

Bei der kleinen Menge von Material, welche mir zu Gebote stand, war ich indessen nicht im Stande, die Versuche zu wiederholen, um mit Bestimmtheit zu constatiren, ob das synthetische Dihydrocymol Terpinen oder ein noch unbekanntes Terpen ist. Jedenfalls gehört es aber sowohl seiner Entstehung als auch seinem Verhalten nach unzweifelhaft zur Klasse der Terpene, sodass hiermit endlich das Problem der künstlichen Darstellung eines Terpentins aus den einfachsten Materialien — Essigsäure oder Aceton oder Bernsteinsäure — definitiv gelöst ist.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Villiger, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hülfe meinen besten Dank.

47. P. Melikoff und Ch. Schwalbe: Chemische Untersuchung des Meteoriten von Grossliebenthal.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Der Meteorit, welcher als Gegenstand unserer Untersuchung diente, fiel am 7./19. November 1881, 7 Uhr Morgens, beim Dorfe »Grossliebenthal«, unweit Odessa, nieder.

Die Erläuterung der näheren Umstände, unter welchen dieser Fall stattfand, scheint hier insofern unnöthig, als Daubrée hiervon seiner Zeit in den *Compt. rend.* 1884, p. 323 schon Mittheilung machte. Daubrée zählt diesen Meteoriten seinem Aeusseren nach zu den »Sporadosidères oligosidères«, während nach Meunier solcher dem Typus »Lucéite« der Abtheilung »Oligosidères« angehört.

Der Meteorit wiegt über 8 kg. Seine Oberfläche stellt ein unregelmässiges Polyeder mit einer schwarzen 1 bis 1.5 mm dicken Rinde dar. Die Hauptmasse des Meteoriten ist hell aschgrau und feinkörnig. Aus derselben glänzen viele unregelmässige, eckige Metallkörner hervor, die vom Magneten angezogen werden. Ihre Grösse erreicht ungefähr 2 mm. Ausserdem sind in der Hauptmasse stellenweise noch Schwefeleisenkörner und schwarze kleine Krystalle von Chromeisenstein wahrnehmbar.

Der Meteorit ist im Mineralogischen Cabinet der Neurussischen Universität aufbewahrt, und war Herr Professor R. Prendel, Verwalter dieses Cabinets, so freundlich, ein Bruchstück uns zur Untersuchung freizustellen.

Das spec. Gewicht des grob zerriebenen Meteoriten wurde mittels Pyknometers bestimmt, indem die Luft im Vacuum entfernt wurde. Die Bestimmung ergab:

bei 20° C. spec. Gew. = 3.584.

Zur chemischen Untersuchung wurde ein ganzes von innen genommenes Stück des Meteoriten in einem Achatmörser fein zerrieben: die Silikatmasse zerrieb sich sehr leicht, die metallischen Körner dagegen zerkleinerten sich bedeutend schwerer und wurden unter der Mörserkeule platt. Nachdem wir eine genügende Menge des mehr oder weniger gleichartigen feinen Pulvers vorbereitet hatten, schritten wir zur chemischen Analyse.

Das feine Pulver wurde in einer Platinschale mit Salzsäure bearbeitet. Die Reaction wurde anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und dann unter Erwärmen ausgeführt. Die Salzsäure rief eine bedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff und freiem Wasserstoff hervor, was eben auf das Vorhandensein von Schwefeleisen und gediegenem Metall deutlich hinwies. Ein Theil des Meteoritpulvers zersetzte sich dabei unter Ausscheidung von Kieselsäure, während der übrige Theil unzersetzt blieb.

Da wir es für überflüssig erachten, alle analytischen Methoden, die wir bei der Untersuchung anwandten, ausführlich zu detailliren, gehen wir direct zur Erläuterung der Resultate der Untersuchung über. Zu diesem Behufe bezeichnen wir den durch Salzsäure zersetzlichen Theil des Meteoriten mit A und den durch solche unzersetzbaren Theil mit B. Die Menge des letzteren bestimmten wir direct aus seinem Gewichte, und aus der Differenz berechneten wir den Theil A.

Es besteht demnach der Meteorit aus:

Theil A (durch Salzsäure zersetzbar)	58.72 pCt.
Theil B (durch Salzsäure unzersetzbar)	41.18 »
Hygroskopisches Wasser	0.10 »
	100.00 pCt.

Analyse des Theiles A.

