wiederanwärmens vorgenommen wird. Unter dem Mikroskop erkennt man bisweilen in der trüben Perle ausgebildete Krystalle oder Krystallskelette. Oft sind die Krystallindividuen von ausserordentlicher Kleinheit und so massenhaft vertreten, dass die Perle wie Milchglas aussieht. Dieser Fall tritt durch das bekannte Flattern ein, welches weiter nichts ist als ein Verfahren, durch welches die gesättigte, klar erstarrte Perle in rascher Reihenfolge abwechselnd angewärmt und abgekühlt wird, wodurch eine schnell um sich greifende Krystallisation hervorgerufen wird.

Zur Erklärung dieses Vorganges vergleicht WUNDER die Trübung der Perle mit der Entglasung des gewöhnlichen Glases. Dieses ist ein Gemenge von Silicaten oder Doppelsilicaten, von welchen einige krystallisirbar, andere nicht krystallisirbar sind. Wird nun dieses Gemenge aus dem flüssigen Zustande durch verhältnissmässig rasche Abkühlung in den starren übergeführt, so finden die Molecüle der krystallisirbaren Substanz nicht die genügende Zeit, den ihnen von der amorphen Substanz entgegengesetzten Widerstand zu überwinden, um sich zu Krystallen zu vereinigen, das Gemenge erstarrt zu einem Glase. Wird aber das flüssige Glas langsam abgekühlt, und wird besonders diejenige Temperatur längere Zeit beibehalten, bei welcher der krystallisirbare Theil zu erstarren beginnt, während der amorphe flüssig bleibt, so wird die Krystallbildung in dem Glase stattfinden. Dem krystallisirbaren Theil in dem Glase entspricht die in der Perle gelöste Substanz, dem amorphen Theil des Glases aber das Material der Perle.

Diese Deutung des Krystallisationsprocesses ist einleuchtend, scheint aber dem Verfasser nicht vollständig zu sein, denn durch dieselbe allein können wir die oft beobachtete Erscheinung nicht erklären, warum eine gesättigte, zu einem

klaren Glase erstarrte Perle augenblicklich getrübt wird, ja sogar zu einer undurchsichtigen Masse werden kann, wenn sie über der Flammenspitze erwärmt wird, sobald nur die Temperatur erreicht ist, bei welcher das Material der Perle zu schmelzen beginnt. Nach jener Deutung des Krystallisationsprocesses müsste immerhin Zeit verstreichen, bis die Molecüle des krystallisirbaren Theiles den Widerstand des Perlenmaterials überwunden hätten, während gerade die Plötzlichkeit des Trübwerdens auffällt. Hier dürfte die Erklärung durch Überschmelzung des krystallisirbaren Theiles der Perle am Platze sein. Wir wissen, dass viele geschmolzene Körper bis unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt werden können, ohne zu erstarren, und dass möglichst gleichmässige und ruhige Abkühlung die Hauptbedingung für diese Erscheinung ist, und sind daher zu der Annahme berechtigt, dass manche Körper in den Löthrohrperlen einen krystallisirbaren Theil geben können, welcher bei gleichmässiger Abkühlung seinen Schmelzpunkt zu überschreiten vermag, ohne zu erstarren, bis mit der abnehmenden Temperatur der amorphe Theil der Perle dickflüssiger wird und so erst recht die Krystallisation des krystallisirbaren Theiles verhindert, um schliesslich mit demselben zu einem klaren Glase zu erstarren. In diesem Glase befinden sich aber die Molecüle des krystallisirbaren Theiles in einer Art Spannung, sie haben das Bestreben, sich zu Krystallen umzulagern, werden aber durch den starren Zustand der Perle daran verhindert. Wenn man nun die Perle über der Flammenspitze nur so weit anwärmt, dass das Glas eben schmilzt, so wird jenes Hemmniss beseitigt, der krystallisirbare Theil scheidet sich in fester Form aus, und die Perle wird trübe.

Die verschiedenen Umstände, welche bei dem Krystallisationsprocess in der Perle eine wesentliche Rolle spielen, sind folgende:

1. Der Sättigungsgrad der Perle, d. i. nach WUNDER'S Definition das Verhältniss zwischen dem krystallisirbaren und dem amorphen Gemengtheile der Perle, hängt ab von der Natur des gelösten Körpers und ist für sich allein nicht maassgebend für die Menge der sich in Krystallform ausscheidenden Substanz, vielmehr wird sich hiervon um so mehr ausscheiden,

je langsamer die Abkühlung erfolgt und je länger man die für die Ausscheidung günstige Temperatur beibehält.

2. Die für die Krystallisation günstige Temperatur ist wie der Sättigungsgrad von der Natur des gelösten Körpers abhängig, fällt aber, wie WUNDER darlegt, durchaus nicht mit dessen Erstarrungspunkt zusammen, sondern wird von dem Sättigungsgrad der Perle beeinflusst, denn in einem geschmolzenen Gemische verschieden schwer schmelzbarer Substanzen wird der schwerer schmelzbare Theil bei einer um so tiefer unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur erstarren, je grösser die Menge des leichter schmelzbaren Theiles des Gemisches ist, welcher gewissermaassen als Lösungsmittel dient.

Was die Dimensionen der Krystallindividuen betrifft, so entstehen unter sonst gleichen Umständen durch langsames Abkühlen bis zur Krystallisationstemperatur und besonders durch längeres Einhalten der letzteren grössere Krystallindividuen in geringerer Zahl, durch schnelles, vollständiges Abkühlen und wiederholtes, kurzes Anwärmen über der Flammenspitze bilden sich aber kleinere Individuen in grösserer Anzahl. Durch das erste Verfahren wird den sich zuerst bildenden Krystallindividuen Gelegenheit gegeben, ihr Volumen zu vermehren, während im zweiten Falle die Krystallisation in viel kürzerer Zeit erfolgt und die krystallisirbare Substanz keine Zeit hat, sich um die sich zuerst bildenden Individuen zu lagern und so in Gestalt kleinerer Individuen, dafür aber in grösserer Anzahl, ausgeschieden wird.

Ausser dem Sättigungsgrade und der Temperatur spielt aber bei dem Krystallisationsprocess das Material der Perle eine hervorragende Rolle. An dieser Stelle unterscheidet der Verfasser folgende drei Fälle:

Erster Fall. Der in der Perle aufgelöste Körper bildet mit dem Perlenmateriale eine oder unter Umständen mehrere Verbindungen, deren Schmelzpunkt höher gelegen ist als der Schmelzpunkt des auflösenden Perlenmateriales. In diesem Falle gelingt eine Krystallausscheidung und ist für den Körper charakteristisch, da er an dem Aufbau der Krystalle direct theilnimmt.

Zweiter Fall. Der in die Perle eingetragene Körper

löst sich zu einer Verbindung auf, deren Schmelzpunkt gleich demjenigen des Perlenmaterials ist. Hier kann also eine Theilung in einen krystallisirbaren und einen amorphen Gemengtheil nicht stattfinden, eine Krystallisation ist überhaupt unmöglich. Dieser Fall ist unter den dreien der seltenere.

Dritter Fall. Durch die Auflösung des Körpers entsteht in der Perle eine oder mehrere Verbindungen, deren Schmelzpunkt tiefer gelegen ist als der Schmelzpunkt des Perlenmaterials. Dieser Fall ist die Umkehrung des ersten und in demselben vertauschen eingetragene Substanz und Perlenmaterial ihre Rollen, insofern als erstere zum glasigerstarrenden und letztere zum auskrystallisirenden Gemengtheil wird. Da der Stoff zu dem Aufbau der Krystalle nicht dem eingetragenen Körper entnommen wird, sondern dem Perlenmaterial, so kann die Krystallausscheidung für den Körper nicht charakteristisch sein.

Diese Betrachtungen werden durch das Experiment bestätigt. Die in WUNDER'S Abhandlung zuallererst aufgeführten Versuche mit Fig. 1 und 2 auf Taf. I sind besonders geeignet, den letzten Fall zu erläutern. Bei Versuch No. 1 wurde kohlen-saures Natron in die Boraxperle eingetragen, und die zu klarem Glase erstarrte Perle wieder angewärmt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind Nadeln, welche sich meist zu länglich-büschelförmigen Aggregaten zusammenlagern. Beim Erkalten bekommen diese Nadeln querliegende Sprünge, welche in regelmässigen Abständen liegen. WUNDER wies nun nach, dass die Zusammensetzung dieser Nadeln der Formel  $\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3$  entspricht, dass also das Natron dem Borax einen Theil seiner Säure entzieht. Die Entziehung dieser Säure kann aber ebenso durch ein anderes Oxyd als durch Natron erfolgen, z. B. durch Bleioxyd oder Wismuthoxyd. Durch Eintragen von Baryt in die Boraxperle wird für jedes Aequivalent Borsäure, welches an Baryt gebunden wird, ein Aequivalent Natriumborat gebildet; veranlasst man die Krystallisation, so kann neben dem Baryumborat als begleitende Erscheinung das Natriumborat in der beschriebenen Form auskrystallisiren. Analoge Erscheinungen werden auch in der Phosphorsalzperle beobachtet.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass man, will man nach der ROSE'Schen Methode die Borax- und die Phosphorsalzperle

ohne Weiteres dazu verwenden, die Körper qualitativ nachzuweisen, immerhin an eine ziemlich eng gezogene Grenze gebunden ist, indem alle Körper, welche in jenen Perlen Verbindungen bilden, deren Schmelzpunkt demjenigen des Perlenmaterials nahe oder unter ihm gelegen ist, sich von selbst ausschliessen. Gelingt es aber, den Erstarrungspunkt des Perlenmaterials niedriger zu stellen, so ist einleuchtend, dass man dadurch eine grössere Reihe von Körpern in den Bereich der Methode hineinziehen kann, und dass das in einem um so höheren Grade erreichbar ist, je tiefer der Schmelzpunkt des Perlenmaterials verlegt wird. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, versetzte der Verfasser die Borax- und die Phosphorsalzperle mit Bleioxyd, wovon beide Perlen, besonders aber erstere, erhebliche Mengen aufzulösen vermögen. Wurde der günstige Einfluss des Bleioxydes auf die Krystallbildung durch die ersten Versuche erwiesen, so konnte später bei der Boraxperle ein weiterer Fortschritt verzeichnet werden, als an Stelle des Borax ein Gemenge dieses Natriumsalzes mit dem entsprechenden Kaliumsalze, also Kalium-Natrium-Biborat mit Zusatz von Bleioxyd verwandt wurde. Bekanntlich schmelzen viele Doppelsalze wie Legirungen leichter als die einfachen Salze bezw. Metalle, aus welchen sie zusammengesetzt sind. Bei der Phosphorsalzperle zeigten die in diesem Sinne unternommenen Versuche, dass die Beimengung des entsprechenden Kalisalzes eher nachtheilig als fördernd wirkt.

Die vortheilhafte Wirkung des Bleioxydes besteht nicht allein darin, dass der Schmelzpunkt des Perlenmaterials erniedrigt wird, sondern sie beruht auch darauf, dass der Sättigungsgrad der Perle in günstiger Weise beeinflusst wird. Mit Recht legt WUNDER ein besonderes Gewicht darauf, dass von der zu krystallisirenden Substanz nicht mehr als das zur Krystallisation unbedingt Nothwendige in die Perle eingetragen werde, weil bei schwacher Sättigung die Krystallausscheidung langsam vor sich geht; die Krystalle fallen grösser aus und treten, wie dargelegt, in geringerer Zahl auf, wodurch die Untersuchung unter dem Mikroskop erheblich erleichtert wird. Beim Auflösen der Substanz, z. B. in der Boraxperle, ist man jedoch gezwungen, nicht unter einer gewissen Menge zu verwenden, welche die disponible Borsäure zu binden hat. Wird

aber diese disponible Borsäure vorher durch das Bleioxyd, mit welchem sie eine leichtschmelzige und dünnflüssige Verbindung eingeht, abgestumpft, so braucht nur der bei weitem geringere Theil von ihr durch die zu krystallisirende Substanz gebunden zu werden, mit anderen Worten, durch den Bleioxydzusatz wird der Sättigungsgrad der Perle erniedrigt.

