

gehalt abnehmend, fort, so oft Cl an die Stelle von H tritt. Aus Vorstehendem ergibt sich, dass auch die Volume regelmässig um 2 Steren $= 2 \times \overline{5.91}$ zunehmen, so oft Cl an die Stelle von H tritt; nur das beobachtete Volum des Trichlorbenzols ist etwas grösser als die Rechnung verlangt, und ich muss dahingestellt sein lassen, ob dies daher rührt, weil dies Volum bei 10° , also ganz nahe am Schmelzpunkt 17° , beobachtet ist, oder ob eine Isomerie mit dem in obige Reihe gehörigen Trichlorbenzol vorliegt.

Wir haben hier 9 einer Gruppe angehörige Körper, deren Volume sich alle als Multipla von $\overline{5.91}$ ergeben, und drei derselben nehmen regelmässig um 2 Steren zu, wenn Chlor an die Stelle von H tritt. Es ist wohl sehr unwahrscheinlich, dass diese Regelmässigkeit ein blosser Zufall sei.

Gleichwohl enthalte ich mich vorerst, weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Karlsruhe, 14. März 1879.

149. J. M. Stillman: Ueber Bernadinit, ein harzartiges Mineral aus San Bernardino, Californien.

(Eingegangen am 24. März.)

Ich erhielt kürzlich ein neues Mineral aus San Bernardino in Californien, welches ein sehr interessantes Mineralharz darstellt, und ganz verschieden von jedem anderen bis jetzt beschriebenen organischen Mineral zu sein scheint. Die Stücke, die in meinen Besitz gekommen sind, sind homogene Massen von fünf bis zwanzig oder dreissig Cubikcentimeter Grösse und scheinen von noch grösseren Massen abgebrochen zu sein, da sie alle reine und frische Bruchfläche zeigen. In dem Lager soll das Mineral in grossen Mengen vorkommen. Es bildet eine leichte, poröse, leicht zerreibbare Masse von einer weissen bis hellgelblich weissen Farbe und schwimmt auf Wasser wie Kork. Beim Zerbrechen zeigt es eine undeutliche, faserige Structur und ist etwas zähe. Unter dem Mikroskop ist keine deutliche Structur zu bemerken, sondern eine Menge ganz dünner Fasern, die in jeder Richtung die Masse durchziehen. Die Hauptmenge besteht jedoch aus zerreibbaren, ganz kleinen, nicht krystallisirten Stückchen, die wie gepulvertes Colophonium aussehen. Das spezifische Gewicht des luftfreien Minerals ist 1.166.

Unter 100° C. erweicht die Substanz, wird aber nicht flüssig bei 140° .

Mit Wasser gekocht, bildet sie eine Emulsion, löst sich aber nicht.

In absolutem Alkohol ist sie ziemlich löslich. Heisser, absoluter Alkohol löst 86.6 pCt. davon. Der Rest (13.4 pCt.) scheint ganz un-

löslich in demselben zu sein. Der in Alkohol lösliche Theil löste sich leicht in 5¼ Th. absolutem Alkohol beim Kochen und blieb in Lösung, bis mehr als die Hälfte des Alkohols verdampft war. In kaltem, absoluten Alkohol ist das Mineral nicht so löslich, da der Auszug mit heissem Alkohol sich nur theilweise wieder in kaltem löst. Etwa ein Drittel von diesem Auszug löst sich nicht wieder in einem grossem Ueberschuss von kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung ist von hellgelber Farbe, bitterem Geschmack und reagirt schwach sauer. In Aether lösten sich etwa zwei Drittel des Minerals bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefelkohlenstoff löst es bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Die Rückstände beim Abdampfen dieser Auszüge waren alle weisse, amorphe, pulverförmige Massen. Der Schmelzpunkt des alkoholischen Auszugs ist nicht constant, sondern liegt zwischen 115 und 125° bei verschiedenen Bestimmungen, während die Substanz schon bei niedrigerer Temperatur etwas weich wird.

Auf Platinblech erhitzt, brennt das Mineral mit hell leuchtender, rauchender Flamme und hinterlässt einen verkohlten Rückstand. Vorsichtig erhitzt, scheint sich ein Theil unzersetzt zu verflüchtigen. Die Asche ist sehr gering.

Mit concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte rothbraun, beim Erwärmen schwarz. Wasser schlägt aus der Schwefelsäurelösung schwarze Flocken nieder.

Eine Bestimmung des Aschengehaltes ergab für 0.3883 g des über Schwefelsäure getrockneten Mineralen, 0.0005 g eines leichten, rein weissen, unschmelzbaren Rückstandes, augenscheinlich Kieselsäure, also 0.12 pCt.

Das gepulverte, mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknete Mineral verlor nach mehrstündigem Erhitzen im Platintiegel bei 90 bis 125° 3.87 pCt. am Gewicht, was wahrscheinlich, obwohl nicht ganz sicher, auf Wasserverlust beruht. Eine Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Mineralen, nach Abrechnung des wie oben bestimmten Aschengehaltes ergab

C	64.53 pCt.
H	9.20 - .

Stickstoff ist nicht vorhanden, wie durch Schmelzen mit Natrium u. s. w. erwiesen war.

Wenn wir annehmen, dass der oben gegebene Verlust von 3.87 pCt. nur auf Wasserverlust beruht, so haben wir folgende Zusammensetzung des luftfreien Mineralen.

