## 8. Ueber einige künstliche Umwandlungsproducte des Kryolithes.

Von Herrn Alexander Noellner in Leipzig.

Das zu Evigtok (Ivitût) am Arksutfjord in Südgrönland in einem mächtigen Lager zwischen Gneissen als Kryolith natürlich vorkommende Natrium-Aluminium-Fluorid $Al_2 Na_6 Fl_{12}$ wird zum Zwecke der Sodabereitung und Alaunfabrikation in ziemlich bedeutenden Quantitäten alljährlich nach Europa ausgeführt. Das zersetzte und zerfressene Aussehen und das häufige Auftreten von Höhlungen und mit krystallinischen Ueberzügen bekleideten Drusenräumen deutet auf die leichte Zersetzbarkeit des Kryoliths hin, dessen Hohlräume durch Auflösung und Fortführung der ursprünglichen Substanz gebildet und durch den Absatz von Zersetzungsproducten nachträglich wieder ausgekleidet worden sind. Die chemische Untersuchung hat in der That für die meisten dieser secundären Producte ergeben, dass sie Fluormineralien von einer dem Kryolith sehr nahe stehenden Zusammensetzung sind, wobei sie aber an Stelle eines Theiles des Fluornatriums wechselnde Mengen von Fluorcalcium aufweisen und Wasser enthalten.

Es lag somit die Vermuthung nahe, dass jene Drusengebilde ihre Entstehung einer Einwirkung von Salzlösungen auf den Kryolith verdanken. Obwohl dieser Gedanke von verschiedenen Forschern geäussert worden, trat ihm doch erst Lemberg [1]) dadurch näher, dass er experimentell die Umwandlungsfähigkeit des Kryolithes nachwies. Er setzte das gepulverte Mineral 1 Monat lang bei 100° C. der Einwirkung einer Chlorcalcium-Lösung aus und erhielt so ein wasserhaltiges Umwandlungsproduct, dessen Zusammensetzung fast übereinstimmte mit derjenigen des natürlichen Kalk-Kryoliths, des Pachnoliths. Lemberg sprach sich a. a. O. dahin aus, dass man erwarten dürfe, noch eine Menge derartiger wasserhaltiger Substitutionsproducte anzutreffen, deren Endglied natronfrei sei.

Die Thatsache, dass in der Natur in enger Vergesellschaftung mit dem Kryolith mehrere ihm chemisch so nahe

---

[1]) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1876. pag. 619.

verwandte Begleiter auftreten, sowie die leicht und glatt verlaufende Metamorphosirung durch Salzlösung liessen mir gerade dieses Mineral als ganz besonders geeignet zu weiteren Versuchen erscheinen.

Die Punkte, deren Feststellung besonders in's Auge gefasst wurde, sind die folgenden: Ist es möglich, den gesammten Natrium - Gehalt des Kryoliths durch Calcium zu ersetzen, resp. wie viel ist substituirbar? Geht die Umsetzung nach aequivalenten Mengen vor sich? Wie weit beeinflussen ferner verschiedene Temperaturhöhen und vermehrter Druck den Grad der Zersetzung? Ausserdem war es noch von Interesse, zu erfahren, ob der vermuthliche Wassergehalt der Umwandlungsproducte abhängig ist vom Druck, von der Temperatur und von der Concentration der Lösung, und ob überhaupt die Mengenverhältnisse der einwirkenden Substanz mit in Betracht zu ziehen sind.

Zur Entscheidung dieser Fragen wurde der Kryolith nicht nur der Einwirkung von Calcium - Salzlösungen ausgesetzt, es wurde vielmehr noch die Einwirkung der Salzlösungen der übrigen Metalle der alkalischen Erden: Baryum, Strontium und Magnesium mit in den Kreis der Betrachtung gezogen, da sie alle in so hohem Grade im Mineralreiche sich wechselseitig in isomorphen Mischungen ersetzen und wegen ihres in mancher Hinsicht ähnlichen Verhaltens die Möglichkeit einer Verallgemeinerung der beobachteten Thatsachen in Aussicht stellten. Endlich wurde noch untersucht, ob es möglich sei, ein einmal in den Kryolith substituirend eingetretenes Metall durch anderweitige Behandlung ganz oder theilweise wieder auszutauschen gegen ein anderes Erdalkalimetall.

Der als Ausgangsmaterial aller Versuche dienende Kryolith von ausgesucht reiner Qualität ist mir durch die Güte des Herrn Zirkel auf das Bereitwilligste zur Verfügung gestellt worden, wofür ich demselben zu wärmstem Danke verpflichtet bin.

## Versuchs - Methoden.

Das auf das sorgfältigste pulverisirte und gebeutelte Mineral wurde in zwei verschiedenen Versuchsreihen der Einwirkung von Salzlösungen der alkalischen Erden ausgesetzt.

Zunächst wurde es längere Zeit bei 100° C. mit den betreffenden Lösungen digerirt. Ungefähr 12 grm des feingepulverten Minerals wurden in Platinschalen oder grossen, gut glasirten Tiegeln von Meissener Porzellan mit einer concentrirten, gesättigten Lösung von Chlorbaryum, salpetersaurem

Strontium, Chlorcalcium oder Chlormagnesium digerirt. Das Wasserbad, in welchem die tief eingelassenen Tiegel fast ganz vollständig von Wasserdämpfen umspült waren, wurde Tag und Nacht ununterbrochen bis zum schwachen Sieden erhitzt, und der Tiegelinhalt, der durch Bedecken vor zu schnellem Eintrocknen geschützt war, im Laufe des Tages mindestens drei bis vier Mal gründlich umgerührt.

Vielfache Versuche haben gezeigt, dass bei derartigen hydrochemischen Processen nicht nur die Menge der in Lösung zugeführten Salze, sondern namentlich auch die Beseitigung der Umsetzungsproducte, die sich gelöst haben, von weittragender Bedeutung für den Grad der Veränderung ist. Die ausgeschiedenen Salze umhüllen in ruhig stehenden Flüssigkeiten die festen Rückstände und verhindern somit ein weiteres Angreifen der Lösung oder können bei grösserer Anreicherung sogar auf das schon entstandene Product wieder einwirken und so zu Rückbildungen Veranlassung geben, welche den Verlauf des Processes wesentlich modificiren. Diesen störenden Einflüssen wurde durch häufiges Umrühren und dadurch vorzubeugen gesucht, dass die Lösungen nach 4 bis 6tägigem Digeriren von dem sich leicht absetzenden Mineralpulver durch Decantation getrennt und durch frische Lösungen ersetzt wurden. Die Dauer dieser Versuche erstreckte sich über einen Zeitraum von 3 Monaten.

Um den Einfluss hoher Temperatur unter gleichzeitigem Druck auf den Process zu untersuchen, wurde in einer zweiten Versuchsreihe der Kryolith mit denselben Salzen der alkalischen Erden in Einschmelzröhren auf höhere Temperaturen erhitzt. In der Voraussetzung, durch Anwendung von sehr hohen Hitzegraden einen demgemäss tiefer greifenden Austausch erreichen zu können, wurden anfangs die Röhren bis auf 240° erwärmt. Es musste hiervon jedoch Abstand genommen werden, da nur wenige Röhren den hohen Druck und der stark das Glas zersetzenden Wirkung des überhitzten Wassers Widerstand leisteten, viele Röhren vielmehr schon nach 1tägiger, die meisten aber nach 3tägiger Behandlung zerplatzten. Aus diesem Grunde wurde auf die niedrigere Temperatur von 180 — 190° heruntergegangen, bei welcher immer noch eine beträchtliche Anzahl Röhren, namentlich nach mehrtägiger Erhitzung, sprang. — Beachtenswerth erscheint, dass die sehr concentrirten, bis zur Syrupconsistenz eingedampften und noch mit überflüssigem Salz versetzten Lösungen des Chlorcalciums und Chlormagnesiums viel weniger zersetzend auf das Glas einwirkten, als die in gleicher Wassermenge viel weniger festes Salz enthaltenden gesättigten Baryum- und Strontiumlösungen. Während daher zu den Versuchen mit den erstgenannten

Salzen leichtschmelzbare Röhren verwendet werden konnten, mussten die übrigen Versuche stets in schwerschmelzbaren Glasröhren vorgenommen werden. [1])

Je mehr Substanz zu einer jedesmaligen Umsetzung verwendet wird, desto mehr Zeit ist voraussichtlich zur gleichmässigen und vollständigen Substitution erforderlich. Kamen bei der 3monatlichen Einwirkung je 11—12 grm Kryolith in Anwendung, so wurden in der zweiten Versuchsreihe in Anbetracht der verhältnissmässig kurzen Dauer von 6 Tagen nur etwa 2 grm Material zu jedem Versuche genommen. Die mit Kryolithpulver, der heiss gesättigten Lösung und einem Ueberschuss an festem Salz beschickten Röhren wurden der Temperatur von 180°—190° C. 6 Tage lang, täglich während 10 Stunden, ausgesetzt.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Producte wurden durch Decantation und langes Auswaschen sorgfältig gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet; da sie jedoch, wie mehrere Versuche feststellten, beim Erhitzen auf 100° nicht wesentlich an Gewicht verloren, so wurden alle gleichmässig im Luftbade bei 100° C. getrocknet und dann der quantitativen Analyse unterworden.

## Analytisches Verfahren.

Die qualitative Prüfung hatte ergeben, dass neben den Bestandtheilen des Kryolithes: Aluminium, Natrium und Fluor, in den einzelnen Fällen noch Baryum, Strontium, Calcium oder Magnesium vorhanden waren.

