

halten. Es trat aber hierbei keine Veränderung ein, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugte. Die Masse war zwar etwas gebräunt worden, lieferte aber nach dem Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren wieder isäthionsaures Ammoniak. Hierauf liess ich die Temperatur der Salzmasse auf 230—240° steigen, worauf die Zersetzung begann, was ich an dem Aufschäumen erkannte. Das Erhitzen wurde ungefähr 8 Stunden fortgesetzt. Sodann wurde die Masse, die jetzt einen zähen Syrup bildete, in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, die wässrige Lösung eingedunstet und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen warzenförmigen Krystalle war auf 147° gestiegen; ausserdem waren dieselben fast unlöslich in Alkohol geworden, sodass man sie zu weiterer Reinigung mit demselben auskochen konnte. Diese Auskochungen wurden so lange fortgesetzt, bis der Schmelzpunkt constant bei 190—193° blieb; auch eine vollständige Umkrystallisation brachte darin keine Veränderung mehr hervor. Der Körper entwickelt bei Zusatz von Kalilauge Ammoniak, löst sich sehr leicht in Wasser, scheint sogar hygroscopisch zu sein.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet für $C_2H_7NSO_3$.
	I.	II.	
C	18.85	18.79	19.20
H	5.60	5.50	5.10
N	11.53	—	11.20
S	25.93	—	25.60.

Darnach hat der Körper die Formel $C_2H_7NSO_3$. Taurin kann er nicht sein, sowohl wegen seines Verhaltens gegen Kalilauge, als auch des Schmelzpunktes wegen. Er muss als das Amid der Isäthionsäure aufgefasst werden. Beim weiteren Erhitzen auf 250—260° wurde der Körper fast vollständig in eine kohlige Masse verwandelt.

118. F. Wibel: Ueber Guanovulit, ein neues Mineral in den Vogeleiern des Peru-Guanos.

(Mittheilungen aus dem Chem. Laboratorium zu Hamburg V.)

(Eingegangen am 23. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem rohen Peru-Guano finden sich bekanntlich neben manchen anderen Objecten auch bisweilen mehr oder minder wohl erhaltene Vogeleier der Gattungen *Aptenodytes*, *Pelecanus*, *Carbo* u. s. w. Eine eigenthümliche Concretion, welche mir von einem meiner Schüler, Hrn. C. Gottsche, gebracht und von demselben später als ein zerdrücktes

Fragment eines solchen Eies erkannt wurde, enthielt einen prächtig krystallinischen Körper, der mich sofort auf die Vermuthung führte, ein neues Mineral vor mir zu haben. Im Verlauf der Untersuchung bestätigte sich dies nicht nur vollkommen, sondern es ergab sich auch eine so merkwürdige chemische Constitution und Eigenschaft desselben, dass ich keinen Anstand nehme, auch an dieser Stelle eine Mittheilung darüber zu machen. Die ausführliche Darstellung wird an anderen Orten erfolgen.

Die Schale der Eier besteht aus Calciumcarbonat und sehr viel Phosphat und ist durch organische Substanzen stark braun gefärbt. Das Innere derselben — ausser an jenem Fragment ist dies auch bei anderen Exemplaren beobachtet — ist nun fast ganz und hauptsächlich mit jenem Mineral ausgefüllt, welches ich Guanovulit zu nennen vorschlage, und zwar dergestalt, dass die krystallinische Ablagerung von der Schale aus stattgefunden hat. Im Centrum des Ganzen ist daher bisweilen ein Hohlraum, bisweilen eine schwarze, offenbar organische Masse, die auch hie und da, immer aber in sehr kleinen Mengen, innerhalb des sonst homogenen Minerals erscheint.

Das schöne, gelblichweisse, seiden- bis atlasglänzende, blättrig-krystallinische Salz besitzt eine Härte = 2, ein spec. Gewicht bei 15° = 2.33 bis 2.65 und ist in Wasser mit Hinterlassung eines höchst geringen Rückstandes zu einer schwach gelblichen, salzig schmeckenden Flüssigkeit auflöslich; Aether, Alkohol, Terpentinöl lösen Nichts. Im Röhrchen erhitzt, entweichen H_2O , H_3N und dessen Salze, und zuletzt, nach vorübergehender Schwärzung, sehr viel H_2SO_4 , indess der weisse, geschmolzene Rückstand bei schwächerem Erhitzen sauer, bei stärkerem neutral reagirt. Bei vorsichtigem Erwärmen im Luftbade ergibt sich, dass bis 100° so gut wie Nichts verflüchtigt wird; bis 145° entsteht ein Verlust von 10.91 pCt., der zum kleinsten Theil aus H_4NCl , vorwiegend aus H_3N und H_2O zusammengesetzt ist; bei ca 190° beginnt die Schwärzung durch die Zersetzung der übrigens sehr kleinen Menge organischer Substanz; erst über dem Gebläse wurde der Rückstand zum Schmelzen und zur neutralen Reaction gebracht. Der Gesamtglühverlust nach vorherigem Behandeln mit Ammoncarbonat betrug 36.10 pCt.

