

130. E. A. Schneider und F. W. Clarke:
Ueber die Einwirkung des Salmiaks bei Dissociationstemperatur
auf Silicate.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Constitution der natürlichen Silicate¹⁾ hat die Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs auf dieselben besondere Berücksichtigung gefunden. Die hierbei stattfindende Reaction ist leider eine sehr laagsame und die erforderlichen Manipulationen sind zeitraubend. Zur richtigen Ausführung eines derartigen Versuches ist ein viele Stunden lang andauerndes Erhitzen im trockenen Gasstrome nöthig; ferner muss das Reactionsproduct öfters aus dem Robre genommen werden zum Zwecke der Wägung; endlich hat man das Reactionsproduct mittelst eines Platindrahtes umzurühren, um eine neue Oberfläche der Einwirkung des Chlorwasserstoffes auszusetzen. Hierbei wird die Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit ermöglicht und dergestalt eine, wenn auch unbedeutende Fehlerquelle geschaffen. In der Hoffnung diese Methode zu vereinfachen und zu gleicher Zeit die eben erwähnte Fehlerquelle zu eliminiren wurden die weiter unten zu erwähnenden Versuche angestellt. Wir wollen hier gleich bemerken, dass die erhaltenen Resultate nicht ganz zufriedenstellend sind, wenigstens vom Standpunkte der Theorie aus; immerhin glauben wir, dass sie neuartig sind. Eine vorläufige Notiz ist mithin am Platze.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass Salmiak, zur lebhaften Verdampfungstemperatur erhitzt, in Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak dissociirt. Darauf fussend, nahmen wir an, dass im Falle ein Silicat im verdampfenden Salmiak erhitzt würde, dieselbe Reaction eintreten müsste, wie sie zwischen Silicaten und trockner Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Freilich ist es denkbar, dass in einigen Fällen das Ammoniak in die Reaction eingreifen könnte; bis jetzt haben wir jedoch hierfür keine Anzeichen bemerkt.

Die Ausführung der Versuche war in allen Fällen folgende: Ein Gemisch, bestehend aus 1 g des feingepulverten Silicates und 10 g trocknen Salmiaks wurde in einem Platintiegel bis zur lebhaften Verdampfungstemperatur des Salmiaks, doch noch unterhalb der Entwässerungstemperatur des Silicates so lange erhitzt, bis sich aller Salmiak verflüchtigt hatte. Der im Tiegel verbliebene Rückstand wurde nun mit Wasser ausgelaugt und das in Lösung gegangene analysirt. Bei der Ausführung einiger Versuche wurde der Rückstand im Platintiegel mit einem zweiten und zuweilen mit einem dritten

¹⁾ Bulletin No. 78. U. S. Geological Survey und Amer. Journ. Science, Sept. 1891 und April 1892.

Antheil von je 10 g Salmiak behandelt, bevor zur Auslaugung mit Wasser geschritten wurde. Dieses geschah, um einen Einblick zu erhalten, ob durch einmalige Behandlung mit verdampfendem Salmiak die Reactionsgrenze erreicht worden war.

Unsere Folgerungen mögen am besten ihren Platz neben den Resultaten finden, die wir im Folgenden mit den nöthigen Einzelheiten mittheilen.

Olivin, Mg_2SiO_4 . Vom Fort Wingate, New-Mexico. Bei der Behandlung mit Salmiak wurden nur 0.44 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt. Dieses Resultat stimmt sehr gut mit demjenigen überein, welches wir beim Ueberleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure über dieses Mineral erhielten. Durch wässrige Säure wird bekanntlich Olivin leicht zersetzt.

Serpentin, $Mg_3H_4Si_2O_9$. Der sogenannte Diallagserpentin vom Flusse Poldnewaja, District Sysset, Ural, lag zur Untersuchung vor. Nach einmaliger Behandlung mit verdampfendem Salmiak wurden 4.93 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt; der Rückstand enthielt noch ein wenig Oxychlorid, welches weniger als 1 pCt. Magnesia entsprach. Ein zweiter Versuch wurde in der Art ausgeführt, dass der Serpentin nach dem Erhitzen mit 10 g Salmiak nochmals mit derselben Menge Salmiak erhitzt wurde. Beim Auslaugen mit Wasser gingen 14.30 pCt. Magnesia als Chlorid in Lösung. Nach dreimaligem Erhitzen mit Salmiak wurden nur 10.63 pCt. Magnesia in lösliche Form übergeführt.

Dieser Serpentin wird vollkommen durch wässrige Salzsäure zersetzt; trockner Chlorwasserstoff greift ihn nur mässig an. Die Unregelmässigkeit der Resultate ist sehr auffallend, kann aber noch nicht erklärt werden.

Klinochlor, $Mg_7Al_3H_{11}Si_4O_{25}$. Von Slatoust, Ural. Nach zweimaligem Erhitzen mit Salmiak wurden 2.12 pCt. Magnesia in lösliche Form übergeführt, nach dreimaligem Erhitzen 3.80 pCt. Trockner Chlorwasserstoff führte zweimal so viel Magnesia in Chlorid über. Im Ganzen genommen wird der russische Klinochlor viel weniger von der trocknen Säure angegriffen als dasselbe Mineral von Pennsylvania.

Leuchtenbergit von Slatoust. Identisch seiner Zusammensetzung nach mit dem Klinochlor. Nach dreifachem Erhitzen wurden 3.98 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt. Der Rückstand enthielt ein wenig Oxychlorid. Trockner Chlorwasserstoff führte 5.62 pCt. Magnesia in Chlorid über.