Zum Behufe der quantitativen Analyse wurden der Kryolith und sämmtliche Umsetzungsproducte im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Einwirkung der letzteren auf die Substanzen war sehr heftig. Fluorwasserstoffsäure entwich unter Aufschäumen der Masse in Menge; um daher einem durch die heftige Reaction bedingten Verstauben des feinen Mineralpulvers vorzubeugen, wurde dasselbe mit wenigen Tropfen Wasser zu einem Brei angerührt und nun langsam Schwefelsäure hinzugefügt. Unter gelindem, vom Tiegeldeckel her erfolgendem Erwärmen und häufigem Umrühren mit einem Platinstabe wurde längere Zeit digerirt, der Säure-Ueberschuss abgefächelt und der fast zur Trockne

[1]) Zahlreiche in dieser Richtung gemachte Erfahrungen lehren, dass die Haltbarkeit der mit Salzlösungen bei hohen (aber gleichen) Temperaturen erhitzten Röhren in geradem Verhältniss wächst mit der Löslichkeit der Salze. Reines Wasser greift das Glas noch weit stärker an.

eingedampfte Rückstand mit Salzsäure und viel Wasser nach längerem Erwärmen in Lösung gebracht.

In der Lösung des Kryoliths wurde das Aluminium nach Fresenius [1]) durch Ammoniumoxydhydrat als $Al_2(OH)_6$ gefällt, durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Wiederausfällen von anhaftenden Alkalisalzen gereinigt und als Thonerde bestimmt. In den vereinigten und eingedampften Filtraten erfolgte nach dem Verjagen der Ammoniumsalze die Bestimmung des Natriums als schwefelsaures Natrium.

Die Baryum-haltigen Umsetzungsproducte hinterliessen beim Aufschliessen mit Schwefelsäure unlösliches schwefelsaures Baryum, aus dem nach zuvoriger sorgfältiger Reinigung [2]) sich der Baryum-Gehalt direct ableitete. Im Filtrat davon wurden Aluminium und Natrium wie oben beim Kryolith bestimmt.

Der Strontium-Gehalt der betreffenden Substitutionsproducte blieb nach der Aufschliessung grösstentheils als Strontiumsulfat ungelöst zurück; letzteres wurde durch Behandlung mit concentrirtem kohlensauren Ammonium, Salzsäure und erneuter Fällung mit Alkohol und $H_2SO_4$ gereinigt und als Strontiumsulfat bestimmt. Im Filtrat wurde das in Lösung gegangene Strontium, nach Beseitigung der Thonerde mittelst Ammoniak, durch Alkohol- und Schwefelsäure-Zusatz abgeschieden, und zuletzt das Natrium wieder als Natriumsulfat gewogen.

Die Calcium und Magnesium enthaltenden Producte lieferten, mit $H_2SO_4$ aufgeschlossen, nach längerem Kochen mit Salzsäure-haltigem Wasser eine klare Lösung. In derselben wurde durch Ammoniak Thonerdehydrat, das Calcium als oxalsaurer Kalk gefällt und als Calciumoxyd gewogen, das Magnesium durch phosphorsaures Ammonium niedergeschlagen und als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen. Durch successive Anwendung von essigsaurem Blei und Schwefelwasserstoff wurde der Ueberschuss des Phosphates beseitigt und im Filtrat endlich das Natrium wie bisher angegeben bestimmt.

Das Fluor wurde indirect bestimmt durch Berechnung aus der in Lösung gefundenen Menge der Metalle, an welche es gebunden war.

Der Wassergehalt konnte bei Anwesenheit von Fluor nicht als Glühverlust ermittelt werden, sondern wurde durch Erhitzen mit vorher scharf geglühtem Kalk im Verbrennungsrohr ausgetrieben und im vorliegenden gewogenen Chlorcalcium-Rohr aufgefangen und direct bestimmt.

---

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, 14 Aufl., pag. 242 ff.

[2]) Ebendaselbst pag. 547.

Dass der Kryolith reines Aluminium - Natrium - Fluorid war, ergab folgende Analyse:

0,675 grm Kryolith lieferten 0,164 grm $Al_2O_3$ und 0,688 grm $Na_2SO_4$, oder in Procenten:

| | Formel $Al_2\ Na_6\ Fl_{12}$: | | | gefunden: |
|---|---|---|---|---|
| $Al_2$ . . . | 55 | = | 13,06 | 12,96 |
| $Na_6$ . . . | 138 | = | 32,78 | 33,02 |
| $Fl_{12}$ . . . | 228 | = | 54,16 | 54,14 |
| | 421 | | 100,00 | 100,12 |

## Einwirkung von Chlorbaryum auf Kryolith.

### 1. Dreimonatliche Behandlung bei 100°.

Es wurde reines krystallisirtes Chlorbaryum verwendet. Das sorgfältig ausgewaschene und bei 100° getrocknete Product ergab folgende Zusammensetzung auf 100 Theile:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . . | 8,19 | 8,64 | — | 8,26 | — | — | — |
| Ba . . . . | 52,20 | 51,98 | 52,36 | — | — | — | — |
| Na . . . . | 3,43 | 3,39 | 3,36 | 3,65 | — | — | — |
| Fl . . . . | 34,30 | 35,15 | — | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . . | — | — | — | — | 1,29 | 1,48 | 1,63 |

Hieraus berechnet sich die mittlere Zusammensetzung auf:

| | | mit dem Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 8,36 | 0,304 | oder | 4,000 | oder | 4 |
| Ba . . . | 52,18 | 0,381 | „ | 5,002 | „ | 5 |
| Na . . . | 3,46 | 0,150 | „ | 1,974 | „ | 2 |
| Fl . . . | 34,73 | 1,829 | „ | 24,052 | „ | 24 |
| $H_2O$ . . | 1,46 | 0,082 | „ | 1,074 | „ | 1 |
| | 100,19 | | | | | |

Als empirische Formel ergiebt sich also:

$$Al_4\ Ba_5\ Na_2\ Fl_{24} + H_2O,$$

welche zur Klarlegung der genetischen Beziehungen zum Kryolith auch geschrieben werden kann:

$$2\ [Al_2\ Fl_6 + 6 \begin{pmatrix} {}^5/_6\ Ba \\ {}^1/_6\ Na \end{pmatrix} Fl] + H_2O,$$

also einen wasserhaltigen Kryolith repräsentirt, in welchem $^5/_6$

des Natrium-Gehaltes durch die äquivalente Menge von Baryum vertreten ist.

Diese Formel verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_4$ . . . . . | 110 | 8,37 |
| $Ba_5$ . . . . . | 685 | 52,09 |
| $Na_2$ . . . . . | 46 | 3,49 |
| $Fl_{24}$ . . . . . | 456 | 34,68 |
| $H_2O$ . . . . | 18 | 1,37 |
| | 1315 | 100,00 |

Die Umsetzung des Chlorbaryums mit dem Kryolith ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$2\ Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 5\ Ba\ Cl_2 + H_2O = (Al_4\ Ba_5\ Na_2\ Fl_{24} + H_2O) + 10\ NaCl.$$

2. Sechstägige Einwirkung bei 180° C.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab auf 100 Theile berechnet:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . . | 8,69 | 8,87 | — | 8,79 | — | — | — |
| Ba . . . . | 44,93 | 44,69 | 44,88 | — | — | — | — |
| Na . . . . | 7,71 | 7,59 | — | 7,41 | — | — | — |
| Fl . . . . | 36,84 | 37,09 | — | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . . | — | — | — | — | 1,68 | 1,58 | 1,33 |

Aus diesen Werthen berechnet sich folgendes Mittel:

| | | mit dem Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 8,78 | 0,319 | oder | 1,94 | oder | 2 |
| Ba . . . | 44,83 | 0,327 | „ | 1,99 | „ | 2 |
| Na . . . | 7,57 | 0,329 | „ | 2,00 | „ | 2 |
| Fl . . . | 36,96 | 1,945 | „ | 11,82 | „ | 12 |
| $H_2O$ . . | 1,53 | 0,084 | „ | 0,51 | „ | $^1/_2$ |
| | 99,67 | | | | | |

Der empirische Ausdruck der Zusammensetzung ist danach:

$$Al_2\ Ba_2\ Na_2\ Fl_{12} + {}^1/_2\ H_2O$$

oder im Hinblick auf die Bildung:

$$2\ [Al_2\ Fl_6 + 6\ ({}^2/_3\ Ba + {}^1/_3\ Na)\ Fl] + H_2O.$$

Diese Formel verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_4$ . . . . . | 110 | 8,99 |
| $Ba_4$ . . . . . | 548 | 44,77 |
| $Na_4$ . . . . . | 92 | 7,52 |
| $Fl_{24}$ . . . . . | 456 | 37,25 |
| $H_2O$. . . . . | 18 | 1,47 |
| | 1224 | 100,00 |

Der Körper hat sich gebildet nach der Gleichung:

$$2\ Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 4\ Ba\ Cl_2 + H_2O = [2\ (Al_2\ Ba_2\ Na_2\ Fl_{12}) + H_2O] + 8\ Na\ Cl.$$

## Einwirkung von Strontiumlösungen auf Kryolith.

Zu den Versuchen wurde nicht, wie bei allen übrigen, das Chlorid, sondern das Nitrat des Strontiums verwendet, da letzteres leichter rein zu beschaffen und die Löslichkeit beider Salze bei den in Frage kommenden Temperaturen fast vollkommen gleich ist. [1]) Es wurden um so weniger Bedenken getragen, das Nitrat anstatt des Chlorids einwirken zu lassen, als einerseits Lemberg [2]) durch Behandlung von Silicaten mit Chloriden und Nitraten zu dem Resultat gekommen ist, dass die Affinität der Salzsäure und Salpetersäure gegenüber den Alkalien die gleiche ist, wie dies andererseits auch Thomsen für wässerige Lösungen gefunden hat. Durch Umkrystallisation gereinigtes salpetersaures Strontium diente zur Darstellung der gesättigten Lösungen.

