

Synthetische Versuche in der Topasreihe

von

Alfred Reich.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1896.)

Durch Überleiten von Fluorsilicium über reine, wasserfreie Thonerde in Rothglühhitze hat Daubrée¹ vor etwa 45 Jahren ein Product erhalten, das ein specifisches Gewicht von 3·49 besass, ausgezeichnet durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Säuren war, und welches seiner Ansicht nach als Topas zu betrachten ist.

Daubrée hat gefunden, dass bei der Einwirkung des Fluorsiliciums auf Thonerde letztere eine Gewichtszunahme von 68—74·0% erfährt. Bei der Analyse des fraglichen Topases erhielt er auffallender Weise einen Fluorgehalt von nur 6·3%, während durch Aufnahme von 68% Fluorsiliciums der Fluorgehalt 29·57% betragen sollte, bei einer Zunahme von 74% sogar 31·07 sein müsste.

Die Angaben Daubrée's fanden indess kein Bestätigung, denn Sainte Claire Deville,² der ebenfalls Untersuchungen über das Verhalten der Thonerde gegen Fluorsilicium ausführte, gibt ausdrücklich an, dass es ihm niemals gelang, fluorhaltige Producte zu gewinnen; dagegen wird Staurolith gebildet, so wie dieses Mineral auch durch die Einwirkung von Fluoraluminium auf Kieselsäure entsteht. Sainte Claire Deville kommt auf Grund seiner Versuche zur Ansicht, dass der Topas nur auf wässerigem Wege entstanden sein kann.

¹ Annales des Mines, XIX., 694.

² Compt. Rend., LII., 780.

Sainte Claire Deville hat allerdings die Einwirkung des Fluorsiliciums auf Thonerde bei Weissglut vorgenommen, und demnach kann wohl die Möglichkeit vorliegen, dass er ein fluorhaltiges, topasartig zusammengesetztes Product, das sich vielleicht in einem früheren Stadium der Reaction gebildet, wieder zersetzt hat, zumal man durch die Untersuchungen von Klapproth¹ weiss, dass der Topas bei hoher Temperatur 20% an Gewicht verliert, also Zersetzung erleidet. Forchhammer, Rammelsberg und auch Sainte Claire Deville bestätigten, dass dieser Verlust bis auf 25% sich erhöhen kann.

Ausser den Versuchen von Daubrée und Sainte Claire Deville sind in der mir zugänglichen Literatur keine weiteren Angaben über synthetische Bildung von Topas zu finden.

Die späteren Untersuchungen sind zumeist analytischer Natur, und haben namentlich in letzter Zeit L. Penfield und Minor,² ferner P. Jannasch und Locke³ umfassende Arbeiten ausgeführt, auf Grund welcher neue Formeln des Topases entwickelt wurden.

Die widersprechenden Angaben von Daubrée und Sainte Claire Deville veranlassten mich, der Frage der künstlichen Topasbildung näherzutreten und zu entscheiden, ob überhaupt durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium Silicate, beziehungsweise Thonerde fluorhaltige Verbindungen entstehen.

Ich will gleich hier vorausschicken, dass durch die Wechselwirkung der genannten Verbindungen in ziemlich glatter Weise Producte gebildet werden, die in Hinsicht ihrer Zusammensetzung und ihrer krystallographischen Verhältnisse unbedingt als Topas anzusprechen sind, und will in den folgenden Blättern über meine Versuche und Erfahrungen Näheres berichten.

Die erste Formel für den Topas hat Rammelsberg⁴ aus den damals vorliegenden Analysen abgeleitet; er betrachtet

¹ Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie.

² Amer. Journ. Sc., XLVII, 387.

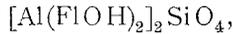
³ Zeitschr. für anorg. Chemie, VI., 321.

⁴ Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie.

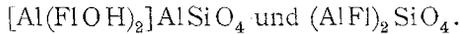
denselben als eine isomorphe Mischung von 5 Molekülen Thonerdedrittel-Silicat $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2]$ mit einem Molekül eines analog constituirten Kieselfluoraluminiumsilicates $[\text{Al}_2\text{SiF}_{10}]$ von der Formel $5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{SiF}_{10}$.

Penfield und Minor¹ und Jannasch und Locke² haben gefunden, dass der natürliche Topas stets schwankende Mengen von Wasser enthält.

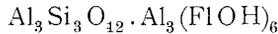
Penfield rechnete aus seinen Analysen die Formeln



beziehungsweise



Jannasch hingegen betrachtet den Topas als nach der Formel



aufgebaut.

Da die überwiegende Mehrzahl der natürlichen Topase einen Kieselsäure-Gehalt von 31·9—33·3% und einen Fluorgehalt von 20·5% im Maximum enthalten, war von vorneherein nicht zu erwarten, dass durch die Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde allein Topas entsteht, weil unter allen Umständen, bei noch so weitgehender Variation der Mengenverhältnisse der in Action tretenden Verbindungen immer nur Substanzen, mit zu geringem Kieselsäure- oder zu hohem Fluorgehalte entstehen könnten.

Deswegen habe ich, nicht so wie Daubrée reine Thonerde mit Fluorsilicium behandelt, sondern basische Aluminiumsilicate in Verwendung genommen. Eine Versuchsreihe wurde mit amorphen, basischen Aluminiumsilicaten, respective Gemischen von Thonerde und Kieselsäure durchgeführt, während bei einer zweiten Reihe künstlich dargestellte, krystallisirte Aluminiumsilicate der Einwirkung von Fluorsilicium ausgesetzt wurden.

¹ Amer. Journ. Sc., XLVIII., 387.

² Zeitschr. für anorg. Chemie, VI., 321.

Einwirkung von Fluorsilicium auf ein Gemisch von Thonerde und Kieselsäure.

