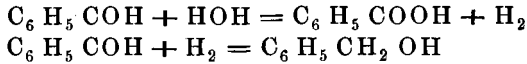
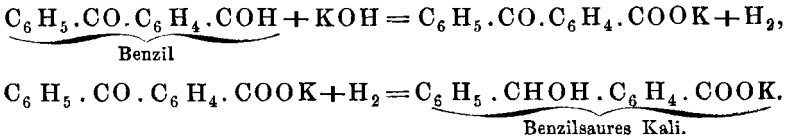


küle Benzaldehyd in Benzylalkohol verwandelt, gemäss folgenden Gleichungen:



Auch die Bildung der Benzilsäure aus Benzil beim Kochen mit alkoholischem Kali wird leicht verständlich; sie verläuft in folgenden beiden Phasen:



Ferner eröffnet uns die Beständigkeit der aromatischen Carbonsäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat einerseits, und die Möglichkeit der Darstellung derselben durch Zersetzung der Ketone andererseits die Aussicht auf eine Reihe interessanter Untersuchungen, zugleich bietet sie uns eine neue Methode zur Synthese aromatischer Dicarbonsäuren, insofern es nicht unwahrscheinlich erscheint, dass die Benzoylbenzoësäure oder ihr isomere oder ähnliche Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat sich nach dem Schema:



zersetzt. Ausserdem lässt sich die Zersetzung mit Kalihydrat als Reaction auf ketonartige Structur der Körper benutzen.

Ein interessantes Beispiel der Spaltung eines Ketons ist neuerdings von Fittig u. Ostermayer und von Gräbe an dem Keton der Diphensäure beobachtet worden.

Tübingen, den 23. Februar 1873.

#### 61. F. Wibel: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des akademischen und Real-Gymnasiums zu Hamburg. II.

Von den während der Jahre 1871 und 1872 ausgeführten und bis jetzt zum Abschluss gebrachten Untersuchungen mögen folgende als allgemeiner interessirende hier eine Stelle finden:

##### 1. P. Horsin-Déon, Ueber die Kalk-Saccharate und Saccharo-Carbonate.

Da der wesentliche Inhalt dieser Untersuchung bereits in französischen Zeitschriften (*Bulletin Soc. Chim. Paris*) veröffentlicht und von dort in deutsche Journale übergegangen ist, so verzichte ich hier auf deren Mittheilung.

## 2. Wibel und E. Zacharias. Eine neue Gattung kalkfällender Pflanzen.

Unter den zahlreichen Pflanzengattungen, welche die nicht nur geologisch, sondern auch physiologisch merkwürdige Eigenschaft besitzen, aus den äusserst verdünnten Lösungen des Sumpf-Quell- und Fluss-Wassers das Calciumcarbonat zu fällen, indem sie sich mit einer vollständigen Incrustation bekleiden, sind bis jetzt wesentlich nur Kryptogamen bekannt geworden. G. Bischof (Chem. u. phys. Geologie 2. Aufl. III. S. 603—12) führt Conferven, Algen, Moose (*Hypnum tanariscinum* etc.) und Tange (*Clara*-Arten) an und auch die Mittheilung Rammelsberg's (diese Berichte IV, S. 569) bezieht sich nur auf Conferven.

In einem ziemlich beträchtlichen, bei Hamburg in die Elbe mündenden Flüsschen, der Bille, welches aus dem Sachsenwald herabfliesst, beobachteten wir nun eine ähnliche, umfangreiche Kalkincrustation an den massenhaft darin vorkommenden Species des Laichkraut's (*Potamogeton*). Das gelbliche Wasser enthält zahlreiche Flocken, die sich an alle Gegenstände ansetzen und aus Algen mit daran haftendem Calciumcarbonat und Schlamm bestehen. Ganz unabhängig hiervon zeigen sich aber die Blätter jener *Potamogeton*-Arten, soweit sie untergetaucht im Wasser sich befinden, mit einer Kruste schön krystallinischen kohlen. Calcium bekleidet. Die auf der Oberfläche schwimmenden Blätter, namentlich von *Pot. rufescens*, sind dagegen völlig frei davon, selbst auf der unteren mit dem Wasser in Berührung stehenden Fläche. Eine genauere Bestimmung der Krystallformen oder der Zusammensetzung des Ueberzuges war unausführbar und somit nicht festzustellen, ob hier wie in der Beobachtung Rammelsberg's das Carbonat mit 5 Mol. Wasser vorlag.