Die qualitative Analyse wies nach: H_2O , H_3N , K_2O , H_2SO_4 in sehr grossen oder geringeren Mengen, Cl, organ. Substanzen, P_2O_5 in sehr unbedeutender Quantität, CaO und Na_2O in verschwindenden Spuren; MgO, CO_2 , Oxalsäure, Harnsäure garnicht. Hervorzuheben ist, dass das Salz, wie seine Lösung in der Flamme die ausgesprochene Kaliumfärbung zeigen und der Natriumgehalt nur im Spectroskop erkennbar wird.

Die quantitative Analyse war insofern etwas weitläufiger, als die Zerlegung des Glühverlustes in seine Bestandtheile (H_2O , H_3N ,

organ. Substanzen und $H_2 SO_4$) mehrere getrennte Bestimmungen erforderlich machte, um zur Erkenntniss der wahren Constitution zu gelangen. Als Mittel aus mehreren, mittelst verschiedener Methoden ausgeführten Versuchen ergibt sich:

Auf das bei 100^0 getrocknete Salz:

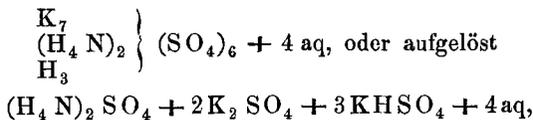
Glühverlust im Gesammten	36.10
Davon $H_2 SO_4$	= 24.08
$H_2 O$, $H_3 N$ und $H_4 NCl$ bis 145^0	= 10.91
	<hr style="width: 100px; margin-left: 0;"/>
	34.99
Also organ. Substanzen	1.11
In Wasser Unlösliches	0.26
Chlor	0.58
Gesammt-Schwefelsäure (SO_3)	48.43
Kali ($K_2 O$)	34.75
Ammoniak ($H_3 N$)	3.46
Kalk, Phosphorsäure, Natron u. s. w.	1.33.

Mit Berücksichtigung der früher geschilderten Zersetzungen und nach richtiger Verrechnung des $H_2 O$ auf den nach Abzug des $H_4 NCl$ bleibenden Rest $H_3 N$ erhält man bei Ausschluss der Verunreinigungen folgende procentische Zusammensetzung:

		Die Formel $\left. \begin{matrix} K_7 \\ (H_4 N)_2 \\ H_3 \end{matrix} \right\} (SO_4)_6 + 4 aq$
Guanovulit bei 100^0 getrocknet.		verlangt:
$H_2 O$ = 9.82		10.30
SO_3 = 49.60		50.01
$K_2 O$ = 35.49		34.27
$(H_4 N)_2 O$ = 5.09		5.42.

Die Richtigkeit der Formel erhellt u. A. auch daraus, dass der nach ihr berechnete Glühverlust = 36.56 pCt. (gegenüber dem gefundenen 36.10 pCt.) beträgt, und dass das Verhältniss der ihr zufolge beim Glühen verflüchtigten SO_3 zur Gesammt- SO_3 = 5 : 12 sein muss, während der Versuch 19.66 : 48.43 ergeben hat.

Sonach dürfte wohl ziemlich feststehen, dass dem Guanovulit die Formel zukommt:



und dass derselbe wirklich ein neues, eigenthümliches Mineralsalz darstellt. Von bekannten Körpern kommen ihm am Nächsten der Lecontit Taylor's = $(H_4 N)_2 SO_4 + Na_2 SO_4 + 4 aq$ und der Guanapit Shepard's, eine Verbindung (oder Gemenge?) von Kalisulfat, Ammon-

sulfat, Ammonoxalat ohne Wasser, während die anderen von letzterem Forscher aus dem Guano beschriebenen Mineralsubstanzen ganz und gar abweichen.

Unser Guanovulit bietet nun gerade für den Chemiker eine Reihe interessanter Gesichtspunkte. Zunächst muss nämlich die Frage nach der Genesis desselben den merkwürdigen Widerspruch klarlegen, welcher zwischen seiner Constitution und der chemischen Zusammensetzung des Eiinhaltes herrscht. Ueberrascht schon, gegenüber der unbedeutenden Quantität vorhandenen Ammoniaks, die geringe Menge organischer Substanzen, so ist noch viel auffallender die fast vollständige Abwesenheit des Natriums, welches doch in ziemlicher Menge in der Masse des Eies existirt hat. Ebenso wenig können die gewaltigen Mengen Schwefelsäure und Kali aus dem Schwefelgehalt der Albuminate, des Vitellins u. s. w. oder den Mineralbestandtheilen derselben erklärt werden, zumal wenn man erwägt, dass einige Eier vollständig mit dem Guanovulit ausgefüllt sind. Es muss also entschieden von Aussen eine Zufuhr stattgehabt haben; nur bleibt es hier wiederum sehr merkwürdig, dass dann nicht mehr Kalk, mehr Phosphorsäure u. s. w. im Innern erscheint.