Das hiezu verwendete Aluminium-Silicat wurde in der Weise gewonnen, dass eine Lösung von kieselsaurem Natron mit reinem Ätznatron versetzt wurde, so dass das Natron zur Kieselsäure im Verhältniss von 3 Molekülen zu einem Molekül $[3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$ sich befand.

Diese so bereitete Lösung wurde nun mit reiner Aluminiumsulfatsolution von bekanntem Gehalte gefällt, so dass bei der Umsetzung alles Natron von der Schwefelsäure gebunden war.

Beim Zusammenbringen der Flüssigkeiten bildet sich ein voluminöser, weisser Niederschlag, der beim Erwärmen dichter wird. Derselbe lässt sich anfänglich durch Decantation waschen. Später findet nur sehr allmählich eine Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit statt, und ich habe deshalb das Ganze in einen Dialysator gebracht und solange mit Wasser behandelt, bis in der austretenden Flüssigkeit keine Schwefelsäure nachzuweisen war.

Diese Reinigung ist ziemlich zeitraubend und führt nicht vollständig zum Ziele, zumal im Rückstande noch immer eine kleine Quantität von schwefelsaurem Natron enthalten war, die durch Dialyse nicht zu entfernen war.

Das geglühte, so gewonnene Aluminium-Silicat, beziehungsweise Gemisch gab bei der Analyse: 63·36% Thonerde und 35·91% Kieselsäure.

Dieses Verhältniss entspricht annähernd einer Mischung von 1 Thonerde und 1 Kieselsäure, welche 36·81% Kieselsäure und 63·19% Thonerde erfordern würde.

Dieses Aluminium-Silicat habe ich nun der Einwirkung von Fluorsilicium ausgesetzt. Hiezu wurde dasselbe erst am Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht, wobei es merklich dichter wurde, dann in der Achatschale fein gerieben und wieder zur Gewichtskonstanz geglüht. Das abgewogene Product wurde in ein Platinschiffchen gebracht, und dieses in ein Porzellanrohr eingeführt, welches im Innern mit einem Platinblech ausgekleidet war. Das Erhitzen wurde in einem gewöhn-

lichen Verbrennungsofen vorgenommen, die Temperatur auf heller Rothglut erhalten.

Das Fluorsilicium, das über diese glühende¹ Masse streichen gelassen wurde, ist in der gewöhnlichen Weise aus Fluorcalcium, Kieselsäure und rauchender Schwefelsäure dargestellt worden, und war durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure von Feuchtigkeit, durch Überleiten über Kieselsäure von Flusssäure befreit. Auf das Trocknen wurde besondere Sorgfalt verwendet und dazu das Gas durch mehrere lange, mit Phosphorpentoxyd gefüllte *u*-Röhren geleitet.

Die Aufnahme des Fluorsiliciums bei Rothglut erfolgt sehr rasch und nach circa 3 Stunden konnten bei den verschiedenen Versuchen Gewichtszunahmen, die zwischen 42·4—43·1% schwankten, constatirt werden.

Wenn nach dieser erreichten Gewichtszunahme noch weiter über die Masse Fluorsilicium streichen gelassen wurde, trat eine Veränderung oder Zunahme nicht mehr ein.

Beim Unterbrechen des Überleitens behufs Durchführung der Wägung, muss jedesmal das Product im Fluorsiliciumstrome erkalten gelassen werden; dann erst verdrängt man durch trockene Luft das in der Röhre und in den Apparaten befindliche Gas. Bei Ausserachtlassen dieser Vorsicht ist der Eintritt einer Gewichtskonstanz nicht herbeizuführen, da offenbar beim Abbrechen des Versuches, während sich die Massen noch im Glühen befinden, auch wieder theilweise eine Zersetzung eintritt.

Während vor der Einwirkung des Fluorsiliciums die Masse nicht die geringste krystallinische Structur erkennen liess, zeigt das fluorhältige Endproduct unter dem Mikroskop deutlich krystallinische Formen und war entschieden vollkommen homogen.

Herr Prof. Arzruni in Aachen, der meiner Arbeit ein grosses Interesse entgegenbrachte, war so liebenswürdig, dieses Product, wie auch die später zu beschreibenden Präparate krystallographisch zu untersuchen. Über dieses, aus dem amorphen Aluminium-Silicat dargestellte Product theilt mir Herr Prof. Arzruni freundlichst mit: »Undeutliche Krystalle, doppelbrechend, anscheinend rhombisch«.

¹ Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt.

Die Substanz wird weder durch Wasser, noch durch Säuren merkbar verändert; nur Vitriolöl scheint beim Erwärmen eine partielle Zersetzung hervorzubringen.

Bei der quantitativen Untersuchung dieses Productes habe ich zunächst die unangenehme Erfahrung gemacht, dass die bisher gebräuchlichen Aufschliessungsmethoden fluorhaltiger Silicate und die Bestimmung des Fluors zu sehr differenten Resultaten führen. Die von Berzelius angegebene Methode liefert nur annähernd stimmende Werthe, überdies ist die Durchführung derselben ausserordentlich umständlich und zeitraubend.

Die jüngst von Jannasch¹ beschriebene bestehende Methode der Analyse fluorhaltiger Silicate, welche er gelegentlich seiner »Chemischen Untersuchung des Topases« veröffentlicht hat, bei welcher der Aufschluss mit Bleioxyd vorgenommen wird, hat mir sehr schwankende Resultate geliefert, trotzdem ich genau nach seiner Vorschrift vorgegangen bin. Offenbar habe ich nicht diejenigen Cautelen ermitteln können, welche für das Gelingen der Analyse erforderlich sind.

Nach den vorliegenden Erfahrungen und meinen Beobachtungen hängt die Genauigkeit der Fluorbestimmung von dem Umstande ab, dass das Aufschliessen bei möglichst niedrigen Temperaturen erfolgt, und dass die Fällung des Fluors bei Abwesenheit von Ammonsalzen und Chloriden vorgenommen wird, da diese Salze nicht unerhebliche Quantitäten von Fluorcalcium zu lösen vermögen. Dass Fluorcalcium in Ammonsalzen löslich ist, hat bereits Berzelius² beobachtet.