Xanthophyllit, Varietät Waluewit. Von der Nikolai-Maximiliansgrube, District Slatoust, $Al_{34}Ca_9Mg_{20}H_{20}Si_{11}O_{112}$. Wird so gut wie gar nicht von trockenem Chlorwasserstoff oder von dissociirendem Salmiak angegriffen; vollkommen zersetzbar durch wässrige Säure.

Nach dreifachem Erhitzen mit Salmiak wurden blos 0.48 pCt. Calciumoxyd und 0.61 pCt. Magnesiumoxyd in lösliche Form übergeführt.

Alle diese Silicate enthielten Magnesia als Hauptbestandtheil. Zwei derselben, Olivin und Waluewit, wurden fast gar nicht vom verdampfenden Salmiak angegriffen, während die Einwirkung dieses Reagens auf die andern erheblich war. Die Silicate dieser letzteren Gruppe enthalten höchst wahrscheinlich das Radical —Mg—OH . Die Silicate der ersten Gruppe dagegen enthalten es mit Bestimmtheit nicht. Die Reaction ist mithin wahrscheinlich anwendbar als ein annäherndes Erkennungsmittel für die —Mg—OH -Atomgruppe; ihre allgemeine Anwendbarkeit muss jedoch noch nachgewiesen werden.

In den nun folgenden Versuchen enthielten die angewandten Silicate kein Magnesium.

Natrolith, $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Na}_2\text{H}_4$. Von Magnet Cove, Arkansas. Nach dreifachem Erhitzen mit Salmiak konnten 9.50 pCt. Natriumoxyd (Gesamtgehalt an Natriumoxyd = 15.40 pCt.) als Chlornatrium ausgelaugt werden.

Prehnit, $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Ca}_2\text{H}_2$. Aus dem Fassathal, Tyrol. Dreifaches Erhitzen mit Salmiak führte blos 1.72 pCt. Calciumoxyd in Chlorid über. Das Silicat enthält 24.49 pCt. Calciumoxyd.

Wollastonit, CaSiO_3 , von Diana, New-York, und Pectolith, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$, von Bergen, Hill, New-Jersey.

Die Einwirkung des verdampfenden Salmiaks auf diese Silicate war so energisch, dass die Mittheilung ihrer Analysen am Platze ist, um eine vergleichende Betrachtung zu erleichtern.

	Wollastonit	Pectolith
SiO_2	50.05	53.11 pCt.
CaO	47.10	33.88 »
Na_2O	nicht bestimmt	8.62 »
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.	1.13	0.40 »
MgO	0.09	— »
MnO	—	0.81 »
H_2O	0.45	3.05 »
	<hr/> 98.82	<hr/> 99.86 pCt.

Der Wollastonit wurde zweimal und der Pectolith dreimal mit dem üblichen Quantum Salmiak erhitzt. Beim Auslaugen mit Wasser gingen in Lösung als Chloride

	Wollastonit	Pectolith
CaO	36.98	20.50 pCt.
Na_2O	—	6.95 »
MnO	—	0.54 »

Hier geht also die Einwirkung der trocknen Chlorwasserstoffsäure ganz unabhängig von der Anwesenheit oder Nichtanwesenheit von

Hydroxylgruppen im Silicate vor sich. Durch weitere Versuche hoffen wir eine Erklärung für diese Resultate zu finden, welche nach dem Stande unserer gegenwärtigen Erfahrungen ebenso gut eine vollkommene Desintegration des Silicatmoleküles bedeuten können als auch nicht. Gegenwärtig sind wir noch nicht im Stande, eine genügende Erklärung zu liefern.

Unser Hauptzweck bei diesen Versuchen war eine Reaction zu finden, mittels welcher die basischen Hydroxylgruppen eines Silicates erkannt und bestimmt werden könnten. Dieses ist uns bis jetzt nicht gelungen; doch sind hierbei einige neue Thatsachen gefunden worden, die immerhin erwähnenswerth sind.

Im Zusammenhange mit dieser Untersuchung haben wir auch die Einwirkung von dissociirendem Salmiak auf einige Phosphate geprüft. Wir fanden, dass Lazulit und Türkis so gut wie gar nicht angegriffen werden und dass nur sehr wenig Kupfer in letzterem Minerale in lösliche Form gebracht wurde. Die Einwirkung auf Dufrenit war energisch; es wurde eine bedeutende Menge Eisenchlorid gebildet. Die Reaction wurde nicht weiter quantitativ verfolgt.

Washington, D. C., den 17. Februar 1892.

Laboratorium des U. S. Geological Survey.

181. Ossian Aschan: Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine unter dieser Rubrik vor Kurzem¹⁾ publicirte Mittheilung von Hrn. W. Markownikow sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Was zuerst den Widerspruch betrifft, der zwischen den Beobachtungen von dem genannten Autor und von mir über die Schmelz- und Siedepunkte der Hexahydrobenzoësäure bestehen soll, will ich hervorheben, dass ich den früher angegebenen Schmelzpunkt (28° C) der destillirten und nachher erstarrten Säure bestimmt habe, während Markownikow's Angabe (28.5—29.5° C) sich auf ein aus Wasser umkrystallisirtes Präparat bezieht. Da ich übrigens den Schmelzpunkt durch Eintauchen des Normalthermometers in eine grössere Menge schmelzender Säure, wodurch die zuverlässigsten Resultate er-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 370.