Bemerkenswerth erscheint uns unsere Wahrnehmung, weil die Gattung *Potamogeton* zu den Phanerogamen und zwar zu den Monocotyledonen gehört, bei denen eine derartige Abscheidung bisher nicht namhaft gemacht ist. Die physiologische Bethheiligung der Pflanze an diesem Vorgange dürfte zweifellos darin bestehen, dass sie dem im Wasser gelösten Bicarbonat ein Molekül Kohlensäure entzieht und dadurch das einfache Carbonat auf sich präcipitirt. Leider scheiterten unsere wiederholten Versuche, durch eine künstliche Cultur der Pflanze unter verschiedenen Bedingungen näheren Einblick in jenen physiologischen Proecess zu erlangen, an ihrer Empfindlichkeit, indem sie eben nur in fliessendem Wasser gedeihen zu können scheint.

Die Beobachtung an sich führte zugleich zu der Vermuthung relativen Kalkreichthums des Bille-Wassers, welche sich denn auch bei der nachfolgenden Analyse bestätigte.

In 100 Litern Bille-Wasser sind enthalten Gr.:

Ca CO <sub>3</sub> . . . . .	6.18
Ca SO <sub>4</sub> . . . . .	9.71
Na Cl . . . . .	6.60
Unlösliches . . . . .	0.60
Glühverlust . . . . .	15.00
(Organ. Subst. + gebund. H <sub>2</sub> O)	
	35.09

Gefundener Trockenrückstand . 35.00

### 3. F. Wibel, Pseudomorphosen von Gyps und Glas nach Stachelbeeren.

Vor längerer Zeit wurden mir eigenthümliche Absonderungen zur Untersuchung übergeben, welche sich in einem Glase mit unreif eingemachten Stachelbeeren auf letzteren gebildet hatten, während gleichzeitig das Glas völlig zerfressen wurde.

Die Absonderungen bestehen z. Th. aus Kugelschaalen, z. Th. aus Nachbildungen der kegelförmigen Stielenden, an denen die Beeren sitzen. Ihre Structur ist blättrig-strahlig, ihre Oberflächen zeigen einen schönen Atlasglanz. Unter dem Mikroskop zeigt die Masse neben einer körnigen Substanz fast ausschliesslich unregelmässig gestaltete sehr kleine Fragmente eines durchsichtigen Körpers; beim Benetzen mit Wasser bleiben diese zurück und lassen darin sofort nichts anderes als Glasbruchstücke erkennen, indess zugleich Massen von Gypskry stallen anschliessen.

Beim Erhitzen bis 170° entweicht nur Wasser, alsdann beginnt eine Bräunung, und zugleich eine deutliche Entwicklung von Ammoniak, welche bei stärkerem Glühen durch eine solche von Schwefelsäure verdrängt wird. Da mit Kalilauge keine Entbindung von H<sup>3</sup> N erfolgte, so musste auf die Gegenwart einer N-haltigen organ. Substanz geschlossen werden. Weder Lösungsversuche noch die Verbrennung im Sauerstoffstrom des Verbrennungssofens gaben jedoch Anhalte für Aepfelsäure, Asparagin und ähnliche genau bestimmbare Verbindungen. Die übrigens nur kleine Menge der vorhandenen organischen Substanz ist sonach wahrscheinlich nur Rest der Eiweisskörper und Farbstoffe der früheren Beeren.

Die Analyse der lufttrocknen Masse ergab:

H <sub>2</sub> O bis 100° entw. . . . .	4.96 pCt.
Organ. Substanzen	
in H <sub>2</sub> O lösliche . . . . .	2.18
in H <sub>2</sub> O unlösliche . . . . .	3.11
Zusammen . . . . .	5.29
Gyps (Ca SO <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O) . . . . .	56,83
Glas (Natron-Kalk-Gl. mit Verunreinigungen von von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MnO . . . . .	32.92
	100.00

Danach besteht also die eigentlich plastische, formbildende Masse aus Gyps mit Einsprengung zahlreicher Glasfragmente, wie es auch die mikroskopische Analyse schon andeutete, wobei indess der strahlig-blättrige Charakter sowie der Glanz wesentlich nur durch letztere bedingt, der Gyps dagegen nur als körniger Cement vorhanden ist.

Der Process, aus welchem diese merkwürdigen Bildungen hervorgingen, ist leicht verständlich. Die in den Stachelbeeren verhältnismässig reichliche Aepfelsäure (nach Fresenius 1.45 pCt.) wirkte zersetzend auf das natronreiche Glas unter Bildung löslicher Silikate und Malate. Die Gegenwart letzterer veranlasste zugleich die Lösung und Fortführung der aus den Stachelbeeren herrührenden Phosphate des Kalks und der Magnesia, während sie die Abscheidung des schwefels. Kalks aus der ca. 6 pCt. der Asche betragenden Schwefelsäure und dem Kalke des Glases wie der Beeren nicht beeinträchtigte. Der ganze Habitus der verschiedenartigen Concretionen macht es durchaus wahrscheinlich, dass wir es hier nicht mit blossen Umhüllungen (Perimorphosen), sondern mit wirklichen Pseudomorphosen der Stachelbeersubstanz zu thun haben.