Um diese Fehler zu vermeiden, habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen eine Methode der Analyse von fluor- und kieselsäurehaltigen Substanzen gefunden, die nach meinen Erfahrungen gut übereinstimmende Resultate liefert.

Zu diesem Ende wurde die Aufschliessung mit reinem Natriumhydroxyd (*e*-Natrio) vorgenommen. Selbstverständlich wurde das Natriumhydroxyd im Silbertiegel so lange erhitzt, bis dasselbe alles Wasser abgegeben hatte.

¹ Zeitschrift für anorg. Chemie, VI., 321.

² Gmelin-Kraut, II., 406.

Dieses so vorgerichtete Natriumhydroxyd (4—6 Theile Natriumhydroxyd auf 1 Theil Silicat) wurde rasch in kleine Stücke zerschlagen und mit der gepulverten aufzuschliessenden Substanz im Silbertigel gemischt¹

Bei einer weit unter Rothgluth liegenden Temperatur beginnt das Natriumhydroxyd zu schmelzen, und in wenigen Minuten ist das fluorhaltige Silicat vollkommen gelöst. Dabei findet nicht die Spur einer Verflüchtigung statt.

Man erhitzt, um die Aufschliessung zu vervollständigen, 15—20 Minuten und lässt erkalten.

Die Schmelze löst sich im heissen Wasser vollständig auf. Unvermeidlich ist dabei, dass sich etwas Silber vom Tiegel löst, beziehungsweise Bildung von Silberoxyd stattfindet, und daher sind in der Lösung nicht selten dunkelbraune Flocken oder Metallfitter suspendirt.

Ohne diese Ausscheidung erst zu filtriren, wird in die Lösung, welche in eine grosse Platinschale eingebracht wurde, durch eine Platinröhre Kohlensäure eingeleitet. Dadurch entsteht eine voluminöse Ausscheidung von Thonerde und etwas Kieselsäure.

Die Lösung mit dem Niederschlage wird am Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht und hierauf mit einer ganz concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat² im Überschusse versetzt und in mässiger Wärme wieder abdunsten gelassen.

So wie die Masse dicklich ist, wird neuerdings Ammoniumcarbonat zugesetzt und wieder abgedampft. Dieses Abdampfen mit Ammoniumcarbonat wird drei- bis viermal wiederholt. Dann erst wird mit warmem Wasser aufgenommen und der Niederschlag auf einem Platintrichter abfiltrirt und mit der bezeichneten Ammoniumcarbonatlösung vollständig ausgewaschen. Das Filtrat scheidet auf Zusatz neuerlicher Mengen vom Ammoniumcarbonat beim Eindampfen in der Regel keine Kiesel-

¹ Das Silicat ist nicht sehr fein zu pulvern, denn sonst kann bei der ziemlich plötzlichen Reaction ein Theil des Silicates verstäubt werden, da dasselbe von dem geschmolzenen Natriumhydroxyd nur schwer benetzt wird.

² Das gereinigte, käufliche Ammoniumcarbonat (carbaminsaures Ammon) wird in reinem Wasser ohne Ammoniak-Zusatz gelöst.

säure oder Thonerde mehr ab und erwies sich auch bei den diesbezüglichen Versuchen als kieselsäure- und thonerdefrei.

Der Niederschlag, der aus Thonerde und Kieselsäure besteht und geringe Mengen Silber, beziehungsweise Silberoxyd enthält, wird getrocknet, geglüht und hierauf mit kohlen-saurem Natronkali aufgeschlossen und zur Bestimmung der Kieselsäure und Thonerde in der bekannten Weise verwendet.

Das Filtrat, in dem die gesammte Menge von Fluor, an Natron gebunden, enthalten ist, wird eingedampft, um sämtliches Ammoniumcarbonat zu verflüchtigen; hierauf mit Essigsäure versetzt bis alles kohlen-saures Natron zersetzt ist und die Flüssigkeit saure Reaction besitzt. Nun wird eine filtrirte Lösung von Calciumhydroxyd zugegeben, bis die Reaction deutlich alkalisch ist, und eingedampft. Schon durch die Zugabe von Calciumhydroxyd tritt eine Abscheidung von Calciumfluorid ein, die sich beim Concentriren vermehrt. Gleichzeitig findet aber durch Anziehung von Kohlensäure Abscheidung von Calciumcarbonat statt. Der anfänglich flockige Niederschlag wird in der Wärme dicht. Sobald alle Flüssigkeit verdunstet ist, wird der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat scheidet bei weiterem Zusatz von Calciumhydroxyd in der Regel kein Fluorcalcium ab. Nur wenn eine zu geringe Quantität von Essigsäure zugesetzt war, wird eventuell beim zweiten oder dritten Eindampfen Fluorcalcium abgeschieden.

Der Niederschlag wird in der bekannten Weise getrocknet, schwach geglüht, hierauf mit verdünnter Essigsäure behandelt und das gelöste essigsäure Calcium vom unaufgelöst gebliebenen Fluorcalcium getrennt. Das gewogene Fluorcalcium wurde dann zur Controle durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium übergeführt.¹

¹ Zunächst habe ich einen Aufschluss, der aus Kieselsäure, Thonerde und einer bekannten Menge von Flussäure hergestellt war, untersucht. Der Aufschluss enthielt 0·1308 *g* Flussäure. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure und Thonerde wurden 0·2517 *g* Fluorcalcium = 0·1290 *g* Flussäure gefunden.

Ausserdem habe ich die Brauchbarkeit der eben beschriebenen Methode durch Untersuchungen einer Anzahl von Fluorverbindungen festgestellt. Endlich

Mit der beschriebenen Methode habe ich nun das durch Einwirkung von Fluorsilicium auf das Gemisch von Thonerde und Kieselsäure erhaltene Product untersucht und dabei folgende Werthe gefunden:

0·6510 g Substanz gaben 0·2750 g Kieselsäure, 0·2900 g Thonerde und 0·2950 g Fluorcalcium.

