

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
**FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.**

BAND CXXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

auch die Molecular-Anordnung sein möge, ist, wie man sieht, die ganze Gruppe, d. i. der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} , nicht gesättigt. Es geht hieraus hervor, dafs seine Eigenschaft, sich mit 2 At. Brom oder 1 At. Jodwasserstoff zu verbinden, unabhängig ist von der Molecular-Structur der Kohlenwasserstoffe C_5H_{10} , und dafs die auf diese Art gebildeten Verbindungen eben so bezüglich der Molecular-Anordnung verschieden sein können, wie die isomeren Kohlenwasserstoffe selbst; denn im einen Falle wird sich das Brom, im anderen Falle werden sich das Jod und der Wasserstoff in den Theilen des Moleculs anlagern, wo es, der oben von mir gebrauchten Ausdrucksweise gemäß, *Lücken* giebt. Aber man begreift auch andererseits, dafs diese Verbindungen, wiewohl verschieden nach ihrer Molecular-Structur, in ihren Eigenschaften sich sehr nahe kommen. Deshalb habe ich oben gesagt, dafs auf so feinen Unterschieden beruhende Isomerien existiren können; dafs es unmöglich wäre, sie durch Versuche von der Art der von mir angestellten nachzuweisen, da diese verhältnismäfsig grobe Hülfsmittel genannt werden können, wenn es sich um die Entscheidung so delicates Punkte der Wissenschaft handelt.

Ueber Pachnolith, ein neues Mineral;

von *A. Knop*.

Wie einfach die chemische Zusammensetzung der kryolithartigen Doppelfluoride ist, so wenig klar sind ihre morphologischen Eigenschaften. Der Kryolith, dessen Zusammensetzung

seit Berzelius' Untersuchungen der Fluorverbindungen *) bei wiederholten Analysen von anderen Chemikern constant gefunden wurde, hat bis jetzt, trotz einer sich in der Grofskörnigkeit seiner späthigen Massen ausprägenden bedeutenden Krystallisationstendenz, noch keine eigentlichen Krystallformen wahrnehmen lassen. Aus seinen drei Spaltungsrichtungen, welche nicht nachweisbar von 90° abweichen und aus deren verschiedenen Graden der Vollkommenheit hat man sowohl auf ein quadratisches als rhombisches System geschlossen, während das optische Verhalten ebensowohl die Annahme des quadratischen (Kobell), als auch die des mono- und triklinometrischen Systems (Descloizeaux) zuläfst.

Bezüglich des noch wenig gekannten Chioliths hat Rammeisberg durch seine und Pearce's Analysen gezeigt, dafs die von Hermann und Chodnew gefundenen Unterschiede der Zusammensetzung in der Natur des Minerals begründet liegen, und dafs der einen Species die Formel $3 \text{NaFl} + 2 \text{Al}_2\text{Fl}_3$, der anderen, für welche der Namen Nipholith **) in Vorschlag gebracht worden, die Formel $2 \text{NaFl} + \text{Al}_2\text{Fl}_3$ zukomme, wiewohl beide äufserlich nicht von einander unterschieden werden können.

Kokscharow hat die Form des Chioliths an einem sehr kleinen Krystall zu bestimmen gesucht. Er hält sie für quadratisch und von der Combination P mit einem stumpferen $m P_{\infty}$, oder, da die Flächen der letzteren Form über die Polkanten der Grundform gebogen erscheinen, für ein $m P_n$, für welches n sehr grofs ist. Der Polkantenwinkel der Grundpyramide beträgt $107^{\circ} 32'$, die Mittelkante $113^{\circ} 25$ bis $30'$. Kokscharow empfiehlt übrigens bezüglich der Annahme

*) Pogg. Ann. I, 42.

**) Vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. vom Jahre 1847 u. 1848, S. 1228.

des Systems als eines quadratischen Vorsicht, weil Er seine Beobachtungen nur an Einem Krystall habe anstellen können und diejenigen Individuen, welche das Chiolithaggregat zusammensetzen, eher ein rhombisches als quadratisches Aussehen hätten.

