

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1882. Heft I.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1882.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr Emil Fischer theilt mit und bespricht eine Abhandlung von J. Brandl:

„Ueber die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithgruppe.“

Die bisherigen chemischen Untersuchungen über die Mineralien der Kryolithgruppe sind in mehrfacher Beziehung lückenhaft und unzuverlässig, weil die Beschaffung von grösseren Mengen reinen Materials ausserordentlich schwierig ist und die benützten analytischen Methoden besonders zur Bestimmung des Fluors zum Teil wenig Vertrauen verdienen. Von Herrn P. Groth in Strassburg aufgefordert, diese Lücke auszufüllen, hat Herr Emil Fischer mich zur Ausführung der nachfolgenden Analysen veranlasst. Dieselben umfassen die Mineralien: Kryolith, Pachnolith, Thomsenolith, Ralsstonit und Chiolith. Im Anschlusse an diese wurde endlich auch der mit der Kryolithgruppe verwandte Prosopit untersucht. Sämmtliches Material wurde mir von Herrn P. Groth zur Verfügung gestellt.

Die von ihm ausgeführte krystallographische Untersuchung und sorgfältige Auslese der einzelnen Stücke gibt für die Reinheit der Mineralien die beste Garantie.

Gang der chemischen Analyse.

Zur Bestimmung der Basen wurde das feingepulverte Mineral durch Abdampfen mit conc. Schwefelsäure aufge-

schlossen und aus der sauren Lösung in der üblichen Weise die Thonerde durch Ammoniak, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt, und die Alkalien als schwefelsaure Salze bestimmt. Waren grössere Mengen von Magnesia vorhanden, so geschah ihre Trennung von den Alkalien durch gelindes Glühen der Chloride mit Quecksilberoxyd.

Zum Eindampfen der Lösungen wurden ausschliesslich Platingefässe benützt.

Für die Bestimmung des Fluors habe ich die von Fresenius ¹⁾ modifizierte Wöhler'sche Methode benützt, welche sich durch die Leichtigkeit der Ausführung und Schärfe der Resultate auszeichnet. Der von ihm empfohlene Apparat wird zweckmässig in folgender Weise abgeändert: Statt der U-förmigen Röhre mit wasserfreiem Kupfervitriol wird eine Röhre mit Glaswolle und statt der Eisenplatte zur Erwärmung des Entwicklungskolbens ein Oelbad verwendet. Die Zuverlässigkeit der Methode habe ich durch besondere Versuche mit reinem Kryolith und mit fluorfreien Substanzen bei verschiedenen Temperaturen (von 150°—180°) geprüft.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde das Mineral in einer schwer schmelzbaren Kugelhöhre unter Zusatz von Bleioxyd erhitzt und die Wasserdämpfe in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Kryolith.

Die Zusammensetzung des derben Kryoliths ist längst bekannt. Analysen des krystallisirten Minerals wurden erst im Jahre 1875 von Wöhler ausgeführt. Von seinem Material ist jedoch nicht nachgewiesen, dass es identisch war mit den von Websky ²⁾ und Dana ³⁾ gemessenen Krystallen. Das

1) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Ch. S. 190.

2) Jahrb. f. Mineralog. 1867, 810.

3) Mineralogy S. 126.

zur nachstehenden Analyse dienende Material ist von Herrn P. Groth krystallographisch untersucht. Die Messungen stimmten genau mit den Resultaten von Krenner ¹⁾ überein, nach denen das Mineral dem monosymmetrischen System angehört.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

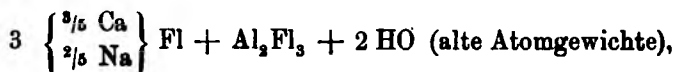
gefunden:	für die Formel berechnet:	
I.	II.	
Al 13,01%	13,05%	13,03
Na 32,41 „	32,27 „	32,79
Fl 54,29 „	54,40 „	54,18
<u>99,71</u>	<u>99,72</u>	<u>100,00</u>

daraus ergibt sich die Formel: $\text{Al Fl}_3 + 3 \text{ Na Fl}$.

Die Krystalle zeigen also genau dieselbe Zusammensetzung wie der derbe Kryolith.

Pachnolith und Thomsenolith.

