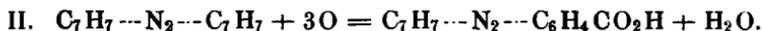
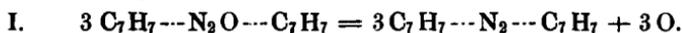


hier der Sauerstoff des Azoxytoluols eine von dessen Methylgruppen in die Carboxylgruppe zu verwandeln. Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, als ob in erster Linie das Azoxytoluol sich in Azotoluol und Sauerstoff spalte und dieser alsdann einen Theil des Azotoluols zu Tolylazobenzoësäure oxydire; in Wirklichkeit natürlich werden diese Oxydationen und Reductionen, ohne dass Sauerstoff frei wird, gleichzeitig verlaufen:



Aus 5 g Azoxytoluol würden hiernach 3.1 g Azotoluol entstehen, was thatsächlich, wie wir oben gezeigt haben, beinahe der Fall ist. Das Auftreten verschiedener Säuren darf nicht Wunder nehmen, insofern auch die zweite Methylgruppe des Azotoluols oxydirt werden kann und die Bildung von Azoxysäuren nicht ausgeschlossen erscheint.

Sollte sich diese Auffassung bestätigen, so würde es nahe liegen, die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol als einen ähnlichen Oxydationsvorgang, als eine »Hydroxylierung durch directe Oxydation«, zu betrachten.

#### 505. Fr. Heusler und H. Klinger: Ueber Selenide aus den Anden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mineraliensammlung des hiesigen chemischen Instituts erhielt vor einiger Zeit durch die Firma Dr. A. Krantz in Bonn eine Originalprobe jener Selenide aus den Anden, deren Beschreibung und Analysen Pisani 1879 veröffentlicht hat<sup>1)</sup>. Nach des Letzteren Angaben waren diese Erze 1878 in Paris durch Peru ausgestellt; sie bildeten zusammen mit Malachit, Azurit und Chrysocoll dünne plattenförmige Massen, offenbar kleine Gänge; ihrer Zusammensetzung nach näherten sie sich z. Th. dem Zorget von Zorge und Tilkerode (29.7—48.4 Se; 30.6—62.1 Pb; 6.7—20.6 Cu; einmal 1.2 Ag; wenig

<sup>1)</sup> Compt. rend. 88, 391; Jahrb. Min. 1880, 1, Ref. 15; Zeitschr. f. Kryst. 4, 403; J.-B. f. Chem. 1879, 1182.

Fe und Co), z. Th. schienen sie einer besonderen Species der Formel  $(\text{CuPb})_3\text{Se}_2$  anzugehören.

Die oben erwähnte Probe entsprach im Aeussern der Pisani'schen Beschreibung: eine dünne Platte mit blaugrüner, krystallinischer Substanz mehr oder minder überzogen; der metallisch glänzende Bruch zeigte, dass das Mineral keineswegs homogen war, sondern aus dünnen Schichten vorwiegend zweier Verbindungen bestand: einer stark silberglänzenden, hellen und einer dunkleren, bleifarbigem; diese Schichten waren jedoch so schmal oder so wenig scharf gegeneinander abgegrenzt, dass an eine Sonderung der zwei Substanzen von einander nicht zu denken war. Das Material sollte zu Uebungsanalysen dienen und kam, vom blaugrünen Ueberzuge — wesentlich kohlen-saurem und selenig-saurem Kupfer — möglichst befreit, in dünnen, senkrecht zu den Schichten abgesprengten Stücken zur Verwendung.

Die ersten Analysen ergaben nun das höchst überraschende Resultat, dass neben Selen, Kupfer, Blei, wenig Wismuth, Eisen und Kobalt sich auch 32—33 pCt. Silber in dem Erze vorfanden.

Wir vermutheten anfangs, es handle sich hier um einen Irrthum von Seiten des Mineraliencomptoirs; da wir jedoch von diesem die bestimmte Versicherung erhielten, es habe das betreffende Material als Selenbleikupfer direct von Pisani bezogen, und da unseres Wissens über einen so stark silberhaltigen Zorget noch nicht berichtet worden ist, so entschlossen wir uns zu einer näheren analytischen Untersuchung dieses Minerals; der Firma Dr. A. Krantz sind wir zu grossem Danke dafür verpflichtet, dass sie zu diesem Zwecke ihren ganzen Vorrath dieses sogenannten Zorget's bereitwilligst zu unserer Verfügung stellte.

Schon das Aeussere auch dieses Materials<sup>1)</sup> zeigte indessen sofort: eine völlige Isolirung der Verbindungen, aus denen es bestand, würde sich kaum ermöglichen lassen. Die zum Theil 0.5 kg schweren Stücke waren sehr stark und sehr tiefgehend verwittert und völlig mit blauen oder blaugrünen Adern und Einschlüssen durchsetzt. Doch machten sich auch hier als das Wesentliche die schon erwähnten zwei Selenide bemerkbar; das silberglänzende oft in so feiner Vertheilung, dass auf den ersten Blick das Mineral wie mit Quecksilberkügelchen imprägnirt erschien. Ausser den genannten fanden sich auch messing- und kupferglänzende Verbindungen; allerdings nur in ehr untergeordneter Menge.

Wir haben uns auf die Analyse der möglichst isolirten helleren und dunkleren Verbindung beschränkt.

Anfangs schlossen wir — wie Pisani — die beiden Mineralien im Chlorstrom auf, zogen jedoch bald aus folgenden Gründen vor, die

<sup>1)</sup> Durch das Compt. minéral. et géolog. von F. Pisani als: »Zorgete, Selenure de plomb et de cuivre; Loc.: Cordillères des Andes« bezeichnet.

feingepulverten Erze mit Soda und Salpeter zu verschmelzen. Nicht nur nimmt die Aufschliessung nach jener Methode ziemlich lange Zeit in Anspruch; mit dem Selenchlorid verflüchtigt sich auch sehr leicht etwas Chlorblei, und wenn man die Dimensionen der Röhre nicht sehr gross gewählt hat, so wird bei der ersten heftigen Reaction ein Theil selbst der anderen Chloride in die Vorlagen mitgerissen; überdies findet sich in diesen keineswegs immer alles Selen als Selensäure vor; mehrmals haben wir in ihnen neben Selensäure auch selenige Säure nachweisen können.

Dem gegenüber vollzieht sich das Verschmelzen mit Sodasalpeter sehr leicht und vollständig und ohne Verlust an Selen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und Lösung sowohl, wie Rückstand werden dann zur Abscheidung von Kieselsäure mit Salpetersäure zur Trockne gebracht. Die weitere Verarbeitung geschieht nach den üblichen Methoden.

Bei der Untersuchung heller Proben erhielten wir folgende Zahlen:

I.	0.8546 g Subst., lufttrocken,	gaben	0.2192 g AgCl	=	19.30 pCt. Ag
	0.9010 g »	»	0.2302 g AgCl	=	19.23 » Ag
	1.1308 g »	»	0.2894 g AgCl	=	19.26 » Ag
			0.5915 g PbSO <sub>4</sub>	=	35.72 » Pb
			0.3135 g SeO <sub>4</sub> Ba	=	32.77 » Se
	1.5044 g »	»	0.3793 g AgCl	=	19.00 » Ag
			0.7857 g PbSO <sub>4</sub>	=	35.69 » Pb
			0.2345 g Cu <sub>2</sub> S	=	12.43 » Cu
II.	2.6680 g »	»	0.7336 g Ag	=	27.49 » Ag
			0.6680 g PbSO <sub>4</sub>	=	17.10 » Pb
			0.8320 g Cu <sub>2</sub> S	=	25.40 » Cu
			0.0101 g Co	=	0.39 » Co
			2.7940 g SeO <sub>4</sub> Ba	=	29.54 » Se.

	I.					II.
Ag	19.26	19.00	19.30	19.23	19.20 <sup>1)</sup>	27.49 pCt.
Pb	35.72	35.69	—	—	35.70	17.10 »
Cu	—	12.43	—	—	12.43	25.40 »
Co	Spuren	—	—	—	—	0.39 »
Se	32.77	—	—	—	32.77	29.54 »
					100.09	99.92 pCt.

Bei dem anfangs beschriebenen Zustande des untersuchten Materials darf es nicht Wunder nehmen, wenn diese Zahlen irgend welchen Fehler enthalten; dagegen hatten wir nicht erwartet, dass die sich äusserlich völlig gleichenden Partien ver-

1) Im Mittel.

schiedener Stücke solche Differenz in der Zusammensetzung zeigen würden wie I und II. Hiernach scheint auch das vorliegende Selenid — wie die meisten anderen — entweder aus einer isomorphen Mischung — in diesem Falle von Selenblei, Selen Silber und Selenkupfer — oder aus einem krystallinischen, sehr heterogenen Gemenge der genannten Verbindungen zu bestehen.

Versucht man trotzdem, Formeln für die analysirten Proben aufzustellen, so gelangt man zu folgenden Resultaten. Die für I erhaltenen Zahlen entsprechen für die vorliegenden Verhältnisse recht gut der Formel:



während diejenigen für II ziemlich in der Mitte zwischen den von den Formeln:



und



geforderten Werthen liegen.

	Ber. für (AgCuPb) <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	Gef. für I.	Ber. für (Ag <sub>3</sub> PbCu <sub>4</sub> )Se <sub>4</sub> CuSe	Gef. für II.	Ber. für (Ag <sub>3</sub> PbCu <sub>4</sub> )Se <sub>4</sub>
Ag	18.74	19.20	26.05	27.49	29.43 pCt.
Pb	35.93	35.70	16.65	17.10	18.80 »
Cu	11.00	12.43	25.48	25.40	23.08 »
Se	34.33	32.77	31.81	29.54	28.74 »

Weniger grosse Differenzen in der Zusammensetzung zeigten zwei verschiedene Proben des dunkleren bleifarbiges Erzes, welches sich von dem helleren dadurch unterscheidet, dass es nur sehr wenig Blei und ausserdem auch etwas Wismuth enthält: bei den quantitativen Bestimmungen haben wir nur auf die Hauptbestandtheile, Silber, Kupfer und Selen, Rücksicht genommen; die unten für Blei, Wismuth und Kobalt angeführten Zahlen ergaben sich also aus der Differenz. Für die Analysen von IV sind wir Herrn H. Wittkopp zu grossem Danke verpflichtet.

III. 1.1212 g Subst., lufttrocken, lieferten	0.1995 g AgCl	= 15.81 pCt. Ag
	0.4320 g Cu <sub>2</sub> S	= 36.30 » Cu
	1.5572 g SeO <sub>4</sub> Ba	= 46.25 » Se
0.9442 g » » »	0.2000 g AgCl	= 15.93 » Ag
	0.4259 g Cu <sub>2</sub> S	= 36.00 » Cu

<sup>1)</sup> Weniger gut für (AgCuPb)<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Ag = 20.12, Pb = 38.58, Cu = 11.81, Se = 29.48 pCt.

IV. 0.8138g Subst., lufttrocken, lieferten	0.2077g AgCl = 19.22 pCt. Ag
	0.3611g CuO = 35.41 » Cu
	1.1981g SeO <sub>4</sub> Ba = 41.58 » Se
1.0814g » » »	0.2753g AgCl = 19.16 » Ag
	0.4846g CuO = 35.77 » Cu
	1.5942g SeO <sub>4</sub> Ba = 41.62 » Se.

	III.		IV.	
Ag	15.81	15.93	19.22	19.16 pCt.
Cu	36.30	36.00	35.41	35.77 »
Se	46.25	—	41.58	41.62 »
Bi, Pb, Co	1.64	—	3.79	3.45 »

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, bestehen die dunkleren Theile des untersuchten Minerals im Wesentlichen aus Selenkupfersilber, dem etwas Selenblei und sehr wenig Selenwismuth und Selenkobalt beigemischt sind. Bringt man nun für III 2.3, für IV 4.98 pCt. Selenblei in Abzug, so ergibt sich, dass in der ersteren Probe das Selenkupfersilber sehr annähernd nach der Formel:



zusammengesetzt ist, während dasjenige der Probe IV ungefähr der nachstehenden entspricht:



in beiden Proben ist jedoch etwas mehr Kupferselenür (ca. 2.5 pCt.) enthalten, als diese Formeln angeben.

	III.	Ber. für Ag <sub>3</sub> Cu <sub>11</sub> Se <sub>12</sub>	IV.	Ber. für Ag <sub>2</sub> Cu <sub>6</sub> Se <sub>6</sub>
Ag	16.18	16.44	20.20	20.17 pCt.
Cu	37.15	35.38	37.46	35.31 »
Se	46.67	48.18	42.34	44.32 »

Ogleich diese Resultate von denen Pisani's völlig abweichen, so wird doch dadurch keineswegs ausgeschlossen, dass es sich in beiden Fällen um Selenide desselben Fundortes handele; leider sind wir über diesen letzteren nur auf Vermuthungen angewiesen. Sehr wahrscheinlich sind diese Erze nicht peruanischen — wie Pisani angiebt —, sondern argentinischen Ursprungs; denn es ist gewiss auffällig, dass weder A. Raimondi<sup>1)</sup> in dem Catalog der von ihm besorgten Ausstellung peruanischer Mineralien, noch G. vom Rath<sup>2)</sup> in seiner Besprechung dieser Ausstellung Selenide erwähnen; wohl aber macht Letzterer auf die gleichfalls in Paris ausgestellten Selenide der argentinischen Provinz Mendoza ganz besonders aufmerksam<sup>3)</sup>. Hiernach

<sup>1)</sup> A. Raimondi, *Minéraux du Pérou*, traduit de l'esp. par J.-B. H. Martinet, Paris 1878; vergl. auch *Zeitschr. f. Kryst.* 6, 627.

<sup>2)</sup> G. vom Rath, *Naturwissenschaftliche Studien*, Bonn 1879, p. 359—379.

<sup>3)</sup> *ibidem*, p. 382.

erscheint es uns sehr wohl möglich, dass durch eine Verwechslung oder ein Missverständniss Pisani und durch diesen wir in den Besitz von Proben jener selenreichsten Grube von Cacheuta gekommen sind, deren Erliegen G. vom Rath als einen vielleicht für alle Zukunft unersetzbaren wissenschaftlichen Verlust beklagt <sup>1)</sup>.

**506. A. Töhl: Ueber das Orthoxylidin und das Orthoxylenol von der Stellung 1, 2, 3.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine frühere Untersuchung des symmetrischen *m*-Xylidins und des entsprechenden Xylenols <sup>2)</sup> habe ich jetzt auch das letzte Xylidin und das letzte Xylenol dargestellt, welche bisher noch nicht bekannt waren, nämlich die betreffenden Derivate des Orthoxylols von der Stellung 1, 2, 3.

Für die Gewinnung des Xylidins ging ich aus von dem festen Dibromorthoxylol  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$  <sup>3)</sup>, stellte dessen Mononitroderivat dar, reducirte dieses zu dem Dibromxylidin und entbromte das letztere durch Natriumamalgam.

Das Mononitrodibromorthoxylol,  $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$ , entsteht beim Eintragen des gepulverten Dibromorthoxylols in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln, die bei 141° schmelzen.

Das Dinitrodibromorthoxylol,  $C_6 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$ , welches sich in geringer Menge neben der vorigen Verbin-

<sup>1)</sup> Offenbar sehr unreine Selenide von Cacheuta sind von Domeyko analysirt worden; in ihrer Zusammensetzung weichen sie stark von den unserigen ab; einige sind silberreich, andere silberfrei, wodurch sich auch die Differenzen zwischen Pisani's und unseren Angaben erklären würden; vergl. Compt. rend. 63, 1064; ferner: Bull. soc. chim. [2] VII, 408; Journ. pract. Chem. 100, 506; J.-B. f. Chem. 1866, 919.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 359.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2372.