

## Mittheilungen.

**431. Peter Griess: Bemerkungen zu dem Aufsatze „Ueber  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure und Dioxy-naphthalindisulfosäure“.<sup>1)</sup>**  
 (Eingegangen am 29. August.)

Die Aktiengesellschaft „Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning“ in Höchst a/M., hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass einige Angaben in meinem oben erwähnten Aufsatze möglicherweise zu Missverständnissen bezüglich ihres Patentrechts auf die Darstellung und Anwendung der  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren Veranlassung geben könnte. Um dieses zu verhüten, bezeuge ich hiermit gern, dass die Herren Meister, Lucius und Brüning durch ihr Reichspatent vom 27. April 1878 in Deutschland das Prioritätsrecht auf die Darstellung und Anwendung der beiden  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren erlangt haben. Es lag mir fern, dieses in meinem Aufsatze in Frage stellen zu wollen, wohingegen es andererseits ebenso sicher anerkannt werden muss, dass ich mir bereits nahezu 7 Monate früher durch mein englisches Patent vom 4. October 1877 das Recht gesichert hatte, diese Säuren, oder doch wenigstens das Gemisch derselben in England zur Fabrikation von Azofarbstoffen zu verwenden.<sup>2)</sup>

Ich habe angegeben, dass auch in dem Patente der badischen Anilin- und Soda-fabrik vom 12. März 1878 (ausgegeben den 28. Juni 1879) die  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren bereits Erwähnung gefunden hätten. Obwohl dieses nun in der That der Fall ist, so habe ich jedoch seitdem Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass in der Anmeldungsurkunde dieses Patentes von diesen Säuren nicht die Rede ist.

---

**432. H. Reinsch: Ueber die Erkennung und Unterscheidung der Kiesel-, Thon- und Beryllerde, der Borsäure, der Alkalien und einiger Metalle durch das Mikroskop.**

(Eingegangen am 18. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die Anwendung des Mikroskops zur chemischen Untersuchung der Mineralien und chemischen Verbindungen macht von Tag zu Tag grössere Fortschritte, und das Mikroskop nähert sich in Bezug auf die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1956.

<sup>2)</sup> Mein Patent beansprucht: „Naphtylic alcohols . . . or substitution products therof, in which one or more atoms of hydrogen are replaced or substituted . . . by the sulphogroups.

Erkennung der kleinsten Mengen von Oxyden dem Spektroskop, welches es aber darin übertrifft, dass es auch Anhaltspunkte für die vorhandene Menge eines Bestandtheils giebt. Jedoch verlangt die mikroskopische Untersuchung grosse Uebung, und, um Täuschungen zu vermeiden, sind Musterobjekte durchaus nothwendig, die man aber erst selbst anfertigen muss, da sie noch nicht käuflich erhalten werden können.

Vorzüglich kommt es bei der Beobachtung auf die richtige Verdünnung der Lösungen an, denn je nach der Concentration der Salzlösung können von ein und demselben Salze verschiedene Reaktionen erhalten werden, wie sich dieses aus folgenden Versuchen ergiebt:

Man bereitet sich zunächst eine vierprozentige Lösung des zu untersuchenden Salzes mit destillirtem Wasser und verdünnt diese zur zwei- und einprozentigen Lösung. Von diesen drei Lösungen bringt man auf die zu den Proben bestimmten Glasplättchen je drei Tropfen mittelst eines abgerundeten Glasstäbchens, und zwar je einen grösseren und zwei kleinere Tropfen, lässt sie verdunsten und betrachtet sie hierauf unter dem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroskop bei hellem Sehfeld, d. h. bei  $0^{\circ}$  Drehung des Nikols, dann bei  $40^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  Drehung des Nikols, d. h. bei nach und nach verdunkeltem Sehfeld. Die der Form und dem Polarisationsverhalten nach übereinstimmenden Proben werden als Musterexemplare aufbewahrt.