Einige wenige Körper bilden, wie aus den einzeln zu beschreibenden Versuchen zu ersehen ist, eine Ausnahme. Bei ihnen hat sich der Bleioxydzusatz, namentlich in der Phosphorsalzperle, als zwecklos erwiesen (Chromoxyd). In anderen Fällen kann, sofern der Versuch mit der Phosphorsalzperle gemacht wird, der Zusatz von einigen Krystallkörnern Kaliumphosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) gute Dienste leisten.

Für die Ausführung der Versuche mögen folgende Winke dienen:

Als geeignete Stärke des Platindrahtes hat sich eine solche von ca. 0,25 mm erwiesen. Die Schlinge muss vollkommen geschlossen und kreisrund sein, ihr Durchmesser betrage ungefähr 3 mm. Von dem Perlenmaterial nimmt man so viel in die Schlinge, dass eine fast kugelrunde Perle entsteht, und versetzt diese mit so viel Bleioxyd, als sie aufnehmen vermag, ohne nach dem Erkalten eine Trübung zu zeigen. Die mit Bleioxyd versetzte Perle verändert, da sie dünnflüssig geworden, ihre Gestalt; infolge der Schwere nimmt die untere Perlenhälfte auf Kosten der oberen zu. Die Farbe der bleioxydhaltigen Kalium-Natriumboratperle ist in der Hitze blutroth und wird beim Erkalten grünlichgelb, schliesslich smaragdgrün. Die Phosphorsalzperle mit Bleioxyd ist heiss und kalt farblos. Beim Auflösen des Bleioxydes wende man eine möglichst reine Oxydationsflamme an, weil die Reductionsflamme das Bleioxyd reducirt, und das Blei die Schlinge abschmilzt. Um die Perle unter dem Mikroskop betrachten zu können, ist es nöthig, ihr eine flache Gestalt zu geben; das geschieht am besten durch Plattdrücken der geschmolzenen Perle zwischen zwei dicken Glastäfelchen, wie solche zur Befestigung der Gesteinschliffe angewandt werden. Dabei achte man darauf, dass die Scheibe möglichst gleichmässig dick und durch gleichmässige Vertheilung um die Schlinge

herum rund ausfalle. Je nach der Grösse der Perle erhält die Scheibe einen Durchmesser von 6—8 mm. Da es zuweilen vorkommt, dass die Perlen von der Schlinge herabfallen, so umgiebt man zweckmässig den Hals der Spirituslampe mit einer runden, in der Mitte ausgeschnittenen Glasscheibe, welche die herabfallenden Perlen auffängt.

Die Herstellung des Kalium-Natriumborates geschieht in folgender Weise: Man löst zwei gleiche Theile reiner Borsäure in möglichst wenig heissem Wasser auf, neutralisirt beide Lösungen, die eine mit Natriumcarbonat, die andere mit Kaliumcarbonat, vereinigt beide Flüssigkeiten und dampft sie über dem Wasserbad ein. Als Rückstand erhält man eine zähe, durchsichtige Masse, welche sich beim Erkalten verfestigt und weiss wird.

Beim Blasen verwendet man am besten eine Spirituslampe der gewöhnlichsten Construction, welche eine spitze, 4—5 cm lange Flamme giebt.

Die zu untersuchende Substanz trägt man als feines Pulver nach und nach in die Perle ein, löst sie durch heisses Blasen auf und lässt die Perle langsam kühler werden, was man dadurch erreicht, dass man die Spitze der Löthrohrflamme nur die tiefste Stelle der Perle treffen oder auch dicht an ihr vorbeistreichen lässt. Man kann auch die Perle über der Flammenspitze oder seitlich daneben halten, so dass nur ein Theil der Perle erhitzt wird, wobei man die Flamme nach dem Blasen zweckmässig mit einem kurzen Schornstein aus Drahtgeflecht umgiebt, und hält so die Perle bei geeigneter Temperatur längere Zeit geschmolzen, um sie schliesslich platt zu drücken. Die für die Krystallbildung geeignete Temperatur sowie die Menge der aufzulösenden Substanz sind bei jedem Körper verschieden und müssen jedesmal ausprobiert werden. Hat man sie einmal herausgefunden, so erreicht man die Bildung deutlicher Krystalle dadurch, dass man die bei starker Hitze geschmolzene Perle über der Flammenspitze oder auf einem der angeführten Wege allmählich abkühlen lässt, bis jene Krystallisationstemperatur erreicht ist. Diese behalte man einige Zeit bei, jedoch so, dass man in kurzen Zeitabschnitten um ein Geringes daruntergeht. Es scheint, dass beim jedesmaligen Heruntergehen unter jene Temperatur eine

gewisse Menge der krystallbildenden Substanz in den Zustand der Überschmelzung versetzt wird und sich ausscheidet, entweder selbständige Krystallindividuen bildend, oder sich um bereits gebildete ablagernd, sowie die Temperatur wieder um ein Geringes erhöht wird. Erfolgt die Krystallbildung bei niedriger Temperatur, etwa kurz vor dem Erstarren des Perlenmaterials, so kann man die Krystallisation dadurch einleiten, dass man die plattgedrückte Perle bei gelinder Hitze zusammenschmilzt, wieder platt drückt und diese Operation mehrere Male ausführt. Hierbei tritt oft eine Erscheinung ein, welche den Unerfahrenen leicht irreführen kann. Man beobachtet nämlich eine ziemlich lebhaft Blasenbildung, welche die Perle trübt; durch längeres Schmelzen verschwinden die Blasen. In einigen Fällen wird man die Beobachtung machen, dass eine bei niedriger Temperatur eingeleitete Krystallausscheidung nicht wieder gelöst wird, wenn man zu einer erheblich höher gelegenen Temperatur übergeht, ja sogar mehr Krystalle ausgeschieden werden, je heisser und länger man bläst. Diese Erscheinung beruht auf der Verflüchtigung des Lösungsmittels.

Zuweilen gelingt es, die Krystalle mit blossem Auge zu erkennen, wie beim Ceroxyd, welches bei Rothgluthhitze Krystalle ausscheidet, welche man in der geschmolzenen Masse herumschwirren sehen kann. In anderen Fällen (Eisenoxyd, Kobaltoxydul), wenn die geschmolzene Perle nicht klar durchsichtig ist, ist das rauhe und matte Aussehen der Perlenoberfläche, welche sonst glatt und glänzend ist, ein Zeichen stattgefundenener Krystallausscheidung.

Bei den oft vorzunehmenden Untersuchungen unter dem Mikroskop sichert man ein vollkommenes Aufliegen der platten Perle auf dem Objectträger durch Auflegen eines Deckgläschens. Die fertigen Perlen kann man zu mehreren auf einem Objectträger mit Canadabalsam und Deckgläschen präpariren.

Bei vielen Körpern lassen sich die ausgeschiedenen Krystalle durch Auflösen der Perle in mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser mit nachfolgendem Auswaschen durch Decantation in einem Uhrglase isoliren, ein Verfahren, welches dann geboten ist, wenn die Perle durch die aufgelöste Substanz zu dunkel gefärbt und so für das Licht undurchlässig

wird (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Perle mit  $\text{PbO}$ -Zusatz), oder wenn die Krystallausscheidung so reichlich stattfindet, dass die zwischen und übereinander liegenden Kryställchen sich gegenseitig bei der Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften stören.

Die Körper, welche dem beschriebenen Verfahren unterworfen wurden, sind Oxyde. Die Ergebnisse sollen im Folgenden einzeln aufgeführt werden, vorher ist jedoch das Verhalten der mit Bleioxyd gesättigten Perlen für sich, d. h. ohne Beimengung eines anderen Körpers, darzulegen.

Der Bleioxydgehalt der für die Untersuchung der Körper auf die oben beschriebene Weise vorbereiteten Kalium-Natriumboraterperle wurde durch Wägung zu durchschnittlich 260 Gewichtstheilen des Oxydes auf 100 Gewichtstheile des Doppelborates ermittelt. Bei diesem Gehalt erstarrt die Perle zu einem klaren Glase. Sie vermag indessen noch verhältnissmässig viel Bleioxyd aufzunehmen. Die Veränderungen, welche sie mit steigendem Bleioxydgehalt erleidet, sind folgende: Zunächst trübt sie sich beim Erkalten; bei noch höherem Bleioxydgehalt wird sie beim gelinden Anwärmen von ausgeschiedenem Bleioxyd roth und undurchsichtig. Schmilzt man sie wieder und behält längere Zeit eine niedrige Temperatur bei, so gelingt die Ausscheidung von kleinen, sternförmigen Krystallskeletten. Ein noch höherer Bleioxydgehalt bewirkt die Ausscheidung von grösseren, reich verzierten Sternen (Taf. VI Fig. 1) oder von Achtecken, welche am Rande leicht opak werden und von rother Farbe sind. Diese Krystallgebilde sind sehr dünne Tafeln mit stets oktogonalen Umrissen; parallel zur Objectträgerfläche liegend, sind sie isotrop, schief in der Perle liegend, erweisen sie sich in Anbetracht der grossen Dünne als ziemlich stark doppelbrechend. Sie sind optisch einaxig, negativ ( $\epsilon' = a$ ) und gehören dem tetragonalen System an.

Die Phosphorsalzperle löst nicht so viel Bleioxyd auf wie die Kalium-Natriumboraterperle. Der Gehalt der zu den Versuchen verwendeten Perlen ist ungefähr 80 Gewichtstheile Bleioxyd auf 100 Gewichtstheile des geschmolzenen Phosphorsalzes. Überschreitet man dieses Verhältniss, so kann man bei niedrigerer Temperatur eine Krystallausscheidung beobachten,

und u. d. M. erkennt man, dass dieselbe aus Nadeln besteht (Taf. VI Fig. 2). Dieselben sind schwach doppelbrechend; die Axe grösster Elasticität ( $a$ ) fällt mit der Längsaxe  $c$  zusammen. Die Nadeln zeigen gerade Auslöschung. Terminale Flächen fehlen. Zwillinge sind häufig, wobei sich die beiden Längsaxen unter ca.  $49^\circ$  schneiden. Bei etwas höherem Bleioxyd-gehalte der Perle scheiden sich bei höherer Temperatur (Rothgluth) hexagonale, sternförmige Skelette an Stelle jener Nadeln aus. Daneben können auch eisblumenähnliche Gebilde auftreten.

Bei der Beschreibung der Versuche mit den einzelnen Körpern sollen nun unter a) die Ergebnisse der Kalium-Natriumboratperle und unter b) die der Phosphorsalzperle, in beiden Fällen mit Zusatz von Bleioxyd, aufgeführt werden. Etwaige Abweichungen, wie z. B. Weglassung des Bleioxydes oder Zusatz von Kaliumphosphat, sollen an den betreffenden Stellen erwähnt werden. Hierbei sollen der Sättigungsgrad (abgekürzt: Sg.-Gr.) und die Krystallisationstemperatur (abgekürzt: K.-T.) berücksichtigt werden. Die Ausdrücke für den Sättigungsgrad: „hoch“, „mittel“, „niedrig“, sind zwar nur relativ, nach einigen Versuchen vermögen sie aber dem Probirer einen ungefähren Anhaltspunkt über die aufzulösende Menge der Substanz zu geben.