### 1. Dreimonatliche Behandlung bei 100° C.

Die quantitative Untersuchung des verhältnissmässig rasch und vollständig auswaschbaren Umwandlungsproductes ergab auf 100 Theile desselben berechnet:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . . | 9,91 | 9,97 | 9,59 | — | — | — | — |
| Sr . . . . | 39,16 | 39,27 | — | 38,79 | — | — | — |
| Na . . . . | 4,01 | 3,98 | 4,23 | 4,29 | — | — | — |
| Fl . . . . | 40,86 | 40,99 | — | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . . | — | — | — | — | 6,25 | 6,36 | 6,62 |

[1]) Nach Mulder, s. Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, Bd. II. pag. 173.

[2]) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1876. pag. 533.

Woraus sich ergiebt:

| | Mittel: | Atomverhältniss: | | |
|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 9,82 | 0,357 | oder 3,98 | oder 4 |
| Sr . . . | 39,07 | 0,446 | „ 4,97 | „ 5 |
| Na . . . | 4,13 | 0,179 | „ 2,00 | „ 2 |
| Fl . . . | 40,93 | 2,154 | „ 23,99 | „ 24 |
| $H_2O$ . . | 6,41 | 0,356 | „ 3,97 | „ 4 |
| | 100,36. | | | |

Die empirische Formel des Substitutionsproductes wäre demnach:

$$Al_4\ Sr_5\ Na_2\ Fl_{24} + 4\ H_2O.$$

Sie verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_4$ . . . . . | 110 | 9,81 |
| $Sr_5$ . . . . . | 437,5 | 39,01 |
| $Na_2$ . . . . . | 46 | 4,10 |
| $Fl_{24}$ . . . . . | 456 | 40,66 |
| 4 $H_2O$ . . . . . | 72 | 6,42 |
| | 1121,5 | 100,00 |

Der genetische Zusammenhang mit dem Kryolith kommt besser zur Geltung, wenn obige Formel geschrieben wird:

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} {}^5/_6\ Sr \\ {}^1/_6\ Na \end{matrix} \right\} Fl + 2\ H_2O$$

In 2 Molecülen Kryolith sind 10 Atome Natrium ersetzt worden durch 5 Atome Strontium unter Aufnahme von Wasser, nach der Gleichung:

$$2\ Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 5\ Sr(NO_3)_2 + 4\ H_2O =$$
$$(Al_4\ Sr_5\ Na_2\ Fl_{24} + 4\ H_2O) + 10\ Na\,NO_3.$$

## 2. Sechstägige Einwirkung bei 180° im Einschmelzrohr.

Die meisten der schwer schmelzbaren Glasröhren zerplatzten, namentlich am 4. und 5. Tage, so dass von 10 in das Paraffinbad eingelegten Röhren nur 2 bei der hohen Temperatur erhalten blieben. Der Einwirkungsrückstand lieferte folgende quantitative Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . . | 10,64 | 10,71 | 10,58 | — | — | — |
| Sr . . . . | 33,40 | 33,73 | 33,79 | — | — | — |
| Na . . . | 8,66 | 8,63 | 8,76 | — | — | — |
| Fl . . . . | 43,72 | 43,97 | 43,84 | — | — | — |
| $H_2O$ . . . | — | — | — | 3,53 | 3,59 | 3,30 |

Es entspricht dem hieraus sich ergebenden

| | Mittel: | Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 10,64 | 0,387 | oder | 2,05 | oder | 2 |
| Sr . . . | 33,64 | 0,384 | „ | 2,04 | „ | 2 |
| Na . . . | 8,68 | 0,377 | „ | 2,00 | „ | 2 |
| Fl . . . | 43,54 | 2,292 | „ | 12,14 | „ | 12 |
| $H_2O$ . . | 3,47 | 0,193 | „ | 1,02 | „ | 1 |
| | 99,97. | | | | | |

Die empirische Formel lautet also:

$$Al_2\ Sr_2\ Na_2\ Fl_{12} + H_2O.$$

Sie verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_2$ . . . . . | 55 | 10,54 |
| $Sr_2$ . . . . . | 175 | 33,53 |
| $Na_2$ . . . . . | 46 | 8,81 |
| $Fl_{12}$ . . . . . | 228 | 43,68 |
| $H_2O$ . . . . | 18 | 3,44 |
| | 522 | 100,00 |

Das Product ist aus dem Kryolith hervorgegangen unter Aufnahme von Wasser durch Ersatz von zwei Drittheilen des Natrium-Gehaltes durch die äquivalente Menge Strontium, so dass man seine Formel dementsprechend auch schreiben kann:

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} \frac{2}{3}\ Sr \\ \frac{1}{3}\ Na \end{matrix} \right\} Fl + H_2O$$

Der Verlauf der Umsetzung ist folgender:

$$Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 2\ Sr(NO_3)_2 + H_2O =$$
$$(Al_2\ Sr_2\ Na_2\ Fl_{12} + H_2O) + 4\ Na\ NO_3.$$

## Einwirkung von Calciumlösung auf Kryolith.

### 1. Bei 100° C. 3 Monate behandelt.

Die Analyse ergab für das gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete Einwirkungsproduct:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 12,58 | 12,16 | 12,64 | — | — | — | — |
| Ca . . . | 22,35 | 22,47 | 22,84 | 22,39 | — | — | — |
| Na . . . | 5,29 | 5,12 | 5,09 | — | — | — | — |
| Fl . . . . | 51,67 | 50,76 | 52,09 | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . . | — | — | — | — | 7,96 | 8,37 | 8,18 |

Es entspricht dem aus diesen Zahlen gefundenen Mittel:

| | | Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 12,46 | 0,453 | oder | 4,04 | oder | 4 |
| Ca . . . | 22,51 | 0,563 | „ | 5,02 | „ | 5 |
| Na . . . | 5,17 | 0,224 | „ | 2,00 | „ | 2 |
| Fl . . . | 51,51 | 2,711 | „ | 24,16 | „ | 24 |
| $H_2O$ . . | 8,17 | 0,454 | „ | 4,05 | „ | 4 |
| | 99,82. | | | | | |

Der Calciumkryolith ist mithin:

$$Al_4\ Ca_5\ Na_2\ Fl_{24} + 4\ H_2O.$$

| | | |
|---|---|---|
| $Al_4$ . . . . | 110 | 12,44 |
| $Ca_5$ . . . . | 200 | 22,63 |
| $Na_2$ . . . . | 46 | 5,20 |
| $Fl_{24}$ . . . . | 456 | 51,58 |
| 4 $H_2O$ . . . . | 72 | 8,15 |
| | 884 | 100,00 |

Aus dem Kryolith ist dieser Körper nach folgender Umsetzungsgleichung hervorgegangen:

$$2\ Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 5\ Ca\,Cl_2 + 4\ H_2O =$$
$$(Al_4\ Ca_5\ Na_2\ Fl_{24} + 4\ H_2O) + 10\ Na\,Cl.$$

Von den 12 Atomen Natrium eines Doppelmolecüls Kryolith sind hiernach $^5/_6$, d. h. 10 Atome durch die äquivalente Menge Calcium substituirt, Wasser ist aufgenommen und Natrium als Chlornatrium ausgeschieden worden.

Diese Beziehungen treten mehr hervor, wenn obige Formel geschrieben wird:

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} ^5/_6\ Ca \\ ^1/_6\ Na \end{matrix} \right\} Fl + 2\ H_2O.$$

2. Einwirkung bei 180° 6 Tage lang.

Schon nach eintägiger Erhitzung zeigte sich in der klaren, syrupartigen Chlorcalciumlösung eine grosse Anzahl von voll-

kommen ausgebildeten Kochsalzwürfeln, die entweder einzeln oder zu Gruppen vereinigt auf dem zu Boden gesunkenen Kryolithpulver angeschossen waren. Einige Würfel maassen in den Kanten bis zu 2 mm. Nach mehrtägiger Einwirkung schien sich die Zahl der Krystalle nicht gerade vermehrt zu haben, was darauf hindeutet, dass bei diesen Versuchsbedingungen weniger die Zeit, als vielmehr die Temperatur und der Ueberschuss der Salze als wesentlich die Umsetzung beeinflussende Factoren anzusehen sind. Bei den ähnlichen, mit Lösungen von $BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $MgCl_2$ angestellten Versuchen war die Ausscheidung des gebildeten Chlornatriums aus dem Grunde nicht sichtbar, weil aus den übersättigten Lösungen beim Erkalten der Ueberschuss an Salz auskrystallisirte und das Kochsalz einhüllte.

Die quantitative Zusammensetzung des Körpers war folgende:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,07 | 12,80 | 12,64 | — | — | — | — |
| Ca . . . | 18,64 | 18,55 | — | 18,88 | — | — | — |
| Na . . . | 10,68 | 10,92 | 10,66 | 10,54 | — | — | — |
| Fl . . . | 54,89 | 53,17 | — | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . | — | — | — | — | 4,44 | 4,59 | 4,08 |

| | Mittel: | Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 12,84 | 0,467 | oder | 2,008 | oder | 2 |
| Ca . . . | 18,69 | 0,467 | „ | 2,008 | „ | 2 |
| Na . . . | 10,70 | 0,465 | „ | 2,000 | „ | 2 |
| Fl . . . | 54,03 | 2,844 | „ | 12,226 | „ | 12 |
| $H_2O$ . . | 4,37 | 0,248 | „ | 1,068 | „ | 1 |
| | 100,63 | | | | | |

Dem Körper kommt also die empirische Formel:

$$Al_2\ Ca_2\ Na_2\ Fl_{12} + H_2O$$

zu, welche verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_2$ . . . . . | 55 | 12,88 |
| $Ca_2$ . . . . . | 80 | 18,74 |
| $Na_2$ . . . . . | 46 | 10,77 |
| $Fl_{12}$ . . . . . | 228 | 53,40 |
| $H_2O$ . . . . | 18 | 4,21 |
| | 427 | 100,00 |

Chlorcalcium setzt sich bei 180° nach 6 Tagen mit dem Kryolith demnach in folgender Weise um:

$$Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 2\ Ca\,Cl_2 + H_2O =$$
$$(Al_2\ Ca_2\ Na_2\ Fl_{12} + H_2O) + 4\ Na\,Cl,$$

indem unter gleichzeitiger Wasseraufnahme von den 6 Atomen Natrium des Kryoliths 4 Atome durch die äquivalente Menge von 2 Atomen Calcium vertreten werden. Man kann die Formel auch schreiben:

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} \frac{2}{3}\ Ca \\ \frac{1}{3}\ Na \end{matrix} \right\} Fl + H_2O.$$

## Einwirkung von Magnesiumlösung auf Kryolith.

### 1. Bei 100° C. 3 Monate lang.

Das Umwandlungsproduct hatte die procentische Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,84 | 13,58 | 13,95 | — | — | — |
| Mg . . . | 14,74 | 14,68 | 14,73 | — | — | — |
| Na . . . | 5,59 | 5,89 | 5,93 | — | — | — |
| Fl . . . | 56,65 | 56,25 | 57,12 | — | — | — |
| $H_2O$ . . | — | — | — | 9,22 | 9,19 | 9,01 |

| | Mittel: | Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,79 | 0,501 | oder | 3,97 | oder | 4 |
| Mg . . . | 14,72 | 0,613 | „ | 4,86 | „ | 5 |
| Na . . . | 5,81 | 0,253 | „ | 2,00 | „ | 2 |
| Fl . . . | 56,67 | 2,983 | „ | 23,62 | „ | 24 |
| $H_2O$ . . | 9,14 | 0,508 | „ | 4,02 | „ | 4 |
| | 113,13. | | | | | |

Der empirische Ausdruck der Zusammensetzung ist mithin:

$$Al_4\ Mg_5\ Na_2\ Fl_{24} + 4\ H_2O.$$

Diese Formel verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_4$ . . . . . | 110 | 13,68 |
| $Mg_5$ . . . . . | 120 | 14,93 |
| $Na_2$ . . . . . | 46 | 5,72 |
| $Fl_{24}$ . . . . . | 456 | 56,72 |
| 4 $H_2O$ . . . . | 72 | 8,95 |
| | 804 | 100,00 |

Bei der nach der Gleichung:

$$2\ Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 5\ MgCl_2 + 4\ H_2O = (Al_4\ Mg_5\ Na_2\ Fl_{24} + 4\ H_2O) + 10\ NaCl$$

verlaufenden Umsetzung treten in 2 Molecülen Kryolith an Stelle von 10 Atomen Natrium die aequivalenten 5 Atome Magnesium ein, Wasser wird aufgenommen, Chlornatrium abgeschieden. Wir können obige Formel demgemäss auch so auffassen:

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} {}^5/_6\ Mg \\ {}^1/_6\ Na \end{matrix} \right\} Fl + 2\ H_2O.$$

2. Sechstägige Behandlung bei 180° C.

An der Luft erhitzt, zerfallen die Magnesium-Salze mit flüchtigen Säuren bei Temperaturen, die viel höher als der Siedepunkt liegen, theilweise in die Säure und Magnesiumoxyd; letzteres könnte, ähnlich wie Kalk [1]), zersetzend auf den Kryolith einwirken:

$$Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 6\ MgO = Al_2\ Na_6\ O_6 + 6\ MgFl_2$$

und lösliches Natronaluminat und unlösliches Fluormagnesium bilden, also störend in den Verlauf des Processes eingreifen. Findet jedoch die Erhitzung nicht an der Luft, sondern im engen, abgeschlossenen Raum statt unter höherem Druck, so ist anzunehmen, dass obige Zersetzung auf ein Minimum beschränkt wird, da die am Entweichen gehinderte Salzsäure das abgeschiedene MgO sofort wieder lösen wird. Um den Raum zur Ausbreitung der Wasser- und Salzsäuredämpfe möglichst einzuschränken, wurden deshalb die Röhren so weit mit Lösung und festem $MgCl_2$ gefüllt, dass nach dem Zuschmelzen ein kaum drei Finger breiter Raum vorhanden war. Nach dem Oeffnen der Röhren konnte nur ein ganz schwacher Geruch nach Salzsäure wahrgenommen werden.

Das bei 100° getrocknete Umsetzungsproduct lieferte die folgende procentische Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,50 | 13,07 | 13,15 | — | — | — | — |
| Mg . . . | 11,44 | 11,78 | — | 11,41 | — | — | — |
| Na . . . | 10,95 | 11,25 | 11,09 | 11,01 | — | — | — |
| Fl. . . . | 55,14 | 55,03 | — | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . | — | — | — | — | 9,07 | 8,54 | 8,88 |

[1]) Amtlicher Bericht der Wiener Weltausstellung 1875. II. p. 638.

Woraus:

| | Mittel: | Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,24 | 0,482 | oder | 2,00 | oder | 2 |
| Mg . . . | 11,54 | 0,480 | „ | 1,99 | „ | 2 |
| Na . . . | 11,08 | 0,481 | „ | 2,00 | „ | 2 |
| Fl . . . | 55,08 | 2,899 | „ | 12,05 | „ | 12 |
| $H_2O$ . . | 8,83 | 0,491 | „ | 2,04 | „ | 2 |
| | 99,77. | | | | | |

Die empirische Formel des Körpers lautet danach:

$$Al_2\ Mg_2\ Na_2\ Fl_{12} + 2\ H_2O.$$

Dieselbe verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_2$ . . . . . | 55 | 13,32 |
| $Mg_2$ . . . . . | 48 | 11,62 |
| $Na_2$ . . . . . | 46 | 11,14 |
| $Fl_{12}$ . . . . . | 228 | 55,20 |
| $2\ H_2O$ . . . . | 36 | 8,72 |
| | 413 | 100,00. |

Von den 6 Atomen Natrium des Kryoliths sind also 4 Atome, d. h. $^2/_3$ durch 2 Atome Magnesium ersetzt worden, wie die Umsetzungsgleichung lehrt:

$$Al_2\ Na_6\ Fl_{12} + 2\ Mg\,Cl_2 + 2\ H_2O =$$
$$(Al_2\ Mg_2\ Na_2\ Fl_{12} + 2\ H_2O) + 4\ Na\,Cl.$$

Die Beziehung des Productes zum Kryolith tritt besser hervor, wenn wir der Formel die Fassung geben:

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} ^2/_3\ Mg \\ ^1/_3\ Na \end{matrix} \right\} Fl + 2\ H_2O.$$

---

Zur Entscheidung der Frage, ob es möglich ist, in den bisher erhaltenen Substitutionsproducten das eingetretene Metall wieder auszuziehen und durch andere Metalle zu ersetzen, wurden an den Calcium und Magnesium enthaltenden Körpern noch dahin zielende Versuche angestellt. Dieselben wurden an den bei 180° dargestellten Verbindungen vorgenommen, da sie leichter und in grösserer Menge zu beschaffen waren als die nach dreimonatlicher Einwirkung bei 100° erhaltenen Substanzen.

Die Substitutionsproducte sind im Folgenden kurz als Kryolithe aufgeführt unter Vorsetzen des Namens des in den Kryolith eingetretenen Metalls. Eingeklammert ist ihre Bildungstemperatur hinzugefügt.

## Einwirkung von Calcium-Lösung auf Magnesium-kryolith (180°).

Der Magnesiumkryolith (180°) wurde im zugeschmolzenen Glasrohre mit einer sehr concentrirten Chlorcalcium-Lösung bei 180° 6 Tage erhitzt. Das Einwirkungspreduct hatte die Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,42 | 13,35 | 13,15 | — | — | — |
| Mg . . . | 9,97 | 10,70 | 10,01 | — | — | — |
| Ca . . . | 5,02 | 4,57 | 5,03 | — | — | — |
| Na . . . | 8,19 | 8,20 | 8,61 | — | — | — |
| Fl . . . | 55,14 | 55,73 | 54,99 | — | — | — |
| $H_2O$ . . | — | — | — | 8,92 | 8,79 | 8,61 |

Es entspricht den hieraus sich ergebenden

Mittelwerthen das Atomverhältniss:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 13,31 | 0,484 | oder | 8,02 | oder | 8 |
| Mg . . . | 10,23 | 0,426 | „ | 7,06 | „ | 7 |
| Ca . . . | 4,87 | 0,122 | „ | 2,02 | „ | 2 |
| Na . . . | 8,33 | 0,362 | „ | 6,00 | „ | 6 |
| Fl . . . | 55,29 | 2,910 | „ | 48,21 | „ | 48 |
| $H_2O$ . . | 8,77 | 0,487 | „ | 8,07 | „ | 8 |
| | 100,80. | | | | | |

Als empirischer Ausdruck der Zusammensetzung resultirt die Formel:

$$Al_8\ Mg_7\ Ca_2\ Na_6\ Fl_{48} + 8\ H_2O.$$

Dieselbe beansprucht die Zahlenwerthe:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_8$ . . . . . | 220 | 13,24 |
| $Mg_7$ . . . . . | 168 | 10,11 |
| $Ca_2$ . . . . . | 80 | 4,81 |
| $Na_6$ . . . . . | 138 | 8,30 |
| $Fl_{48}$ . . . . . | 912 | 54,87 |
| $8\ H_2O$ . . . . | 144 | 8,66 |
| | 1662 | 99,99 |

Aus dem Magnesiumkryolith (180°) ist diese Verbindung im Sinne folgender Gleichung entstanden:

$$4\ (Al_2\ Mg_2\ Na_2\ Fl_{12} + 2\ H_2O) + 2\ CaCl_2 =$$
$$(Al_8\ Mg_7\ Ca_2\ Na_6\ Fl_{48} + 8\ H_2O) + MgCl_2 + 2\ NaCl.$$

Die Hälfte des eingetretenen Calciums hat Magnesium, die andere Hälfte die aequivalente Menge Natrium ausgetauscht.