Unter allen Stoffen bildet die Kieselerde die mannigfachsten und schönsten Formen, welche täuschend Pflanzenformen ähnlich sind und öfters die verschiedenartigsten 5blätterigen Blumenformen in den glänzendsten Farben darstellen. Um diese Formen zu erhalten, bringt man einen Tropfen einer vierprozentigen Kaliwasserglaslösung auf ein Objektplättchen und setzt einen Tropfen einer zweiprozentigen Natronbicarbonatlösung hinzu, lässt den Tropfen bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, welches nach Verfluss einiger Stunden erfolgt ist; es finden sich nun die schönsten Pflanzenformen auf dem Plättchen ausgebreitet, welche schon durch eine Lupe zu erkennen sind und bei  $90^{\circ}$  Drehung des Nikols betrachtet, in den herrlichsten prismatischen Farben glänzen. Durch Befeuchtung des Objekts mit einem Tropfen ölichen Copallaks und durch ein dünnes Deckblättchen können diese Formen dauernd erhalten bleiben. Vermischt man einen Tropfen vierprozentiger Kieselerdelösung mit einem Tropfen einer einprozentigen Natronbicarbonatlösung, so erhält man keine Pflanzenformen, sondern polarisirende Kugeln, welche bei  $90^{\circ}$  Drehung des Nikols ein dunkles, dem Kalkspath ähnliches Kreuz zeigen, welches durch Drehung des Nikols sich scheinbar zu drehen scheint und bei  $0^{\circ}$  Drehung fast verschwindet oder in ein grüngefärbtes Kreuz übergeht. Die geringsten Spuren von Kieselerde lassen sich auf diese Weise in einem Mineral erkennen, wenn man eine Probe davon, wenn

auch nur von der Grösse einer Linse, im Platintiegel mit einem Stückchen Aetzkali zusammenschmilzt, mit wenig Wasser löst und einen klaren Tropfen davon auf angegebene Weise auf ein Objektgläschen bringt.

Die Thonerde kann ebenso leicht und sicher wie die Kieselerde mikroskopisch erkannt werden, sowohl aus ihren schwefelsauren Salzen, wie aus ihrer alkalischen Lösung. Bringt man einen Tropfen einer vierprozentigen Alaunlösung auf ein Objektplättchen und lässt verdampfen, so bleiben kugelförmige Krystalle zurück, welche bei 90° Drehung ein weisses, aus Strahlenbüscheln gebildetes Kreuz zeigen; bedeckt man das Objekt mit einem Glimmerblättchen und stellt den Nikol auf 0°, so erscheinen die Strahlen der Kugelchen aus vielen kleinen schwarzen Körnchen zusammengesetzt, bei 60° Drehung erscheinen zwei sich gegenüberstehende blaue Strahlenbüschel, welche bei 90° Drehung eine derselben entsprechende Lage annehmen, bei stärkerer Drehung wieder verschwinden. Vermischt man eine gesättigte Thonerdelösung in Aetzkali mit so viel Wasser, dass eine zweiprozentige Lösung entsteht und bringt davon einen Tropfen auf ein Objektgläschen und vermischt die Probe mit einem Tropfen einer einprozentigen Natriumbicarbonatlösung, so bleibt nach Verdunstung des Tropfens ein mattweisser Fleck zurück, dieser zeigt noch feucht eigenthümliche Kugeln, welche von denen der Kieselerde leicht und sicher zu unterscheiden sind, denn sie erscheinen bei 90° sammt-schwarz mit einem weissen Kreuz, dessen Querachse in zwei rundliche oder rhombische Blättchen endigt. Vermischt man die alkalischen Lösungen von Kiesel- und Thonerde und behandelt sie mit einem Tropfen Natriumbicarbonatlösung, so erscheint die Kieselerde in silberglänzenden, zum Theil farbigen Dendriten, während die Thonerde längliche Formen bildet, die bei Bedeckung mit einem Glimmerblättchen blau erscheinen, während die Kieseldendriten kaum gefärbt sind.

Die Beryllerde lässt sich von beiden vorhergehenden Erden sehr leicht mikroskopisch unterscheiden, ein Tropfen einer vierprozentigen Lösung von schwefelsaurer Beryllerde hinterlässt auf dem Objektgläschen nach der Verdampfung grosse, schon mit blossen Augen zu erkennende Sterne, deren farnkrautähnliche Blätter sich über die ganze Fläche des Tropfens ausbreiten, der Stern in der Mitte glänzt bei 90° in den prismatischen Farben, die Blätter erscheinen matt silberweiss bis braun, häufig durchlöchert. Die Formen der Beryllerde sind so bestimmt, dass sie mit keinem anderen Stoff verwechselt werden können, jedoch verdeckt sie die Thonerde, während die Kieselerdeformen unverändert bleiben.

