

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Einige Beobachtungen betreffend den Dimorphismus der Ammoniumhaloide.

Von Robert C. Wallace.

Beim Sublimieren des Salmiaks beobachtete STAS<sup>1</sup> zwei Modifikationen, die dem Aussehen nach und in bezug auf spezifisches Gewicht voneinander verschieden waren. GOSSNER<sup>2</sup> wiederholte STAS' Versuche und fand, daß beim Sublimieren unter einem Druck von 15 mm und bei möglichst niedriger Temperatur durchsichtige glänzende Kristalle gebildet wurden, die schnell in eine trübe Modifikation sich umwandelten, unter Erhaltung der regulären Form, aber wahrscheinlich mit Volumenänderung. Wenn es aus der Lösung kristallisiert, zeigt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  andere Formen als KCl, nämlich verzerrte Kristalle mit vorwiegendem Eckenwachstum; KCl dagegen regelmäßige Würfel. KRICKMEYER<sup>3</sup> hat festgestellt, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3,24% KCl aufnehmen kann, und immer noch seine verzerrte Form behält, und daß KCl in wässriger Lösung Mischkristalle mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis zu 3,02%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei höherer Temperatur (95°) bis zu 8%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bilden kann. Deshalb ist es für wahrscheinlich gehalten worden<sup>4</sup>, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit KCl isomorph ist. Wenn diese Annahme stimmt, ist die von STAS und GOSSNER beobachtete Umwandlung besonders interessant, weil  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei gewöhnlicher Temperatur derselben Klasse des regulären Systems — nämlich der pentagonositetraedrischen — wie KCl angehört. Wir würden hier mit einer Umwandlung zu tun haben, bei der nicht nur das kristallographische System, sondern auch die Symmetrieklasse unverändert bleibt.

Weil  $\text{NH}_4\text{Br}$  in ähnlichen verzerrten Formen wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kristallisiert und nach FOCK<sup>5</sup> auch nur eine begrenzte Mischkristall-

<sup>1</sup> Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Deutsch von ARONSTEIN. Leipzig 1867. p. 49.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Krist. 38. 128. 1903.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 21. 72. 1896.

<sup>4</sup> Siehe GROTH. Chemische Kristallographie. I. 167.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. Krist. 28. 355. 1897.

reihe mit  $\text{KCl}$  bildet, hat man vermutet, daß  $\text{NH}_4\text{Br}$  auch in zwei Modifikationen existiert. Die Umwandlung ist aber in diesem Fall nicht beobachtet worden.  $\text{NH}_4\text{I}$  zeigt dagegen in bezug auf kristallinische Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit  $\text{KCl}$ , es kristallisiert, wie dieses in Würfeln. GOSSNER<sup>1</sup> stellte fest, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  nur eine beschränkte Mischbarkeit aufweisen, und O. LEHMANN<sup>2</sup> beobachtete bei der Kristallisation aus einer Lösung der drei Haloide bei höherer Temperatur, würfelige vierblättrige Kristalle, die beim Abkühlen in verzerrte Nadeln sich umwandelten, wie sie dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  eigentümlich sind. Es scheint also als ob, wenn überhaupt eine zweite Modifikation des  $\text{NH}_4\text{I}$  existiert, die Umwandlungstemperatur unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt.

Es schien wünschenswert, diese Umwandlungen eingehender zu studieren und namentlich die Umwandlungstemperatur festzustellen. Zu diesem Zweck wurden die Energie- und Volumenänderungen und das Verhalten unter dem LEHMANN'schen Erhitzungsmikroskop untersucht.

#### Ammoniumchlorid.

Das sorgfältig getrocknete Salz wurde in einem Tontiegel in einem geschlossenen Erhitzungssofen vor mittelst eines Bunsenbrenners bis  $300^0$  erhitzt. Oberhalb  $100^0$  war die Sublimation ziemlich beträchtlich. Auf den verschiedenen Abkühlungskurven, die mittelst eines Kupfer-Constantan-Thermoelementes aufgenommen wurden, konnte ein gut ausgeprägter Wärmeeffekt bei  $159^0$  beobachtet werden. Er entspricht einer reversiblen Umwandlung, und es war zu vermuten, daß das Trübwerden der glänzenden Kristalle in dem Versuch von GOSSNER auf derselben Ursache beruhte.

