

entstehen kann, dass aber die Beständigkeit dieser Anhydridform gegen Säuren ausserordentlich viel geringer ist, als die der bisher bekannten Anhydride mit fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen.

Die Existenz des Aethylhydrocarbazonstyrils macht es ferner wahrscheinlich, dass ähnliche Anhydride auch aus den Orthoamidoderivaten der Phenylcrotonsäure oder Phenylbuttersäure entstehen können. Allerdings wird man für die Gewinnung dieser Produkte ähnliche experimentelle Bedingungen herstellen müssen, wie wir sie für die Darstellung des Aethylhydrocarbazonstyrils angewendet haben. In salzsaurer Lösung ist die Entstehung der Anhydride kaum zu erwarten, wohl aber beim Eindampfen der Amidosäuren mit essigsäuren Salzen.

## 282. B. Wittjen und H. Precht: Zur Kenntnis des blaugefärbten Steinsalzes.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Als mineralogische Seltenheit tritt bekanntlich im Stassfurter Salzlager blaugefärbtes, durchsichtiges Steinsalz auf<sup>1)</sup>, dessen Vorkommen — nach den bisherigen Aufschlüssen zu urtheilen — hauptsächlich an das jüngere (obere) Steinsalzlager gebunden ist. Im Salzbergwerke Neu-Stassfurt wurde diese Varietät vorzugsweise am Liegenden des jüngeren Steinsalzlagers beobachtet, wo letzteres durch Anhydrit begrenzt wird, und hier namentlich an solchen Punkten, wo die Verwerfungen des Anhydrit Veranlassung zur Bildung von Spalten und Hohlräumen gaben. In relativ geringerer Menge findet es sich auch mitten im eigentlichen Steinsalzlager, eingebettet im sogenannten Knistersalz, sowie in Spuren eingesprengt im Kainit der oberen Sohlen. Das an diesen Orten nun vorkommende Steinsalz zeigt nicht die grobkrySTALLINISCHE Struktur des Steinsalzlagers, sondern bildet durchgehends klare, durchsichtige Krystallmassen von fast chemisch reiner Beschaffenheit und ist auf Grund dieser Eigenschaften, und besonders des örtlichen Vorkommens wohl unzweideutig einer späteren durch Ausfüllung der Spalten und Hohlräume erfolgten Bildung zuzuschreiben.

In diesem, von zahlreichen kleinen, Gase einschliessenden Hohlräumen<sup>2)</sup> durchsetzten, grosskrySTALLINISCHEN Salze treten nun die matt-

<sup>1)</sup> F. Bischof. Die Steinsalzwerte bei Stassfurt, p. 29.

<sup>2)</sup> Die in diesen, hexaëdrisch ausgebildeten Hohlräumen eingeschlossenen Gase verursachen beim Lösen des Salzes ein heftiges Knistern. — 160 g Salz lieferten ungefähr 8.5 ccm nicht brennbaren Gases, dessen Hauptbestandtheil atmosphärische Luft ist.

bis dunkelblau, selten violett gefärbten Salzparthien wie wolkenartige Gebilde auf. Bei einer näheren Betrachtung der blauen Spaltungsstücke beobachtet man nicht selten dunklere, blaue Linien oder Streifen, welche in der Regel diagonal, also in der Richtung der Oktaëderflächen, bisweilen aber auch parallel den Hexaëderflächen verlaufen. Diese Streifen sind dadurch besonders interessant, dass sie, im durchfallenden Lichte betrachtet, nur dann dem Auge sichtbar werden, wenn das Spaltungsstück sich zu den gedachten Oktaëder-, resp. Hexaëderflächen in einer schrägen Stellung befindet und zwar derart, dass die Streifen bei der Drehung des Spaltungsstückes anfangs als feine Linien erscheinen, dann gleichmässig an Breite zunehmen bis sie plötzlich verschwinden. Es könnte aus Vorstehendem vielleicht gefolgert werden, dass die blauen Streifen durch einen Hauch eines blauen Farbstoffes, der sich während des Wachstums der Krystalle zeitweise auf den Flächen ablagerte, entstanden seien. Da nun aber, wie die im Weiteren mitgetheilten Versuche beweisen, im blaugefärbten Salze kein eigentlicher Farbstoff vorliegt, so halten wir es für wahrscheinlich, dass das betreffende Salz nach den erwähnten Richtungen von dünnen, parallelwandigen Hohlräumen<sup>1)</sup> mit Gaseinschlüssen durchsetzt ist, welche letztere von den einfallenden Lichtstrahlen, durch das Medium in modificirter Weise gebrochen, nur die blauen reflectiren. Ob diese Annahme in Wirklichkeit zutrifft, bleibt noch durch exakte Untersuchungen zu entscheiden; vielleicht wird die, allerdings äusserst geringe Differenz im spezifischen Gewichte auf vorhandene Hohlräume zurückzuführen sein. Drei Bestimmungen<sup>2)</sup> ergaben für das blaue Salz die gleiche Zahl 2.141 und für farblose, wasserhelle Spaltungsstücke 2.143. Nachdem wir hiermit die allgemeinen Eigenschaften erwähnt haben, theilen wir endlich die Versuche zur näheren Bestimmung der Natur der blauen Färbung mit und wollen zunächst versuchen, den Beweis zu liefern, dass in dem interessanten Vorkommen kein eigentlicher Farbstoff noch blaugefärbte, etwa beigemengte Verbindung vorliegt.

Wie bereits F. Bischof<sup>3)</sup> angiebt, theilt sich die blaue Färbung nicht der wässrigen Lösung<sup>4)</sup> mit, auch gelang es uns nicht durch eine gleichzeitige Behandlung mit Aether oder Schwefelkohlenstoff einen Farbstoff zu fixiren. Hiernach könnte die Farbe, nach S. W.

<sup>1)</sup> Die Grösse dieser Hohlräume kann eine äusserst geringe sein, da die Länge der Lichtwellen der blauen Lichtstrahlen bekanntlich nur 0.0043 mm beträgt.

<sup>2)</sup> Die zu den Bestimmungen verwendeten Spaltungsstücke waren, soweit das Auge erkennen liess, frei von Hohlräumen und wogen 3—13 g.

<sup>3)</sup> F. Bischof. Die Steinsalzwürke bei Stassfurt, p. 29.

<sup>4)</sup> Dieselbe hinterlässt beim Eindampfen farbloses Salz.

Johnson's Ansicht<sup>1)</sup>, von beigemengtem Natriumsubchlorid herrühren. Beim Vorliegen dieser Verbindung müsste die Farbe bei der Behandlung mit Chlor zerstört werden. Wir leiteten zu diesem Zwecke über das pulverisirte Salz anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° C einen Chlorstrom; da die Farbe aber nicht im geringsten verändert wurde und auch die wässrige Lösung nicht alkalisch reagirte, so ist damit die genannte Verbindung ausgeschlossen. Durch vorstehenden Versuch ist auch die Gegenwart von Schwefel, der Ochsenius<sup>2)</sup> die blaue Farbe zuschreibt, ausgeschlossen.

Den klarsten Beweis, dass die Färbung auf eine rein optische Erscheinung zurückzuführen ist, glauben wir darin zu erblicken, dass das blaue Salz, zu staubfeinem Pulver gerieben, schneeweiss erscheint<sup>3)</sup>.

Eine weitere Begründung der obigen Annahme liefert das Verhalten der blauen Färbung beim Erhitzen. Schon Bischof erwähnt a. a. O., dass die blaue Farbe beim Erhitzen verschwindet; es resultirt dabei klares, farbloses Salz, welches in seiner äusseren Beschaffenheit keine Veränderung erlitten hat.

Die Temperatur, bei welcher nun diese Farbenveränderung eintritt, liegt nach unseren Versuchen unter 280° C.<sup>4)</sup>

Hierbei erleidet das Salz eine kaum nachweisbare Gewichtsabnahme; letztere betrug für 10 g intensiv blaugefärbte, zuvor sorgfältig getrocknete Spaltungsstücke nur 2.1 mg.

Diese Erscheinung, das Verschwinden der blauen Farbe, beim Erhitzen ohne merkliche Gewichtsabnahme dürfte folgern, dass die blaue Färbung durch einen Gehalt des Salzes an Gasen bedingt wird, eine Hypothese, die Bischof a. gen. O. für wahrscheinlich hält. Um nun diese Annahme zu prüfen, haben wir folgenden Versuch angestellt. 90 g intensiv blau gefärbte Spaltungsstücke wurden in einem Verbrennungsrohr im Kohlenofen allmählig bis zum Verschwinden der Farbe erhitzt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Gmelin-Krauts Hdbch., Bd. II, p. 204.

<sup>2)</sup> Ochsenius. Die Bildung der Salzlager und ihrer Mutterlaugensalze, p. 117.

<sup>3)</sup> Als Vergleich dienten Kupfersulfatkrystalle, deren ähnliche blaue Farbe beim Zerreiben, wenn auch erheblich geschwächt, erhalten blieb; namentlich trat beim Befeuchten des Pulvers mit wenig Wasser die Farbe wieder lebhaft auf, während das Steinsalz, in gleicher Weise behandelt, auch nicht den geringsten bläulichen Farbenton erkennen liess.

<sup>4)</sup> Ein bestimmter Grad lässt sich hierfür schwer ermitteln, da der Uebergang zum farblosen bei dieser Temperatur allmählig erfolgt; bei 120° C. bleibt dieselbe erhalten.

<sup>5)</sup> Die in den erwähnten, sichtbaren Hohlräumen eingeschlossenen Gase kommen bei diesem Versuche nicht in Frage, weil dieselben nach dem Erhitzen noch vorhanden waren, indem die farblos gewordenen Stücke beim Lösen noch starkes Knistern verursachten.

Die etwa auftretenden Gase wurden durch einen Aspirator abgesehen und traten alsdann, nachdem sie ein Chlorcalcium — (a) und ein Barytchlorcalciumrohr ( $a_1$ ) passirt, in ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr, dem wiederum ein Chlorcalcium-(b) und ein Barytchlorcalciumrohr ( $b_1$ ) vorgelegt waren. Der Versuch ergab folgende Zahlen:

$$\begin{array}{l|l} a = 41.2 \text{ mg H}_2\text{O} & b = 6 \text{ mg H}_2\text{O} \\ a_1 = 6 \text{ » CO}_2 & b_1 = 5.5 \text{ mg CO}_2. \end{array}$$

Diesen Zahlen würden also 2 mg  $\text{CH}_4$  und 0.17 mg Wasserstoff entsprechen, Mengen, die uns im Vergleich zu der angewendeten Substanz verschwindend klein erscheinen, und halten wir es wenigstens für gewagt, die blaue Färbung — wie Bischof annimmt — ausschliesslich auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Auf andere Gase haben wir unsere Versuche nicht ausgedehnt, abgesehen von Ozon, welches nicht nachgewiesen werden konnte.

Auf Grund vorstehender Versuche und Erörterungen, glauben wir uns mithin zu der Annahme berechtigt, dass die blaue Farbenerscheinung nicht an einen blauen Farbstoff gebunden ist, sondern dass dieselbe vielmehr durch eine optische Erscheinung bedingt wird, über deren Natur vielleicht physikalische Untersuchungen Aufschluss geben könnten.

Neu-Stassfurt, im Juni 1883.

### 283. E. Erlenmeyer: Zur Constitution der Nitrosamine.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Da ich im Augenblick kein Laboratorium habe, um verschiedene angefangene Arbeiten vollenden zu können, so bin ich veranlasst, einige vorläufige Mittheilungen zu machen. Bei Untersuchungen über die Bildungsweise und das chemische Verhalten der Nitrosamine bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die Constitution dieser Körper wahrscheinlich eine andere ist, als sie gewöhnlich angenommen wird. Man wird sich erinnern, dass ich vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> die Anschauung über die Constitution der Diazverbindungen, welche A. Strecker<sup>2)</sup> ausgesprochen hatte, für wahrscheinlicher erklärte, als die von den meisten Chemikern bevorzugte von Kekulé herrührende. Ich dachte mir wie Strecker den Vorgang bei der Bildung der Diazverbindungen so, dass z. B. bei der Einwirkung der Salpetrig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1110.

<sup>2)</sup> Ebendas. IV, 786.