In 100 Theilen:

SiO ₂	42·24
Al ₂ O ₃	44·54
Fl.....	22·06
	108·84
ab O	9·28
	99·56

Die theoretische Zusammensetzung der analysirten Substanz, welche aus dem untersuchten Thonerde- und Kieselsäuregemisch durch Aufnahme von 41% Fluorsilicium entstanden ist, rechnet sich zu:

In 100 Theilen:

SiO ₂	42·46
Al ₂ O ₃	45·17
Fl.....	21·37
	109·00
ab O.....	8·99
	100·01

habe ich auch die Analyse eines vollkommen farblosen, durchsichtigen Topases von Utah, Thomas Range ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

0·8540 g Topas gaben 0·2740 g Kieselsäure; 0·4859 g Thonerde und 0·3190 g Fluorcalcium.

In 100 Theilen:

SiO ₂	32·08
Al ₂ O ₃	56·90
Fl.....	18·11
	107·09
ab O	7·66
	99·43

Vergleicht man die Resultate dieser Analyse mit den von Penfield (Amer. Journ. Sc., XLVII, 391) ausgeführten Analysen, so zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Vergleicht man die gefundenen mit den gerechneten Zahlen, so zeigt sich eine kleine Differenz im Aluminium- und Fluorgehalt. Dieselbe erklärt sich durch den Umstand, dass das zur Darstellung der Fluorverbindung verwendete Thonerde- und Kieselsäuregemisch, wie früher bemerkt, etwas schwefelsaures Natron enthält.

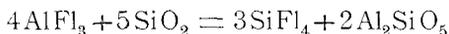
Die gefundenen Zahlen zeigen doch mit Bestimmtheit, dass bei der Bildung der fluorhaltigen Verbindungen eine Addition des Fluorsiliciums eingetreten ist, denn andernfalls müsste der Thonerde- oder Fluorgehalt wesentlich andere Werthe ergeben haben, wenn etwa ein Theil des Fluors mit dem Aluminium in Form einer flüchtigen Aluminiumverbindung ausgetreten wäre.

Der Umstand, dass nicht grosse Krystalle des neuen Körpers zu erhalten waren, hat mich bestimmt, die Einwirkung von Fluorsilicium auf bereits krystallisirte Aluminiumsilicate vorzunehmen.

Darstellung von krystallisirten Aluminiumsilicaten.

Frémy und Feil¹ wollen bereits durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Fluoraluminium ein krystallisirtes Aluminiumsilicat erhalten haben, das sie als Disthen betrachteten; dasselbe ist aber nach Angabe von Gmelin-Kraut² nach der Formel $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ zusammengesetzt und demnach nicht Disthen.

Ich habe die Versuche Frémy-Feil in etwas veränderter Form wiederholt. Beim Erhitzen von Fluoraluminium und Kieselsäure könnte bei Einhalten der folgenden Verhältnisse



ein Silicat von der Zusammensetzung der Disthen-Gruppe erhalten werden.

Als ich ein inniges Gemisch von Kieselsäure und Fluoraluminium im gegebenen Verhältnisse im Platintiegel lange am Gebläse bis zur hellen Gelbgluth erhitzte, trat anfangs lebhaft

¹ Compt. rend., LXXXII., 1032.

² Gmelin-Kraut, II., 818.

Entwicklung von Fluorsilicium ein, die späterhin träge verläuft und es nothwendig macht, um Gewichtsconstanz zu erzielen, 5—6 Stunden zu erhitzen. (Dabei habe ich circa 8 g des Gemisches in Arbeit genommen).

Das so gewonnene Product (*a*) stellt eine weisse, dichte, sehr harte Masse dar, die unter der Lupe deutlich krystallinische Structur zeigt. Die einzelnen Kryställchen erscheinen als dünne Nadeln, welche nach Herrn Prof. Arzruni's Beobachtungen entschieden rhombisch krystallisirt erscheinen, aber nicht homogen sind, da dieselben Korundblättchen enthalten. Die Analyse dieses Productes ergab:

0·3950 g Substanz gaben 0·0800 g Kieselsäure und 0·3100 g Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO ₂	20·25
Al ₂ O ₃	78·48

Die Darstellung des Aluminiumsilicates habe ich nun in grösserem Massstabe wiederholt, um zu versuchen, ein einheitliches korundfreies Product zu gewinnen, und habe daher circa 300 g des Gemisches von Fluoraluminium und Kieselsäure in einem unglasirten Porzellantiegel, der in einem hessischen eingebettet und doppelt verschlossen war, im Perrotofen allmählig erhitzt und endlich durch circa 12 Stunden in intensiver heller Rothgluth belassen. Ebenso wie das Anheizen allmählig vorgenommen wurde, ebenso langsam wurde das Abkühlen des Tiegels durchgeführt, um möglichst schöne Krystalle zu erhalten. Thatsächlich war der Tiegel mit einer deutlich krystallisirten, im Sonnenlicht lebhaft glitzernden Krystallmasse erfüllt, die indess auch ein Gemenge von Korund und einem nadelförmig krystallisirten Silicat darstellte. Dabei war zu beobachten, dass sich an der Innenwand des Tiegels und an der Oberfläche hauptsächlich Nadeln (*b*) vorfanden, während das Innere der Masse aus Korund (*c*) bestand, die mit wenig kleinen Krystallnadeln durchsetzt war.