Um den Vorgang mikroskopisch beobachten zu können, wurden einige kleine, gutgetrocknete Kristalle von Salmiak auf einem Objektträger unter dem LEHMANN'schen Mikroskop erhitzt. Schon nach mäßiger Temperatursteigerung wurde etwas Merkwürdiges beobachtet. Auf einmal fingen die Kristalle an sich zu bewegen oder umzudrehen in auffallender Weise, und es schien als ob ein Schleier wellenartig über den Kristall fortgezogen würde: währenddem blieb der Kristall in polarisiertem Licht vollständig isotrop und seine Flächen eben. Beim Abkühlen wiederholte sich der Vorgang. Leider konnte die Temperatur, bei welcher dieses Phänomen vor sich ging, bei dieser Vorrichtung nicht genau gemessen werden. Das Thermoelement aber, das unter dem Objektträger und in nächster Berührung damit sich befand, gab Temperaturen nur wenig oberhalb  $159^0$  an. Um genauere Messungen zu be-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krist. 40. 70. 1905.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Krist. 10. 321. 1885.

kommen, wurde der NACKEN'sche optische Ofen benutzt; hier wurde die Umwandlung bei  $152^{\circ}$  beobachtet, allerdings weniger deutlich als unter dem LEHMANN'schen Mikroskop.

Um den Volumeneffekt zu messen, wurde der Salmiak in einem mit Knochenöl gefüllten Dilatometer erhitzt und das Ölniveau beim Abkühlen von  $180^{\circ}$  ab verfolgt. Eine ziemlich beträchtliche Kontraktionszunahme fand statt bei Temperaturen, die um höchstens  $3^{\circ}$  von  $159^{\circ}$  abwichen. Die Umwandlung in die bei niedriger Temperatur stabile Form geht unter Volumenabnahme vor sich, und sie war wohl die Ursache des „lebhaften Knisterns“, das von GOSSNER bei der Umwandlung in die trübe Modifikation bemerkt wurde.

#### Ammoniumbromid.

Die Abkühlungskurven zeigten in diesem Falle eine Wärmetönung bei  $109^{\circ}$ , die ein wenig größer und präziser war als die von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei  $159^{\circ}$ . Unter dem Mikroskop konnte, sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen, genau derselbe Vorgang wie bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beobachtet werden. Das unmittelbar unter dem Objektträger sich befindende Thermoelement registrierte bei der Umwandlung Temperaturen, die nicht mehr als  $15^{\circ}$  oberhalb  $109^{\circ}$  lagen. Genauer konnte in diesem Fall die Umwandlungstemperatur mikroskopisch nicht festgestellt werden, weil der Vorgang im NACKEN'schen Ofen nicht deutlich genug zu erkennen war. Die vermitteltst des Dilatometers aufgenommenen Volumentemperaturkurven zeigten hier nur eine sehr kleine, aber immer noch merkliche Kontraktion bei  $109^{\circ}$ . Die Umwandlung des  $\text{NH}_4\text{Br}$  ist also anscheinend von einer größeren Wärmetönung, aber kleineren Volumenänderung begleitet als die des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### Ammoniumiodid.

Im Gegensatz zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  wird  $\text{NH}_4\text{I}$  bei der Sublimationstemperatur zersetzt. Bei  $220^{\circ}$  wird Jod in beträchtlicher Menge abgegeben. Abkühlungskurven, die von  $220^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  aufgenommen wurden, zeigten keinen Wärmeeffekt. Mikroskopisch konnte keine Umwandlung beim Erhitzen bis zur Sublimation beobachtet werden. Um zu konstatieren, ob der Umwandlungspunkt bei noch niedrigerer Temperatur lag, wurde der Tiegel in eine Kältemischung gebracht, und Abkühlungskurven für das Intervall von  $40^{\circ}$  bis  $-16,5^{\circ}$  aufgenommen, auch diese zeigten keine Spur von Wärmetönung. Wenn also  $\text{NH}_4\text{I}$  überhaupt in zwei Modifikationen existiert, ist die zweite nur bei sehr niedriger Temperatur stabil.

TUTTON<sup>1</sup> fand, daß nicht nur für einfache Sulfate, sondern auch für jedes von ihm untersuchte Doppelsulfat das Molekular-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krist. 38. 602. 1904 und 41. 321, 1906.

volumen des  $\text{NH}_4$ -Salzes zwischen dem des Rb- und Cs-Salzes lag und zwar sehr nahe dem des Rb-Salzes. Wenn wir in dieser Hinsicht die Chloride vergleichen, finden wir die folgenden Werte für die Molekularvolumina:

	Cl	Br	I
Rb . . .	42,80	48,90	59,07
$\text{NH}_4$ . . .	34,01	39,62	57,51
Cs . . .	41,80	47,40	56,85

Aus diesen Werten und andern bereits erwähnten Betrachtungen schloß Grotth (l. c.) auf den Isomorphismus des  $\text{NH}_4\text{I}$ , und den Nicht-Isomorphismus des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$ , mit den Haloiden des K, Rb und Cs. Ich habe gefunden, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  sich in die bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen mit Volumenzunahme umwandeln. Es mag also wohl der Fall sein, daß, wenn die Molekularvolumina des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Br}$  oberhalb der Umwandlungstemperaturen verglichen würden, das  $\text{NH}_4$ -Salz seinen Platz zwischen den Rb- und Cs-Salzen finden würde. Ob in Wirklichkeit oberhalb des Umwandlungspunkts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  pentagonikositetraedrisch bleiben, muß dahingestellt bleiben. In einem solchen Fall wäre anzunehmen, daß die Umwandlung in die bei niedriger Temperatur stabile Form in einer Polymerisation des chemischen Moleküls besteht;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  würden also bei gewöhnlicher Temperatur höher polymerisiert sein als  $\text{NH}_4\text{I}$  oder die K-Haloide.