Unter dem Namen „Pachnolith“ beschrieb A. Knop ²⁾ zweierlei Krystalle, grosse rechtwinkelig parallelepipedische und kleine dünne Prismen von 81° , welche er nach ihrem physikalischen und chemischen Verhalten für identisch hielt. Bei der Analyse der prismatischen Varietät erhielt er folgende Zahlen: Al 13,14 — Ca 17,25 — Na 12,16 — H_2O 9,60, Fl 50,79 und leitet daraus die Formel ab:



welche indessen zum Teil stark abweichende Werte verlangt. Später analysirte Hagemann ³⁾ dieselben prismati-

1) Jahrb. f. Min. 1877, 504.

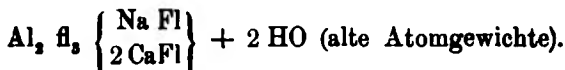
2) Ann. Chem. Pharm. 127, 61. — Jahrb. Min. 1863, 829. — Bull. soc. chim. VI. 139.

3) Americ. J. of Sc. 41, 119 — 42, 90; J. pr. Ch. 101, 382. — Jahrb. Min. 1866, 833.

schen Krystalle und erhielt dabei nachstehende Zahlen:

Al 10,37 — Ca 17,44 Na 12,04 H₂O 8,63 Fl 51,15

ausserdem analysirte er noch die erste Varietät des Knopschen Pachnoliths mit folgenden Resultaten: Al 14,27 — Ca 14,51 Na 7,15 — H₂O 9,7 Si 2,00 Fl 50,08. Den letzteren Körper untersuchte Dana krystallographisch und nannte ihn Thomsenolith, zum Unterschied von dem prismatisch krystallisirten Pachnolith, welcher von Descloizeaux gemessen wurde. Der Pachnolith wurde 1875 nochmals von Wöhler ¹⁾ analysirt; nach den erhaltenen Zahlen: Al 14,43 — Ca 17,84 — Na 10,75 — H₂O 8,20 — Fl 49,78 (aus dem Verlust), betrachtet er das Mineral als einen wasserhaltigen Kryolith, in welchem ²/₃ des Natriums durch Calcium ersetzt sind und stellt die Formel auf:



Schliesslich untersuchte noch König ²⁾ die beiden als Thomsenolith und Pachnolith unterschiedenen Mineralien analytisch und kommt zu dem Schlusse, dass beide zu vereinigen seien.

Alle diese Analysen beziehen sich aber nur auf das eine der beiden durch Krystallform und chemische Zusammensetzung scharf unterschiedenen Mineralien, nemlich auf Thomsenolith. Die von Descloizeaux gemessenen dünnen Prismen, für welche der Name Pachnolith beibehalten wird, enthalten kein Wasser und besitzen die Zusammensetzung: Al Fl₃ . Na Fl . Ca Fl₂. Hievon unterscheidet sich der von Dana gemessene Thomsenolith durch den Mehrgehalt von 1 Molekul Wasser. Derselbe hat die Formel: Al Fl₃ + Ca Fl₂ + Na Fl + H₂O, welche mit der von Wöhler für seinen sogenannten Pachnolith aufgestellten identisch ist.

1) Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. z. Göttingen 1875, No. 23. — Ann. Ch. Ph. 180, 231. — Jahrb. Mineralog. 1876, 58.

2) *Proceed. Acad. Philadelphia* 1876. — *Jahrb. Min.* 1876, 662.

Pachnolith.

Der eigentliche Pachnolith bildet kleine, stets sehr dünne monosymmetrische Nadeln, welche meist, wie schon Descloizeaux nachgewiesen, zu Zwillingen von anscheinend rhombischem Habitus vereinigt sind. Das Mineral findet sich in den Hohlräumen von Thomsenolith, jedoch stets in sehr kleiner Menge. Zur Analyse dienten die reinen Krystalle, welche von Herrn P. Groth mit grosser Mühe gesammelt und sämmtlich krystallographisch geprüft waren. Das Material reichte nur für eine vollständige Analyse aus:

gefunden:	Die Formel $\text{AlFl}_3 + \text{CaFl}_2 + \text{NaFl}$ verlangt:
Al 13,606%	13,41
Ca 18,83 „	19,57
Na 11,73 „	11,25
Fl 55,69 „	55,77
99,856	100,00

Thomsenolith.