Durch die Gefälligkeit der Herrn Fabrikanten Giulini in Ludwigshafen bei Mannheim war es mir in den letztvergangenen Osterferien gestattet, eine Sendung von 7000 Centnern Grönländischen Kryoliths durchsuchen zu dürfen. Mit dieser Gelegenheit verband ich die Hoffnung, Drusenräume mit krystallisirtem Kryolith zu finden. In der That waren hier zweierlei Arten des Vorkommens von Krystallen zu beobachten, welche beide der Vermuthung: sie seien Kryolith, Raum gaben.

Bei der einen Art *A* (Fig. 8 auf Tafel I) befanden sich auf der Oberfläche eines Stückes Kryolith Drusen von rechtwinklig-parallelepipedischen Krystallen, welche mit dreien, den (meist mit Eisenoxydhydrat überzogenen) Krystallflächen parallelen und ungleichwerthigen, vollkommenen Spaltungsrichtungen versehen waren.

Die Spaltungsrichtungen dieses Minerals schienen mit denen des unter ihm liegenden Kryoliths *) zusammenzufallen. Die Messung der Neigungen der Spaltungsflächen an den Krystallen war wegen unscharfer Spiegelung nicht mit Genauigkeit auszuführen, jedoch wurden die Winkel nahe 90° gefunden.

Die andere Art *B* des Vorkommens von Krystallen im Kryolith bestand in Drusen, deren Räume scheinbar durch Auflösung und Fortführung von Kryolithsubstanz gebildet und

*) Die quantitative Analyse einer etwa 1 Zoll tief unter der Druse entnommenen Probe ergab die für ihn charakteristische Zusammensetzung.

deren Wände nachträglich mit kleinen, stark glänzenden, farblosen und durchsichtigen Krystallen besetzt worden waren. Die Anordnung dieser Kryställchen ist bemerkenswerth. Sie sitzen größtentheils mit einem Ende normal auf rechtwinkelig sich schneidenden, die Drusenräume in Kammern eintheilenden Ebenen, welche auf dem Schnitt nur durch Linien, ohne fremde Substanz, markirt sind. Diese Ebenen verlaufen parallel mit den die Spaltbarkeit des Kryoliths indicirenden Zerklüftungen. Die Regelmäßigkeit in der Anordnung der kleinen Krystalle wird durch einen, bei reflectirtem Lichte lebhaft hervortretenden Parallelismus der Individuen unter sich erhöht. Diese Erscheinungen machen den täuschenden Eindruck, als seien die Krystalle unter dem krystallographisch orientirenden Einflusse des Kryoliths abgesetzt worden.

Beide Arten des Vorkommens, *A* und *B*, sind, wie die chemische Untersuchung lehrte, zwar durch ein und dasselbe Mineral gebildet, aber dieses Mineral ist nicht Kryolith, ebensowenig Chiolith oder Nipholith, sondern *es ist das Hydrat eines an Calcium sehr reichen Kryoliths*.

Sind durch gewisse physikalische Eigenschaften dieser Doppelfluoride wie durch die Geschichte ihrer Erkenntnifs veranlaßt, an gefrorenes Wasser erinnernde Namen für sie in Anwendung gebracht worden, so möge man mir erlauben, dieses neue Mineral (das reifartige Auftreten auf den Oberflächen des Kryoliths andeutend) mit dem Namen „*Pachnolith*“ (von *πάχνη*, Reif) zu bezeichnen.

Chemische Untersuchung des Pachnoliths. — Dieses Mineral ist, wie Kryolith, leicht durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Fluorwasserstoff aufschliesbar. Beim Erwärmen mit der Säure schwillt es kleisterartig auf und löst sich nach dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser bis auf einen Rest von Gyps auf.