Mineralog.-petrogr. Inst. Göttingen.

### Topas vom Epprechtstein.

Von M. Henglein in Freiberg.

In diesem Centralbl. 1908. p. 370 beschrieb ich einige Topase, unter andern auch einen solchen vom Epprechtstein. Vor einiger Zeit entdeckte ich auf Feldspat neben großem Apatit einige Topaskristalle dieses Fundortes, die gut ausgebildet waren. Bei der Messung fand ich, daß mir bei dem 1908, p. 370 beschriebenen Kristall dieses Fundortes eine Verwechslung unterlaufen war. Nach Richtigstellung ergibt sich die Kombination:

c	M	l	y	h
001	110	120	021	103.

Die Domen y gaben sehr unzuverlässige Reflexe. Der Winkel  $\rho$  soll für  $y = 62^\circ 20'$  (für d wäre er  $61^\circ 00'$ ) betragen; bei meiner

## M. Weber. Ueber Diabase und Keratophyre aus dem Fichtelgebirge. 37

Messung erhielt ich  $59^{\circ} 30' - 60^{\circ} 30'$ . Ebenso für  $h = 30$ , anstatt  $31^{\circ} 02'$ . Der Winkel von G wäre  $29^{\circ} 47'$ . Bei der Identifizierung trat nun eine Verwechslung der Zonen ein.

Der neuerdings gemessene Kristall hat außer den obigen Formen noch die Pyramiden  $n = 112$ , so daß sich die Kombination ergibt:

c	M	l	y	h	u
001	110	120	021	103	112.

Die Reflexe von y waren nicht gut und führten nicht auf die genauen Positionswinkel. Eine neue Fläche anzunehmen, ist jedoch nicht angebracht.

## Ueber Diabase und Keratophyre aus dem Fichtelgebirge.

Von M. Weber.

ERDMANNSDÖRFFER und FINCKH<sup>1</sup>, ferner BRAUNS<sup>2</sup> haben in ihren Arbeiten aus dem Harze und dem Rheinischen Schiefergebirge von den Diabasen eine Gruppe abscheiden können, die sie als Essexit- und Theralithdiabase dem normalen Plagioklasdiabase gegenüberstellen. Damit war der Typus der Alkaligesteine auch in den Diabasen festgelegt. Andererseits hat ERDMANNSDÖRFFER von den Essexitdiabasen über die Plagioklaskeratophyre zu den Keratophyren eine ziemlich lückenlose Reihe aufzustellen vermocht, welche die frühere Ansicht LOSSEN's von einer kontinuierlichen Keratophyrdiabasreihe bestätigt, allerdings nur in der Serie der Alkaligesteine.

Das erstere Resultat war gewonnen worden unter der von ROSENBUSCH aufgestellten Annahme, daß die Keratophyre insgesamt Alkaligesteine seien, deren Zusammenvorkommen mit normalen Diabasen demnach etwas Fremdartiges haben mußte, sollte der Begriff des gemeinsamen Charakters einer petrographischen Provinz nicht in Frage gestellt werden. In der Tat gelang es, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, gewisse Diabase nach ihrem chemischen und mineralogischen Bestande als Alkalidiabase abzuscheiden und damit den einheitlichen chemischen Charakter dieser zusammen auftretenden Gesteine zu beweisen.

Die Sachlage änderte sich, als ROSENBUSCH seine Ansicht dahin modifizierte, daß nur ein geringer Teil der Keratophyre den Alkaligesteinen zugeteilt werden dürfe; die meisten seien normale Aplite, in welchen nur das Natron an Stelle des Kali getreten sei. Jetzt mußte umgekehrt erst die Alkalinität der mit

<sup>1</sup> Mon.-Ber. deutsch. geol. Ges. 1907. H. 2, ferner Jahrb. k. preuß. geol. Landesanst. 1908, dann dies. Centralbl. 1909, H. 2.

<sup>2</sup> N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXVII. 1909.

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: [1910](#)

Autor(en)/Author(s): Wallace Robert C.

Artikel/Article: [Einige Beobachtungen betreffend den Dimorphismus der Ammoniumhaloide. 33-37](#)