

versucht. So lieferte Orthonitrotoluol eine unbeständige Säure; dieselbe wurde auf dem beim Benzol oben beschriebenen Wege aus dem Reaktionsprodukte eliminirt, sie konnte durch Umkrystallisiren aus Ligoïn in farblosen Krystallen des rhombischen Systems vom Schmelzpunkte 101—103° erhalten werden; leider hatte sich die Substanz nach achttägigem Liegen im Exsiccator zu einer dicklichen, mit Blasen durchsetzten Flüssigkeit zersetzt. Diese Säure gab mit Schwefelsäure und Benzol keine Farbenreaktion. Ihr Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus Nitrobenzol und Paranitrotoluol konnten bis jetzt keine Säuren erhalten werden, dieselben scheinen zu unbeständig zu sein.

Die weitere Untersuchung der angeführten Säuren, sowie die Einwirkung von Chloroxalsäureäther auf andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen und der Fettreihe und deren Derivate möchte ich mir vorbehalten.

Marburg, Universitätslaboratorium, den 12. April 1881.

182. P. G. Silber: Ueber die durch Einwirken von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminiumsilicatverbindungen.

(Eingegangen am 12. April.)

Die beim Einwirken von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminiumsilicatverbindungen sind schon vor langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Reinh. Hoffmann¹⁾ bestätigte die schon von Gmelin gefundene Thatsache, dass man bei Behandlung des Kaolins mit kohlensaurem Natrium im Stande ist, ein Silicat von der Zusammensetzung des Nephelins zu erhalten. Reinh. Hoffmann fasst diese Verbindung bekanntlich als Grundsilicat der Ultramarine der sogenannten kieselarmen Reihe auf.

Seit einiger Zeit schon mit der Untersuchung der beim Schmelzen von Kaolin mit Soda entstehenden Silicatverbindungen beschäftigt, theile ich in Kürze die von mir erhaltenen Resultate mit. Wenngleich ich die Untersuchung auf dem angeregten Gebiet noch nicht für ganz abgeschlossen ansehe, so glaube ich doch, dass das bisher von mir erhaltene Material nicht ohne Interesse für die Theorie der Constitution der Ultramarinverbindungen sein dürfte.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Kaolins drückt sich bekanntlich durch folgende Formel aus: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9$. Durch Einwirken von kohlensaurem Natrium auf diesen Körper lässt die Theorie nun zunächst zwei Reihen von Silicaten voraussehen, welche durch ihren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 5.

Gehalt an Natrium sich von einander unterscheiden würden: von diesen Verbindungen würde die eine gleiche procentische Zusammensetzung mit dem natürlichen Nephelin haben, die andere die Gruppe Na_2O mehr enthalten.

Die Darstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung des Nephelin gelingt nun leicht, wenn man ein inniges Gemisch von Kaolin und Soda (1 Molekül : 1 Molekül) längere Zeit einer Temperatur aussetzt, wie sie etwa in den Ultramarinöfen herrscht. Wasser ist im Stande, aus dem entstandenen, nicht im Geringsten gesinterten Produkt nur Spuren von löslichen Salzen auszuziehen. Salzsäure bewirkt, ohne dass eine Gasentwicklung bemerkbar wäre, sofort Gallertbildung. Die mit Wasser behandelte Masse giebt nach dem Trocknen bei der Analyse Zahlen, die gut auf die Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ stimmen. (Gef.: Si 19.88, Al 18.60, Na 15.76 pCt.)

Der Gehalt eines solchen Produkts an durch Salzsäure nicht zersetzbaren Antheilen ist minimal, wenn die Soda in obigem Verhältniss angewandt wurde: wendet man weniger Soda an, so nimmt der durch Salzsäure nicht zersetzbare Theil zu, während der zersetzbare Theil wieder genau die Zusammensetzung des Nephelins zeigt.