Herr Prof. Arzruni hat über die krystallographischen Eigenschaften Folgendes ermittelt:

b) »Lange prismatische Krystalle, wahrscheinlich Andalusit: rhombisch, stark doppelbrechend, Ebene der optischen Axe parallel der Längenausdehnung der Krystalle; Endigungswinkel gemessen 70° (beziehungsweise 110°). Beim Andalusit (011): (0 $\bar{1}$ 1) = $70^\circ 10'$ (theoret. Werth). Begrenzung der Krystalle: Prisma, Basis zwei Domen {011} und {101}, wie beim natürlichen Andalusit; weiters ausser Korund und Andalusit nichts zu sehen.«

Durch die Analyse wurde festgestellt, dass dieses Product fluorfrei ist; sie ergab:

b) 0·6720 g Substanz gaben 0·0900 g Kieselsäure und 0·5807 g Thonerde.

c) 0·5560 g Substanz gaben 0·0290 g Kieselsäure und 0·5270 g Thonerde.

In 100 Theilen:

$\overbrace{\hspace{10em}}^b$	$\overbrace{\hspace{10em}}^c$
SiO ₂ 13·39	SiO ₂ 5·21
Al ₂ O ₃ 86·41	Al ₂ O ₃ 94·78

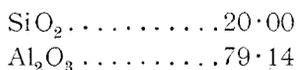
Leider war das Product etwas eisenhaltig; da offenbar aus dem hessischen Tiegel Eisen in die Masse gekommen war. Bei Wiederholung des Versuches im Platintiegel mit etwa 30 g des Gemisches unter denselben Verhältnissen wie früher im Perrot-ofen war im Tiegel eine deutlich krystallisirte, eisenfreie Substanz (*d*) enthalten, über deren Eigenschaften Herr Prof. Arzruni Folgendes mittheilt:

»Nadeln rhombisch; Platten hexagonal: Korund. Es ist nicht ausgeschlossen, dass neben Korund gerade eines der Silicate Al₂SiO₅ auftritt, vielleicht Andalusit oder Sillimanit, die beide rhombisch sind und beide die Ebene der optischen Axe parallel einer Vertical- (Längs-) Fläche besitzen. Für Andalusit spricht dessen Auftreten neben Korund in *b*.«

Schon dem Ansehen nach war bei dieser Darstellung weniger Korund gebildet worden, wie dies auch aus der Analyse hervorgeht.

0·7000 g Substanz gaben 0·1400 g Kieselsäure und 0·5540 g Thonerde.

In 100 Theilen:



Aus diesen Zahlen lässt sich berechnen, dass auf drei Moleküle des Silicates Al_2SiO_5 vier Moleküle Thonerde entfallen. Ein derartiges Gemisch würde verlangen in 100 Theilen:

	$3 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 4 \text{Al}_2\text{O}_3$	
	berechnet	gefunden
$\text{SiO}_2 \dots\dots\dots$	20·02	20·00
$\text{Al}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots$	79·98	79·14

Die bisher beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass bei Verwendung grösserer Substanzmengen und Anwendung möglichst hoher Temperaturen auch grössere Krystalle des Aluminiumsilicates erhalten werden.

Deshalb wurde noch ein Versuch mit 500 g des Gemisches unternommen und das Erhitzen in einem mit Regenerativfeuerung betriebenen Glasofen vorgenommen. Die Mischung aus Fluoraluminium und Kieselsäure wurde in einen für diesen Zweck eigens gefertigten topfförmigen Tiegel eingetragen, der mit einem Deckel verschlossen war. Der vorgewärmte verschlossene Tiegel wurde durch eine im Versetzstein des Ofens angebrachte Öffnung eingeführt. Die Temperatur in diesem Raume war so hoch, dass grössere Nickelquantitäten in kurzer Zeit sich verflüssigten. In diesem Raume verblieb der Tiegel circa 24 Stunden und wurde nach dem Herausholen im Kühl-Ofen langsam erkälten gelassen.

Nach dem Erkalten zeigte sich an der Oberfläche der stark gesinterten Masse eine reichliche Menge von schönen, glänzenden, kleinen, zu Drusen verwachsenen, harten Krystallen, die entschieden rhombisch krystallisirten und offenbar identisch mit den Nadeln waren, die bei früheren Versuchen erhalten wurden. Daneben war auch das Auftreten von geringen Korundquantitäten wahrzunehmen.

Im Inneren der Masse dagegen war in überwiegender Menge Korund vorhanden.

Die abgelösten Krusten der nadelförmigen Krystalle (*e*) wurden durch sanftes Drücken zerkleinert und konnten leicht durch Absieben von der Hauptmenge des Korund getrennt werden. Schliesslich wurden die Nadeln noch mit der Lupe ausgesucht und so gut wie möglich isolirt.

Leider konnte dieses schon krystallisirte Product nicht krystallographisch untersucht werden, da Herr Prof. Arzruni inzwischen eine wissenschaftliche Forschungsreise nach Amerika angetreten hatte.

Die Analyse dieser ausgesuchten Krystalle (*e*), von welchen ich circa 20 g gesammelt habe, ergab:

0·6010 g Substanz gaben 0·1460 g Kieselsäure und 0·4530 g Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO ₂	24·29
Al ₂ O ₃	75·37

Bei allen diesen Versuchen konnte eine einheitliche Substanz nicht gewonnen werden, da unter allen Umständen neben Korund ein andalusit- oder sillimanitartiges Silicat gebildet wird.

Eine völlige Scheidung des Korunds von dem andalusitischen Silicate war auf mechanischem Wege wegen der Kleinheit der Krystalle nicht zu erzielen. Ebenso führten Trennungsversuche, die ich nach den von Retgers und V. Goldschmidt¹ beschriebenen Methoden durchzuführen versuchte, nicht zum Ziele, da die nadelförmigen Krystalle vielfach von Korundblättchen durchwachsen waren. Deshalb musste ich auch mein Vorhaben, die Einwirkung von Fluorsilicium auf das reine Aluminiumsilicat (Al₂SiO₅) durchzuführen, aufgeben und konnte nur die mechanisch ausgesuchten analysirten Producte *a*, *d* und *e* der Einwirkung von Fluorsilicium unterwerfen.