Der Thomsenolith zeigt unter allen Kryolithmineralien die grösste Mannigfaltigkeit im Ansehen, welcher Umstand hauptsächlich die früheren Verwechselungen mit Pachnolith verursacht hat. Das von mir analysirte Material bestand aus farblosen, ganz durchsichtigen von Herrn P. Groth gemessenen, rechtwinkelig parallelepipedischen Krystallen. Die Analysen von drei verschiedenen Präparaten, von welchen das dritte magnesiumfreie am reinsten war, ergaben folgende Zahlen:

I.	II.	III.
Al 13,04 %	13,00 %	13,26 %
Ca 17,22 „	17,21 „	17,22 „
(17,87) „	(17,54) „	—
Mg 0,39 „	0,20 „	—
Na 10,02 „	10,49 „	10,43 „
Fl 50,65 „	50,62 „	50,61 „
H ₂ O 8,48 „	8,33 „	8,42 „
99,80	99,85	99,94

Die für Calcium in Klammern gesetzten Prozentzahlen sind die Summe der gefundenen und der aus der Magnesia auf Calcium umgerechneten Mengen.

Aus diesen Zahlen lässt sich für das Mineral folgende Formel ableiten: $\text{Al Fl}_3 + \text{Ca Fl}_2 + \text{Na Fl} + \text{H}_2\text{O}$, wie die Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werte zeigt:

Mittel aus den obigen 3 Analysen:	Berechnung nach der Formel:
Al 13,10%	12,32%
Ca 17,54 „	17,98 „
Na 10,31 „	10,34 „
Fl 50,63 „	51,26 „
H ₂ O 8,41 „	8,10 „
<u>99,99</u>	<u>100,00</u>

Die Uebereinstimmung ist allerdings keine vollkommene; die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen für Aluminium und Fluor sind beträchtlicher, als die erlaubten analytischen Fehler; es gewinnt darnach den Anschein, dass ein kleiner Teil von Fluoraluminium durch Aluminiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd isomorph vertreten ist. Als ernstlichen Einwand gegen die Berechtigung obiger Formel wird man jedoch diese kleinen Abweichungen nicht betrachten dürfen.

Ralstonit.

Dieses in regulären Oktaëdern krystallisirte sehr seltene Kryolithmineral wurde im Jahre 1871 von G. J. Brush ¹⁾ entdeckt. Die erste von Nordenskiöld ²⁾ im Jahre 1874 angestellte Analyse (mit 0,2 gr) gab folgende Zahlen: Al 22,94 — Ca 1,99 — Mg 5,52 — Na 4,66 — H₂O 14,84; ferner Spuren von Kalium und Phosphorsäure. Berechnet

1) Sillim. Americ. J. 1871, No. 7 pag. 30.

2) Appendix zu Dana's Mineralogie.

man den Rest von 50,05% als Fluor, so reicht diese Menge nicht aus, um alle Basen zu sättigen; Nordenskiöld nahm deshalb an, dass das Mineral Sauerstoff enthalte.

Der Ralstonit kommt in Verbindung mit Thomsenolith und Eisenspath vor. Aus einem solchen Gemenge ist es Herrn P. Groth gelungen, 0,5 gr ganz reiner Krystalle zu isoliren. Die damit angestellte Analyse gab mir folgende Werte:

Al	22,14 %	entsprechen	46,05 Fl
Ca	1,53 „		1,45 „
Mg	3,56 „		5,62 „
Na	5,504 „		4,55 „
Fl	57,12 „		<u>57,67 Fl</u>
H ₂ O	<u>10,00 „</u>		
	99,85		

Man sieht hieraus, dass die gefundene Fluormenge gerade zur Sättigung der Basen ausreicht, mithin die Vermuthung von Nordenskiöld, ein Teil derselben sei an Sauerstoff gebunden, nicht begründet ist.

Aus den vorliegenden Zahlen ergibt sich folgendes Atomverhältniss der einzelnen Elemente. Die erste Columne enthält die direkt berechneten Zahlen; in der zweiten Vertikalreihe sind Calcium und Magnesium auf Natrium umgerechnet, unter der Annahme, dass diese 3 Metalle sich in dem Mineral isomorph vertreten. Die dritte Columne enthält endlich die auf ganze Zahlen abgerundeten Atomverhältnisse.