Grade in dieser Beziehung dürfte deshalb die vorstehende Mittheilung einiges Interesse bieten.

#### 4. F. Wibel, Analyse einiger Gewässer von der Insel Kephalaria.

Gelegentlich einer umfangreicheren Arbeit über die Insel Kephalaria, welche demnächst von meinem Vater Prof. K. Wibel veröffentlicht werden wird und ganz besonders eine befriedigende Erklärung der seltsamen „Meermühlen von Argostoli“ (Pogg. Ann. 1868, Bd. 134, S. 584) zu geben beabsichtigt, wurde auch eine chemische Prüfung der Gewässer unerlässlich. Namentlich handelte es sich um Feststellung des brakischen Charakters jener Meermühlen, und, wenn möglich, des Mischungsverhältnisses zwischen Süss- und Seewasser in denselben.

Die untersuchten Wasserproben sind:

##### I. Meerwässer.

	1. Cap Hagios Georgios Halbinsel Lexuri.	2. Nahe der Meermühle bei Argostoli.
Spec. Gew.	1029.78	1029.96
Chlornatrium	31.68	32.22
Kohlens. Kalk	—	—
Schwefels. Kalk	1.96	1.77
Schwefels. Magnesia	2.09	2.33
Chlormagnesium	3.43	3.75
Unlösliches	—	—
In 1 Liter feste Bestandth.	39.17	40.07

II. Brunnen- und Quell-Wässer  
aus verschiedenen Punkten der Insel, namentlich aber der  
Halbinsel Argostoli.

	3.	4.	5.	6.	7.
Spec. Gew.	1000.71	1001.6 (?)	1001.2 (?)	1001.1 (?)	1002.0
Na Cl	0.02	(0.21)	(0.37)	0.50	0.75
Ca CO <sub>3</sub>	0.09	0.09	0.38	0.21	0.48
Ca SO <sub>4</sub>	0.05	0.04	0.05	0.06	0.17
Mg SO <sub>4</sub>	0.01	Spuren	Spuren	—	—
Mg Cl <sub>2</sub>	—	Spuren	Spuren	0.09	0.17
Unlös.	0.01	Spuren	0.02	0.01	0.02
In 1 Liter feste Bestandth.	0.18	0.34	0.82	0.87	1.59

III. Brak-Wässer.

	8. Quellen vom Waschhaus.	9. Meermühle bei Samos.	10. Meermühle von Argostoli.
Spec. Gew.	1004.6	1005.6	1012.0
Na Cl	3.69	5.20	11.68
Ca CO <sub>3</sub>	—	Spuren	—
Ca SO <sub>4</sub>	0.47	0.44	0.67
Mg SO <sub>4</sub>	0.04	0.27	0.65
Mg Cl <sub>2</sub>	0.67	0.76	1.70
Unlös.	—	Spuren	—
In 1 Liter feste Bestandth.	4.87	6.67	14.70

Aus diesen Analysen ergibt sich von allen sonstigen Folgerungen abgesehen das Resultat, dass in der Senkgrube der Meermühlen von Argostoli keinesweges reines Meerwasser, sondern ein brakisches Gemisch von etwa 7 Theilen Süßwasser auf 4 Theile Seewasser sich befindet. Während man früher ein einfaches Einströmen des Meeres in den Erdboden an jener deshalb berühmt gewordenen Stätte annahm, bleibt nach diesem Ergebniss chemischer Prüfung jedenfalls nur eine verwickeltere Erklärung des Phänomens übrig.

5. F. Wibel. Der Faserquarz von Süd-Afrika, eine  
Pseudomorphose nach Krokydolith.

Seitdem Klaproth im Jahre 1815 eine Analyse des südafrikanischen Faserquarzes geliefert hat, ist derselbe nie wieder untersucht worden. Da ich nun Gelegenheit hatte, bei erneuerter Prüfung die Unvollständigkeit und Ungenauigkeit der Klaproth'schen Angaben zu ergänzen und zu berichtigen, so möge dies hier kurz mitgetheilt

werden. Eine ausführlichen Notiz wird das neue Jahrbuch für Mineralogie von Leonhard und Geinitz bringen.