Der Verfasser verdankt die Untersuchung der Krystalle bezüglich ihrer Formen und ihrer optischen Eigenschaften Herrn Dr. E. HUSSAK und nimmt daher die an dieser Stelle gebotene Gelegenheit wahr, ihm, sowie auch Herrn Dr. O. A. DERBY für die mannigfache, werthvolle Unterstützung bei dieser Arbeit seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Behufs Veranschaulichung der Kryställchen durch die Figuren auf den Tafeln wurden von denselben mittelst einer kleinen Camera für Mikroskope, geliefert von R. FUESS, photographische Aufnahmen ausgeführt, und zwar kamen hierbei Ocular 1 und Objectiv 7 eines FUESS'schen Mikroskopes Modell 1891 No. 2 zur Anwendung. Auf den Tafeln sind die Kryställchen in 85facher Vergrößerung dargestellt.

### 1. Calciumoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel. K.-T.: kaum bemerkbare Rothgluth. Trägt man die Substanz in kleinen

Portionen in die Perle ein, bis die Krystallisation beginnt, so zeigen sich u. d. M. isolirte Kryställchen, kleine rhombische Täfelchen, aus der Basis mit Längsflächen und Pyramiden zusammengesetzt (Taf. VI Fig. 3). Sie löschen gerade aus und haben schwache Doppelbrechung. Die Axe grösserer optischen Elasticität liegt in der kurzen Diagonale des rhombischen Durchschnittes. Nicht ein einziges dieser rhombischen Blättchen bleibt zwischen gekreuzten Nicols bei totaler Horizontal Drehung dunkel, und doch scheinen auch diese im convergenten Lichte mit seitlichem Austritt einer optischen Axe, also sind sie optisch einaxig, wohl hexagonal. Sättigt man die Perle weiter, so bilden sich bei langsamer Abkühlung hexagonale, eisblumenartige Krystallskelette von sehr starker Doppelbrechung, sie sind optisch einaxig und negativ. Die Doppelbrechung ist in diesen dicken Krystallskeletten so stark, dass basal liegende isotrope Täfelchen im convergenten polarisirten Lichte das Axenkreuz mit vier farbigen Ringen aufweisen und der Charakter der Doppelbrechung mit  $\frac{1}{4} \lambda$  Glimmer bestimmt werden kann.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Für das Calciumoxyd charakteristische Krystallgebilde wurden in dieser Perle nicht erhalten.

## 2. Baryumoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: unter Rothgluth. Die Krystallausscheidung beginnt mit der Bildung von kreuzförmigen und briefcouvertähnlichen, doppelbrechenden Krystallskeletten. Ausgebildete, isolirte Krystalle wie beim Calciumoxyd wurden nicht beobachtet.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: kaum bemerkbare Rothgluth. Es scheiden sich unbestimmbare, scheinbar hexagonale Formen zeigende, schwach doppelbrechende Krystallskelette aus. Man darf mit dem Plattdrücken der Perle nicht allzulange warten, da sie durch zu reichliche Krystallisation leicht undurchsichtig wird.

## 3. Strontiumoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Das ganze Verhalten, sowohl was Sg.-Gr. und K.-T. anbelangt, ist wie beim Baryumoxyd.

Auch die gebildeten Krystallskelette erinnern in ihrer Form ganz an die des Baryumoxydes.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: unter Rothgluth. Die ausgeschiedenen Formen bestehen wiederum aus Krystallskeletten.

#### 4. Magnesiumoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: Rothgluth. Grössere, rechteckige, farblose Krystalle (Taf. VI Fig. 4), die aber nie einfache Individuen sind, sondern stets Aggregate dünner Krystalltäfelchen und Durchkreuzungszwillinge und Viellinge. Kleine Krystalle sind einfache, rechteckige Individuen mit gerader Auslöschung und bei ihnen ist  $\alpha // c$ .

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: unter Rothgluth. Die Krystallisation beginnt zunächst mit der Ausscheidung hexagonaler, zierlicher Sterne. Bei zunehmender Sättigung und dementsprechend gesteigerter Krystallisationstemperatur bilden sich hexagonale, opake Krystalle von weisser Farbe. Im Längsschnitte sind sie rechteckig, löschen gerade aus, und die Längsrichtung der Durchschnitte fällt mit  $c$  zusammen. Die fast isotropen sechsseitigen Tafelchen zeigen bei Anwendung eines Gypsblättchens Roth I. Ordnung bei gekreuzten Nicols eine an die Zwillinge des Aragonits erinnernde Feldertheilung. Im convergenten polarisirten Lichte geben sie jedoch das fixe Axenkreuz ohne Ringe und negative Doppelbrechung; sie gehören demnach dem hexagonalen System an. Zuweilen sind prächtige Wachstumsformen zu beobachten.

#### 5. Thonerde.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel. Durch die aufgelöste Thonerde wird die Perle etwas zähflüssig, man erhält sie aber durch einen grösseren Zusatz von Bleioxyd wieder dünnflüssig, und zwar löst man nach der Sättigung mit Thonerde so viel Bleioxyd nach, bis die Perle nach dem völligen Erkalten trübe und beim Wiederanwärmen opak wird. K.-T. niedrig, die Krystallausscheidung muss durch wiederholtes schwaches Anwärmen hervorgerufen werden. Die Krystalle sind prächtige, farblose, stark licht- und doppelbrechende sechsseitige Tafeln, optisch einaxig und negativ. Beim Schief-

liegen der tafelförmigen Krystalle sieht man, dass sie Rhomboëder sind in Combination mit der vorherrschenden Basis. Zwillingsverwachsungen, wobei die Basisflächen beider Individuen einen Winkel von ca.  $60^\circ$  einschliessen (nach der Rhomboëderfläche?) sind häufig. Die Krystalle sind sehr korundähnlich.

Wie das Doppelborat, so vermag die Boraxperle mit Bleioxydzusatz mit der Thonerde eine deutliche Krystallbildung, äusserst dünne hexagonale Täfelchen, zu erzeugen. Eine Eigenthümlichkeit wird aber hier häufig beobachtet: die hexagonalen Schüppchen reihen sich gerne aneinander, und da sie sehr gleichmässig ausfallen, so entsteht, sofern sie nur in genügender Zahl vorhanden und vollkommen ausgebildet sind, ein zierliches Gewebe, das aus sechsseitigen Maschen besteht (Taf. VI Fig. 5).

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Eine für die Thonerde charakteristische Krystallisation konnte in dieser Perle nicht hervorgerufen werden.

#### 6. Chromoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Die Versuche, das Chromoxyd in dieser Perle auskrystallisiren zu lassen, verliefen resultatlos. Schon durch die Aufnahme einer geringen Menge des Chromoxydes wird die Perle dunkelbraun und schliesslich für das Licht undurchlässig. Auch ohne Bleioxyd gelang keine Krystallisation.

b)  $\text{NaPO}_3$ . Auch hier erwies sich der Bleioxydzusatz als störend. Doch giebt die Phosphorsalzperle für sich allein eine charakteristische Krystallausscheidung. Sg.-Gr.: niedrig, man muss heiss und anhaltend blasen, da sich das Oxyd nur langsam auflöst, K.-T.: beginnende Rothgluth. Die ausgeschiedenen Krystalle sind sehr deutliche Rhomboëder. Ein Zusatz von Kaliumphosphat hat die Wirkung, dass diese Rhomboëder sehr langprismatisch verzogen werden und dann u. d. M. wie schief auslöschende monokline Prismen erscheinen (Taf. VI Fig. 6). In den oft nach einer Rhomboëderfläche dünntafelig verzerrten Rhomboëdern fällt die Axe grösster optischer Elasticität  $\alpha$  mit der langen Diagonale zusammen; ebenso mit der Längsaxe der verzogenen nadelförmigen Rhombo-

öder. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. Auch Durchkreuzungszwillinge zweier Rhomboëder nach einer Rhomboëderfläche wurden beobachtet. Die Rhomboëder zeigen, auf einer Rhomboëderfläche aufliegend, einen merkbaren Dichroismus zwischen ölgrün und smaragdgrün.

### 7. Beryllerde.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Unter Weglassung des Bleioxydes, durch dessen Zusatz der Versuch resultatlos verlief, gelingt die Krystallbildung sowohl im Doppelsalz wie im Borax verhältnissmässig leicht und liefert, besonders in der Boraxperle, sehr charakteristische Krystalle. Sg.-Gr.: niedrig, für Borax indessen merklich höher als für das Doppelborat. Man sättige die Perlen vollständig und bei möglichst hoher Temperatur durch anhaltendes Blasen, wodurch gleichzeitig ein Theil des Lösungsmittels verflüchtigt wird, und lasse die Temperatur allmählich auf Rothgluth sinken. Die Krystallausscheidung geht langsam und mit blossen Auge erkennbar vor sich. Die Boraxperle liefert säulenförmige Kryställchen mit zur Längsaxe gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung. Mit der Längsaxe fällt die Axe kleinster optischer Elasticität zusammen. Unter den ausgeschiedenen Formen sind staurolithähnliche Zwillinge, bei denen sich die Längsaxen unter  $60^\circ$  und unter  $90^\circ$  kreuzen (Taf. VII Fig. 7). Auch Gruppen von drei aufeinander senkrecht stehenden Säulchen sind häufig. Zur Prüfung im convergenten Lichte sind sie

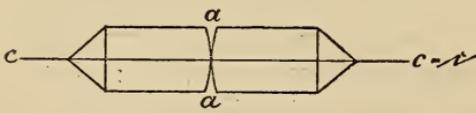


Fig. 1 b.

zu klein. Charakteristisch ist die Einkerbung der Krystalle bei  $aa$  in beistehender Fig. 1b. In einer Doppelboratperle wurden

ganz gleiche Krystalle, nur ohne die spitzen Endflächen bei  $c$  beobachtet; andere Perlen zeigten lange, an den Enden schwalbenschwanzähnlich ausgezackte Blättchen von grosser Dünne, mit gerader Auslöschung, zu Gruppen vereinigt und Zwillinge wie oben unter  $60^\circ$  und  $90^\circ$  bildend.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel bis niedrig, die Perle opalisirt nach dem Erkalten. K.-T.: schwache Rothgluth. Die ausgeschiedenen Formen gehören dem hexagonalen

System an, zierliche, den Eiskrystallen ähnliche isotrope Sechsecke (Taf. VII Fig. 8) und garbenförmige Büschel von schwacher Doppelbrechung. In den Querschnitten der Täfelchen ist die Axe kleinster Elasticität  $c$  der Länge nach gelegen; also ist  $\hat{c} = a$ . Ausserdem erkennt man in den Perlen breite, stark lichtbrechende, an den Enden mit gerade abgeschnittenen Zacken versehene rechteckuläre Formen.

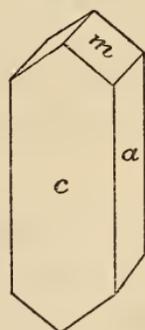
Die Phosphorsalzperle giebt für sich allein, ohne den Bleioxydzusatz, nach der Sättigung mit Beryllerde gleiche Krystallformen.