Atomverhältnisse

gefunden:		abgerundet:
I.	II.	III.
Al 0,808	0,808	4
Ca 0,038	0,076	
Mg 0,148	0,296	
	<u>0,239</u>	
Na 0,239	0,611	3
Fl 3,006	3,006	15
H ₂ O 0,555	0,555	3

Daraus ergibt sich für den Ralstonit die Formel:



welche bedeutet, dass ein Teil des Natriums durch Magnesium und Calcium isomorph vertreten ist.

Chiolith.

Der Chiolith wurde zuerst bei Miask im Ural als derbe mit Kryolith verbundene Masse gefunden. Die beiden ältesten Analysen des Minerals von Herman ¹⁾ und Chodnew ²⁾ geben stark abweichende Resultate. Der erste findet die Zusammensetzung $3 \text{ Na Fl} + 2 \text{ Al Fl}_3$, der zweite die Formel $2 \text{ Na Fl} + \text{Al Fl}_3$. Rammelsberg ³⁾ wiederholte deshalb später die Analysen mit zwei verschiedenen Sorten von Chiolith. Da er hierbei ebenfalls stark abweichende Zahlen erhielt, so kam er zum Schluss, dass der Chiolith von Herman und von Chodnew zwei verschiedene Mineralien seien, von welchen das letztere den Namen Chodnewit erhalten und die obige Formel $2 \text{ Na Fl} + \text{Al Fl}_3$ besitzen solle. Beide Mineralien hatte er jedoch ebenso wie seine Vorgänger nur in derben Stücken unter Händen. Erst 13 Jahre nach Rammelsbergs Untersuchungen gelang es Kokscharow den Chiolith in durchsichtigen farblosen Krystallen aufzufinden und krystallographisch zu bestimmen.

Ein solches Originalstück Kokscharows wurde mir durch die gütige Vermittlung von Herrn P. Groth zur Verfügung gestellt. Dasselbe diente zur Analyse I. Die zweite Analyse wurde mit noch schöner krystallisiertem, ganz einheitlichem Material aus der Sammlung der Bergschule in

1) J. pr. Ch. 27, 188. — Berzelius Jahrb. XXVII, 230.

2) Verhandlg. d. k. russ. min. Ges. zu St. Petersburg 1845 bis 1846, 208.

3) Pogg. Ann. 74, 314. — J. pr. Ch. 45, 455.

St. Petersburg (von Herrn Prof. Jereméjew an Herrn P. Groth gesandt) ausgeführt.

Aus den erhaltenen Zahlen, welche bei beiden Analysen sehr gut übereinstimmen, berechnet sich für den Chiolith die Formel $3 \text{ Al Fl}_3 + 5 \text{ Na Fl}$.

I.	II.	Berechnet nach der Formel:
Al 17,66%	17,64%	17,75%
Na 24,97 „	25,00 „	24,83 „
Fl 57,30 „	57,30 „	57,42 „
<u>99,93</u>	<u>99,94</u>	<u>100,00</u>

Dieselben stehen in der Mitte zwischen den beiden von Rammelsberg für Chiolith und Chodnewit aufgestellten Formeln. Es folgt daraus, dass der von Rammelsberg analysirte derbe Chiolith durch andere Mineralien, vielleicht durch Kryolith, verunreinigt war; ferner wird dadurch die Existenz des Chodnewits, welchen Rammelsberg nur auf Grund seiner mit derben Stücken ausgeführten Analyse als besonderes Mineral unterscheidet, im höchsten Grade zweifelhaft.

Prosopit von Altenberg in Sachsen.