Am leichtesten und besten dürfte sich all' dies' Auffällige wohl durch die Annahme einer eigenthümlichen Diffusionswirkung der Eischale und event. der früheren Eihäute erklären lassen, derzufolge die Natriumsalze und die bei der Fäulniss gebildeten Ammoniakverbindungen hinaus-, das Kali und die Schwefelsäure in irgend welcher Form hineindiffundirten, alle übrigen in dem umgebenden Guano befindlichen Substanzen aber zurückgehalten wurden.

Ein noch grösseres Interesse scheint mir aber endlich die Thatsache zu besitzen, dass wir in dem Guanovulit meines Wissens zum ersten Mal ein in grösseren Mengen gut erhaltenes, vortreffliches saures Salz der leichtlöslichsten Art als Mineral vor uns sehen. Der Misenit (KHSO_4) Scacchi's erscheint als ein so spärliches Zersetzungsprodukt vulkanischer Eruptionsmassen, dass er keinen Vergleich mit unserer Substanz aushält, die ja überdies auch eine viel complicirtere Constitution besitzt. Es verknüpft sich hiemit aber auch eine fernere erwähnenswerthe Eigenschaft derselben, auf deren Erkennung ich natürlich erst geleitet werden konnte, nachdem mir die eigentliche Zersetzung klar war. Letzterer gemäss müsste man eine saure Reaction der wässrigen Lösung des Salzes erwarten. Bei der ursprünglichen, einfachen Prüfung war dieselbe indess nicht eingetreten; ein erneuter Versuch mit allen Cautelen gegen etwaige saure Luft zeigte, dass Lakmus-Papier und -Lösung bei längerem Stehen immer stärker geröthet wurden. Und als ein Ueberschuss von Lakmus-Lösung diese Röthung wieder verdeckt hatte, trat dieselbe beim Kochen in ausgezeichneter Weise ein, verschwand aber wiederum

vollständig beim Abkühlen. Wir verstehen diese Erscheinung sehr leicht beim Hinblick auf die Formel. In der Hitze zersetzt sich das Salz in die beiden neutralen Sulfate und das saure Kalisalz und bewirkt dadurch die intensive Röthung; beim Abkühlen entsteht wieder die ursprüngliche, nur sehr schwach sauer reagirende und daher den Lakmus-Ueberschuss nicht mehr tingirende Verbindung.

Diese Zersetzung ist nun auch auf anderem Wege von mir constatirt worden; bringt man die wässrige Lösung unter Erwärmen zur Krystallisation, so treten drei deutlich unterscheidbare Krystallkörper auf; verdunstet man bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich ein homogenes Salz ab. Dadurch ist auch das Krystallsystem des Guanovulits leicht als rhombisch erkannt worden.

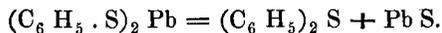
Jedenfalls besitzen wir demnach in dem Verhalten des Guanovulits das Beispiel einer Dissociation eines Salzes in Lösung, wie es augenfälliger und schöner wohl kaum bekannt ist. Wenigstens ist mir keine andere Substanz gegenwärtig, die mit so einfachen Mitteln dieses Princip zur Anschauung brächte. Gerade mit Rücksicht hierauf suche ich augenblicklich das Salz künstlich herzustellen und werde nicht verfehlen, bei günstigem Resultate davon Mittheilung zu machen. Vorläufig musste ich mich mit diesen kurzen Andeutungen begnügen.

Hamburg, Chem. Laboratorium, März 1874.

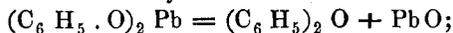
119. C. Graebe: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds.

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

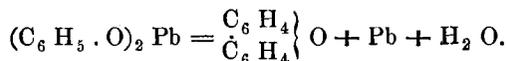
Kekulé und Szuch haben bekanntlich gezeigt, dass die Bleiverbindung des Phenylsulphydrats beim Erhitzen Schwefelphenyl neben Schwefelblei liefert:



Das Verhalten von Phenolblei unter denselben Umständen war bisher nicht bekannt. Es erschienen hier von vornherein zwei Reactionen als wahrscheinlich. Erstens konnte das Zerfallen analog obiger Reaction verlaufen und Phenyläther entstehen:



zweitens war es möglich, dass nicht Bleioxyd, sondern Blei zurückbleiben werde und an Stelle des Phenyläthers sich Diphenylenoxyd bilde:



Da beide Verbindungen und vor Allem der Phenyläther schwierig in grösserer Menge zu gewinnen sind, so stellte ich in dieser Rich-