¹ V. Goldschmidt, Über Verwendbarkeit einer Kaliuecksilberjodidlösung bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. Separatdruck aus dem Jahresberichte für Mineralogie, 1881.

II. Einwirkung von Fluorsilicium auf die krystallisirten Aluminiumsilicate.

Die drei erwähnten Producte nehmen bei entsprechender Temperatur Fluorsilicium in reichlichen Quantitäten auf. Doch war die Reactionsgeschwindigkeit sehr verschieden von jener, die ich bei dem amorphen, früher untersuchten Gemisch beobachtet habe, und scheint dieselbe mit der Dichtigkeit und Grösse der Krystalle in Zusammenhang zu stehen. Die Aufnahme des Fluorsiliciums erfolgt, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, bei Temperaturen, die unter 600° C. liegen, nicht. Am besten vollzieht sich die Addition bei heller Rothgluth. Auch bei diesen Versuchen wurde wieder auf exacte Trocknung des Fluorsiliciums besonders Bedacht genommen. Nach dem Erhitzen wurde wie früher im Fluorsiliciumstrome erkalten gelassen und erst dann das Gas durch trockene Luft verdrängt.

Die Partie *a*, von der ich 1·8270 g verwendet habe, nahm innerhalb zwei Stunden um 0·6940 g zu. Zunahme 38%. Beim Wiederholen des Erhitzens im Fluorsiliciumstrome war eine Gewichtsveränderung nicht mehr herbeigeführt worden.

Das Reactionsproduct war etwas zusammengesintert, von weisser Farbe und liess nur im directen Sonnenlicht erkennen, dass es aus kleinen Krystallen (α) bestand, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, scharf ausgebildete Blättchen erschienen.

Die Substanz war schwierig zu pulvern und erwies sich Säuren gegenüber so gut wie unangreifbar.

Die Partie *d*, von der ich 4·0720 g in Verwendung zog und welche grösser krystallisirt war, nahm Fluorsilicium träge auf und musste, um Gewichtsconstanz zu erlangen, das Erhitzen dreimal zu je drei Stunden wiederholt werden. Zunahme 37·6%.

Das fertige Additionsproduct war im äusseren dem vorher beschriebenen ähnlich und erwies sich homogen. Die einzelnen Krystalle (δ) waren jedoch wesentlich grösser als bei α .

Die gross krystallisirte Partie *e*, von der ich 0·7590 g für einen Versuch verwendete, musste ich elfmal zu je drei Stunden

erhitzen, um Gewichtsconstanz zu erzielen. Beim ersten Erhitzen betrug die Aufnahme circa 8%, später wurde durch ein einmaliges Erhitzen kaum 3% aufgenommen. Weiterhin verlangsamte sich die Reaction derart, dass durch ein dreistündiges Erhitzen höchstens 1% Fluorsilicium zugeführt wurde. Die Zunahme betrug bis zum Eintritt der Gewichtsconstanz 0·2515 g, d. i. 32·28%.

Das Reactionsproduct war deutlich krystallisirt und hatte das specifische Gewicht von 3·59. Mit der Lupe konnte man einzelne gut ausgebildete Krystalle (ϵ) erkennen. Unter dem Mikroskop erschien die Masse vollkommen homogen.

Die Analyse dieser durch Einwirkung von Fluorsilicium erhaltenen Substanzen ergab:

- α) 0·7260 g Substanz gaben 0·2399 g Kieselsäure, 0·3994 g Thonerde und 0·2995 g Fluorcalcium.
 δ) 0·6560 g Substanz gaben 0·2081 g Kieselsäure, 0·3695 g Thonerde und 0·2713 g Fluorcalcium.
 ϵ) 0·6750 g Substanz gaben 0·2185 g Kieselsäure, 0·3850 g Thonerde und 0·2520 g Fluorcalcium.

In 100 Theilen:

	α	δ	ϵ
SiO ₂	33·04	31·70	32·37
Al ₂ O ₃	55·01	56·32	57·03
Fl	20·09	20·13	18·17
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	108·14	108·15	107·57
ab O	8·45	8·47	7·65
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99·69	99·68	99·92

Meine Producte waren, wie zu erwarten, vollkommen wasserfrei.

Die mitgetheilten Analysen zeigen weiters, dass Addition von Fluorsilicium eingetreten ist, ohne dass eine flüchtige Verbindung (etwa Fluoraluminium) ausgetreten wäre. Dies beweist der Umstand, dass die gefundenen Percentgehalte mit jenen, die sich aus der Zusammensetzung der Producte α , δ und ϵ und den angegebenen Gewichtszunahmen, welche dieselben durch die Aufnahme von Fluorsilicium erfahren haben, rechnen

lassen, in Übereinstimmung stehen, wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt:

	a+38% Fluor-silicium		b+37·6% Fluor-silicium		c+33·28% Fluor-silicium	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
SiO ₂ . . .	30·66	33·04	30·50	31·70	32·68	32·37
Al ₂ O ₃ . .	57·39	55·01	57·84	56·32	56·82	57·03
Fl	20·23	20·09	20·11	20·13	18·29	18·17

Vergleicht man diese Zahlen mit den neueren, in der Literatur verzeichneten Topasanalysen, so ergibt sich, dass die von mir gefundenen Werthe für die synthetisch dargestellten Producte mit jenen in ziemlicher Übereinstimmung stehen, und man kann sohin diese künstlich gewonnenen Substanzen wohl als identisch mit Topas bezeichnen.

I.