H ₂ O	3.87 pCt.
C	64.46 -
H (nicht als H ₂ O)	8.75 -
O (nicht als H ₂ O)	22.80 -
Asche (Si O ₂)	00.12 -
	<hr/> 100.00 pCt.

Wenn wir die Asche und das Wasser abrechnen, so haben wir als die Zusammensetzung des organischen Theiles

C	67.14 pCt.
H	9.12 -
O	23.74 -
	100.00 pCt.

Einwirkung von Kalilauge.

In concentrirter oder verdünnter Kalilauge löst sich das Mineral leicht, und lässt nur ungefähr 6.5 pCt. als einen gallertartigen Rückstand zurück, der zu einer braunen, durchscheinenden, leimartigen Substanz eintrocknet. Die alkalische Lösung ist von klarer, hellbrauner Farbe, schäumt wie Seifenlösung beim Schütteln oder beim Kochen und kann mit einer beliebigen Menge destillirten Wassers verdünnt werden, ohne dass etwas niedergeschlagen wird. Mit Salzsäure giebt sie einen weissen, flockigen Niederschlag, der beim Stehen sich am Boden absetzt. Die concentrirte Lösung in Kalilauge wird beim Stehen gallertartig, löst sich aber leicht beim Verdünnen.

Es wurde etwas von dem Mineral in Kalilauge gelöst, mit viel Wasser verdünnt, filtrirt und mit Salzsäure gefällt; der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in heissem, absoluten Alkohol gelöst und abgedampft. Der Rückstand wurde mehrere Stunden bei 100° getrocknet, gepulvert, über Schwefelsäure stehen gelassen und der Elementaranalyse unterworfen. Die Analyse ergab

C	69.71 pCt.
H	9.59 - .

Dass diese Substanz keine einfache Verbindung ist, beweist ihr Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel. Es hat also keinen Zweck, eine Formel nach obiger Analyse aufzustellen. Der Schmelzpunkt dieser gereinigten Substanz ist nicht constant, liegt aber gegen 127—129°, während sie schon vorher weich wird.

Der Sauerstoffgehalt dieses Minerals, der saure Charakter seines alkoholischen Auszugs, seine Löslichkeit in Kalilauge und die seifenartige Beschaffenheit dieser Lösung, wie die Entstehung des flockigen Niederschlags aus derselben durch Salzsäure, sprechen alle für die harzartige Natur dieses Minerals. Zur Bestätigung dieser Vermuthung wurde der alkoholische Auszug des Minerals mit einer alkoholischen Lösung von essigsäurem Blei versetzt. Es entstand sogleich ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich zu Boden setzte.

Es ist jedoch zu bemerken, dass der Sauerstoffgehalt, der durch die Analyse des Minerals sowohl als durch die des gereinigten Harzes bewiesen wird, viel höher ist als dies gewöhnlich bei Mineralharzen oder bei Harzen, die frisch aus Pflanzen gewonnen sind, der Fall ist.

Um zu sehen, ob die ganze Menge, die von Kalilauge gelöst wird, durch Salzsäure wieder gefällt sei, wurde das Filtrat, welches durch Lösen des Minerals in Kalilauge, Filtriren, Fälln mit Salzsäure und nochmaliges Filtriren erhalten wurde, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, abgedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug verdunstet. Es blieb eine ganz geringe Menge einer gelblichen, wachsartigen Substanz, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzt. Diese Substanz ist ohne Zweifel der Körper, der dem Mineral, sowie seinem alkoholischen Auszug den bitteren Geschmack giebt, da das gereinigte Harz gar nicht bitter schmeckte.

Das Mineral scheint von jedem anderen bis jetzt beschriebenen, soweit ich erfahren konnte, ganz verschieden zu sein, und da dasselbe in grossen Mengen vorkommen soll, bietet es ein bedeutendes chemisches sowie geologisches Interesse. Nach dem Vorschlage des Hrn. B. B. Redding, dem ich für Exemplare des Minerals verpflichtet bin, schlage ich für das neue Mineral den Namen Bernardinit vor.

Grössere Quantitäten des Minerals sind mir von demselben Herrn versprochen, und ich beabsichtige, die verschiedenen Bestandtheile desselben einem eingehenden Studium zu unterwerfen, worüber später berichtet werden wird.

Chemisches Laboratorium, University of California, den 1. März 1879.

150. Ad. Lieben und S. Zeisel: Ueber Crotonaldehyd und seine Homologen.

(Eingegangen am 24. März.)

Seitdem Kekulé in einer ausgezeichneten Arbeit die Constitution des früher von einem von uns erhaltenen Condensationsproductes des Acetaldehyds, C_4H_6O , aufgeklärt und dasselbe als Crotonaldehyd erkannt hat, sind zwar noch einige Arbeiten in dieser Richtung, namentlich über Valeraldehyd, ausgeführt worden, doch ist unsere Kenntniss der Condensationsprodukte der Aldehyde in vielen wichtigen Beziehungen lückenhaft geblieben. So muss es auffallen, dass bei keinem dieser Körper die Wirkung reducirender Agentien erforscht worden ist, obgleich sowohl die Art wie eine eventuelle Ablagerung von Wasserstoff sich vollzieht, als die dadurch entstehenden Körper Interesse darbieten würden. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, einerseits diese Lücken auszufüllen, andererseits aber auch das Gesetz weiter aufzuhellen, nach dem die Condensation erfolgt und in wie weit sie zwischen Molekülen verschiedener Körper, die sich unter Austritt von Wasser zu dem Molekül einer neuen Verbindung vereinigen, Platz greifen kann.