### 8. Thorerde.

a)  $(KNa)_2B_4O_7$  mit  $PbO$ . Sg.-Gr.: niedrig. Die Perle muss vorsichtig aber vollständig mit der Thorerde, die sich nur langsam auflöst, gesättigt werden, indem möglichst heiss und anhaltend geblasen wird. Dadurch wird gleichzeitig ein Theil des Lösungsmittels verflüchtigt, so dass bei sinkender Temperatur — K.-T.: deutliche Rothgluth — die Krystallausscheidung eintritt. Die ausgeschiedenen Formen sind reine gelbe Würfel, mit treppenartig vertieften Flächen, ähnlich den Kochsalzkrystallen, vollkommen isotrop und häufig in fluoritähnlichen Durchkreuzungszwillingen (Taf. VII Fig. 9). — Ohne den Bleioxydzusatz tritt in demselben Perlenmaterial und unter gleichen Bedingungen dieselbe Krystallform auf, jedoch nicht so vollkommen. Die gesättigte Perle opalisirt nach dem Erkalten und wird trüb durch die Ausscheidung eines in faserigen Krystallskeletten auftretenden, doppelbrechenden Borates.

b)  $NaPO_3$  mit  $PbO$ . Sg.-Gr.: niedrig. Der  $PbO$ -Zusatz muss so bemessen sein, dass die gesättigte Perle nach dem Erkalten und Wiederanwärmen höchstens schwach opalisirt und nicht vollständig trübe wird. K.-T.: schwache Rothgluth. Unter diesen Bedingungen entstehen grosse Krystalle (Taf. VII Fig. 10 und 11), welche dem monoklinen oder triklinen System angehören und den Krystallen der Beryllerde in der Boraxperle etwas ähnlich sind. Fig. 2 zeigt die Form der einzelnen Krystalle. Auch Abstumpfungen der Kante  $mm$  im Sinne

Fig. 2.



$c = 100$ .  
 $a = 010$ .  
 $m =$  ein Klinedoma.

einer schiefen Basis und dazu parallele Spaltrisse wurden beobachtet. Im convergenten polarisirten Lichte ist auf der Fläche *c* der senkrechte Austritt einer optischen Axe ohne Ringe zu beobachten. Die Krystalltäfelchen, parallel zu *a* liegend, weisen bei gekreuzten Nicols sehr lebhaft Interferenzfarben auf, solche parallel zu *c* interferiren mit Grau wegen des senkrechten Austrittes einer optischen Axe. Die optische Axenebene liegt senkrecht auf *a*. Die Schiefe der Auslöschung auf *a* ist ca.  $40^{\circ}$ , auf *c* wurde gleichfalls eine kleine schiefe

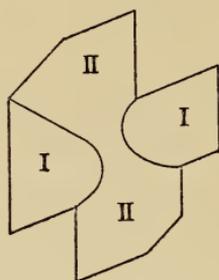


Fig. 3.

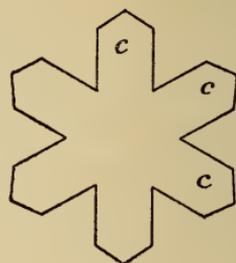


Fig. 4.

Auslöschung beobachtet. Contact- und Durchkreuzungszwillinge sind sehr häufig (Fig. 3 und 4). Fig. 3 zeigt einen Durchkreuzungszwilling, bei dem die Individuen I und II einen Winkel von  $46^{\circ}$  bilden. Auf II ist ein kleiner Auslöschungswinkel zu beobachten.

Ohne den Bleioxydzusatz giebt die Phosphorsalzperle gleichfalls grosse Krystalle mit demselben optischen Verhalten wie die obigen. In der Form weichen sie insofern von denselben ab, als das Klinodoma bei ihnen nicht auftritt, und dementsprechend hat die Fläche *c* einen rechteckigen Umriss.

### 9. Zirkonerde.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; derselbe ist abhängig vom Bleioxydgehalt der Perle, und zwar in der Weise, dass mit höherem Bleioxydgehalt die Menge der gelösten Zirkonerde gleichfalls eine grössere wird. K.-T.: Rothgluth. Die Krystallisation beginnt sehr oft nach anhaltendem heissen Blasen mit der Ausscheidung von spindelförmigen Nadeln, die entweder glatt sind, oder durch angewachsene Kryställchen rauh erscheinen. Letztere treten

besonders gern an den Spitzen auf. Diese Nadeln vereinigen sich häufig zu zweien zu einem Kreuze, oder sie bilden zu vielen vereinigt Büschel (Taf. VII Fig. 12). Anstatt der Nadeln erscheinen auch breitere Krystalle, Prismen, welche in der Form den Thorerdekrystallen in der Phosphorsalzperle mit Bleioxyd ähnlich, in ihrem optischen Verhalten aber von denselben sehr verschieden sind (Taf. VIII Fig. 13). So winzig die Krystalle sind, so zeigen sie stets sehr lebhaft Interferenzfarben und gerade Auslöschung. Zwillinge, scheinbar nach

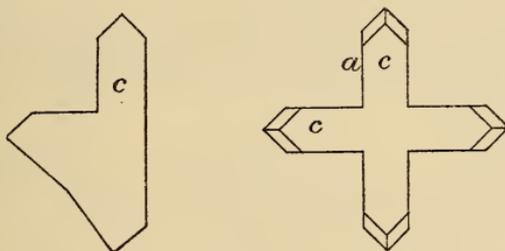


Fig. 5.

einer Prismenfläche, ganz ähnlich der natürlichen Zirkonerde, kommen häufig vor (Fig. 5). Auf der Fläche *c* ist keinerlei Interferenzfigur zu sehen. Nicht selten ist auf dieser Fläche eine Streifung quer zur Längsaxe sichtbar. Mit der Längsrichtung der Krystalle fällt die Axe grösster Elasticität zusammen. In einer Perle wurde deutliche Zwillingsbildung nach *a* (100) mit kleinem Auslöschungswinkel zur Zwillingsene beobachtet. Die Krystalle dürften wohl monoklin sein.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; K.-T.: Rothgluth. Die ausgeschiedenen Krystalle sind farblose, reguläre Würfel.

#### 10. Yttererde.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; K.-T.: unter Rothgluth. Sehr charakteristisch ist die auskrystallisirende Form, kreisrunde Scheiben, welche durch eigenthümliche, vielfach gewundene und von der Scheibenmitte ausgehende Linien (Furchen?) gekennzeichnet sind (Taf. VIII Fig. 14). Wenn sie platt aufliegen, sind sie isotrop, im Längsschnitt sind sie doppelbrechend und interferiren mit wenig lebhaften Farben. Die Axe grösster Elasticität *a* fällt mit der Längsrichtung des Schnittes zusammen. Diese Formen sind wohl hexagonal.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel, die Substanz löst sich schwer auf, man muss daher lange und möglichst heiss blasen. K.-T.: dunkle Rothgluth. Unter den Krystallformen sind rechteckige, anscheinend quadratische Prismen mit sehr lebhaften Interferenzfarben und gerader Auslöschung. Auf dem Kopf stehende Nadeln mit quadratischem Querschnitt sind isotrop. Diese Nadeln vereinigen sich zu radialen Gruppen. Zwillinge sind häufig. Sehr charakteristisch sind grössere, an den Enden abgerundete, parallel zur Hauptaxe gestreifte Prismen mit gerader Auslöschung und sehr starker Doppelbrechung (Taf. VIII Fig. 15). Sie sind positiv, optisch einaxig; die Axe kleinster Elasticität (c) liegt parallel zur Hauptaxe.

### 11. Erbiumoxyd.

Das Erbiumoxyd erwies sich in beiden Perlen als vollständig isomorph mit der Yttererde. Auch im Verhalten bezüglich des Sättigungsgrades und der Krystallisationstemperatur stimmen beide Oxyde miteinander überein.

### 12. Ceroxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: Rothgluth. Die Krystallausscheidung erfolgt langsam, je länger man daher die Krystallisationstemperatur einhält, desto vorzüglicher fallen die Krystalle aus. Eine zu rasch abgekühlte Perle wird vollkommen opak. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch die Mannigfaltigkeit in den Formen und durch die Vorzüglichkeit ihrer Ausbildung ausgezeichnet (Taf. VIII Fig. 16). Bei einfacheren Krystallcombinationen herrscht die Würfelform vor in Verbindung mit einem sehr stumpfen Pyramidenwürfel und Oktaëder, letzteres zurücktretend. Manchmal tritt an Stelle des Oktaëders ein Hexakisoktaëder, die Würfecken abstumpfend, auf. Complicirte Zwillinge und Viellinge, welche an die complicirten Viellinge des Diamant, auch an die Kupferkies- und Hausmannit-Zwillinge erinnern, sind sehr häufig. Die hauptsächlichsten Formen, darunter auch tetraëderähnliche, sind aus beistehender Fig. 6 a—g ersichtlich.

Fig. c = e, nur sind bei c die Zwillingnähte verwachsen. Auch Durchkreuzungszwillinge zweier Pyramidenwürfel mit

Oktaëder, wie beim Fluorit, kommen vor. Die Kryställchen sind häufig zu unregelmässigen Haufen aggregirt. Sie sind

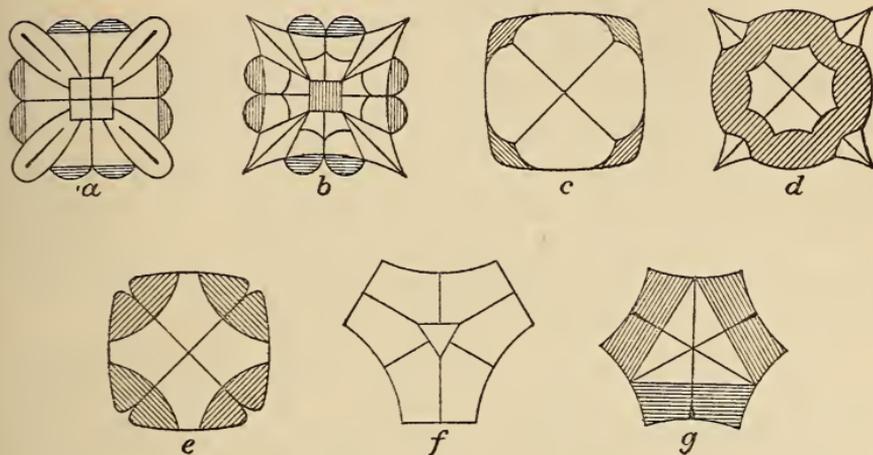


Fig. 6.

stark lichtbrechend und isotrop, also unzweifelhaft regulär. Ihre Farbe ist orange gelb bis braungelb, die Perle selbst wird durch das gelöste Oxyd gelb.

b)  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: schwache Rothgluth. Unter den ausgeschiedenen Formen sind besonders charakteristisch ziemlich grosse, schwefel- bis citronengelbe, schwalbenschwanzähnliche, doppelbrechende Krystallite und büschelförmige Aggregate solcher (Taf. VIII Fig. 17). Daneben

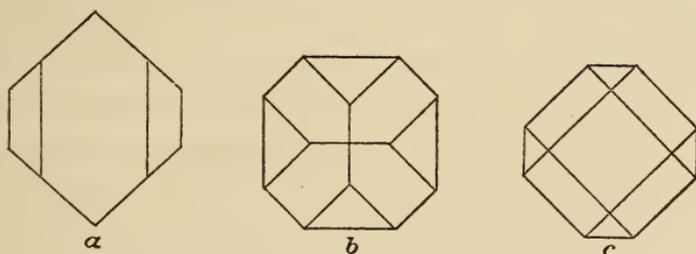


Fig. 7.

entstehen oft kleinere, tafelige Kryställchen, welche entweder gerade abgeschnitten, oder spindelförmig zugespitzt sind und häufig Durchkreuzungszwillinge bilden. Nicht selten treten vollkommen ausgebildete, dem tetragonalen System angehörende Krystalle, auf. Die Combinationen sind aus beistehender Fig. 7 a—c zu ersehen. Diese Krystalle löschen gerade aus,

sind optisch einaxig, positiv, und an isolirten Krystallen wurde sehr klar  $\hat{c} = c$  erkannt.

### 13. Lanthanoxyd und Didymoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: dunkle Rothgluth bis unter Rothgluth. Die ausgeschiedenen Formen sind charakteristische, eisblumenartige, sechsstrahlige Sterne, welche isotrop sind, wenn sie auf der Basis aufliegen; schief-liegende Sterne weisen starke Doppelbrechung (Weiss höherer Ordnung) auf. Optisch einaxig und negativ. Sie sind aus Einzelindividuen mit rhombischem Umrisse, welche auch selbstständig auftreten, aufgebaut (Taf. VIII Fig. 18).