Die Borsäure ist sehr leicht erkennbar, ihre zweiprozentige, wässrige Lösung hinterlässt beim Verdampfen sehr kleine, bei 80facher

Linearvergrösserung kaum 2 mm im Durchmesser haltende Blättchen, welche kein Kreuz zeigen; befeuchtet man den Rückstand der Borsäure mit einem Tropfen zweiprozentiger Natriumbicarbonatlösung, so besteht der vertrocknete Tropfen aus prachtvoll polarisirenden Kugelchen, welche in ihrer Mitte ein kleines weisses Kreuz einschliessen, das sich beim Drehen des Nikols ebenfalls dreht; anstatt der Kugelchen entstehen zuweilen dendritische Sterne, welche in der Mitte ein Kreuz oder ein dunkles Sechseck enthalten. Diese Formen erinnern allerdings an die Kieselerdereaktion, lassen sich aber durch Vergleichung mit einem Musterexemplar leicht unterscheiden.

Die Alkalien besitzen solche optische Eigenschaften, dass sie bestimmt und sicher durch das Mikroskop unterschieden werden können; man wendet zu solchen Proben am besten ihre schwefelsauren Salze an, weil diese am constantesten sind, beim Trocknen der Proben keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und leicht erkennbare Formen bilden. Von den in Wasser löslichen Alkalien wurden die schwefelsauren Salze in vierprozentiger Lösung angewendet. Die Probe vom schwefelsauren Kali erscheint bei  $0^{\circ}$  Drehung des Nikols in nicht scharf begrenzten rhombischen Tafeln, bei  $90^{\circ}$  Drehung zeigen sie blaue Ränder mit gelben oder rothen Flecken, sie können mit keinem anderen Alkali verwechselt werden. Das schwefelsaure Natron erkennt man schon nach dem Verdampfen des Tropfens an seiner Verwitterung. Im dunklen Sehfelde des Mikroskops erscheint es matt silberweiss, aus staffelförmig aneinanderhängenden, quadratischen Tafeln gebildet. Beide Salze mit einander vermischt, zeigen aber ein höchst merkwürdiges optisches Verhalten, woraus sich ergiebt, dass sie eigenthümliche Doppelsalze bilden, welche aber nur optisch erkennbar sind, wodurch sie an das Verhalten der dextro- und lävoracessauren Salze erinnern.

Bei der optischen Untersuchung der Asche von einer einzigen Cigarre, bei welcher sich fast alle bekannten Salze derselben, selbst das in so geringer Menge vorhandene Lithium sicher erkennen liessen, zeigte die neutrale Lösung der Asche in verdünnter Schwefelsäure nach Vermischung eines Tropfens davon mit einem Tropfen einprozentiger Natriumbicarbonatlösung eigenthümliche, das Kalkspathkreuz in grösster Vollkommenheit darstellende Kugeln, diese Reaktion war mir ganz unerklärlich, denn sie konnte von keinem der bekannten Stoffe der Tabakasche herrühren, alle Versuche, diese Kugeln aus jenen Bestandtheilen künstlich darzustellen, missglückten, sie konnten aber leicht wieder erhalten werden, als eine grössere Menge Cigarrenasche der gleichen Behandlung unterworfen worden war. Durch die gewöhnliche analytische Methode konnte durchaus kein anderer Stoff in der Tabakasche als die bekannten Salze gefunden werden. Als ich aber eine vierprozentige Lösung von schwefelsaurem Kali mit

einer zweiprozentigen Lösung von schwefelsaurem Natron mit einander vermischt und einen Tropfen von dieser Mischung verdampfen liess, so waren in der trocknen Probe weder schwefelsaures Kali noch Natron durch das Mikroskop zu erkennen, sondern nur Kugeln, welche das Kalkspathkreuz vollkommen zeigten, und am Rande des Tropfens fanden sich kreuzförmig aneinandergereihte Prismen, welche ebenfalls das Kreuz deutlich zeigten, beide Salze bildeteu deshalb zusammen ein bestimmtes Doppelsalz, welches ganz andere optische Eigenschaften besass, als jedes einzelne Salz an und für sich. Merkwürdigerweise erscheint bei  $0^{\circ}$  Drehung des Nikols jede Kugel aus 2 Kugelchen zusammengesetzt, welche entweder durch eine Naht mit einander verbunden, oder durch tiefe Buchten halb getrennt sind. Versuche dieses Doppelsalz in grösserer Menge als in Tropfen darzustellen, misslangen, indem bei der Krystallisation das schwefelsaure Kali zuerst krystallisiert und Glaubersalz in Lösung bleibt, jedoch enthält letzteres noch deutliche Spuren von jenem Doppelsalz.