A. Brauner Faserquarz. Sp. Gew. b. 15<sup>o</sup> 3.05.

Si O <sub>2</sub>	57.46	Si O <sub>2</sub>	57.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.56	oder Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	41.79
H <sup>2</sup> O	5.15	(Göthit)	
	100.17	H <sub>2</sub> O	0.92
			100.17

Durch Behandlung des Mineralen mit starken Säuren wird das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O als Pigment völlig extrahirt und ein prächtig atlasglänzender, rein weisser parallelfasriger Quarz erhalten.

B. Blauer Faserquarz. Spec. Gew. b. 15<sup>o</sup> 2.69.

Si O <sub>2</sub>	97.27	Quarz	96.5
Fe O	1.67	oder nach Krokydolith	2.5
Ca O	0.15	ungefährer Eisenoxydhydrat	
Na <sub>2</sub> O	0.15	Berechnung.	1.0
H <sub>2</sub> O	0.76		100.0
	100.00		

Von den deutlich sichtbaren kleinen Beimengungen von Eisenoxydhydrat abgesehen ist dieses blaue Mineral unzweifelhaft ein Gemenge von Faserquarz mit Krokydolith, der aber wegen seiner schwierigen Auflösung durch Säuren nicht ausgezogen werden kann.

Nicht allein des Auftreten dieser zweiten Art, sondern schon der äussere Habitus der braunen Varietät bezeugen mit Evidenz, dass beide Faserquarze Umwandlungspseudomorphosen des Krokydolith's selbst sind. Bei Betrachtung der Zusammensetzung des letzteren (mit 33.88 pCt. Fe O entspr. 37.62 pCt. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ergibt sich, dass der braune Quarz aus einer vollständigen aber langsamen, der blaue aus einer unvollständigen aber schnelleren Zersetzung des Krokydolith hervorging. Denn bei ersterem ist sämtliches Fe O in Oxyd übergeführt und am Platze geblieben, bei letzterem dagegen sind alle Umwandlungsprodukte fortgeschafft, aber noch ein Theil unzersetzten Krokydolith's vorhanden.

Für chemische Kreise dürfte an dieser Beobachtung von hervorragenderem Interesse sein, dass uns hier eines jener selteneren Beispiele vorliegt, wo ein zusammengesetztes Silicat eine vollständige Zersetzung zu reiner Kieselsäure erleidet, ohne dabei eine Veränderung seiner Form und Structur zu erfahren.

Zugleich erscheint es von Wichtigkeit, dass nunmehr auch das letzte, deutliche Vorkommen fasrigen Quarzes als ursprünglichen Mi-

nerals hinfällig wird und man dadurch zur Erhebung der Frage sich genöthigt sieht, warum ein so schönkrystallisirender Körper von prismatischem Habitus dennoch nicht in fasrigen Aggregaten aufzutreten vermag. In wie weit hier innere, molekulare Verhältnisse herrschen, müssen weitere Untersuchungen festzustellen versuchen.

Hamburg, Februar 1873.

**62. Rud. Fittig: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Diphenylenketon.**

(Eingegangen am 28. Februar.)

Das Diphenylenketon  $\begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^4 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \end{array}$  wird durch Destillation über

Zinkstaub nach Art der Chinone leicht und vollständig glatt reducirt. Man erhält einen farblosen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Kohlenwasserstoff, welcher in dünnen glänzenden Blättchen oder in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt und bei 113—114° schmilzt. Ich bin damit beschäftigt, diesen Kohlenwasserstoff eingehender zu studiren. Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass derselbe das bis

jetzt nicht bekannte Diphenylenmethan  $\begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^4 \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \end{array}$  ist. Der-

selbe Kohlenwasserstoff wird nach Analogie mit der Diphenylbildung aus Benzol höchst wahrscheinlich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch eine glühende Röhre auftreten. Im Begriff, diese Vermuthung zu prüfen, erhalte ich das letzte Heft dieser Berichte, in welchem Graebe denselben Versuch ankündigt. Ich stehe deshalb davon ab und möchte mir durch diese Notiz nur das genauere Studium der von mir erhaltenen Verbindung reserviren.

Tübingen, 27. Febr. 1873.

**63. C. Rammelsberg: Ueber den Graphit.**

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 24. Febr.)

Nach einer geschichtlichen Uebersicht besprach der Vortragende die Beimengungen im natürlichen Graphit, deren Betrag sehr veränderlich ist, machte aber zugleich darauf aufmerksam, dass die reineren Arten öfter einen Glühverlust zeigen, der im Vergleich zu den erdigen Stoffen sehr bedeutend ist. So hatte er beispielsweise gefunden: