

mit anderen Worten Scandium nicht der Gruppe der Gadolinitmetalle angehören. Denn die Nitrate dieser Metalle werden um so viel leichter zerlegt, je grösser das Atomgewicht des eingehenden Elementes ist, oder die Basicität der Erde nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, dass der Erde die Formel  $\text{ScO}_2$  zukommt und dass Scandium unter die vierwerthigen Metalle zu rechnen ist. Es würde dann seinen Platz zwischen Zinn und Thorium einnehmen und mit einem Atomgewicht von etwa 170 die Lücke ausfüllen, welche bisher zwischen den Atomgewichten dieser beiden Grundstoffe existirt, 118—234.

Die Erde, aus welcher ich das Scandium ausgezogen habe, stammt, wie erwähnt, aus zwei Mineralien, Gadolinit und Euxenit. Da Margnac nur eine fortwährende Steigerung des Atomgewichtes seines Präparates beobachtet hat, das er aus Gadolinit darstellte, so wäre ich zu der Meinung geneigt, dass Scandium nur in dem letzteren Minerale vorkommt, insofern nicht Hr. Thalén die interessante Beobachtung gemacht hätte, dass eine Spectrallinie, welche gemeinsam für die von ihm untersuchten und aus Gadolinit stammenden Erbium- und Yttriumpräparate von Höglund und Cleve, dem Spectrum des Scandiums angehörte ohne im Spectrum des Ytterbiums gleichzeitig sichtbar zu sein. Da nun Hr. Cleve 10 kg Gadolinit in Arbeit genommen hat, und ich bald eine erhebliche Menge Euxenit bearbeiten kann, so dürfte die Frage nach dem Vorkommen des Scandiums bald gelöst werden.

Ich schliesse diesen Aufsatz, indem ich Hrn. Prof. Thalén meinen verbindlichsten Dank für die Spectraluntersuchungen sage, die er mit meinen verschiedenen, scandiumhaltigen Präparaten die Güte gehabt hat, auszuführen. Da ich bisher nur eine sehr geringe Quantität des neuen Körpers zur Verfügung hatte, die von Ytterbinerde gereinigt vielleicht 0.25 g Erde betragen würde, so hätte ich unmöglich ohne seine kräftige Mitwirkung schon jetzt die Natur dieses Körpers als eines Grundstoffes beweisen können. Indessen hoffe ich binnen Kurzem reine Chloride sowohl von Ytterbium als von Scandium ihm überreichen zu können, und die Wissenschaft wird also mit seiner ausführlichen Untersuchung über die Spectra der beiden letzt entdeckten Grundstoffe bald bereichert werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 12. März 1879.

#### 147. H. Precht: Die Bestandtheile der brennbaren Gase in den Kalisalzbergwerken bei Stassfurt.

(Eingegangen am 24. März.)

In den bis jetzt eröffneten Kalisalzbergwerken der Umgegend von Stassfurt sind an verschiedenen Punkten grosse Mengen brennbarer Gase wahrgenommen, welche durch Vermischen mit atmosphärischer

Luft schlagende Wetter bilden und zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben können. Häufig entzündeten sich die Gase bei den mittelst Pulver bewirkten Sprengungen der Salze und brennen dann in kleineren oder grösseren Flammen ruhig fort. Das Auftreten der Gase ist verschieden, in den mittleren Schichten häufiger als am Hangenden und Liegenden, grosse Ausströmungen finden jedoch selten statt und nur dort, wo sich viel Gas in Klüften und Hohlräumen unter starkem Drucke ansammeln konnte. Bei der ersten Durchörterung der Kalisalze war die Erscheinung brennender Gase im Salzbergwerke zu Stassfurt häufig zu beobachten, in Duglashall, bei Westeregern, brannte in 256 m Tiefe eine 1.5 m hohe Flamme continuirlich von April bis Juni 1875, und im Kalisalzbergwerke Neu-Stassfurt wurde am 30. December 1878 auf der 300 m tiefen Sohle nördlich vom Schachte eine fast gleich grosse Flamme angefahren, welche, nach und nach kleiner werdend, etwa 2 Monate brannte. An diesem Orte, auf der nächst oberen Sohle wurde das Ausströmen aus einer durch den Wassergehalt der Luft aus dem Carnallit gebildeten Chlormagnesiumlauge bemerkbar, wodurch eine bequeme Gelegenheit geboten war, das Gas in Flaschen vollkommen luftfrei aufzufangen. Als Mittel von 2 Analysen erhielt ich folgende Zahlen <sup>1)</sup>.

Wasserstoff . . . . .	93.053 Volumproc.
Methylwasserstoff . . . . .	0.778 -
Stickstoff . . . . .	5.804 -
Kohlensäure . . . . .	0.180 -
Sauerstoff . . . . .	0.185 -
Kohlenoxyd . . . . .	Spur.
	100.000 Volumproc.

Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff konnten in dem Gase nicht nachgewiesen werden. Das Gas ist ge-

<sup>1)</sup> Der Stickstoff wurde volumetrisch nach Dumas bestimmt, indem ein gemessenes Volum Gas durch ein glühendes Rohr mit Kupferoxyd geleitet wurde, aus welchem die Luft sorgfältig durch Kohlensäure verdrängt war. 850 ccm, gemessen bei 18° C. und 755 mm Druck = 776.5 ccm reducirt, enthielten 48.1 ccm, von 17° C. und 755 mm Druck = 44.14 ccm reducirt, daraus ergibt sich 5.684 Volumprocente N. Ein anderer Versuch ergab 5.924 Volumproc., Mittel 5.804 Volumproc.

In Ermangelung an Apparaten zu gasometrischen Analysen wurde die Wasserstoffbestimmung ebenfalls durch Verbrennung mit Kupferoxyd vorgenommen. 1872 ccm Gas von 18° C. und 762 mm Druck = 1723.6 ccm reducirt gaben 1.276 g H<sub>2</sub>O = 1585.6 ccm oder 91.99 Volumproc. Die Unsicherheit dieser Methode in Betreff der Messung des angewandten Volums lässt ein zuverlässiges Resultat nicht erwarten; es muss deshalb die Zahl 93.053 pCt., die Differenz der Summe der übrigen Gase von 100, als die richtigere angesehen werden.

Derselbe Versuch ergab eine Gewichtszunahme des Kaliapparats von 82.5 mg, davon sind 6.1 mg CO<sub>2</sub> im Gase vorhanden, also 26.4 mg = 13.4 ccm als Kohlenwasserstoff. Ein Volum Kohlensäure als ein gleiches Volum Methylwasserstoff betrachtet, ergibt 0.778 Volumproc. Die Kohlensäure wurde bestimmt durch Absorption mittelst Barythydrat; 16.55 l gaben 58.7 mg CO<sub>2</sub> = 0.180 Volumproc. Der Sauerstoff wurde qualitativ durch Manganoxydul nachgewiesen. Das Gas wurde in der Grube

ruchlos; mit Platinschwamm und Luft in Berührung gebracht, entzündet es sich, durch Einwirkung von Bromdampf konnte kein flüssiges Substitutionsprodukt erhalten werden. Das spec. Gewicht des Gases betrug:

Berechnet aus der Zusammensetzung . . . . .	0.1251,
ermittelt durch Wägung . . . . .	0.121 ,
- durch die Ausströmungsgeschwindigkeit	
verglichen mit Luft . . . . .	0.133.

Schon früher sind Analysen der Gase aus den Kalisalzen bekannt geworden. Reichardt<sup>1)</sup> giebt folgende Zusammensetzung eines explosirenden Gases an, welches sich aus dem Grubenwasser entwickelte:

	I.	II.	
Sumpfgas . . . . .	8.26	8.96	Volumproc.
Wasserstoff . . . . .	2.98	3.07	-
Stickstoff . . . . .	68.33	70.77	-
Sauerstoff . . . . .	20.93	17.70	-

F. Bischof<sup>2)</sup> hat durch Auflösen von Carnallit ein Gas erhalten, welches vorzugsweise aus Kohlenwasserstoff bestand:

Kohlenwasserstoff . . . . .	85	Volumproc.
Kohlensäure . . . . .	3	-
Atmosphärische Luft . . . . .	12	-