Das schwefelsaure Ammon bildet so eigenthümliche Formen, dass es nicht mit einem anderen Salz verwechselt werden kann. Bei  $0^{\circ}$  sind die Krystalle kaum erkennbar, bei  $90^{\circ}$  erscheinen sie als aus zum Theil zerfressenen, silbergrauen Quadersteinen bestehenden Mauern mit blauen und braunen Räudern.

Das schwefelsaure Lithion bildet aus prismatischen Nadeln zusammengesetzte Krystallbüschel, welche bei  $0^{\circ}$  Drehung schöne Farben zeigen und ein blaues Kreuz, welches bei  $90^{\circ}$  in ein schwarzes Kreuz übergeht. Die kleinsten Mengen von Lithion sind durch ihr optisches Verhalten erkennbar.

Der Kalk lässt sich auf verschiedene Weise erkennen; vermischt man einen Tropfen einer zweiprozentigen Lösung von Chlorcalcium mit einem Tropfen einer einprozentigen Natriumbicarbonatlösung, so trübt sich der Tropfen, nach dem Trocknen erscheint er weiss und zeigt nun deutliche dendritische Sterne, welche aus einer Zusammenhäufung kleiner Kryställchen bestehen. Baryt- und Strontiansalze zeigen diese Reaktion nicht oder nur sehr undeutlich. Noch leichter kann der Kalk als Gyps unter dem Mikroskop erkannt werden, wenn man einen Tropfen eines löslichen Kalksalzes mit einem Tropfen schwefelsauren Natrons vermischt; der Gyps krystallisiert in sternförmigen Krystallbündeln, welche nicht leicht mit anderen Salzen verwechselt werden können. Baryt und Strontian erkennt man am besten in ihren salpetersauren Salzen, der salpetersaure Baryt bildet moosförmige, silbergänzende, farblose Dendriten, der salpetersaure Strontian büschelförmig ausgebreitete, bei  $0^{\circ}$  bläulich, bei  $90^{\circ}$  blau, grün und roth erscheinende Nadeln.

Die Talkerde lässt sich noch in der geringsten Menge mikroskopisch nachweisen, benetzt man z. B. ein erbsengrosses Körnchen

Jurakalk mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und bringt davon einen klaren Tropfen auf ein Objektgläschen und setzt einen Tropfen einprozentige Natronbicarbonatlösung hinzu, so zeigt der getrocknete Tropfen am Rande deutliche silberglänzende Blättchen von kohlensaurer Magnesia. Die Bittersalzprobe bildet farblose Strahlenbüschel, welche auch bei  $90^{\circ}$  farblos bleiben. Unter gewissen Verhältnissen bildet die Magnesia auch polarisirende Kugeln, welche Aehnlichkeit mit denen der Thonerde haben, jedoch noch nicht willkürlich dargestellt werden konnten, sondern nur zufällig erhalten wurden.

Von den schweren Metallen habe ich nur folgende mikroskopisch untersucht, und gefunden, dass sie sich ebenfalls ziemlich sicher auf diese Weise erkennen lassen, dass einige hingegen wie Zink, Nickel und Cobalt untereinander so ähnlich sind, dass sie sich verwechseln lassen; ihre Proben, aus der vierprozentigen Lösung der schwefelsauren Salze erhalten, bilden mattsilberglänzende breite Prismen, die Zinkprobe besteht aus schießen, netzförmig vereinigten Blättchen, welche bei  $0^{\circ}$  theilweise blau, bei  $50^{\circ}$  fast farblos und bei  $90^{\circ}$  braun gerändert erscheinen. Die Nickelprobe erscheint bei  $0^{\circ}$  und  $50^{\circ}$  matt bläulich, bei  $90^{\circ}$  zeigt sie lebhafte Farben. Die Cobaltprobe ist bei  $0^{\circ}$  zum Theil unsichtbar, zum Theil blau, bei  $70^{\circ}$  braun mit vereinzelten blauen Flecken, bei  $90^{\circ}$  bildet sie scharf begrenzte, fast farblose Eiszapfen oder ein hellbraunes Gitterwerk. Das schwefelsaure Kupfer bildet stufenförmige Prismen, welche bei  $0^{\circ}$  fast farblos erscheinen, bei  $70^{\circ}$  mattblau mit grünen Streifen und bei  $90^{\circ}$  die schönsten Farben zeigen. Die vierprozentige Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls bildet silberweisse bis graue, breite zum Theil sägeförmige Blätter, sowohl bei  $0^{\circ}$  wie bei  $60^{\circ}$  und  $90^{\circ}$ , lässt man die Probe mehrere Tage liegen, so erscheinen polarisirende Kugeln, die so eigenthümlich sind, dass sich das Mangan durch sie sehr leicht erkennen lässt, indem kein anderes Metall ähnliche Kugeln bildet.