	Untersucht von							
	Klemm ¹		Groddeck ² Mont Bischoff	Genth ³ Stoneham	Jannasch ⁴			
	Freiburg	Miask			Brasilien		Ilmengebirge	Schneckenstein
SiO ₂ . . .	33·32	33·47	33·24	32·03	32·89	33·03	32·80	33·34
Al ₂ O ₃ . .	56·35	56·53	57·02	57·18	56·63	56·49	55·02	54·87
MgO . . .	—	—	—	—	0·39	0·35	—	—
K ₂ O . . .	—	—	—	—	0·39	0·52	0·42	0·40
Na ₂ O . .	—	—	—	—	0·28	0·36	0·59	0·59
Fl	17·45	17·17	17·64	18·83	12·96	13·06	16·91	16·94
H ₂ O . . .	—	—	—	—	2·82	2·66	1·02	1·28
Ca O . . .	—	—	0·83	—	—	—	—	—

¹ Jahrb. der Mineral., 1874, S. 189.

² Zeitschrift der geolog. Gesellschaft, XXXVI., 647.

³ Separat Abdr. aus der Zeitschrift vom Laborat der Universität Pennsylvania.

⁴ l. c., VI., S. 324.

II.

	Untersucht von Penfield ¹					
	Utah Thomas Range	Nathrop Colorado	Japan	Schneckenstein	Stoneham	Brasilien
SiO ₂	31·93	32·23	32·28	32·82	32·28	32·53
Al ₂ O ₃	56·26	56·01	56·61	55·41	56·33	55·67
Ca O	—	—	—	—	—	—
Mg O	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	0·19	0·29	0·57	0·93	1·04	2·45
Fl.....	20·33	20·42	19·41	18·50	18·56	15·48

Rechnet man die mitgetheilten Analysen auf 100% um, so ergeben sich die Zusammensetzungen

	α	δ	ε
Si.....	15·47	14·84	15·11
Al	29·28	29·91	30·21
Fl.....	20·16	20·17	18·17
O	35·09	35·08	36·50,

woraus sich die Atomverhältnisse in folgender Weise rechnen :

	Si	Al	Fl	O
α	0·55	1·09	1·07	2·19
δ	0·53	1·11	1·06	2·19
ε	0·54	1·12	0·96	2·28,

das ist annähernd

	Si	Al	Fl	O
α	1	2	2	4
.....	1	2	2	4
ε	1	2	2	4

¹ Amer. Journ., Sc., 392.

Diese Atomverhältnisszahlen sind identisch mit jenen, welche Jannasch und Locke¹ und auch Penfield² aus ihren Analysen abgeleitet, und welche sie ihren Topasformeln zu Grunde gelegt haben.

Dass meine Producte wirklich als Topas anzusprechen sind, beweisen die Untersuchungen, die Herr Prof. Arzruni vorzunehmen so freundlich war und über die er Folgendes mittheilt:

α) »Krystalle rhombisch — Topas. Die spitzen Endigungen entsprechen einem Doma {041}, welches nicht häufig vorkommt, jedoch beim Topas von Cerro Mercado (Mexico) und, was wichtiger, beim Topas aus den Lipariten von Utah bekannt ist. Wichtig ist, dass letzterer sich bei hoher Temperatur gebildet haben muss.

Gemessen (041).($\bar{0}\bar{4}1$) 55° 5' (beziehungsweise 124° 5');
Theorie 124° 41'.

Die Untersuchungen von δ ergaben: Krystallsystem rhombisch — Topas. Endigung gemessen: 126° 5'—124° 5', Theorie wie oben. Für (041).($\bar{0}\bar{4}1$) = 124° 41'«. ³

Beweisen schon die mitgetheilten Analysen und die mikroskopischen Messungen des Herrn Prof. Arzruni die Identität meiner Substanzen mit Topas, so wird dies noch weiters erhärtet durch das gleichartige Verhalten derselben in hoher Temperatur mit jenem des Topases.

Bekanntlich hat Klapproth, Forchhammer, Sainte Claire Deville und Rammelsberg gefunden, dass Topas beim Glühen zersetzt wird, und ein fast fluorfreies Product zurückbleibt.

Dabei erleidet er einen Gewichtsverlust, der entsprechend dem höheren oder geringeren Fluorgehalt ist.

Rammelsberg ist der Ansicht, dass nicht nur Fluorsilicium, sondern auch Fluoraluminium sich verflüchtigt.

¹ l. c., VI.

² l. c., VI.

³ Alle ausgeführten Messungen wurden unter dem Mikroskop an ebenen Winkeln vorgenommen, sind daher nur als annähernd genau anzusehen, scheinen mir aber für die Bestimmung vollkommen beweisend zu sein.

Meine künstlich gewonnenen Topase verlieren bei Temperaturen, die unter Rothglut liegen, nichts an Gewicht; wenn dieselben aber, fein gerieben, auf dem Gebläse erhitzt werden, tritt Zersetzung ein. Um Gewichtsconstanz zu erhalten, muss man mehrere Stunden erhitzen. Der Glührückstand stellt eine mikrokrySTALLINISCHE Masse dar, welche noch sehr kleine Mengen von Fluor enthält.

0·8170 g des fein geriebenen Productes δ verloren 0·1440 g.

Für 100 Theile 17·62%.

Die Analyse ergab:

0·5615 g Substanz gaben 0·1660 g Kieselsäure und 0·3815 g Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO ₂	29·56
Al ₂ O ₃	67·95
	97·51

Die Zahlen stehen in Übereinstimmung mit jenen, die ich erhalten habe, als ich den Topas von Utah, Thomas Range, geglüht habe.

0·7745 g Substanz verloren 0·1235 g.

Für 100 entsprechend 15·94%.

Der Rückstand ergab bei der Analyse:

0·5190 g Substanz gaben 0·1555 Kieselsäure und 0·3640 g Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO ₂	29·96
Al ₂ O ₃	70·13

Wie ich eingangs erwähnt habe, hat Sainte Claire Deville¹ beim Erhitzen von Thonerde im Fluorsiliciumstrome bei Weissglut eine Verbindung gewonnen, die 29·1% Kiesel-

¹ Compt. Rend., LII., 780.

säure und 70% Thonerde enthielt, die von ihm als Staurolith bezeichnet wurde. Dass hier ein Product gebildet wird, welches mit dem beim Glühen des künstlichen oder natürlichen Topases nahezu identisch in seiner Zusammensetzung ist, beweist auch, dass Sainte Claire Deville jene Temperatur, bei der die Bildung des Topases durch Fluorsilicium stattfinden kann, weit überschritten hat.