Die Beziehung des Calcium-Magnesiumkryoliths zum Kryolith tritt klarer hervor bei folgender Fassung der Formel:

$$Al_8\ Fl_{24} + (Mg_7 + Ca_2 + Na_6)\ Fl_{24} + 8\ H_2O \text{ oder}$$

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} {}^7/_{12}\ Mg \\ {}^2/_{12}\ Ca \\ {}^3/_{12}\ Na \end{matrix} \right\} Fl + 2\ H_2O.$$

## Einwirkung von Magnesium-Lösung auf Calciumkryolith (180°).

Der vorhergehende Versuch lehrt, dass Magnesiumkryolith (180°), mit Chlorcalcium behandelt, nur einen kleinen Theil seines Magnesium-Gehaltes gegen Calcium austauscht. Es war von Interesse zu prüfen, ob Calciumkryolith (180°) mit Chlormagnesium in gleicher Weise behandelt, ähnlich sich verhalten würde. Zu dem Zwecke wurde der pag. 150 angeführte Calciumkryolith (180°) im zugeschmolzenen Rohre der Einwirkung einer höchst concentrirten Chlormagnesium-Lösung 6 Tage lang bei 180° ausgesetzt. Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 12,78 | 12.85 | 13,20 | 12,70 | — | — | — |
| Ca . . . | 9,72 | 9,26 | — | 9,77 | — | — | — |
| Mg . . . | 6,86 | 7,27 | 7,39 | — | — | — | — |
| Na . . . | 8,22 | 8,26 | 8,34 | 8,32 | — | — | — |
| Fl . . . | 53,38 | 53,76 | — | — | — | — | — |
| $H_2O$ . . | — | — | — | — | 8,34 | 8,37 | 8,27 |

| | Mittel: | Atomverhältniss: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al . . . | 12,88 | 0,468 | oder | 7,81 | oder | 8 |
| Ca . . . | 9,58 | 0,239 | „ | 3,99 | „ | 4 |
| Mg . . . | 7,17 | 0,298 | „ | 4,98 | „ | 5 |
| Na . . . | 8,28 | 0,360 | „ | 6,00 | „ | 6 |
| Fl . . . | 53,57 | 2,819 | „ | 46,99 | „ | 48 |
| $H_2O$ . . | 8,33 | 0,462 | „ | 7,71 | „ | 8 |
| | 99,81. | | | | | |

Die Zusammensetzung führt also zu der empirischen Formel:

$$Al_8\ Ca_4\ Mg_5\ Na_6\ Fl_{48} + 8\ H_2O.$$

Sie verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| $Al_8$ . . . . . | 220 | 12,99 |
| $Ca_4$ . . . . . | 160 | 9,44 |
| $Mg_5$ . . . . . | 120 | 7,08 |
| $Na_6$ . . . . . | 138 | 8,15 |
| $Fl_{48}$ . . . . . | 912 | 53,84 |
| $8\ H_2O$ . . . . | 144 | 8,50 |
| | 1694 | 100,00 |

Aus dem Calciumkryolith (180°) ist dieser Körper hervorgegangen nach der Gleichung:

$$4\ (Al_2\ Ca_2\ Na_2\ Fl_{12} + H_2O) + 5\ Mg\,Cl_2 + 4\ H_2O =$$
$$4\ Ca\,Cl_2 + 2\ Na\,Cl + (Al_8\ Ca_4\ Mg_5\ Na_6\ Fl_{48} + 8\ H_2O),$$

indem das Magnesium sowohl Calcium als auch, wenngleich in geringerer Menge, Natrium in aequivalentem Mengenverhältnisse ersetzt hat, während letztere als Chloride ausgeschieden sind; gleichzeitig hat eine Aufnahme von Wasser stattgefunden. Die empirische Formel des erhaltenen Magnesium-Calcium-kryoliths kann gedeutet werden als:

$$Al_8\ Fl_{24} + (Ca_4 + Mg_5 + Na_6)\ Fl_{24} + 8\ H_2O \text{ oder}$$

$$Al_2\ Fl_6 + 6 \left\{ \begin{matrix} {}^4/_{12}\ Ca \\ {}^5/_{12}\ Mg \\ {}^3/_{12}\ Na \end{matrix} \right\} Fl + 2\ H_2O.$$

Zur leichteren Vergleichung mögen die Formeln der erhaltenen Substitutionsproducte in folgender Tabelle noch einmal übersichtlich zusammengestellt werden:

(Siehe die nebenstehende Tabelle.)

Die schon in diesen Formeln klar zum Ausdruck kommende Thatsache, dass alle erhaltenen Körper dem Kryolith sehr nahestehende Substitutionsproducte sind, findet eine weitere Bestätigung und Ergänzung in den allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben. Ihr Verhalten ähnelt sehr demjenigen des Kryolithes. Sie wurden sämmtlich als pulverförmige, weisse Körper erhalten, welche, wie bei der Art und Weise der Bildung nicht anders zu vermuthen war, selbst unter dem Mikroskop keine Krystallbildung erkennen liessen, sondern aus amorphen Körnchen zusammengesetzt waren. Mit dem Kryolith haben alle diese Körper das gemein, dass sie, auf dem Platinblech erhitzt, sehr leicht schmelzen. Anfangs entweicht unter geräuschvollem Aufschäumen das Wasser nebst beigemengter Flusssäure, dann schmilzt die

| Ausgangsmaterialien. | Producte der Einwirkung. | |
|---|---|---|
| | a. bei 180° nach 6 Tagen. | b. bei 100° nach 3 Monaten. |
| Kryolith + $BaCl_2$ | $2[Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^2/_3\,Ba\\{}^1/_3\,Na\end{matrix}\right\}Fl] + H_2O$. | $2[Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^5/_6\,Ba\\{}^1/_6\,Na\end{matrix}\right\}Fl] + H_2O$. |
| $(Al_2Fl_6 + 6\,NaFl) + Sr(NO_3)_2$ | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^2/_3\,Sr\\{}^1/_3\,Na\end{matrix}\right\}Fl + H_2O$. | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^5/_6\,Sr\\{}^1/_6\,Na\end{matrix}\right\}Fl + 2H_2O$. |
| $(Al_2Fl_6 + 6\,NaFl) + CaCl_2$ | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^2/_3\,Ca\\{}^1/_3\,Na\end{matrix}\right\}Fl + H_2O$. | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^5/_6\,Ca\\{}^1/_6\,Na\end{matrix}\right\}Fl + 2H_2O$. |
| $(Al_2Fl_6 + 6\,NaFl) + MgCl_2$ | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^2/_3\,Mg\\{}^1/_3\,Na\end{matrix}\right\}Fl + 2H_2O$. | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^5/_6\,Mg\\{}^1/_6\,Na\end{matrix}\right\}Fl + 2H_2O$. |
| Magnesiumkryolith (180°) + $CaCl_2$ | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^7/_{12}\,Mg\\{}^2/_{12}\,Ca\\{}^3/_{12}\,Na\end{matrix}\right\}Fl + 2H_2O$. | |
| Calciumkryolith (180°) + $MgCl_2$ | $Al_2Fl_6 + 6\left\{\begin{matrix}{}^4/_{12}\,Ca\\{}^5/_{12}\,Mg\\{}^3/_{12}\,Na\end{matrix}\right\}Fl + 2H_2O$. | |

Masse zu einer wasserklaren leicht beweglichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem milchweissen Email erstarrt, das in concentrirter Salzsäure unlöslich ist, in concentrirter Schwefelsäure aber, wenn auch langsam, sich löst.

Im offenen Röhrchen erhitzt, entweichen je nach der Höhe des Wassergehaltes grössere oder geringere Mengen von Wasser, die sich an den kälteren Wandungen des Röhrchens condensiren und stark saure Reaction gegen Lacmuspapier zeigen. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure geht sofort eine lebhafte Zersetzung vor sich; die Masse schäumt unter Ausstossung von nebelbildendem Fluorwasserstoffgas stark auf und hinterlässt einen schleimigen, breiigen Rückstand.

Ein Blick auf die Tabelle lässt schon erkennen, dass die auf gleiche Weise entstandenen Producte einerseits eine unverkennbare Aehnlichkeit und Gleichmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung besitzen, dass aber andererseits der Wassergehalt auffallende Abweichungen aufweist. Bei näherer Prüfung fällt es aber auch hier nicht schwer, eine unläugbare Gesetzmässigkeit zu erkennen. Reduciren wir zur leichteren Vergleichung die Formel sämmtlicher Verbindungen auf die gleiche Menge Fluoraluminium, so ist aus beiden Columnen, namentlich aber aus der ersten ersichtlich, dass der Wassergehalt abhängig ist von der Natur der in den Kryo-

lith substituirend eingetretenen Elemente; derselbe wächst in gleichem Maasse mit der Löslichkeit der einwirkenden Salze.[1]) Bei der Einwirkung des am wenigsten löslichen Chlorbariums auf den Kryolith ist am wenigsten Wasser aufgenommen worden, höher ist der Wassergehalt der Strontium enthaltenden Verbindungen, am höchsten hydratisirt sind die Magnesium-Substitutionsproducte. Es entspricht diese stufenweise Zunahme des Wassergehaltes vollkommen der an natürlich gefundenen, wie künstlich darstellbaren Salzen (z. B. Sulfaten, Nitraten etc.) bekannten Thatsache, dass die Bariumverbindungen wasserfrei oder wasserarm sind, und dass der Krystallwassergehalt bei den Strontium- und Calciumsalzen allmählich steigend bei den leichtlöslichen Magnesiumsalzen sein Maximum erreicht.

Die Versuche geben ferner Aufschluss über die oben (pag. 140) aufgeworfene Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf die Höhe des Wassergehaltes. Sie bestätigen den schon an manchen anderen Salzen[2]) festgestellten Erfahrungssatz, dass erhöhte Temperatur den Wassergehalt der gebildeten Verbindungen meistens herabdrückt.