Das Cadmium zeigt unter allen Metallen die auffallendste Bildung; eine vierprozentige Sulfatlösung bildet grosse Kugeln, welche vier vom Centrum ausgehende Ellipsoide enthält, die mit regelmässigen Querfurchen bezeichnet sind, diese Bildung lässt sich auch ohne Nikol erkennen und wird deshalb nicht durch den polarisierten Lichtstrahl erzeugt, sondern hängt offenbar mit der mechanischen Anordnung der Krystalltheilchen zusammen. Unter Anwendung des Nikols zeigen die Kugeln bei  $0^{\circ}$  ein schönes blaues oder grünes Kreuz, die Farbenzonen der Kugeln steigern sich mit der Drehung des Nikols und erscheinen bei  $90^{\circ}$  in den prächtigsten Farben des Regenbogens, während die Ellipsoide dunkel und scharf begrenzt erscheinen und die Querfurchen mit dunklen Flecken bezeichnet sind. Noch auf-

fallender sind diese Erscheinungen unter Anwendung eines Glimmerdeckblattes. Aus verdünnteren Sulfatlösungen des Kadmiums erhält man zwar auch Kugeln, welche aber die auffallende Struktur nicht zeigen. — Vermischt man eine zweiprozentige Eisenvitriollösung mit einprozentiger Natriumbicarbonatlösung, so trübt sich der Tropfen und überzieht sich mit einem goldglänzenden Oxydhäutchen, nach dem Trocknen zeigt die Probe keine Kugeln, lässt man sie aber 2—3 Tage ruhig liegen, so bilden sich Eisencarbonatkristallchen, welche die Polarisationerscheinungen deutlich, aber ganz eigenthümlich zeigen.

Das Uran als schwefelsaures Salz in vierprozentiger Lösung bildet unter allen Metallen die schönsten Formen, jedoch erfordert die Bildung derselben wenigstens 12 Stunden Zeit, sie können schon durch eine Lupe erkannt werden, sie gleichen täuschend prachtvoll buntgefärbten Astern oder Kornblumen, seltener kommen briefcouvertähnliche Formen mit sammetblauen schmäleren und purpurfarbigen breiteren Dreiecken vor. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd ist schwer löslich und kann durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure löslicher gemacht werden, es bildet weisse, einem Maltheserkreuz ähnliche, aus übereinandergelegten Blättern bestehende Formen von wenig Beständigkeit. Das Silber ist so leicht erkennbar, dass es mit keinem anderen Metall verwechselt werden kann; ein Tropfen zweiprozentiger Lösung von schwefelsaurem Silber hinterlässt schon mit blossen Augen erkennbare glänzende Punkte, diese erscheinen bei  $0^\circ$  Drehung als vollkommen ausgebildete entkantete rhombische Oktaëder, bei  $90^\circ$  Drehung glänzen sie in den schönsten Farben des Diamants, zuweilen finden sich Gruppen, welche einem Diamantschmuck ganz ähnlich sind. Ich bin überzeugt, dass diese Versuche nicht allein für den Chemiker von Interesse sind, da sie ihm bei der qualitativen Analyse von Mineralien einen schnellen Ueberblick gewähren, sondern auch den Krystallographen bei seinen Untersuchungen unterstützen können, da sich die Bildung der verschiedenen Uebergangsformen eines Krystals so leicht und bequem beobachten lässt.

**Anmerkung.** Da ich bei meinen vielen Versuchen eine Menge instruktiver Musterobjekte darzustellen Gelegenheit hatte, so bin ich gern bereit, 12 Musterobjekte der wichtigsten Stoffe in Kästchen gut verpackt zu 10 Mark abzugeben.