Im Glasrohr vorsichtig und allmählig erhitzt entweicht neutral reagirendes Wasser, bei stärkerem Erhitzen entstehen saure Dämpfe. Erhitzt man das gepulverte Mineral rasch und stark, so zersetzt es sich unter Geräusch und Bildung eines weissen Nebels, der sich als Sublimat an den Glaswänden absetzt und dann nicht mehr flüchtig ist. Der Rückstand schmilzt alsdann leicht und rubig und erstarrt beim Erkalten zum weissen, stark durchscheinenden Email. Das Sublimat löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Chlorwasserstoff beim Erwärmen und reagirt mit Ammoniak auf Thonerde (Aluminiumoxyfluorid?).

0,612 Grm. des Minerals verloren im geschlossenen Platintiegel bei Rothgluth 0,078 Grm. = 11,98 pC. an Gewicht.

Nach Rammelsberg verliert der Chiolith unter denselben Verhältnissen nur 0,84 bis 0,96 pC. Die leichte Schmelzbarkeit hat der *Chiolith* mit dem *Pachnolith* gemein. Dieser gepulvert und mit Kalkerde gemengt, das Gemenge mit Kalkerde bedeckt und langsam zur Gluth erhitzt, läßt nur neutral reagirendes Wasser entweichen.

Nach dieser Methode wurde der Wassergehalt des Pachnoliths = 9,63 pC. aus dem Glühverlust bestimmt. Eine directe Bestimmung des Wassers, indem das gepulverte Mineral mit trockenem kohlen-saurem Natron in ähnlicher Weise, als vorher, in einem Platinschiffchen gemischt und dieses im Glasrohre unter einem trockenen Luftstrome geglüht, und das Wasser im Chlorcalciumapparat aufgefangen wurde, ergab 9,58 pC. Wasser.

Bei der Analyse wurden alle Bestandtheile direct bestimmt; das Fluor nach Wöhler's Methode aus dem Gewichtsverlust des aus einem Kohlensäureapparate entweichenden Fluorsiliciums; das Calcium theils als Kalkerde, theils als schwefelsaurer Kalk und das Natrium in Form von schwefelsaurem Natron. Schwierigkeiten bereitete die Trennung der

Basen RO von der Thonerde. Diese befand sich in einem so gelatinösen Zustande, daß sie nicht auswaschbar war; sie wurde deshalb so oft in Chlorwasserstoff gelöst und mit Ammoniak gefällt, lange gekocht und heiß filtrirt, bis die Filtrate nicht mehr mit Oxalsäure auf Kalkerde reagirten.

Das spec. Gew. des Pachnoliths wurde im gepulverten Zustande = 2,923 gefunden.

Die Analyse ergab :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Fl	—	—	—	50,79	—	—	50,79
Al	13,14	—	—	—	—	—	13,14
Na	12,00	—	—	—	—	12,31	12,16
Ca	17,13	—	—	—	17,72	16,89	17,25
HO	—	9,63	9,58	—	—	—	9,60
							102,94.

Die Formel $3 \left\{ \begin{smallmatrix} 3/5 \text{ Ca} \\ 2/5 \text{ Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{Fl} + \text{Al}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{ aq.}$ verlangt :

6 Fl =	114,0	51,12
2 Al =	27,4	12,29
$6/5$ Na =	36,0	12,38
$9/5$ Ca =	27,6	16,14
2 HO =	18,0	8,07

223,0 100,00.

Krystallographische Untersuchung des Pachnoliths. —

Ungeachtet der geringen Gröfse der Krystalle gaben doch manche derselben auf den Prismenflächen recht gute Spiegelbilder. Die Pyramiden waren durchgängig schwieriger meßbar. Zum Theil waren die Pyramidenflächen nämlich, durch einen treppenförmigen Bau (vgl. Fig. 9 auf Tafel I) der Krystallenden an die Spitze gedrängt, kaum mit dem bloßen Auge aufzufinden; zum anderen Theil zeigten sie, selbst da, wo sie recht normal entwickelt zu sein schienen, dennoch eine so feine Streifung, daß die Schärfe der Spiegelbilder auf ihnen wesentlich beeinträchtigt wurde. Aus den Mes-

sungen geht hervor, daß der Pachnolith dem rhombischen System angehört. Es wurden die (in Fig. 5, 6 und 7 auf Tafel I dargestellten) Combinationen : $\infty P . P$, $\infty P . O P . P$, und $\infty P . O P$ beobachtet. Da die in Fig. 8 dargestellten Krystalle einer genaueren Messung nicht fähig waren, so ist ihre Combination nur vermuthungsweise als $OP . \infty \bar{P} \infty . \infty \dot{P} \infty$ zu bezeichnen. Dünne Lamellen parallel OP gespalten verhielten sich im polarisirten Lichte wie eine optisch-zweiaxige Substanz. An den kleinen glänzenden Krystallen konnte nur eine vollkommene Spaltbarkeit nach OP beobachtet werden, die Spaltungsflächen nach anderen Richtungen waren aber wegen der Kleinheit der Individuen nicht zu erzeugen.

Zur Berechnung der Axenverhältnisse der Pyramide wurden die am schärfsten meßbaren Winkel $\infty P : \infty P = 81^{\circ} 24'$ und $98^{\circ} 36'$ (Mittel aus 12 nahe übereinstimmenden Messungen) und $P : \infty P = 154^{\circ} 10'$ (Mittel aus 5 Messungen), daher $P : P$ in der Mittelkante = $128^{\circ} 20'$ zu Grunde gelegt.

Aus ihnen folgt :

$$a : b : c \text{ (Hauptaxe)} = 0,8601 : 1 : 1,3469.$$

Sei X die makrodiagonale Polkante,

Y die brachydiagonale,

Z die Mittelkante,

ferner α die Neigung der makrodiagonalen Polkante zur Hauptaxe, β die der brachydiagonalen Polkante zur Hauptaxe, γ die der Mittelkante zur Makrodiagonalen, so ergibt sich :

	Durch Rechnung	Aus der Messung
X	$93^{\circ} 58'$	$94^{\circ} 42'$
Y	$108^{\circ} 8' *$	$108^{\circ} 40'$
Z	$128^{\circ} 20'$	$128^{\circ} 20'$

*) Kokscharow fand (vgl. oben) den Polkantenwinkel der Chiolithpyramide nahezu gleich groß, dagegen differiren X und Z gegen Seine Angaben so bedeutend, daß an eine Identität dieser Krystalle mit jenen wohl nicht zu denken ist.

	Durch Rechnung	Aus der Messung
α	36° 36'	—
β	32° 35'	—
γ	40° 42'	—
$\overline{P}\infty:\overline{P}\infty$, am Pol	73° 12'	—
$\check{P}\infty:\check{P}\infty$, am Pol	65° 10'	—
$\infty P:\infty P$	—	81° 24'
$\infty P:P$	—	154° 10'

Den chemischen Theil dieser Untersuchungen habe ich im hiesigen academischen chemischen Laboratorium ausgeführt. Für die mir hier so oft erwiesenen collegialischen und freundschaftlichen Unterstützungen von den Herren Professor Will und Dr. Th. Engelbach spreche ich meinen Dank aus.

Chlornatrium in Hexakisoctaëdern ; krystallographische Notiz von *Demselben*.

Es ist eine schon von Hauy (vgl. *Traité de Minéralogie* II, 193) mitgetheilte Erfahrung, dafs Kochsalz aus einer Lösung in Urin krystallisirt die Octaëderform annimmt. Um gröfsere Octaëder des Kochsalzes zu ziehen habe ich etwa 1 Pfund dieser Substanz in Urin aufgelöst und einer sehr langsamen Verdunstung überlassen. Nach etwa einem halben Jahre hatten sich am Boden des Gefäßes bis einen halben Zoll Axenlänge haltende octaëderähnliche Formen ausgeschieden, welche bei genauerer Besichtigung als deutlich ausgebildete Hexakisoctaëder erkannt wurden. Diese rein ausgebildeten Krystalle waren klar und durchsichtig, mit glänzenden, wiewohl nicht scharf spiegelnden Flächen.