In Folge dieser verschiedenen Angaben untersuchte ich ein Gas, welches beim Auflösen von Abraumsalz mittelst Dampf gesammelt war; der erste Theil des Gases ging verloren, um das Lösegefäß wenigstens theilweise luftfrei zu erhalten. Die Quantität des Gases betrug kaum 0.1 Volumproc. zum Abraumsalze, die Analyse ergab 25.7 Volumproc. Kohlensäure, 2.5 Volumproc. Kohlenwasserstoff und 3.8 Volumproc. Wasserstoff. Das Gas hat einen widerlich unangenehmen Geruch. Man sieht also, dass das Gas, welches durch Auflösen von Salz erhalten wird, eine andere Zusammensetzung hat, als das frei ausströmende; das Kohlenwasserstoffgas ist jedenfalls als Resultat der vermodernden organischen Reste anzusehen, während der Ursprung des Wasserstoffs unklar bleibt. Bei dem geringen Ge-

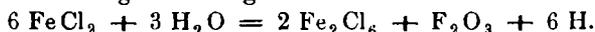
stundenlang durch eine Flasche geleitet, welche Kalilauge und einen mit Manganchlorür getränkten Papierstreifen enthielt, nachdem Manganoxydul auf dem Papiere gebildet war, färbte sich dasselbe nach etwa 30 Minuten schwach braun. Quantitativ wurde der Sauerstoff bestimmt durch Ueberleiten des getrockneten Gases über glühenden Platinschwamm, wodurch eine Vereinigung des Sauerstoffs mit dem in grossem Ueberschuss vorhandenem Wasserstoff zu Wasser erzielt wurde. 11.24 l gaben 33.5 mg H<sub>2</sub>O = 20.8 ccm = 0.185 Volumproc. Sauerstoff. Kohlenoxyd war nachweisbar mittelst einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 103, p. 347. J. B. 1860, p. 830. Hr. Prof. Reichert hatte die Güte durch briefliche Mittheilung specielle Angaben mir zukommen zu lassen. Ich habe hier auf einen Druckfehler der Originalabhandlung aufmerksam zu machen, in Analyse I: lies 68.33 statt 60.33 und 20.93 statt 28.93.

<sup>2)</sup> F. Bischof: Die Steinsalzbergwerke bei Stassfurt, S. 31.

halt des Carnallits an unlöslicher, verbrennbarer Substanz, Bischoff giebt solchen zu 0.0024 pCt. an, und bei den verhältnissmässig grossen Mengen frei auströmenden Wasserstoffs ist die Entstehung dieses Gases als eines weitgehenden Zersetzungsproduktes der organischen Substanz unwahrscheinlich, man ist vielmehr genöthigt, sich nach einem anderen Ursprunge umzusehen, und ich möchte hier eine Reaction der Bildung des Wasserstoffs anführen, deren Beweiskraft allerdings abzuwarten bleibt.

Bekanntlich findet sich das Eisen in den Abraumsalzen als Eisenoxyd und zwar nur in dem Carnallit, während die in demselben eingeschlossenen Kieserit- und Steinsalzsichten eisenfrei sind. In Folge dieser ungleichmässigen Vertheilung muss man annehmen, dass bei der Bildung der Kalisalzlager das Eisen in einer Verbindung mit dem Kalium vorhanden war, denn eine Ablagerung als Eisenoxyd würde in allen Schichten gleichmässig erfolgt sein. Die einzige im Carnallit bildungsfähige Verbindung ist Eisenchlorür - Chlorkalium,  $2 \text{KCl}, \text{FeCl}_2, 2 \text{H}_2 \text{O}$ , dagegen ist es mir nicht gelungen eine Verbindung von Eisenchlorür mit Chlornatrium durch Zusammenkrystalliren beider Salze darzustellen. An einzelnen Punkten, welche durch ihre Umgebung den zersetzenden Einflüssen weniger ausgesetzt waren, oder in Mineralien, welche eine grosse Beständigkeit zeigen, findet sich noch jetzt Eisenchlorür. So wurden in dem Salzthone von Duglashall bei Westeregern <sup>1)</sup> Einlagerungen bis zu 10 cm Durchmesser eines grobkörnigen, durch Eisenchlorür hellgrün gefärbten Steinsalzes angetroffen, welches sich an der Luft bald mit einer braunen Rinde bedeckte durch Uebergang des Eisenchlorürs in Eisenoxydhydrat und Eisenchlorid. Da die Steinsalzeinlagerungen in dem Salzthone stets Chlorkalium enthalten, so ist auch hier die Existenz eines Doppelsalzes von Eisenchlorür mit Chlorkalium wahrscheinlich. Die hellgrüne Farbe der Boracitkrystalle rührt von Eisenchlorür her, und Eisenboracit besteht aus borsauem Eisenoxydul, borsaurer Magnesia und Chlormagnesium. Wenn somit die vormalige Existenz von Eisenchlorür als wahrscheinlich angesehen werden darf, so ist die Entstehung des Wasserstoffs mit demselben Grade der Wahrscheinlichkeit bewiesen, denn die Oxydation bei Luftabschluss konnte nur nach folgender Gleichung vor sich gehn:



Das hierbei entstehende Eisenchlorid ist jetzt in den Abraumsalzen nicht mehr nachweisbar, es muss mit anderen Salzen eine Umsetzung erlitten haben, worüber gegenwärtig eine Aufklärung schwer zu finden sein wird, denn nur ein kleiner Theil kam mit dem bei der Vermoderung der organischen Substanz sich bildenden Ammoniak in Wech-

<sup>1)</sup> Ochsenius: Bildung der Salzlager, S. 94.

selwirkung getreten sein. Die Bedingungen zur Oxydation des Eisenchlorürs auf Kosten des Wassers sind uns ebenfalls unklar, aus anderen Gründen <sup>1)</sup> glaubt man, dass das Salzlager eine vorübergehende Temperaturerhöhung erlitten hat, welche allerdings auch auf die hier betrachtete Zersetzung fördernd einwirken konnte.

Ich möchte durch die hier mitgetheilte Hypothese eine Anregung zur weiteren Discussion gegeben haben, hoffentlich wird dann die Wissenschaft durch nähere Forschung in den Besitz eines exacten Beweises über die Entstehung des Wasserstoffs gelangen.

#### 148. H. Schröder: Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Ich habe im Laufe des verflossenen Jahres die Dichtigkeit einer grösseren Zahl organischer Körper bestimmt, deren Resultate ich hier mittheile. Die Methode der Bestimmung ist die in Pogg. Annal. Bd. 106, S. 226 bis 240 von mir beschriebene. Die Wägungen sind in der Regel auf den leeren Raum reducirt. Die Dichtigkeiten sind auf Wasser von 4° C. bezogen.

Die Dichtigkeitsbestimmung organischer Körper ist oft recht schwierig wegen ihrer Auflöslichkeit in allen zur Bestimmung verwendbaren Flüssigkeiten. Es gelingt nicht immer leicht, durch die Wägung in gesättigten Lösungen völlig übereinstimmende Resultate zu erhalten. In den meisten Fällen, wenn Alkohol, Benzol, Aether, Petroleumäther u. s. w. nicht anwendbar sind, hat sich die Wägung in fettem Oel am besten bewährt. Ich wäge, wie l. c. beschrieben, in einem an einem Haar hängenden Glasröhrchen. Nach dem Rühren mit fettem Oel muss man noch 24 Stunden stehen lassen, weil das Absetzen und das Aufsteigen der Luftblasen sehr langsam stattfindet, ehe man die Wägung unter Oel vornehmen kann. Das Lästigste bei der Wägung in fettem Oel ist die Schwierigkeit der Reinigung aller Gefässe.

Musste ich in gesättigten Lösungen wägen, so habe ich nur, wenn ich nicht Substanz genug hatte, um eine grössere Menge gesättigter Lösung darzustellen, die Wägung im Picnometer vorgenommen. In diesen Fällen habe ich nicht auf den leeren Raum reducirt.

Wenn ich von einem Präparate nichts über seine Quelle weiter angebe, dann habe ich es von Kahlbaum bezogen.

§ 2. Meine Messungen sind:

<sup>1)</sup> BIRCHOF: Steinsalzlager bei Stassfurt, S. 71.