Bei dem Umstande, dass Gemische von Kaolin mit dem doppelten Verhältniss von Soda schon etwas zum Sintern geneigt sind, war vorauszusehen, dass die Isolirung einer natriumreicheren Silicatverbindung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden sein würde. Dennoch gelang mir, bei loser Füllung der Mischung in den oberen Theilen des Tiegelinhalts eine lockere Masse zu erhalten, die an Wasser neben etwas Soda sehr geringe Mengen von kieselsaurem Natron abgab. Auf Zusatz von Salzsäure erfolgte unter schwacher Kohlensäureentwicklung sofort Gallertbildung und vollständige Zersetzung. Nachdem dieses Produkt mit warmem Wasser lange Zeit behandelt worden war, konnten bei der Analyse Zahlen erhalten werden, die mit der Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_4\text{O}_8$ leidlich in Einklang zu bringen waren (gef.: Si 16.07, Al 16.95, Na 24.73 pCt.). Der untere Theil des untersuchten Tiegelinhalts stellte eine Schmelze dar, die sich durch ihren durch Wasser ausziehbaren, relativ hohen Gehalt an kieselsaurem Natrium auszeichnete.

Bei Einwirkung von mehr als zwei Molekülen Soda auf Kaolin entstehen geschmolzene Massen von lichtgrüner Farbe, welche zur Untersuchung wenig einladend erscheinen und deshalb nicht weiter bearbeitet wurden.

Aus Obenstehendem erhellt, dass man bei Einwirkung von Soda auf Kaolin im Stande ist, zwei der Theorie nach denkbare Natriumaluminiumsilicatverbindungen zu erhalten.

Verschiedene Gründe bestimmten mich anzunehmen, dass zunächst die Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ wohl die procentische Zusammensetzung,

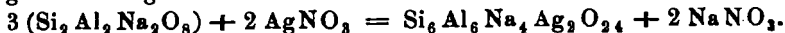
nicht aber die Molekulargrösse der Verbindung ausdrücke. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, habe ich das Verhalten der beiden Silicatverbindungen zu einigen Reagentien weiter untersucht.

Verhalten der beim Behandeln von Soda mit Kaolin entstehenden natriumärmeren Verbindung gegen Chlorwasserstoffgas bei höherer Temperatur und gegen Silbernitratlösung.

Die bei Einwirkung von Salzsäuregas auf das in Rede stehende Silicat obwaltenden Versuchsbedingungen waren folgende: Ueber das in einem Schiffchen in einem Verbrennungsrohr befindliche, fein ausgebreitete Silicat strich bei einer Temperatur von 150° während mehrerer Stunden ein lebhafter, völlig getrockneter Strom von Chlorwasserstoffgas. Nach jedesmaliger Beendigung der Operation wurde das Gas durch einen völlig trocknen Luftstrom verdrängt, und nachdem das Silicat in demselben erkaltet war, wurde es mit schwach ammoniakalischem Wasser behufs Entfernung des entstandenen Chlor-natrium behandelt. Nachdem die Masse wieder getrocknet worden war und obige Operationen noch Tage lang wiederholt worden waren, gelang es mir schliesslich, zu einem Punkt zu gelangen, wo die Einwirkung des Gases auf das Silicat gänzlich aufhörte. Nach der darauf folgenden Analyse (gef.: Si 20.7, Al 18.80, Na 11.48) bin ich zum Schluss berechtigt, dass $\frac{1}{3}$ des im Silicat ursprünglich vorhandenen Natrium durch Chlorwasserstoff leicht entfernt werden kann, die andern $\frac{2}{3}$ des Natrium einer ferneren Einwirkung der Säure hartnäckig Widerstand leisten.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte ich bei der Einwirkung von Silberlösung auf das betreffende Silicat.

Concentrirte Silberlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Kochen in offenen Gefässen nur wenig auf das Silicat ein: anders bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr. Eine bestimmte Menge des Silicats wurde mit einer stark concentrirten überschüssigen Silberlösung von bekanntem Gehalt im Rohr während circa 30 Stunden auf 150° erhitzt. Das erhaltene, hellgraue Pulver, das durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und bis zum Aufhören der Silberreaktion ausgewaschen worden war, wurde durch Schlämmen in 3 Fraktionen zerlegt. In dem von dem Reaktionsprodukt erhaltenen Filtrat wurde das Silber bestimmt. Aus der Menge des so erhaltenen Silbers einerseits, andererseits aus der Analyse der erwähnten 3 Fraktionen (Fraktion 1 gef.: Si 16.77, Al 15.71, Na 9.38, Ag 20.51 pCt.), die unter sich fast gleiche Zusammensetzung besaßen, ergab sich, dass die Einwirkung der Silberlösung auf das Silicat folgender Formel gemäss stattgefunden hatte:



Es schien mir ferner von Interesse, das Verhalten dieses Silber-substitutionsprodukts gegen Chlornatrium kennen zu lernen. Sowohl durch längeres Kochen desselben mit überschüssiger concentrirter Kochsalzlösung in offenen Gefässen, als auch durch Erhitzen im Rohr bis 130° gelang es mir in beiden Fällen, etwas mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Silbers in der Form von Chlorsilber zu entfernen. Die Zahlen der Analyse des Reaktionsprodukts (gef.: Si 18.38, Al 16.86, Na 14.23, Ag 8.84) deuten auf eine tiefergehende molekulare Zersetzung.