Bei den Baryumverbindungen, die beide auf ein Molecül des ursprünglichen Kryoliths den geringen Gehalt von $^1/_2$ Mol. $H_2O$ zeigen, tritt dieser Erfahrungssatz allerdings nicht hervor. Wohl aber macht sich der Einfluss der Bildungstemperatur geltend bei den Strontium und Calcium enthaltenden Umsetzungsproducten. Bei 100° dargestellt enthalten sie auf ein Molecül Kryolith 2 Molecüle $H_2O$, bei 180° dagegen nur 1 Molecül. Die bei beiden Temperaturen entstandenen Magnesiumkryolithe weisen wiederum den gleichen Gehalt von 2 Mol. $H_2O$ auf 1 Mol. Kryolith auf, was jedoch mit der allen Magnesium-

---

[1]) Neben der Unlöslichkeit des $BaSO_4$, der geringen Löslichkeit des $SrSO_4$, der Schwerlöslichkeit des $CaSO_4$ und der Leichtlöslichkeit des $MgSO_4$ sei nur kurz auf die Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Salze verwiesen:

In 100 Theilen $H_2O$ lösen sich

| | $BaCl_2$ | $Sr(NO_3)_2$ | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ |
|---|---|---|---|---|
| bei 20° . . . . | 35,7 | 70,8 | ca. 80 | ca. 130 |
| bei 100° . . . | 58,8 | 101,1 | — | 366 |

nach Roscoe-Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. d. Chemie.

[2]) Nach Bischof, Chemische Geologie, Bd. II. pag. 127; vergl. auch noch Lemberg, Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 1877. pag. 475) scheidet sich aus einer gesättigten und bis nahezu 0° abgekühlten Lösung von $MgCO_3$ in mit $CO_2$ imprägnirtem Wasser beim Verflüchtigen der $CO_2$ das Salz: $MgCO_3 + 5\,H_2O$ ab, bei gewöhnlicher Temperatur fällt $MgCO_3 + 3\,H_2O$ und beim Verdunsten auf dem Wasserbade wasserfreies $MgCO_3$ aus. – Ferner scheidet sich aus einer Lösung von $Na_2CO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur das Salz: $(Na_2CO_3 + 10\,H_2O)$ aus, aber bei etwa 50° das wasserärmere $Na_2CO_3 + 7\,H_2O$.

salzen in besonderem Grade zukommenden Eigenschaft in Einklang steht, dass sie meist viel Krystallwasser in den Molecularverband aufnehmen und deshalb weniger von der Temperatur beeinflusst werden. Bei der Behandlung des nur 1 Mol. $H_2O$ enthaltenden Calciumkryoliths (180°) findet dementsprechend mit der Aufnahme von Magnesium sogar eine Zunahme des Wassergehaltes statt. — Ob und wie weit der mit der hohen Temperatur von 180° nothwendig verbundene höhere Druck in den Glasröhren die Höhe des Wassergehaltes beeinflusst hat, ist schwer zu entscheiden; doch darf nach den Versuchen Bunsen's, welche zeigen, dass der Druck allein weder das Auflösungsvermögen der Flüssigkeiten vermehren, noch wie erhöhte Temperatur Zersetzungen bewirken kann[1]), vermuthet werden, dass auch hier dem Druck an sich kein wesentlicher Einfluss auf die chemischen Kräfte, also auch nicht auf die Höhe des Wassergehaltes, zuzuschreiben ist.

Betrachten wir nun die Veränderungen, welche im wasserfreien Kern der Verbindungen vor sich gegangen sind, so ist bei sämmtlichen Versuchen eine Umsetzung des Kryoliths zu constatiren: das Natrium ist ausgeschieden und an seine Stelle sind die Metalle der alkalischen Erden eingetreten und zwar stets nach aequivalenten Mengen. Die zur Anstellung der Versuche Anregung gebende Vermuthung, ein in der Natur so zersetzlich sich zeigendes Mineral werde sich auch zu künstlichen Metamorphosirungen besonders eignen, hat sich also bestätigt. Die Erwartung jedoch, dass der gesammte Natriumgehalt gegen diese Elemente sich austauschen würde, hat sich nicht erfüllt; ein grösserer oder geringerer Rest desselben ist überall zurückgeblieben. — Wie vorauszusehen war, sind zwar bei so verschiedenen Temperaturen und nach so verschiedener Dauer der Einwirkung auch verschiedene Endproducte hervorgegangen; sehr merkwürdig aber ist der Umstand, dass innerhalb derselben Versuchsreihe die Umsetzung in gleich intensivem Grade verlaufen ist. Nach sechstägiger Einwirkung bei 180° sind von den 6 Atomen Natrium des Kryolithes ohne Ausnahme 4 Atome, also zwei Dritttheile durch aequivalente Mengen von Baryum, Strontium, Calcium oder Magnesium ersetzt worden; ebenso sind nach dreimonatlicher Behandlung bei Siedetemperatur durchweg an die Stelle von $^5/_6$ des Natriumgehaltes die vier Erdmetalle in den entsprechenden Mengen eingetreten.

Weiter ergiebt sich, dass von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Umwandlung vor Allem die

---

[1]) Vergl. Bischof, Chemische Geologie I. pag. 167.

Zeit ist. Für das nach einmonatlichem Digeriren mit Chlorcalciumlösung bei 100° erhaltene Product fand Lemberg[1]) eine dem natürlichen Pachnolith: $Al_2 Fl_6 + 6 (^2/_3 Ca + ^1/_3 Na)Fl + 2 H_2O$ sehr nahekommende Zusammensetzung, während der von mir in gleicher Weise dargestellte, aber drei Monate lang behandelte Calciumkryolith (100°) nach pag. 149 der Formel: $Al_2 Fl_6 + 6 (^5/_6 Ca + ^1/_6 Na)Fl + 2 H_2O$ entspricht, demnach einen weiter vorgeschrittenen Grad der Umsetzung repräsentirt; es verhalten sich die nach ein- und dreimonatlicher Wirkung eingetretenen Calciummengen wie 4 : 5. Je länger die Dauer der Einwirkung, desto tiefer eingreifende Veränderungen gehen in der molecularen Zusammensetzung der Doppelfluoride vor sich. — Nicht unwahrscheinlich möchte hiernach die Annahme erscheinen, dass das Natrium des Kryoliths bei nur genügend langer Versuchsdauer schliesslich vollständig ersetzt werden kann.

Wie der Wassergehalt der Verbindungen von der Höhe der Temperatur beeinflusst wird, so spielt die Temperatur eine nicht minder wichtige Rolle in Bezug auf den Grad der molecularen Umsetzung. Nach dreimonatlicher Einwirkung bei 100° sind $^5/_6$ des Natriumgehaltes, nach sechstägiger Behandlung bei 180° jedoch $^4/_6$ des Natriums durch die betreffenden Metalle vertreten worden. Wenn nun zwar in Folge der unverhältnissmässig längeren Dauer des Experimentes die Zersetzung im ersten Falle weiter vorgeschritten ist als im letztgenannten, so stellt sich dennoch, trotz des so bedeutenden Zeitunterschiedes, die Verschiedenheit der betreffenden Zersetzungsproducte als so gering dar, dass zweifelsohne gefolgert werden darf: der Grad sowohl wie die Schnelligkeit der Umsetzung ist abhängig von der Höhe der Temperatur; sie steigen und fallen mit dieser in demselben Verhältniss, natürlich nur unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze, bis zu welcher der Kryolith und seine Derivate ohne Zerfall des Molecüls erhitzt werden können.

Ein besonderes Interesse bietet noch das Ergebniss der Behandlung des Calcium- und Magnesiumkryoliths (180°) mit Magnesium- resp. Calciumlösungen. Wie schon bemerkt, wurden diese Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die einmal in den Kryolith eingetretenen Elemente Ca und Mg eine stabile Verbindung gebildet haben, oder ob sie sich aus derselben wieder entziehen (resp. ersetzen) lassen. Die quantitative Untersuchung ergiebt nun, dass die beabsichtigte wechselseitige Ersetzung der beiden Elemente weder in dem einen noch in dem anderen Falle eine vollständige gewesen ist, dass sie

[1]) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1876. pag. 620.

vielmehr erst bis zu einem gewissen Zwischenstadium vorgeschritten war, in welchem beide Elemente noch nebeneinander vorhanden sind. Trotz gleicher Versuchsbedingungen sind indessen auffallenderweise von den beiden Elementen nicht die gleichen Mengen ein- resp. ausgetreten. Die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Magnesiumkryolith (180°) erhaltenen Körpers führt nach pag. 155 zu der Formel:

$Al_2 Fl_6 + 6 (^7/_{12} Mg + ^2/_{12} Ca + ^3/_{12} Na) Fl + 2 H_2O$,

während der Magnesium-Calciumkryolith (180°) nach pag. 156 der Formel:

$Al_2 Fl_6 + 6 (^4/_{12} Ca + ^5/_{12} Mg + ^3/_{12} Na) Fl + 2 H_2O$

entspricht.

Beachtenswerth ist zunächst die in beiden Formeln zum Ausdruck kommende Thatsache, dass sowohl im Magnesiumkryolith (180°): $Al_2 Fl_6 + 6 (^2/_3 Mg + ^1/_3 Na) Fl + 2 H_2O$ als im Calciumkryolith (180°): $Al_2 Fl_6 + 6 (^2/_3 Ca + ^1/_3 Na) Fl + H_2O$ im zugeschmolzenen Rohr die noch vorhandene Natrium-Menge durch Eintritt von Ca resp. Mg verringert und von $^1/_3$ auf $^3/_{12} = ^1/_4$ reducirt worden ist. Es liefert diese Beobachtung einen weiteren Beleg für den schon pag. 160 beleuchteten Einfluss der Versuchsdauer auf den Grad der Ersetzung. — Als bemerkenswerthes Ergebniss der Versuche ist jedoch die partielle Vertretung des Magnesiums (beziehungsweise des Calciums) durch Calcium (beziehungsweise Magnesium) zu verzeichnen, wobei sich eine offenbare Verschiedenheit in der chemischen Verwandtschaft des Calciums und des Magnesiums kund giebt. Der Gehalt an Magnesium im Magnesiumkryolith (180°) wird nämlich durch das substituirend eintretende Calcium von $^8/_{12}$ auf $^7/_{12}$, also nur um $^1/_{12}$ erniedrigt, während im anderen Falle der Calciumkryolith viel mehr Ca abgiebt und dafür Mg eintauscht, indem sein Gehalt an Calcium von $^8/_{12}$ auf $^4/_{12}$, also um die Hälfte reducirt erscheint. Es folgt hieraus, dass der Magnesiumkryolith (180°) eine stabilere und schwieriger zersetzbare Substanz ist als der Calciumkryolith (180°), welcher dem Angriff von Magnesiumlösungen viel weniger Widerstand entgegen zu setzen im Stande ist.