Der Prosopit wurde von Th. Scherer¹⁾ entdeckt. Seine einzige Analyse ergab folgende Zahlen: Al_2O_3 42,68 — Ca 22,98 — MnO 0,31 — MgO 0,25 — H_2O 15,5. Das Fluor wurde nicht bestimmt. Dagegen gibt Scherer an, dass das Mineral noch 10,71% Fluorsilizium enthalte. Den qualitativen Nachweis des Siliziums hat er indessen nicht geliefert, sondern sich damit begnügt, den Glühverlust des Minerals zu bestimmen und nach Abzug des direkt bestimmten Wassers die Differenz als Fluorsilizium in Rechnung zu stellen. Diese Calculation ist durchaus unzulässig, da be-

1) Pogg. Ann. 90, 315 — 101, 361; Jahrb. f. Min. 1864, 189.

kanntlich alle wasserhaltigen Fluoride auch ohne Siliziumgehalt beim Glühen einen Teil ihres Fluors als Fluorwasserstoff verlieren. Ich habe mich vergebens bemüht, in dem Proposit das Silizium qualitativ nachzuweisen, muss allerdings dabei gestehen, dass wir für diese Zwecke bisher keine ausreichende analytische Probe besitzen.

Das Resultat meiner mit wasserhellen, vollkommen frischen Krystallen (aus der Mineraliensammlung der Universität Strassburg) angestellten quantitativen Analyse, bei welcher alle Basen, das Wasser und das Fluor direkt bestimmt wurden, spricht dagegen entschieden für die Abwesenheit von Silizium; denn der Verlust entspricht genau der Menge Sauerstoff, welche mit Fluor zusammen zur Sättigung der Basen nötig ist. Wäre noch Silizium in dem Mineral vorhanden, so würde die Berechnung beträchtlich mehr als 100% geben. Die gefundenen Zahlen sind:

Al	23,37%
Ca	16,19 „
Mg	0,11 „
Na	0,33 „
Fl	35,01 „
H ₂ O	12,41 „
	87,42
Verlust als Sauerstoff berechnet:	12,58
	100,00

In der folgenden Zusammenstellung ist die gefundene Fluormenge in der Art auf die Basen verteilt, dass die ersten drei vollkommen, das Aluminium nur teilweise, gesättigt sind. Es bleiben dann von dem gefundenen Aluminium noch 14,15% übrig, welche auf Oxyd berechnet 26,55% geben. Stellt man den letzteren Wert sammt den übrigen gefundenen Zahlen in Rechnung, so ergibt sich die Summe von 99,82%.

Ca	16,19%	entsprechen	15,38	Fl
Mg	0,11 „		0,17	
Na	0,33 „		0,27	
Al	9,22 „		19,19	
Al ₂ O ₃	26,55 „		35,01	= gef. Fluor
Fl	35,01 „			
H ₂ O	12,41 „			
			99,82	

Aus den obigen Zahlen ergibt sich das Atomverhältniss der verschiedenen Elemente, wie folgt:

	Atomverhältnisse:
Al 23,37%	0,853
Ca 16,19 „	0,405
Mg 0,11 „	0,004
Na 0,33 „	0,014
Fl 35,01 „	1,842
H ₂ O 12,41 „	0,689
O 12,58 „	0,786

Betrachtet man die kleinen Mengen von Magnesium und Natrium als isomorphe Vertreter des Calciums und berechnet sie dem entsprechend, so erhält man für Calcium statt 0,405 den Wert 0,417. Da ferner Sauerstoff und Wasser annähernd in dem Verhältniss 1 : 1 stehen, so kann die Summe derselben als Hydroxyl in Rechnung gestellt werden. Man erhält dann folgende Zahlen, welche auf den Calciumgehalt als Einheit umgerechnet die Werte der zweiten Columnne geben:

I.	II.
Al 0,853	2,04
Ca 0,417	1,00
Fl 1,842	4,42
H ₂ O 1,470	3,53

Die Summe von Fluor und Hydroxyl in der 2. Reihe ist = 7,95 also beinahe = 8. Macht man jetzt weiter die nicht unwahrscheinliche Annahme, dass Fluor und Hydro-

xyl sich isomorph vertreten können, so würde sich für den Prosopit die Formel: $\text{Ca (Mg Na) Al}^2 (\text{Fl OH})^2$ ableiten lassen. Die Uebereinstimmung der aus der Formel berechneten und der gefundenen Zahlen ist gross genug, um diese Betrachtung zu rechtfertigen. Dass das Wasser in dem Prosopit nicht die Rolle von Krystallwasser spielt, wird sehr wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass das Mineral bei 260° noch keinen Gewichtsverlust erleidet.