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel, jedoch geringer als bei a); K.-T.: dunkle Rothgluth. In dieser Perle entstehen dieselben tetragonalen Kryställchen und die schwalbenschwanzförmigen Skelette wie beim Ceroyd und unterscheiden sich von denselben nur dadurch, dass sie farblos sind.

### 14. Titansäure.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig, beim Erkalten trübt sich die gesättigte Perle. K.-T.: dunkle Rothgluth. Die Krystallisation gelingt leicht, gewöhnlich schon durch die einfache Abkühlung bis auf dunkle Rothgluth. Ausgeschieden werden gerade auslöschende, rechteckige, würfelförmige Krystalle mit sehr starker Lichtbrechung und ziemlich starker Doppelbrechung. Diese Formen sind nicht Einzelindividuen, sondern Durchkreuzungszwillinge, und aus ihnen bauen sich grössere, rechteckige, skeletartige Formen mit Einschlusskern und gerader Auslöschung auf, welche jedoch kein einheitliches optisches Verhalten zeigen, da sie bei gekreuzten Nicols und bei Anwendung des Gypsblättchens in vier Felder zerfallen, von denen je zwei gegenüberliegende gleiche optische Orientirung haben (Taf. IX Fig. 19 und nebenstehende Fig. 8a). In der gezeichneten Lage lassen sie im convergenten polarisirten Lichte kein Interferenzbild erkennen. Neben der Würfelform treten auch dünne Tafeln auf (Fig. 8b).

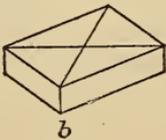
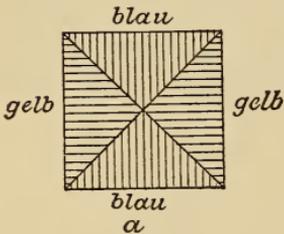


Fig. 8.

Bei geringerem Gehalt der Perle an Bleioxyd krystallisiren kleine Nadeln aus, welche zu kreuzförmigen Zwillingen verwachsen sind. In diesem Falle zeigt die Perle, mit blossem Auge betrachtet, eine schmutzige, graugrüne Farbe. Endlich gelingt in dieser Perle durch starke Sättigung mit Titansäure bei entsprechend höherem Bleioxydgehalt und durch anhaltendes heisses Blasen die Darstellung von Rutilkrystallen in Gestalt langer Nadeln von gelber Farbe, mit häufigen, knieförmigen Zwillingen. Diese künstlichen Rutil sind ausgezeichnet durch die Grösse, in welcher sie erhalten werden können.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Bei geringem Bleioxydzusatz liefert die Phosphorsalzperle die bekannten, von WUNDER bereits beschriebenen, dem Würfel nahestehenden Rhomboëder. Sg.-Gr.: mittel—niedrig; K.-T.: dunkle Rothgluth. Oft beobachtet man an diesen Rhomboëdern deutlichen Pleochroismus zwischen tintenblauen und grauen Farbentönen. Ihre Doppelbrechung ist schwach; zuweilen lassen sie parallel den Rhomboëderflächen Risse erkennen. Durchkreuzungszwillinge sind häufig. Durch weiteres Sättigen mit Titansäure wird die Perle zähflüssig, scheidet beim Erkalten keine Krystalle mehr aus und erleidet durch die Abkühlung und namentlich im Augenblick des Wiederanwärmens zahlreiche Sprünge. Charakteristisch ist ferner die bräunliche Färbung des Glasflusses. Wird die Perle nun mit mehr Bleioxyd versetzt, so wird sie wieder dünnflüssig, die Sprünge verschwinden, und sie vermag bei starker Hitze noch mehr Titansäure aufzulösen, um dann beim Erkalten Rutil- und Anatskrystalle auszuscheiden. Erstere bilden sich mit grösserer Leichtigkeit als letztere und werden durch langsame, gleichmässige Abkühlung erhalten. Die Anatskrystalle bilden sich bei rascher Abkühlung der Perle, und zwar bewirkt man dieselbe am besten dadurch, dass man mit Hilfe des Löthrohres einen starken Strahl kalter Luft auf die heisse Perle bläst und diese nach dem Schmelzen über der Flammenspitze plattdrückt. Fast immer erhält man neben den Anatskrystallen Rutilnadeln. Diese Anats haben die spitzpyramidale Form, sind durchsichtig, farblos oder häufiger von graublauer Farbe.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Titansäure in einer mit Kaliumphosphat versetzten Phosphorsalzperle.

Der Sg.-Gr. ist etwas höher als bei der einfachen Phosphorsalzperle. In dunkler Rothgluth scheiden sich zunächst die oben erwähnten Rhomboëder aus. Löst man mehr Titansäure

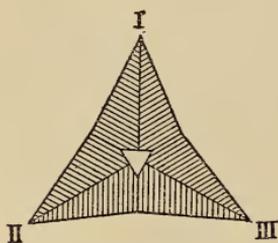


Fig. 9.

auf, so treten neben den Rhomboëdern reguläre, isotrope, tiefblaue Oktaëder auf; mit zunehmendem Titansäuregehalt überwiegen diese an Zahl jene, um sie schliesslich vollständig zu verdrängen. Mit diesen Oktaëdern bilden sich gleichzeitig Drillinge mit dreieckigem Umriss und schwacher (anomaler?) Doppelbrechung in den 3 dreieckigen Feldern (Fig. 9), bei denen die Auslöschung normal zu den grossen Dreieckseiten stattfindet (Taf. IX Fig. 20).

In einer mit Bleioxyd und Kaliumphosphat versetzten Phosphorsalzperle liess die Titansäure ausser den beschriebenen Formen farblose, rhombische Tafeln mit concaven Seiten entstehen, bei welchen auf der Basalfläche starke Doppelbrechung und im convergenten polarisirten Lichte der senkrechte Austritt der zweiten Mittellinie zu erkennen war. Mit der grösseren Diagonale der Basis fällt die Axe kleinster Elasticität (c) zusammen.

### 15. Tantalsäure und Niobsäure.

Beide Körper zeigen in den Perlen sowohl bezüglich der Darstellung der Krystalle wie auch in den erhaltenen Formen eine solche Übereinstimmung, dass sie hier zusammengefasst werden können.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; die gesättigte Perle wird in der Kälte gelb und undurchsichtig. K.-T.: dunkle Rothgluth. Der Versuch gelingt stets mit Leichtigkeit; je langsamer die Abkühlung erfolgt, desto grösser fallen die Krystallformen aus, reguläre Oktaëder und skeletartige Gruppen solcher. Kleinere Oktaëder sind isotrop, die grösseren sind optisch anomal und zeigen Feldertheilung auf der Oktaëderfläche (Taf. IX Fig. 21).

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: dunkle Rothgluth. Der Versuch gelingt nicht mit derselben Leichtigkeit wie bei a; am besten gelangt man auf folgende Weise zum

Ziele: Die Perle versetzt man zunächst mit viel Bleioxyd, und zwar löst man hiervon so viel auf, dass die Perle bereits in heller Rothgluth zu erstarren beginnt und beim Erkalten schnell weiss wird. Sodann trägt man die Tantalsäure, bezw. die Niobsäure in kleinen Portionen in die Perle ein, wodurch sie wieder leichtschmelziger wird und erst in dunkler Rothgluth eine Krystallausscheidung erkennen lässt. Ist der Versuch gelungen, so können sich u. d. M. zweierlei Formen zeigen: entweder reguläre, farblose Oktaëder mit prächtig sternförmig gruppirtten Glaseinschlüssen, oder rhombische, an den Enden durch Pyramiden (?) zugespitzte Nadeln mit schwacher Doppelbrechung, häufig Durchkreuzungszwillinge bildend (Taf. IX Fig. 22). Mit der Längsaxe fällt die Axe kleinster Elastizität (c) zusammen.

#### 16. Zinkoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: hoch; K.-T.: Rothgluth. Hexagonale Tafeln mit Pyramide und Skelette, welche mit hellgrüner Farbe durchsichtig sind und äusserst mannigfaltige Verzierungen aufweisen. Die Formen sind hemimorph, da die hexagonale Pyramide nur an einem Ende vollkommen ohne Basis ausgebildet ist (Taf. IX Fig. 23).

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Die Versuche mit dieser Perle verliefen stets resultatlos.

#### 17. Nickeloxydul.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; K.-T.: Rothgluth. Die erhaltenen Krystallformen, reguläre, isotrope, stark lichtbrechende Oktaëder, haben grosse Ähnlichkeit mit denen der Tantal- und Niobsäure in derselben Perle. Auch das haben sie mit diesen gemein, dass sie mit besonderer Leichtigkeit entstehen. Als Unterscheidungsmerkmal kann die Verschiedenheit der Farbe dienen. Die Nickeloxydulkrystalle sind braun und die Perle wird olivengrün.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: hoch; die Perle wird in der Kälte opak. K.-T.: Rothgluth. Die Krystallausscheidung gelingt nicht so leicht wie bei voriger Perle a, da die für dieselbe günstige Sättigung ziemlich genau getroffen sein muss. Die Perle hat die Neigung, bei der Abkühlung schneller zu

erstarren, und aus diesem Grunde muss man das Plattdrücken der Perle schnell ausführen. Die Krystalle sind tafelförmig, wohl rhombisch, mit vorherrschender Basis  $c$  (Fig. 10) in

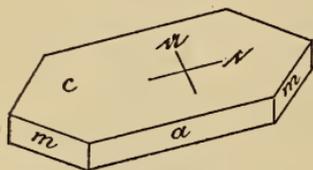


Fig. 10.

Combination mit einem Pinakoid  $a$  und Prisma  $m$ . Gerade Auslöschung und ziemlich schwache Doppelbrechung. Im convergenten Lichte erkennt man auf der Basis den senkrechten Austritt der zweiten Mittellinie. Auch stärkere Säulen, anscheinend hexa-

gonale Prismen mit Basis, entstehen in dieser Perle. Die Farbe der Perle ist röthlichbraun, die Krystalle sind apfelgrün, diese Farbe kommt aber erst dann zum Vorschein, wenn man die Kryställchen durch Auflösen der Perle in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser isolirt.

Vor dem Auftreten dieser Formen stellen sich oft kleine, sternförmige Skelette oder auch grössere, briefcouvertähnliche Gebilde ein, an deren Bildung das Nickeloxydul wohl nicht direct Theil nimmt.

### 18. Kobaltoxydul.

a)  $(KNa)_2B_4O_7$  mit  $PbO$ . Sg.-Gr.: hoch; K.-T.: Rothgluth. Die stattgefundenene Krystallisation erkennt man daran, dass die Oberfläche der Perle den Glanz verliert und matt erscheint. Die Perle selbst wird schwarz und undurchsichtig, und aus diesem Grunde muss man die Perle behufs Untersuchung der Krystalle u. d. M. in angesäuertem Wasser auflösen. Die isolirten Krystalle sind reguläre, braune, isotrope Oktaëder und lange, dünne, quadratische Nadeln von gleicher Farbe, mitunter mit Pyramidenendflächen, die aber auch isotrop erscheinen.

b)  $NaPO_3$  mit  $PbO$ . Die Versuche mit dieser Perle führten zu keinem Resultat.

### 19. Eisenoxyd.

a)  $(KNa)_2B_4O_7$  mit  $PbO$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: dunkle Rothgluth. Das Eisenoxyd färbt die Perle dunkelroth; die Krystallausscheidung erkennt man wie beim Kobaltoxydul am Mattwerden der Perlenoberfläche. Nach Auflösen der Perle

in angesäuertem Wasser bleiben als Rückstand hexagonale Schuppen (Eisenglanztäfelchen), zuweilen sternförmig gestaltet.