Dass dies charakteristische Verhalten des Calcium- und Magnesiumkryoliths kein einzeln dastehendes ist, sondern in der Natur eine vollkommene Parallele bei den Calcium- und Magnesiumsilicaten findet, möge hier nur kurz ausgeführt werden. So fand Bischof [1]), dass eine Gyps-Auflösung mit Magnesia-

[1]) Bischof, Chemische Geologie Bd. I. pag. 48. u. Bd. II. pag. 199.

silicaten selbst nach längerer Versuchsdauer eine nur sehr geringe Zersetzung bewirkt. Auch LEMBERG [1]) stellte nicht nur durch Untersuchung natürlicher Gesteins-Metamorphosen, sondern auch durch zahlreiche Experimente fest, „dass (wie z. B. beim Serpentinisirungsprocesse) Kalk und Alkali in Silicaten leicht ersetzbar sind durch Magnesia, und dass die Magnesia eine grosse Neigung besitzt, wasserhaltige Silicate zu bilden.“ Dass diese letzte Eigenthümlichkeit des Silicats auch dem Fluorid zukommt, wird nicht nur durch den schon oben betonten hohen Wassergehalt der Magnesiumkryolithe bewiesen, sondern auch durch die mit dem Eintritt von Magnesium in den Calciumkryolith (180°) verknüpfte Aufnahme von 1 Mol. $H_2O$. — Ganz entsprechend dem hier gefundenen Verhalten der Fluoride, zeigte sich durchweg bei Behandlung der Silicate mit Salzlösungen, dass die Ueberführung von Magnesiasilicaten in Kalksilicate sehr viel schwieriger erfolgt als der umgekehrte Vorgang.

Sucht man nach einer Erklärung für die auffällige Erscheinung, dass durch gleiche Behandlung sowohl im Magnesiumkryolith (180°) das Mg durch Ca, als auch im Calciumkryolith (180°) das Calcium theilweise durch Magnesium ausgetrieben werden kann, so genügt hierzu die Affinitätslehre für sich allein nicht; denn dieselbe setzt voraus, dass diejenige Substanz, welche eine andere aus ihrer Verbindung austreibt, nicht wieder in dieser neuen Verbindung durch die von ihr eliminirte vertreten werden kann. Wir sehen uns vielmehr genöthigt, die vorliegenden Reactionen in die meist unterschätzte Anzahl derjenigen Processe einzureihen, bei welchen weniger der chemische Gegensatz, die Affinität, als vielmehr das Mengenverhältniss der in Berührung gebrachten Substanzen der die Wechselzersetzung bedingende und wesentlich beeinflussende Factor ist.

BERTHOLLET [2]) war es, welcher zuerst durch zahlreiche Versuche die Ansicht vertheidigte, dass die chemische Vereinigung und Zersetzung nicht nur durch die Verwandtschaft, sondern auch durch die Menge der einwirkenden Substanzen bestimmt werde. Neben BISCHOF [3]) und anderen Forschern betonte namentlich LEMBERG [4]), auf neue analytische Belege gestützt, „dass bei chemischen Umwandlungen von Silicaten

---

[1]) LEMBERG, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1872. pag. 214 u. 253., sowie ebendaselbst 1876: Silicatumwandlungen.

[2]) BERTHOLLET, Recherches sur les lois de l'affinité. Paris an IX. — BERTHOLLET, Essai de statique chimique. Paris an XI.

[3]) Chemische Geologie I. pag. 112 u. a. m.

[4]) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1876. pag. 526.

Massenwirkungen sich im höchsten Grade geltend machen und bei der Erklärung chemisch-geologischer Vorgänge sowohl wie bei der Anstellung von Versuchen nicht mehr übersehen werden dürfen." Die für Silicate nachgewiesene Geltung des Massenprincips findet also nach den von mir angestellten Versuchen auch Ausdehnung auf die Fluoride.

Die Thatsache, dass der Ueberschuss eines Zersetzungsmittels oft Wirkungen hervorbringt, welche bei Anwendung einer kleinen Menge desselben gar nicht wahrnehmbar werden, kann jedenfalls mit zur Erklärung der in so kurzer Zeit verhältnissmässig tief eingreifenden Veränderung des Kryoliths durch Salzlösungen bei 180° herangezogen werden. Wenn auch der erhöhten Temperatur jedenfalls der Hauptantheil an diesem Effect zugeschrieben werden muss, so ist es doch wahrscheinlich, dass auch die überwiegende Masse der in übersättigter Lösung wirkenden Salze nicht unwesentlich zu der raschen und starken Umsetzung beigetragen hat. —

Nachdem bisher die verschiedenen künstlich dargestellten Umwandlungsproducte des Kryoliths behandelt worden, möge nunmehr untersucht werden, inwieweit diese Kunstproducte unter den bis jetzt bekannten natürlichen Kryolithderivaten vertreten sind.

Schon eingangs ist darauf hingewiesen worden, dass die zahlreichen Drusenräume des Kryoliths eine Reihe von Umsetzungsproducten beherbergen. Bei der Analyse derselben ist bis jetzt in keinem ein Gehalt von Baryum oder Strontium nachgewiesen worden. [1]) Es kann uns dies nicht gerade sehr Wunder nehmen, wenn wir die geologische Verbreitung und die Mengenverhältnisse näher in's Auge fassen, in welchen die Lösungen dieser beiden Erden sich an den hydrochemischen Umsetzungsprocessen in der Natur betheiligen. Nach Bischof [2]) kommt das Baryum, und zwar meist als $BaCl_2$, wie auch die Strontianerde in manchen Mineralquellen vor; in sehr geringen, fast verschwindenden Mengen sind sie ziemlich allgemein verbreitet. Dass nun trotzdem keine Baryum- und Strontium-Substitutionsproducte des Kryolithes gefunden worden sind, erklärt sich wohl dadurch, dass die löslichen Baryum- und Strontium-Salze vorkommendenfalls auf ihrem Wege durch den Kryolith mit den häufiger in den Sickerwässern gelösten Sulfaten und Carbonaten unlösliche Verbindungen absetzen und so in ihrer zersetzenden Thätigkeit gehemmt werden. Dass aber die Existenz derartiger Metamorphosen möglich ist,

---

[1]) Amtlicher Bericht der Wiener Weltausstellung 1875. III. p. 668.
[2]) Chemische Geologie I. Auff., Bd. II. pag. 222, 225, 135; ibidem pag. 227, 229.

beweisen die von mir angestellten Versuche. — Bei weitem günstiger fällt die Parallelisirung der künstlichen und natürlichen Calciumkryolithe aus; denn die dem Kryolith aufsitzenden Fluoride sind fast sämmtlich aufzufassen als Calcium-Substitutionsproducte des Kryoliths (oder diesem nahestehenden Chodnewits).

Am besten untersucht ist der von A. Knop [1]) beschriebene Pachnolith: $Al_2\ Ca_2\ Na_2\ Fl_{12} + 2\ H_2O$, der 17,99 Ca und 10,35 Na verlangt; mit diesem stimmt das von Lemberg künstlich durch einmonatliche Behandlung des Kryolithes mit Chlorcalciumlösung erhaltene Product nahezu überein, während der von mir bei 180° dargestellte Calciumkryolith sich vom Pachnolith nur durch den Mindergehalt von 1 Molecül Wasser unterscheidet. — Vom Pachnolith nicht sehr verschieden ist der Thomsenolith (nach Hagemann [2]): tetragonaler Pachnolith) mit 14,51 pCt. Ca und 7,15 Na und etwas $SiO_2$. Er hat nach den Analysen von Wöhler, König, Jannasch dieselbe Zusammensetzung wie der „rhombische Pachnolith", und krystallisirt nach Krenner's [3]) neueren Untersuchungen ebenso wie der Pachnolith monoclin. — Einer der weniger scharf charakterisirten Abkömmlinge ist der Hagemannit [4]), welcher, neben 11,18 pCt. Ca, 8,45 pCt. Na, 2,30 pCt. Mg und 10,44 pCt. $H_2O$, eine ziemlich bedeutende, aber wohl kaum zum Molecül des Fluorids zu rechnende Menge von $SiO_2$ und $Fe_2O_3$ aufweist. — Noch nicht näher untersucht ist der nur wenig Calcium und Natrium enthaltende Ralstonit. [5])

Als Derivat des dem Kryolith nahe verwandten Chodnewit's: ($Al_2\ Fl_6 + 4\ Na\ Fl$) möge hier noch Erwähnung finden der mit den ebengenannten Fluoriden gleichfalls zu Evigtok gefundene Arksutit [6]), welcher aus dem Chodnewit hervorgegangen ist durch Eintreten von 7 pCt. Calcium an Stelle von Natrium.