Die von mir gegebte Voraussetzung, dass das bei Einwirkung von 1 Molekül Soda auf 1 Molekül Kaolin entstehende Natriumaluminiumsilicat von der procentischen Zusammensetzung des Nephelins nicht in seinem molekularen Verhältniss der bisher angenommenen Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ entspricht, finde ich durch oben angeführte Thatsachen bekräftigt. Als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung der in Rede stehenden Verbindung würde die Formel $3(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_8)$ gelten müssen. — Es wäre in geologischer Hinsicht nicht uninteressant zu erfahren, ob der natürliche Nephelin ein dem künstlich darstellbaren gleiches Verhalten obigen Reagentien gegenüber besässe.

Verhalten der natriumreicheren Aluminiumsilicat-
verbindung gegen Salzsäuregas bei höherer Temperatur
und gegen Silbernitratlösung.

Die Versuchsbedingungen, die bei Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das natriumreichere Silicat Statt hatten, waren genau dieselben, wie oben erwähnt. Das erhaltene Endprodukt gab bei der Analyse Zahlen (gef.: Si 19.01, Al 22.33, Na 9.30 pCt.), aus denen man schliessen konnte, dass $\frac{1}{4}$ des ursprünglich vorhandenen Natriums einer weiteren Einwirkung des Gases Widerstand leistet, während $\frac{3}{4}$ leicht entfernt werden können.

Ich habe weiter versucht, die aus beiden, sowohl dem natriumärmeren als auch dem natriumreicheren Silicat durch Behandlung mit Salzsäuregas so erhaltenen Produkte mit Silberlösung zu behandeln, allein nach kurzem Kochen schon fand immer eine bedeutende Reduktion der Silberlösung statt, so dass bei der geringen mir zur Verfügung stehenden Menge an eine wirksame Trennung des metallischen Silbers vom Silicat nicht zu denken war und ich von einer weiteren Verfolgung des stattfindenden Vorgangs Abstand nehmen musste.

Ein beachtenswerthes Verhalten zeigt die in Rede stehende natriumreichere Silicatverbindung gegen Silberlösung. Schon beim Kochen des Silicats mit einer concentrirten überschüssigen Silberlösung in offenen Gefässen gelingt es nach einiger Zeit einen grossen Theil des vorhandenen Natriums durch Silber zu substituieren. Schneller und vollständiger verläuft dagegen die Reaktion, wenn man unter

Druck arbeitet. Eine concentrirte überschüssige Silberlösung von bekanntem Gehalt wurde mit einer bestimmten Menge des Silicats im Rohr während einiger Stunden auf 130° erhitzt. In der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wurde die nach der Reaktion noch gebliebene Silbermenge bestimmt. Die Differenz zwischen letzterer und der ursprünglich angewandten entsprach in ihrer Menge einem fast völligen Ersatz des im Silicat vorhandenen Natriums durch Silber. Die erhaltene Silberaluminiumsilicatverbindung wurde behufs weiterer Reinigung so lange mit ammoniakalischem Wasser behandelt, bis die Auszüge keine Spur von Silber mehr erkennen liessen. Der so gereinigte Körper, ein schweres, schön canariengelbes, dem Hermannschen Silberultramarin im Aeussern gleichendes Pulver darstellend, gab bei der Analyse Zahlen (gef.: Si 8.09, Al 9.09, Ag 59.34 pCt.), die auf die Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ag}_4\text{O}_9$ leidlich stimmten. (Einen geringen, 0.7 pCt. betragenden Gehalt an Natrium bin ich geneigt, auf eine nicht ganz vollständige Einwirkung der Silberlösung zu schieben.)