Unter denselben Bedingungen, jedoch ohne den Bleioxydzusatz, liefert die Kalium-Natriumborat-Perle rothe, lebhaft glänzende Schüppchen, welche dem blossen Auge wie Eisenglimmer erscheinen. U. d. M. erweisen sie sich als hexagonale durchscheinende Skelette; an Stelle dieser Schüppchen können sich auch wohlausgebildete Eisenglanzkrystalle mit R und OR bilden.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Die Versuche blieben stets resultatlos.

## 20. Uranoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; K.-T.: unter Rothgluth. Es scheiden sich grosse, dünne, hexagonale Tafeln und Krystalskelette mit schwacher Doppelbrechung, optisch einaxig, negativ (Taf. IX Fig. 24). Dabei wird die Perle blutroth. Sättigt man stärker mit Uranoxyd, so wird die Perle bald undurchsichtig. Bei niedriger Temperatur wird zwar die Perlenoberfläche matt und nach dem Auflösen der Perle bleiben als unlöslicher Rückstand glänzende, gelblichgrüne Schuppen zurück, u. d. M. zeigen sie aber keine erkennbare Krystallformen, sondern unregelmässige, eckige und abgerundete Umrisse.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: mittel; K.-T.: dunkle Rothgluth. Die Perle wird grasgrün gefärbt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind sehr spitze grasgrüne Pyramiden. Ihre Darstellung ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Bedeutend erleichtert wird sie durch Zusatz von etlichen Körnern von Kaliumphosphat unter Weglassung des Bleioxydes. Dadurch krystallisiren zweierlei Formen aus. Zuerst zeigen sich rechteckige Täfelchen, anscheinend tetragonal, da die Blättchen, welche genau parallel zum Objectträger liegen, isotrop erscheinen. Die Untersuchung im convergenten polarisirten Lichte ist ihrer Kleinheit wegen nicht mehr möglich. Sie lassen sich durch Auflösen der Perle isoliren und lassen dann ihre hellgrüne Farbe erkennen. Wird die Perle höher mit Uranoxyd gesättigt, so scheiden sich die oben erwähnten spitzen Pyramiden mit grasgrüner Farbe. Sie löschen gerade aus und zeigen sehr lebhaft Interferenzfarben. Mit

ihrer Längsaxe fällt die Axe kleinster optischer Elasticität (c) zusammen. Ihrem Verhalten im convergenten polarisirten Lichte nach sind sie wohl tetragonale Pyramiden (Taf. IX Fig. 25).

### 21. Cadmiumoxyd.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: hoch; K.-T.: unter Rothgluth. Eine Krystallbildung findet statt, wenn man die gesättigte Perle über der Flammenspitze nur so weit erwärmt, dass sie eben geschmolzen bleibt, eventuell öfters erstarren lässt und wieder anwärmt. Ausgeschieden werden reguläre Oktaëder von dunkelbrauner Farbe.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Keine charakteristische Krystallisation.

### 22. Zinnoxid.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; K.-T.: Rothgluth. Die Krystallausscheidung gelingt leicht, setzt aber ein anhaltendes heisses Blasen zur theilweisen Verflüchtigung des Lösungsmittels voraus. Eine einmalige langsame Abkühlung genügt gewöhnlich, um die Krystalle hervorzubringen, quadratische Prismen mit Endfläche (001), selten mit Pyramidenflächen, sehr häufig Durchkreuzungs- und Contactzwillinge bildend, bei denen die Individuen einen Winkel von  $120^\circ$  bzw.  $60^\circ$  einschliessen (Taf. IX Fig. 26). Die Krystalle haben sehr starke Doppelbrechung und löschen stets gerade aus. Mit der Hauptaxe fällt die Axe kleinster Elasticität zusammen ( $c = c$ ). Demnach sind sie wohl tetragonal.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig bis mittel. K.-T.: Rothgluth. Das Verfahren zur Darstellung der Krystalle ist wie bei a). Diese sind farblose Rhomboëder, wie bei der Titansäure. Die bereits bekannte Krystallreaction in der einfachen Phosphorsalzperle führt schneller zum Ziele, da deren Sättigungsgrad niedriger liegt.

### 23. Antimonsäure.

a)  $(\text{KNa})_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: niedrig; K.-T.: unter Rothgluth. In der Regel treten die Krystalle, reguläre, verhältnissmässig grosse Oktaëder von gelber Farbe schon durch eine einmalige Abkühlung der gesättigten Perle auf.

b)  $\text{NaPO}_3$  mit  $\text{PbO}$ . Sg.-Gr.: hoch, die Perle wird nach dem Erkalten weiss. K.-T.: unter Rothgluth. Die gesättigte erkaltete Perle wärmt man über der Flammenspitze an, bis sie wieder klar wird und drückt sie platt, bevor die Trübung wieder eintritt. U. d. M. erkennt man einfache hexagonale Tafeln.

Hiermit möge die Versuchsreihe über die Krystallisation in den Löthrohrperlen abgeschlossen und nur noch eine Reaction, welche für Phosphorsäure charakteristisch ist, mitgetheilt werden. Einige Phosphate lassen in der mit Bleioxyd versetzten Boraxperle leicht sehr dünne, tafelige, schmetterlingsschuppenähnliche Krystallskelette entstehen; der Mehrzahl nach treten diese in Form verzogener Sechsecke auf, welche mit wenig lebhaften Farben interferiren. Öfters gesellen sich zu ihnen auch deutliche Sechsecke und diese erweisen sich bei gekreuzten Nicols als isotrop, also sind sie sicher hexagonal. Die Untersuchung mit dem Gypsblättchen ergab das Zusammenfallen der kleinsten Elasticitätsaxe  $c$  mit der Hauptaxe  $c$ , also sind die Krystallskelette optisch einaxig mit positivem Charakter. Die Doppelbrechung ist schwach, im convergenten Lichte erkennt man nur ein verwaschenes undeutliches Interferenzkreuz. Die Krystallreaction dürften wohl die meisten Phosphate geben, sie wurde erhalten mit Apatit, Pyromorphit, Xenotim, bei diesem Mineral sehr oft von der Yttererdereaction begleitet, während Monazit die Ceroxydreaction nicht immer von der Phosphorsäurereaction begleitet ergab. WUNDER erhielt sie bereits, als er phosphorsauren Kalk in der Boraxperle löste, und bemerkte, dass sie auch durch die natürlichen Phosphate des Kalkes (Apatit, Phosphorit) hervorgerufen wurde, und hielt sie daher für eine Krystallreaction dieser Phosphate. Die Versuche des Verfassers zeigen jedoch, dass sie auch für andere Phosphate anwendbar ist, und führen zu dem Schlusse, dass die in der Perle auskrystallisirende Verbindung ein schwerer schmelzbares Natriumphosphat ist, zu dessen Bildung der Borax das Natriumoxyd und das aufgelöste Phosphat die Phosphorsäure hergiebt.

Von dem Verfasser wurden noch Versuche unternommen, einige Körper in einem aus Bleisilicat bestehendem Glasflusse,

dargestellt durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von Bleioxyd und Kieselsäure in der Platinschlinge, auskrystallisieren zu lassen. Die Krystallisation kam in den meisten Fällen nicht über die Ausscheidung rudimentärer Krystallskelette hinaus, und aus diesem Grunde wurden die Versuche mit diesem Glasflusse wieder eingestellt. Erwähnenswerth ist jedoch das Resultat, das durch Auflösen von Eisenoxyd in dieser Silicatperle erhalten wurde, es schieden sich nämlich vollkommen ausgebildete Oktaëder von Magnetit aus.

Es wurde bereits erwähnt, dass H. E. BAUER an die hiesige geologische Anstalt einige präparirte Löthrohrperlen, die er durch Sättigung mit einigen Mineralien zur Krystallisation gebracht hatte, eingesandt hat. Unter diesen sind die vorzüglichsten die mit den Mineralien Monazit, Rutil, Thorit, Columbit und Xenotim gesättigten Perlen, deren Krystallausscheidungen daher an dieser Stelle beschrieben werden mögen.

### I. Monazit.

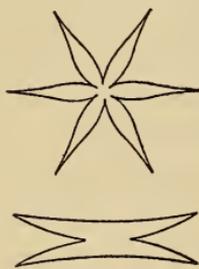


Fig. 11.

1. Eine mit Monazit von Minas Geraes gesättigte Boraxperle lässt sechsstrahlige und gabelige, doppelbrechende, gerade auslöschende Krystallite erkennen (Fig. 11).

2. Eine Boraxperle mit Monazit von Arendal zeigt dieselben Wachstumsformen. Die radialstrahligen Sterne weisen starke Doppelbrechung auf, während die gabeligen Mikrolithe sehr schwach doppelbrechend sind.

II. Rutil. Eine mit Rutil gesättigte Boraxperle weist sehr stark doppelbrechende, lange, dünne, gerade auslöschende (tetragonale?) Nadeln mit häufigen Durchkreuzungs- und Contactzwillingen auf, bei denen die Individuen sich unter ca.  $120^{\circ}$  kreuzen. Mit der Längsaxe der Nadeln fällt die Axe kleinster Elasticität zusammen,  $c = \acute{c}$ .

III. Thorit. In einer Boraxperle mit Thorit von Arendal erkennt man sehr stark doppelbrechende, dicke, prismatische Kryställchen mit pyramidalen Endflächen und gerader Aus-

löschung, häufig rechtwinkelige Durchkreuzungszwillinge bildend. Die Krystalle sind optisch negativ,  $a = \overset{1}{c}$ . In einem anderen Präparat sind ausserdem noch lange, dünne, spindelförmige Nadeln, welche sich häufig unter  $60^\circ$  kreuzen, schwächer doppelbrechen, gerade auslöschen und bei denen wieder  $a = \overset{1}{c}$  ist.

IV. Columbit. Eine Boraxperle mit Columbit von Moss (Norwegen) enthält prächtige, würfelnährliche, ziemlich stark doppelbrechende Krystalle mit gerader Auslöschung.

V. Xenotim. Die Boraxperle mit Xenotim von Dattas (Minas Geraes) gesättigt, ergab prächtige, prismatische, zirkonährliche Krystalle des tetragonalen Systems, Combination von Prisma mit Pyramide. Die Prismenflächen sind vertical gestreift. Diese Krystalle haben starke Doppelbrechung und sind optisch positiv,  $c = \overset{1}{c}$ .

Die Phosphorsalzperle mit demselben Mineral gesättigt, zeigt ganz ähnliche, stark vertical gestreifte, prismatische Krystalle, jedoch selten mit pyramidalen Endflächen.

---

Von vorneherein ist es nicht zu erwarten, dass die untersuchten Körper enthaltenden Mineralien ohne weiteres in den Löthrohrperlen die Krystallreactionen, welche durch die Versuche als charakteristisch für diese Körper erkannt worden sind, ergeben. Wenn das auch bei einer grossen Anzahl der einfacher zusammengesetzten Mineralien der Fall sein mag, so wird sich doch oft der Analytiker genöthigt sehen, Trennungen vorzunehmen, wobei er natürlich stets darauf bedacht sein muss, auf dem kürzesten und einfachsten Wege zum Ziele zu gelangen. Einige Beispiele erläutern das Gesagte:

1. Zirkon von Caldas, Minas Geraes. Das Mineralpulver giebt in beiden Perlen  $[(KNa)_2B_4O_7$  bzw.  $NaPO_3$  mit  $PbO$ ] die Krystallreactionen der Zirkonerde.

2. Baddeleyit (Hussak's Brasilit) von Jacupiranga (S. Paulo), natürliche Zirkonerde, giebt in beiden Perlen die Krystallreactionen derselben.

