

Weitere Versuche sind vorbereitet, um über die wahrscheinliche physikalische Isomerie der erwähnten zwei Chlorcrotonsäuren Aufschluss zu erhalten.

Die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure giebt bei 140° mit concentrirter (57 pCt.) wässriger Kalilösung nicht Monochlorpropylen (Demarçay¹), sondern Methyläthylketon neben Kohlensäure. Versuche zur Zersetzung mit verdünnter wässriger Kalilösung und mit Alkylaten sind vorbereitet.

Die aus Butylchloral dargestellte Chlorcrotonsäure vom Sp. 97.5° zersetzt sich erst bei 190—220° mit wässrigem Kalihydrat. Als Zersetzungsprodukte wurden gefunden Kohlensäure, hauptsächlich Essigsäure, Oxalsäure und eine syrupartige Säure, deren Reinigung nicht gelang, neben Wasserstoff.

Versuche sind angestellt, diese Säure vom Sp. 97.5° zu vergleichen mit den aus dem Crotonsäuredichlorid darstellbaren. Es wurde bis jetzt eine aus Schwefelkohlenstoff in schönen Blättchen krystallisirende Säure erhalten, deren Sp. vorläufig zu 97—98° bestimmt wurde.

Ferner wurde versucht, diese Säure durch Addition von Salzsäure an Tetrolsäure zu erhalten. Die bisher isolirte Säure zeigt den Sp. 94.5°.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Tetrolsäure mit concentrirter wässriger Kalilösung bei 105° fast völlig zu Aceton und Kohlensäure zersetzt wird. Essigsäure entsteht in geringen Mengen.

Die Oxydation der Tetrolsäure mit Kaliumpermanganat lieferte Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Ausführliche Mittheilung wird an anderer Stelle folgen.

Würzburg, Chemisches Institut.

47. K. Seubert und G. Link: Analysen einiger Pfahlbau-Nephrite.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wir geben nachstehend die Resultate der quantitativen Analyse einiger Steinbeile aus dem Pfahlbau Maurach am Bodensee (Ueberlinger See), welche uns durch die Güte des Hrn. Ludwig Leiner zu Constanz zur Verfügung gestellt wurden. Dieselben waren trotz sehr abweichender äusserer Merkmale auf Grund des specifischen Gewichtes von dem Genannten als ächter Nephrit angesprochen worden, doch erschien es von Werth, durch die quantitative Analyse völlige

¹) Compt. rend. 84, 1087.

Sicherheit hierüber zu erlangen. Wir beschränken uns darauf, die chemischen Daten in Kürze hier wiederzugeben; die durch mineralogische Zusätze erweiterte Arbeit wird an anderer Stelle veröffentlicht werden. Doch sei darauf hingewiesen, dass das Vorkommen von Steinwaffen aus ächtem Nephrit im südlichen Deutschland und der Schweiz insofern von ethnographisch-archäologischer Bedeutung ist, als für Europa bis jetzt kein Vorkommen von Nephrit (wie auch für den sehr ähnlichen Jadeit) bekannt ist¹⁾, das Material zu den recht zahlreichen Nephritwaffen also aus anderen Welttheilen (Asien) mitgeführt oder von dort durch Tausch erworben sein muss.

Bezeichnet waren die Proben wie folgt:

- I. Der Nephrit der Bodenseepfahlbauten (Maurach) Lauchgrün.
- II. Schwarzgrüne Varietät des Nephrits (Maurach).
- III. Lederbraune Varietät des Nephrits (Maurach). Das betreffende Stück war anscheinend der Einwirkung des Feuers ausgesetzt gewesen.
- IV. Verwitterter grüner Nephrit (Maurach).
- V. Wahrscheinlich ganz verwitterter Nephrit (Maurach). Auf der Oberfläche weiss bestäubt, abfärbend, auch im Innern sehr verändert und theilweise bröckelnd.

Zu bemerken ist, dass bei I, III und V die Substanz zuvor bei 120^o getrocknet wurde, II und IV aber lufttrocken zur Verwendung kamen. In allen Fällen war die Menge des Kaliums zu gering, um eine sichere Wägung zu gestatten, ebenso konnten nur Spuren von Thonerde ermittelt werden. Deutlich nachweisbar waren dagegen organische, stickstoffhaltige Substanzen, so dass sich die gepulverten Proben beim Erhitzen unter Ammoniakbildung vorübergehend schwärzten.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

Die gebeutelte Substanz wurde zum Nachweis der Basen, ausgenommen die Alkalien, mit Natronkali aufgeschlossen, was schon in der Flamme des Muencke'schen Brenners leicht und vollständig vor sich geht. Nach der Abscheidung der Kieselsäure in bekannter Weise wurde das Eisen durch doppelte Fällung mit Ammonhydrat als Oxyd abgeschieden, im Filtrat durch doppelte Fällung mittelst oxalsauren Ammons der Kalk und endlich durch Natriumphosphat die Magnesia gefällt. Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Substanz im Platinschälchen im Bleikasten durch gasförmige Flussssäure zerlegt, während zur Titrirung des Eisenoxyduls die durch Erhitzen der Probe mit Schwefelsäure im Rohre auf 210^o erhaltene Lösung diente. Wasser

¹⁾ Vgl. hierüber die sehr umfangreiche Monographie: Nephrit und Jadeit* von Heinrich Fischer (Stuttgart, 1875).

und (in einem Falle) Kohlensäure wurden durch direkte Wägung ermittelt; ersteres wurde durch Glühen im Sauerstoffstrome ausgetrieben, da die Bestimmung aus dem Verluste durch Erhitzen zur Gelbgluth, wie dies Scheerer anwendete, sehr schwankende Resultate lieferte.

Zusammenstellung:

	I ¹⁾	II ²⁾	III ¹⁾	IV ²⁾	V ¹⁾
Kieselsäure (SiO ₂)	57.57	54.94	57.30	56.82	55.49
Eisenoxydul	4.71	9.10 ³⁾	1.82	3.38	4.27
Eisenoxyd	0.95	—	3.32	5.45	0.96
Calciumoxyd	12.62	12.66	12.45	12.48	13.89
Magnesiumoxyd	22.25	21.20	23.41	20.41	21.71
Alkalien	0.46	0.50	0.16	0.11	0.62
Kohlensäure (CO ₂)	—	—	—	Spur	0.98
Wasser	1.21	2.42	1.13	1.31	1.87
	99.77	100.82	99.62	100.46	99.79

Als Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen und zu Wasser berechnet sich aus

- I) SiO₂ : RO = 1 : 0.972
 II) » = 1 : 1.112⁴⁾
 III) » = 1 : 0.988
 IV) » = 1 : 0.984
 V) » = 1 : 0.972,

also die allgemeine Formel R'SiO₃ der Hornblendegruppe.

Die Analyse hat somit ausser Zweifel gestellt, dass sämtliche fünf untersuchte Proben trotz ihres verschiedenen Aeusseren dem ächten Nephrit (Cacholong Rammelsberg's), für den das specifische Gewicht 2.96 — 3.02 angegeben wird, zuzuzählen sind. Die dunkelgrünen Nephrite von Maurach zeigten nach Leiner ein specifisches Gewicht von 2.9 — 3.0, die rothgelben, lederfarbenen von 2.8 bis 2.94.

¹⁾ Seubert.

²⁾ Linck.

³⁾ Aus dem Oxyd berechnet; die direkte Bestimmung des Oxyduls musste wegen Explosion mehrerer Röhren aufgegeben werden.

⁴⁾ Offenbar zu hoch, weil der gesammte Wassergehalt in die Formel aufgenommen wurde.