In derselben Weise, wie oben gelegentlich der Silbernatriumaluminiumsilicatverbindung erwähnt, habe ich auch diesen Körper wieder mit Chlornatriumlösung behandelt. Die Menge des durch Ammoniaklösung aus den betreffenden Reaktionsprodukten ausziehbaren Chlorsilbes nahm, je länger gekocht wurde, um so mehr zu, ohne dass sie jedoch jemals einem bestimmten atomistischen Verhältniss entsprochen hätte. Als nach tagelang so fortgesetztem Kochen am aufstehenden Kühler das Reaktionsprodukt eine lichtgraue, homogene Masse darstellte, gelang es mir, sämmtliches in der ursprünglichen Silbersilicatverbindung vorhanden gewesene Silber in der Form von Chlorsilber durch verdünnte Ammoniaklösung auszuziehen. Der bleibende Rückstand liess jedoch gemäss der Analyse auf eine tiefgehende Zersetzung schliessen.

Das Verhalten der von mir dargestellten natriumreicheren Aluminiumsilicatverbindung gegen obige Reagentien würde mit der Formel $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_4\text{O}_9$ in Einklang zu bringen sein, dennoch bin ich geneigt, und zwar auch in Rücksicht auf das Verhalten der natriumärmeren Verbindung (Nephelin), auch ihr die dreifache Molekulargrösse zuzuschreiben.

Von den bisher für die Ultramarine der sogenannten kieselarmen Reihe aufgestellten Formeln liegt keine der für den Nephelin bewiesenen trimolekularen Zusammensetzung Rechnung.

Ich halte die vorliegende Untersuchung noch nicht für ganz abgeschlossen, und da ich jetzt erst in aufbauender Weise zu den Ultramarinverbindungen zu gelangen gedenke, so vermeide ich für heute noch absichtlich mich über das naheliegende Thema der Constitution der Ultramarinverbindungen zu äussern.

In gleicher Weise, wie oben dargelegt, habe ich Kaolin unter Zusatz von Kieselerde, in Verhältnissen, wie man sie bei der Darstellung der kieselreichen Ultramarine anwendet, mit wechselnden Mengen von Soda behandelt.

Die Versuchsbedingungen, hier wie oben, waren namentlich, was Höhe und Dauer des Glühens anbetrifft, denen des Ultramarinbrennens möglichst angepasst. Die Proben wurden sämmtlich in grösserem Massstabe dargestellt und öfter wiederholt. Es gelang mir so bei Anwendung von etwas weniger als 1 Molekül Soda zu dem berechneten Gemisch von Kaolin und Kieselerde einige Male ein Silicat zu erhalten, das im salzsäurelöslichen Theil mit der Formel $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$ (gef.: Si 23.7, Al 15.8, Na 14.2 pCt.) gut übereinstimmende Zahlen gab.

Die Darstellung einer solchen kieselreicheren Verbindung, die zum natürlichen Natrolith in näherer Beziehung stehen würde, scheint nach meinen bisherigen Erfahrungen aber nicht mit der gleichen Leichtigkeit von Statten zu gehen, wie die Bildung der Verbindung aus Kaolin und Soda ohne Kieselerdezusatz (Nephelin).

Die auf Zugabe von etwas mehr als 1 Molekül Soda zum Gemenge von Kaolin und Kieselerde entstehenden Produkte sind schon stark zum Sintern geneigt, eine relativ bedeutende Menge von kiesel-saurem Natrium lässt sich immer aus den Glühprodukten durch Wasser ausziehen.

Es ist mir bisher noch nicht gelungen, aus dem beim Glühen einer Mischung von Kaolin und Kieselerde (1 Molekül : 1 Molekül) unter Zusatz von 2 Molekülen Soda entstandenem Produkt eine entsprechende natriumreichere Verbindung zu erhalten.

Diese und andere Beobachtungen deuten darauf hin, dass diese Verbindungen, wenn sie entstehen, leicht unter Abgabe von SiO_2 an Na_2O in die Verbindungsverhältnisse des Nephelin zurückfallen.

Marienberg, Blaufarbenwerk, im März 1881.

183. Ferd. Tiemann und W. Will: Ueber das Hesperidin, ein Glucosid der Aurantiaceen, und seine Spaltungsproducte.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLIV; vorgetragen in der Sitzung vom 14. März von Hrn. Tiemann.)

In der Pflanzenfamilie der Aurantiaceen findet sich ein Glucosid, welches durch eine bemerkenswerthe Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durch bestimmte Farbenreactionen ausgezeichnet ist. Dasselbe wird nur von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen und aus seinen alkalischen Lösungen selbst durch