3. Gibbsit von Ouro Preto, giebt in der Doppelborat- und in der Boraxperle mit Bleioxyd die Thonerdereaction.

4. Monazit von Diamantina, Minas Geraes. In der Doppelborat-Bleioxydperle aufgelöst, lässt das Mineralpulver die Krystallreaction des Ceroxydes entstehen. In der Regel treten gleichzeitig farblose Krystallite, wie sie Lanthanoxyd und Didymoxyd in der Phosphorsalz-Bleioxydperle hervorbringen, auf — also auch eine Reaction der Phosphorsäure und dieser Oxyde im Monazit. In der Phosphorsalz-Bleioxydperle aufgelöst, giebt Monazitpulver die Krystallreaction des Ceroxydes.

5. Xenotim von Dattas, Minas Geraes. Sehr charakteristisch und interessant ist das Verhalten des Xenotims in der Doppelborat-Bleioxydperle, in welcher das aufgelöste Mineralpulver die für Yttererde (und Erbiumoxyd) typischen, discusförmigen Krystallgebilde hervorbringt, wenn nur der Bleioxydgehalt ein genügender ist. Öfters beobachtet man bei grösseren Scheiben die Neigung, hexagonalen Umriss anzunehmen, wodurch ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System bestätigt wird. Fügt man zu einer solchen Perle Kalium-Natriumborat hinzu, so treten zunächst an Stelle der Scheiben sehr dünne, breite, nadelförmige Skelette auf, welche mit zunehmendem Gehalte der Perle am Doppelsalze die quadratische, prismatische Gestalt, zu welcher schliesslich die pyramidalen Endflächen hinzutreten, annehmen. Man gelangt auf diese Weise zu den Krystallen, die BAUER durch Auflösen von Xenotimpulver in der Boraxperle erhielt, und welche wohl unbeanstandet als künstliche Xenotimkrystalle angesehen werden dürften. Der Verfasser isolirte von einer Anzahl Perlen diese Krystalle und bestimmte deren Gehalt an Yttererde (mit Erbiumoxyd) zu 61,18 % und Phosphorsäure zu 32,92 %. Da die Analyse mit einer geringen Menge Substanz ausgeführt wurde, so können diese Zahlen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen.

Auf Anregung von Herrn Dr. DERBY wurde noch folgender Versuch behufs Darstellung jener Xenotimkrystalle ausgeführt. Zu einer mit Yttererde gesättigten Kalium-Natriumborat-Bleioxydperle wurden einige Körner Phosphorsalz hinzugeschmolzen; durch Nachsetzen vom borsäurehaltigen Doppelsalz und heisses Blasen gelang die Bildung jener Xenotimkrystalle.

Das oben beschriebene Verfahren ist ein Mittel zum Nachweis der Yttererde und der Phosphorsäure im Xenotim.

In der Borax-Bleioxydperle liefert Xenotimpulver die Phosphorsäurereaction, wie bereits früher erwähnt wurde.

Die Phosphorsalz-Bleioxydperle giebt die Reaction der Yttererde.

6. Pyromorphit von Příbram. Die Borax-Bleioxydperle liefert die Phosphorsäurereaction, ebenso bei

7. Apatit von Ypanema und

8. Wavellit von Carandahy, Minas Geraes.

9. Orangit vom Langesundfjord, Norwegen. Die Krystallreaction der Thorerde kann man zwar durch directes Auflösen des Mineralpulvers in der Kalium-Natriumboratperle erhalten, die Krystalle fallen jedoch klein aus, da die vorhandene Kieselsäure die Perle zähflüssig macht. Durch Nachsetzen von Bleioxyd kann man zwar dieses Übel abschwächen, besser aber verfährt man durch Entfernung der Kieselsäure auf folgende Weise: Das Mineralpulver wird mit Fluorammonium gemengt, auf einem Platingefäss (Tiegeldeckel) mit einigen Tropfen mässig verdünnter Schwefelsäure zur Trockne erhitzt und geglüht. Der Rückstand giebt in beiden Perlen die Reaction des Thoriumoxydes. Die Phosphorsalz-Bleioxydperle wird durch Uran grün gefärbt.

10. Gadolinit von Ytterby, Schweden. In der Kalium-Natriumboratperle ruft das Mineral die Yttererdereaction hervor. Durch Zusatz von einigen Körnern Phosphorsalz und Nachsetzen vom borsäuren Doppelsalz entstehen Xenotimkrystalle. Der Gehalt an Eisenoxyd färbt die Perle gelb. Durch directe Auflösung des Minerals erhält man in der Phosphorsalz-Bleioxydperle keine Reaction, ebensowenig nach vorherigem Entfernen der Kieselsäure durch Behandeln des Mineralpulvers mit Fluorammonium und Schwefelsäure. Die Trennung der Yttererde durch Auflösen des Mineralpulvers in Schwefelsäure, Abfiltriren der Kieselsäure, Fällen mit Oxalsäure und Glühen der Oxalate liefert jene Erde gemengt mit den Oxyden der Cer-Metalle, und der Anwesenheit der letzteren ist es jedenfalls zuzuschreiben, dass in der Phosphorsalz-Bleioxydperle bei geringerer Sättigung neben den für die Yttererde charakteristischen prismatischen Krystallen grössere

rhombische Tafeln mit schwach concaven Seiten entstehen, zuweilen mit abgestumpften Ecken. Die Winkel dieser Rhomben betragen  $73^{\circ}$  bzw.  $107^{\circ}$ . In der Richtung beider Diagonalen zeigen sie scharfe Spaltungsrisse. Sie polarisiren mit grauer Farbe und löschen gerade aus. Durch stärkere Sättigung der Perle und heisses Blasen erhält man nur die für die Yttererde charakteristische Krystallreaction.

11. Orthit von Helle bei Arendal. Die Ceroxydreaction stellt sich zwar ein durch directes Auflösen des Minerals in der Borat-Bleioxydperle, jedoch nur in Gestalt kleiner Würfel und erst nach stärkerer Sättigung bei grösserem Bleioxydgehalt der Perle, welcher dieselbe dünnflüssiger erhalten soll. Die sonst leicht zu erhaltenden Krystallformen des Ceroxydes wurden auch nach Beseitigung der Kieselsäure durch Erhitzen mit Fluorammonium und Schwefelsäure nicht hervor gebracht, sie traten aber auf, begleitet von der Yttererde reaction, als die Oxyde der selteneren Erden auf nassem Wege (Aufschliessen mit Kaliumbisulfat, Abfiltriren von der Kieselsäure, Fällern mit Oxalsäure und Glühen der Oxalate) von den sie begleitenden Oxyden getrennt wurden. Die Reaction des Ceroxydes in der Phosphorsalz-Bleioxydperle erfordert ebenfalls diese Trennung.

12. Beryll von Rio de Janeiro. Die Reaction der Beryllerde versagte in beiden Perlen (ohne Bleioxyd!) durch directe Auflösung des Mineralpulvers in denselben; die Trennung der Beryllerde auf nassem Wege ist geboten. (Aufschliessen mit Soda, Auflösen der Schmelze, Ansäuern mit Salzsäure, Fällern mit Ammoniak ohne die Kieselsäure abzufiltriren, Zusetzen von Ammoniumcarbonat im Überschuss, Abfiltriren und Kochen, wodurch die in Lösung gehaltene Beryllerde ausgefällt wird.)

13. Perowskit von Magnet Cove, Arkansas. Das Mineralpulver giebt, in der Borat-Bleioxydperle aufgelöst, die Krystallreaction der Titansäure. Die Krystallskelette werden leicht dunkel und selbst undurchsichtig. Die Reaction in der Phosphorsalzperle erfordert die vorherige Trennung der Titansäure vom Calciumoxyd.

14. Titanit von Tavetsch, Schweiz, zeigt dasselbe Verhalten wie Perowskit. Die Reaction in der Borat-Bleioxydperle fällt aber schärfer aus, wenn man die Kieselsäure durch Er-

hitzen des mit Fluorammonium gemengten Mineralpulvers mit Schwefelsäure entfernt.

15. Uranpfecherz von Příbram ergab nicht direct die Reaction des Uranoxydes, weder in der Borat-Bleioxydperle noch in der Phosphorsalzperle, sondern erst nach Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit wenig Ammoniak.

16. Pyrochlor von Frederiksvärn, Norwegen, ergab direct in beiden Perlen die Reactionen der Niobsäure.

17. Columbit von Andarahy, Bahia, zeigt dasselbe Verhalten wie Pyrochlor.

18. Dysanalyt von Vogtsburg. In der Borat-Bleioxydperle ruft das Mineral die Reactionen der Niobsäure und der Titansäure hervor; sie stellten sich entweder gleichzeitig ein, oder es trat zuerst die Reaction des einen Körpers und nach darauffolgendem Einschmelzen und Abkühlen der Perle die Reaction des anderen Körpers auf. Für die Reaction in der Phosphorsalz-Bleioxydperle erwies sich die Trennung der Niobsäure von der Titansäure als erforderlich.

19. Zinkblende vom Binnenthal, Schweiz. Nach dem Rösten der Blende, welche in Anbetracht der schweren Reducirbarkeit des Zinkoxydes auch auf Kohle geschehen kann, erhält man die Krystallreaction des Zinkoxydes.

20. Ein chlorhaltiges Bleiantimoniat von Caethé, Minas Geraes, das noch nicht näher untersucht ist, gab in der Borat-Bleioxydperle die Reaction der Antimonsäure. Die Reaction dieses Körpers in der Phosphorsalz-Bleioxydperle — schon an und für sich nicht ganz leicht zu erhalten —, erforderte dessen Trennung von den anderen im Mineral enthaltenen Körpern.

21. Edler Spinell von Ceylon. Wird das feine Mineralpulver in der Borat-Bleioxydperle gelöst, sodann anhaltend sehr heiss geblasen, bis dicht am Platindraht die Ausscheidung von Krystallen bemerkbar wird, so zeigen sich u. d. M. gut ausgebildete Oktaëder und Zwillinge solcher nach einer Oktaëderfläche, künstliche Spinellkrystalle. Die rothe Farbe des aufgelösten Minerals ist auch den Kryställchen eigen, aber in bedeutend geringerem Maasse, so dass sie erst nach dem Auflösen der Perle behufs Isolirung der Krystalle erkennbar wird.

22. Eisenspinell vom Rio Paraguassú, Bahia, ergab,

in derselben Weise behandelt, gleichfalls schöne Spinellkrystalle, wie das aufgelöste Mineral, von grüner Farbe.

23. Franklinit von Franklin, lieferte nach dem Auflösen in der Boratbleioxydperle und nach dem bei den Spinellen angewandten Verfahren behandelt, eine schwarze, undurchsichtige Perle, welche, in Salpetersäure aufgelöst, schwarze undurchsichtige Oktaëder hinterliess, welche starken Magnetismus zeigten (Magnetitkrystalle?).

24. Krokoid von Congonhas do Campo, Minas Geraes, giebt in der Phosphorsalzperle die für das Chromoxyd charakteristischen grünen Rhomboëder.

Diese Beispiele mögen genügen, um den Beweis zu liefern, dass die Krystallreactionen der Körper in den Löthrohrperlen dem Mineralanalytiker von praktischem Nutzen sein dürften. Allerdings gehört zum Gelingen dieser Reactionen Übung im Gebrauche des Löthrohres, und selbst der Geübte wird anfangs auf Schwierigkeiten stossen, namentlich ist die Auffindung des Sättigungsgrades und der Krystallisationstemperatur nicht immer leicht. Kennt er aber einmal die Reactionen, so können ihm die begleitenden Erscheinungen, wie Zäh- oder Düninflüssigwerden der Perle, schnelles Trübwerden, Farbe u. s. w., als Anhaltspunkte dienen.

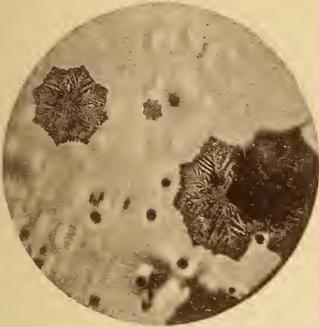
Zum Schlusse einige Betrachtungen, welche, da sie eigentlich nicht in den Rahmen dieser Abhandlung hineingehören, nur kurz gehalten werden sollen. Sie gehen mehr den Metallurgen als den Mineralogen an, aber auch diesen wird es interessiren, an einige Erscheinungen im hüttenmännischen Betriebe erinnert zu werden, welche mit denen der gesättigten und krystalleausscheidenden Löthrohrperle vollkommen analog sind. Insbesondere sind die Processe der Entsilberung des Werkbleies nach PATTINSON und nach PARKES und die Saigerprocesse geeignet, diese Analogieen festzustellen. Beim PATTINSON-Process wird silberhaltiges Werkblei durch langsame Abkühlung in einen silberärmeren krystallinischen Theil, welcher vom Kessel abgehoben wird, und einen flüssigen, silberreicheren Theil zerlegt. Beim PARKES-Process wird Zink in das heisse, silberhaltige Bleibad eingerührt; bei der darauffolgenden Abkühlung scheidet sich eine Blei-Zink-Silber-Legirung in krystallinischer Form ab, und silberarmes, zinkhaltiges Blei bleibt in flüssiger

Form zurück. Bei beiden Processen bewirkt also die langsame Abkühlung dasselbe, wie bei einer mit einem Körper gesättigten Löthrohrperle. Die bei dem PARKES-Process gewonnenen Blei-Zink-Silber-Legirungen werden behufs Anreicherung des Silbergehaltes gesaigert, d. h. sie werden langsam eingeschmolzen. Dieses Schmelzen entfernt nicht nur das mechanisch mitgenommene entsilberte Blei, sondern zerlegt auch die silberreiche Legirung selbst in eine noch reichere Legirung, welche in fester Form ausgeschieden wird, und in flüssiges, zink- und silberhaltiges Blei. Ein anderes Beispiel: Wird kupferhaltiges Werkblei gesaigert, so concentrirt sich der Kupfergehalt des Werkbleies in eine Legirung, welche in fester Form zurückbleibt, während kupferarmes Blei abfließt. Das Saigern der Metalllegirungen ist also ein dem Anwärmen der gesättigten Löthrohrperle ganz analoges Verfahren, beide Operationen haben dieselbe Wirkung, sie zerlegen einen zusammengesetzten Körper in einen festen und einen flüssigen Theil von verschiedener chemischer Zusammensetzung.

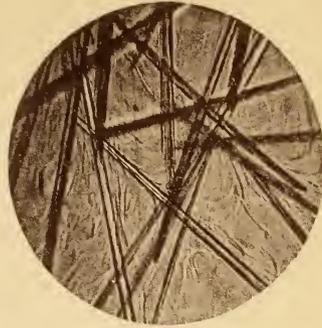
### Verzeichniss der Figuren auf den Tafeln.

- Fig. 1. Zweifach borsaures Kalinatron, mit Bleioxyd übersättigt.  
 „ 2. Phosphorsalz, mit Bleioxyd übersättigt.  
 „ 3. Calciumoxyd, mit Bleioxyd in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 4. Magnesiumoxyd, mit Bleioxyd in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 5. Thonerde, mit Bleioxyd in Borax.  
 „ 6. Chromoxyd, ohne Bleioxyd, mit phosphorsaurem Kali in Phosphorsalz.  
 „ 7. Beryllerde, ohne Bleioxyd, in Borax.  
 „ 8. Beryllerde, mit Bleioxyd, in Phosphorsalz.  
 „ 9. Thorerde, mit Bleioxyd, in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 10 und 11. Thorerde, mit Bleioxyd, in Phosphorsalz.  
 „ 12 und 13. Zirkonerde, mit Bleioxyd, in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 14. Yttriumoxyd, mit Bleioxyd, in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 15. Yttriumoxyd, mit Bleioxyd, in Phosphorsalz.  
 „ 16. Ceriumoxyd, mit Bleioxyd, in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 17. Ceriumoxyd, mit Bleioxyd, in Phosphorsalz.  
 „ 18. Lanthanoxyd, mit Bleioxyd, in zweifach borsauem Kalinatron.  
 „ 19. Titansäure, mit Bleioxyd, in zweifach borsauem Kalinatron.

- Fig. 20. Titansäure, ohne Bleioxyd, mit phosphorsaurem Kali, in Phosphorsalz.
- „ 21. Tantsäure (Niobsäure), mit Bleioxyd, in zweifach borsurem Kalinatron.
- „ 22. Tantsäure (Niobsäure), mit Bleioxyd, in Phosphorsalz.
- „ 23. Zinkoxyd, mit Bleioxyd, in zweifach borsurem Kalinatron.
- „ 24. Uranoxyd, mit Bleioxyd, in zweifach borsurem Kalinatron.
- „ 25. Uranoxyd, ohne Bleioxyd, mit phosphorsaurem Kali, in Phosphorsalz.
- „ 26. Zinnoxid, mit Bleioxyd, in zweifach borsurem Kalinatron.
-



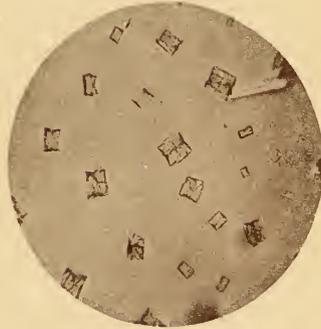
1.



2.



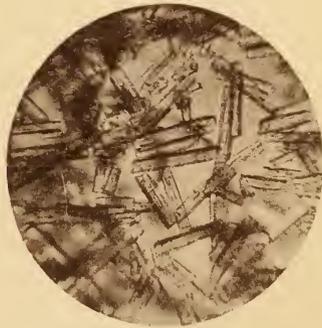
3.



4.



5.

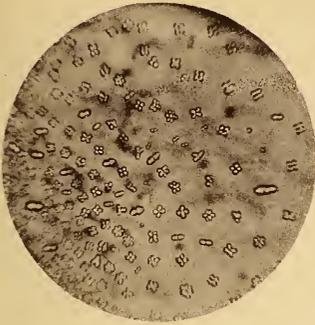


6.

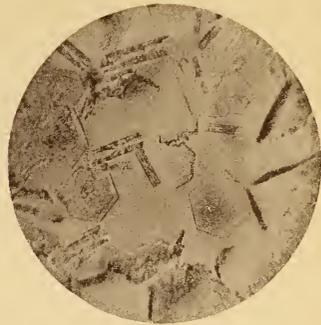
W. Florence.

Lichtdruck v. Carl Ebner, Stuttgart

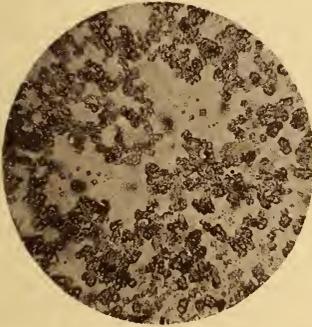
Mikroskopische Krystalle in L othrohrperlen.



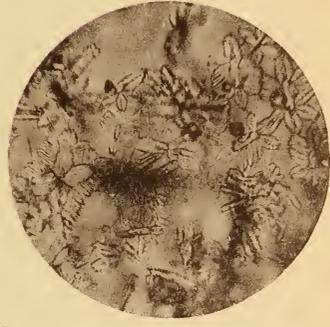
7.



8.



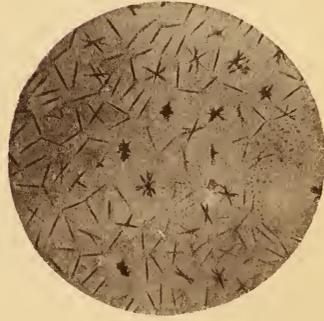
9.



10.



11.



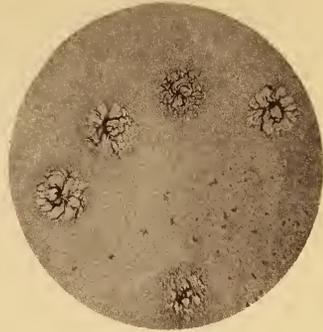
12.

W. Florence.

Lichtdruck v. Carl Ebner, Stuttgart.



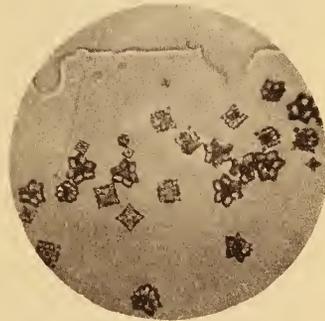
13.



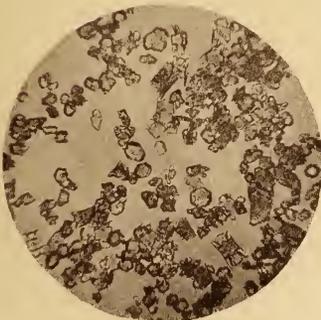
14.



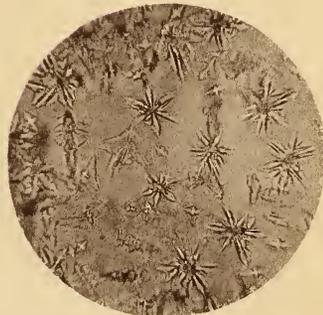
15.



16.



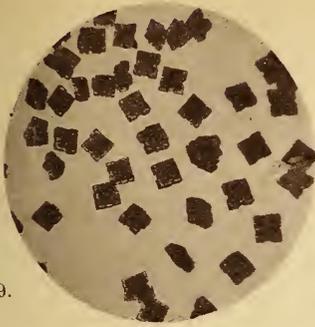
17.



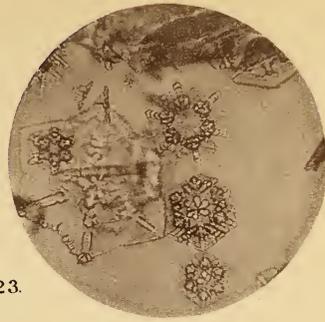
18.

Florence.

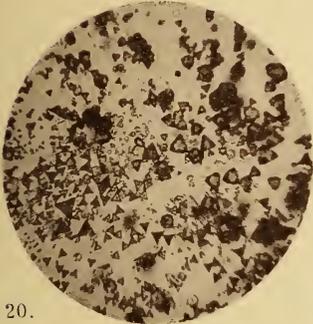
Lichtdruck v. Carl Ebner, Stuttgart.



19.



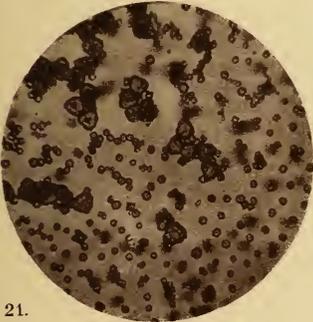
23.



20.



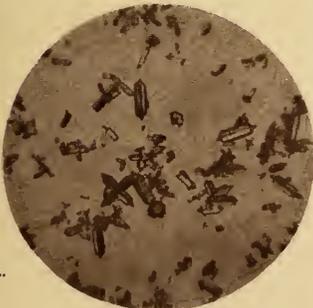
24.



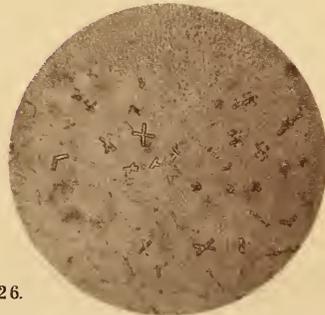
21.



25.



22.



26.

lorence.

Lichtdruck v. Carl Ebner, Stuttgart.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1898

Band/Volume: [1898\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Florence W.

Artikel/Article: [Darstellung mikroskopischer Krystalle in Löhrohrperlen 102-146](#)