Schliesslich gehört hierher noch der Gaearksutit, welcher nach Benzon [7]) aus Fluoraluminium und Fluorcalcium besteht und das (von den Grönländern „Seife" genannte und auch als solche benutzte) letzte Zersetzungsproduct des Kryoliths darstellt. Aus der kurzen Notiz über den Gaearksutit ist nicht zu entnehmen, ob diese gelatinöse Substanz als be-

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 1863. Bd. 127. pag. 63 ff.
[2]) Silliman, American Journal 92. No. 124. pag. 93, 94.
[3]) Neues Jahrb. f. Miner. 1877. pag. 504.
[4]) Ebenda 1866. pag. 246.
[5]) Silliman, Amer. Journ. 1871. pag. 30, 31.
[6]) Ibidem 1866. Bd. 42. pag. 94. — Vergl. ferner Naumann-Zirkel, Elem. d. Min. pag. 386.
[7]) Amtlicher Bericht der Wiener Weltausstellung 1875. III. pag. 670.

grenzte und constant zusammengesetzte Mineralspecies aufzufassen ist oder nur ein veränderliches Gemenge der letzten aus dem Zerfall des Kryoliths hervorgegangenen und unlöslichen Fluoraluminium- und Fluorcalcium-Reste bildet. Sollte sich ersteres herausstellen, so würde dadurch bewiesen werden, dass die vollständige Ersetzung des Natriumgehaltes dieser Aluminium-Natrium-Fluoride durch Calcium möglich; es würde ferner die Aussicht an Wahrscheinlichkeit gewinnen, dass man auch künstlich diese vollständige Zersetzung auf hydrochemischem Wege nachahmen könnte, wenn man nur die Versuchsdauer auf einen genügend langen Zeitraum ausdehnte.

Den künstlich dargestellten Magnesiumkryolithen entsprechende natürliche Verbindungen sind bisher nicht gefunden worden. Bei der Analyse eines Kryoliths sind zwar von Schiever [1]) geringe Mengen von Magnesium nachgewiesen worden, doch sind solche Fluor-Mineralien nicht bekannt, in welchen das Magnesium als hervorragender Bestandtheil auftritt wie das Calcium im Pachnolith. Dass es jedoch in die Zersetzungsproducte des Kryoliths eingeht, beweist der bis zu 2,30 pCt. steigende Magnesiumgehalt des Hagemannits.

Besonders hervorzuheben ist somit noch, dass die Zersetzbarkeit des Magnesiumkryolithes, welche nach pag. 161 geringer ist, als diejenige des Calciumkryolithes, nicht in Uebereinstimmung steht mit dem Auftreten der im Kryolith sich vorfindenden, natürlichen Substitutionsproducte desselben. Aus der grösseren Stabilität der Mg-Verbindungen sollte man schliessen, dass gerade sie und nicht, wie es in Wirklichkeit der Fall ist, die Calcium-Substitutionsproducte in der Mehrzahl vorkommen müssten; denn nach den angeführten Versuchen müssten Magnesium-haltige Lösungen auf Kryolith und selbst auf schon gebildeten Calciumkryolith in der Weise wirken, dass Magnesium in sich stets anreichernder Menge in den Kryolith einträte, Calcium und Natrium aber mehr und mehr ausgeschieden würden. Welche Umstände gerade das Vorherrschen der Calcium-Verbindungen verursachen, ist ohne nähere Kenntniss der localen Verhältnisse kaum zu ermitteln. Vielleicht ist diese Verschiedenheit des Vorkommens zurückzuführen auf die ganz verschiedenartige Wirkung einer concentrirten und erhitzten Lösung gegenüber einer sehr vedünnten und meist kalten Solution, wie sie einerseits bei unseren Versuchen, andererseits in der Natur zur Geltung kommt.

Die chemische Aehnlichkeit einzelner der natürlichen Begleiter des Kryoliths mit den künstlich aus diesem dargestellten Umwandlungsproducten berechtigt zu der sehr wahrscheinlichen

---

[1]) Hallesche Zeitschr. f. die gesammten Naturw. 1861. Bd. 18. p. 133.

Annahme, dass sich jene ebenso wie diese auf hydro-chemischem Wege durch Einwirkung von Salzlösungen gebildet haben. In der That ist es nicht nur das Regen- und Gebirgswasser, sondern vorherrschend das Seewasser, welches die Sickerwasser des Grönländischen Kryoliths bildet, da es häufig und namentlich bei hohen Springfluthen sich einen Weg zu dem in nächster Nähe des Meeres zu Tage gehenden Schacht bahnt [1]) und auf den zahlreichen Sprüngen und Spalten des durch den starken Frost aufgelockerten Gesteins zersetzend weiter vordringt. — Wie der Beginn einer chemischen Umsetzung im Mineralreich meistens zusammenfällt mit der Aufnahme von Wasser, so erscheint es auch im Hinblick auf den mehr oder minder hohen Wassergehalt aller Umwandlungsproducte für den Kryolith nicht unwahrscheinlich, dass seiner Umsetzung stets eine Wasseraufnahme vorhergeht, und dass erst das hydratisirte und dadurch leichter zersetzbare Mineral beim Zusammentreffen mit den im Meerwasser reichlich vorhandenen Calcium- und Magnesium-Salzen weiteren Umsetzungen anheimfällt. — Der Umstand, dass die künstlich erhaltenen Umsetzungsproducte selbst unter dem Mikroskope keine Krystallisation, sondern stets nur amorphe Ausbildung aufweisen, bedingt zwar einen gewissen Gegensatz zu den natürlichen, meistens in deutlichen Krystallen ausgebildeten Abkömmlingen des Kryolithes und lässt eine Identificirung der beiderseitigen Producte und Bildungsweisen vielleicht ein wenig gewagt erscheinen. Dieser Gegensatz wird aber, wenigstens theilweise, abgeschwächt durch die Thatsache, dass auch unter den natürlichen Vorkommnissen die amorphe Ausbildung nicht fehlt, in welcher Beziehung nur auf die Existenz der als schleimige Ueberzüge auftretenden letzten Umwandlungsproducte des Kryolithes, der sogen. „natürlichen Seife“ der Grönländer, hingewiesen zu werden braucht. — Die verhältnissmässige Kürze der Zeit und die gewaltsame Beschleunigung, welche für den Umsetzungsprocess bei den künstlich eingeleiteten Versuchen gegenüber den natürlichen, in ungemessenen Zeiträumen sich vollziehenden Gesteinsveränderungen charakteristisch sind, dürften wohl in erster Linie als die Ursachen der amorphen Ausbildungsweise anzusprechen sein.

Schliesslich mag noch besonders darauf hingewiesen werden, dass, wie die angeführten Versuche lehren, die Anwendung hoher Temperaturen nur beschleunigend auf die Veränderungen des Minerals einwirkt, dass wir aber zur Erreichung desselben Effects die Ursachen von ungewöhnlicher Energie uns ersetzt denken können durch schwächere aber auf längere

---

[1]) Benzon, Wiener Ausstellungsberichte 1875. III. pag. 670.

Zeiträume sich erstreckende Kraftäusserungen. Wir können also annehmen, dass alle von uns künstlich erhaltenen Producte auch in der Natur sich zu bilden im Stande sind, wenn nur die geeigneten Zersetzungsmittel gleichmässig und lange genug das Gestein durchfliessen; denn, noch einmal sei es mit den Worten Knop's [1]) betont: „es können continuirlich wirkende Lösungen Molecularbewegungen der starren Materie zur Folge haben, die, nach dem Satze: dass ein geologischer Effect das Product aus Kraft in Zeit ist, selbst bei geringer Intensität der Kräftewirkungen in langen Zeiträumen tief eingreifende Veränderungen in der Molecularconstitution der unorganischen Planetensubstanz hervorgebracht haben und noch hervorbringen."

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, die folgenden:

1. Der Kryolith wird durch Salz-Lösungen der alkalischen Erden Ba, Sr, Ca und Mg zersetzt.

2. Es findet hierbei ein Austausch in dem Sinne statt, dass die alkalischen Erden an Stelle des Natriums eintreten, während letzteres in Lösung geht.

3. Die Umsetzung geht stets nach aequivalenten Mengen vor sich.

4. Der Grad der Umwandlung ist abhängig von der Zeit, von der Temperatur und von dem Massenverhältniss der in Lösung einwirkenden Salze; er wächst mit diesen Componenten in gleichem Verhältniss. Bei gleichen Versuchsbedingungen treten von den Metallen gleiche (aequivalente) Mengen ein.

5. Der vollständige Austausch des Natriums gegen die Erdmetalle ist nicht gelungen; es ist jedoch wahrscheinlich, dass derselbe bei genügend langer Versuchsdauer erreicht werden kann.

6. Das substituirend in den Kryolith eingetretene Calcium oder Magnesium lässt sich theilweise wieder ersetzen durch Magnesium resp. Calcium, das Magnesium jedoch schwieriger als das Calcium.

7. Sämmtliche Umwandlungen sind begleitet von einer Wasseraufnahme, welche wahrscheinlich einer jeden Umsetzung vorangeht.

8. Der Wassergehalt der Umsetzungsproducte ist abhängig von der Natur des eintretenden Elementes; er wächst in demselben Verhältnisse mit der Löslichkeit des einwirkenden Salzes, im umgekehrten Verhältniss mit der Bildungstemperatur.

---

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1872. pag. 389.

9. Die künstlich erhaltenen Producte stehen theilweise den natürlichen Abkömmlingen des Kryolithes sehr nahe, so dass die Annahme einer ähnlichen Bildungsweise der letzteren auf hydrochemischem Wege berechtigt erscheint.

10. Die dem künstlichen Calciumkryolith gegenüber grössere chemische Stabilität des Magnesiumkryoliths entspricht nicht dem natürlichen Vorkommen, da in der Natur vorwiegend Calcium enthaltende Kryolithderivate bekannt sind.

11. Der Kryolith liefert eine grosse Reihe von Umwandlungsproducten, deren Zusammensetzung je nach der Verschiedenheit der einwirkenden Lösungen und Kräfte wechselt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrath Professor Dr. G. Wiedemann und Herrn Professor Dr. F. Zirkel, will ich nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und die Unterstützung, welche sie mir während meines Studiums in so reichlichem Maasse haben zu Theil werden lassen.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1881

Band/Volume: 33

Autor(en)/Author(s): Nöllner (Noellner) Alexander

Artikel/Article: Ueber einige kuÌˆnstliche Umwandlungsproducte des Kryolithes. 139-168