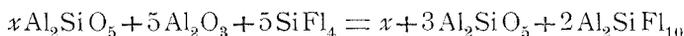
Beim Glühen des künstlichen oder des natürlichen Topases kann nicht allein Fluorsilicium verflüchtigt werden, denn sonst müsste der Rückstand dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie das Aluminiumsilicat, das zur Bildung verwendet wurde. Da aber eine Anreicherung von Kieselsäure im Rückstande stattgefunden hat, so bleibt nur die Annahme übrig, dass entweder Verflüchtigung von Fluoraluminium eintritt oder aber, dass neben Fluorsilicium auch freies Fluor entweicht. Leider habe ich diese Frage nicht entscheiden können, da mir die hiezu nothwendigen Platinapparate nicht zur Verfügung gestanden sind.

Aus den mitgetheilten Resultaten ergibt sich die auffallende Thatsache, dass die verschiedenen Gemische von Aluminiumsilicaten und Thonerde (Andalusit und Korund) bei der Einwirkung von Fluorsilicium gleiche Producte hinsichtlich der krystallographischen Verhältnissen bilden, demnach scheint die Thonerde des Gemisches in erster Linie bei der Bildung des Topases durch die Einwirkung von Fluorsilicium betheiligt zu sein.

Diese Thatsache scheint die von Rammelsberg¹ ausgesprochene Ansicht zu bestätigen. Rammelsberg betrachtet nämlich den Topas als isomorphe Mischung des Silicates Al_2SiO_5 mit $\text{Al}_2\text{SiFl}_{10}$ (einer dem Andalusit analog zusammengesetzten Fluorverbindung). Daraus liesse es sich erklären, dass eine Reihe von Producten von verschiedener Zusammensetzung gleiche krystallographische Eigenschaften besitzen.

Es könnten zum Beispiel aus einem Gemenge von Thonerde und Aluminiumsilicat durch Fluorsilicium nach der Gleichung

¹ Rammelsberg, Mineral-Chemie.



Producte entstehen, die gleiche krystallographische Eigenschaften besitzen und auch eine Zusammensetzung haben, die innerhalb der für den Topas gefundenen, ziemlich differenten Werthe fällt. Mithin könnte jedes derartige Gemisch bei Einwirkung von Fluorsilicium topasartige Körper bilden.

So lässt sich aus den Analysen von δ zum Beispiel rechnen, dass dasselbe auf 37 Moleküle Al_2SiO_5 , 9 Moleküle $\text{Al}_2\text{SiFl}_{10}$ enthalten würde.

Groth¹ drückt die Zusammensetzung des Topases durch die Formel $\text{Al}_2\text{SiFl}_2\text{O}_4$ aus. Da aber Penfield und Minor,² sowie Jannasch und Locke³ gezeigt haben, dass viele natürliche Topase chemisch gebundenes Wasser enthalten, kann obige Formel nur für die wasserfreien Geltung haben. Penfield und Minor erklären die Verschiedenheit die die Topase betrifft ihrer krystallographischen Eigenschaften und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zeigen, dadurch, dass sie annehmen, dass im Topas ein isomorpher Ersatz des Fluors durch Hydroxyls eintreten kann. Demgemäss ertheilen sie den wasserhältigen Topasen die Formel



Jannasch und Locke leiten aus ihren Analysen und Betrachtungen die verdreifachte Formel ab.

Obschon die Aufstellung einer Constitutionsformel für den Topas, über dessen Moleculargewicht sich nichts ermitteln lässt, als verfrüht erscheint, umsomehr als auch die Reactionsverhältnisse desselben nicht genügend erforscht sind, will ich doch bemerken, dass sich die Bildung desselben aus einem Gemenge von Thonerde und Al_2SiO_5 auch bei Festhalten der Grothischen Formel erklären lässt. So könnte im Sinne der Gleichung

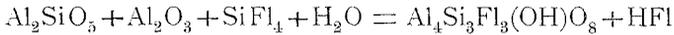


¹ Tabellar. Übersicht der Mineralien.

² I. c., VI.

³ I. c., VI.

die Bildung eines Topases eintreten. Die wasserhältigen könnten dann durch gleichzeitige Einwirkung von Fluorsilicium und Wasserdampf auf das Gemisch von Thonerde und Aluminiumsilicat entstanden gedacht werden. So würde



einen wasserhältigen Topas erzeugen. Durch Veränderung der Wassermenge würden Producte mit differentem Wassergehalte resultiren.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, dass zunächst eine Reihe von Versuchen ausgeführt werden müsste, um über die Constitution des Topases nähere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Erstlich wäre das Verhalten des Fluorsiliciums gegen reines Aluminiumsilicat (Andalusit, Sillimanit) festzustellen.

Weiters müsste die Einwirkung von wasserfreier Flusssäure auf Aluminiumsilicate und auf Gemische von Thonerde und Kieselsäure in höherer Temperatur untersucht werden, da es nicht ganz ausgeschlossen erscheint, dass dabei wasserhältige topasartige Producte entstehen könnten.

Endlich müsste auch in der früher angedeuteten Weise die Zersetzung, welche der Topas in hoher Temperatur erleidet, studirt werden.

Derartige Versuche konnte ich einstweilen meiner beschränkten Zeit wegen und des Mangels der hiezu nothwendigen Platinapparate nicht vornehmen.

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Arzruni von der technischen Hochschule in Aachen, der die krystallographischen Bestimmungen in ausserordentlich liebenswürdiger Weise übernommen und durchgeführt hat, hier an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Weiterhin sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, unter dessen Leitung die Arbeit durchgeführt wurde, für die vielfachen Unterstützungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.