Die Resultate der Analyse dieses Theiles sind:

	SiO ₂	16.46 pCt.
	MgO	16.49 »
	CaO	0.52 »
die Gesamtmenge des	}	FeO 23.56 »
Eisens berechnet auf		Ni (Spuren von CO) 1.29 »
		MnO 0.12 »
		Al ₂ O ₃ 0.05 »
		Na ₂ O	} Spuren
		K ₂ O	
		Cr	
Metalle, die sich durch H ₂ S ausscheiden			

Die Kieselsäure dieses Theiles wurde vom Theile B durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat und Zersetzung des dabei entstandenen Natronsalzes mit Chlorwasserstoffsäure getrennt. Nach der Gewichtsbestimmung wurde die Reinheit der Kieselsäure geprüft.

Da der Theil A ausser löslichen Silikaten auch Schwefeleisen und gediegene Metalle enthält, so mussten wir, bevor wir die Natur der Silikate feststellten, die Quantität des Schwefeleisens und der gediegenen Metalle bestimmen.

Die Ermittlung des Schwefels wurde zweifach ausgeführt. Erstens wurde die Gesammtmenge des Schwefels durch Schmelzen des Meteoritpulvers mit chemisch reinem Natriumcarbonat und Kaliumchlorat festgestellt, und dann bestimmten wir die Quantität des Schwefels, welcher — beim Bearbeiten des Meteoritpulvers mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure — als Schwefelwasserstoff entweicht. Zu diesem Zwecke wurde der entweichende Schwefelwasserstoff durch Bromwasser zu Schwefelsäure oxydirt. Die Bestimmung nach der ersten Art ergab Schwefel = 2.72 pCt. (berechnet auf 100 Th. des Meteoritpulvers), während die Bestimmung nach der zweiten Art nur 2.29 pCt. Schwefel ergab.

Die zweifache Bestimmung des Schwefels wurde unternommen, um die Formel des im Meteoriten vorhandenen Schwefeleisens festzustellen. Eine derartige Bestimmung der chemischen Formel des Schwefeleisens kann aber nicht für ganz fehlerfrei betrachtet werden, da der freie Wasserstoff, der beim Bearbeiten des Meteoritpulvers mit Salzsäure durch die Einwirkung der Säure auf gediegene Metalle entweicht, und der durch die Einwirkung der Säure auf Schwefeleisen entstehende Schwefel leicht eine Bildung von Schwefelwasserstoff hervorbringen können. Dieser etwaige Fehler wird aber beim vorsichtigen Verfahren fast ganz beseitigt. Und wirklich, als wir die Reaction vom Anfange schon unter Erwärmen ausführten und fast die ganze Flüssigkeit aus dem Kolben, in welchem die Bearbeitung des Meteoritpulvers mit Salzsäure stattfand, abdestillirten, erhielten wir für den Schwefel ein Resultat (2.69 pCt.), das mit dem beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat erhaltenen Resultate (2.72 pCt.) vollkommen stimmte. Berücksichtigten wir aber, dass Schwefeleisen sich viel leichter und schneller in Säuren löst, als gediegene Metalle, und führten demnach die Bearbeitung des Meteoritpulvers mit Salzsäure anfangs ohne Erwärmen und dann unter schwachem, langsamen und allmählichen Erwärmen aus, wodurch sowohl die Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff, als das mechanische Fortreissen von Schwefel fast ganz vermieden wurde, so erhielten wir aus drei Bestimmungen folgende Resultate:

I. S = 2.27 pCt.

II. S = 2.29 pCt.

III. S = 2.31 pCt.

Aus allen angeführten Resultaten folgt der Schluss, dass sich Schwefeleisen in unserem Meteoriten als Fe_7S_8 befindet. Die Quantität desselben beträgt 6.73 pCt. (4.01 pCt. Fe und 2.72 pCt. S, auf 100 Th. des Meteoritpulvers berechnet).

Zur Bestimmung der Menge der gediegenen Metalle wählten wir aus einer ganzen Reihe von verschiedenen Methoden diejenige von Boussingault¹⁾, die er zur Analyse des Stahles vorschlägt und die zuerst Nauckhoff zur Trennung der gediegenen Metalle in Meteoriten anwendete. Die Bestimmung nach dieser Methode ergab folgende Resultate:

Berechnet	Berechnet
auf 100 Th. des Meteoritpulvers	auf 100 Th. des Nিকেleisens
Fe = 6.80 pCt.	Fe = 83.33 pCt.
Ni = 1.36 »	Ni = 16.67 »

Die Quantität des Nickels ist der oben erwähnten, bei der Gesamtanalyse des Theiles A erhaltenen Menge desselben (1.29 pCt.) fast gleich. Auf Grund dieser Resultate kann für das Nিকেleisen die Formel $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ angenommen werden.

Der zersetzbare Theil des Meteoriten enthält ausserdem auch Phosphor und zwar: Phosphorsäure und Phosphoreisen (Schreibersit). Bei der Ermittlung der Gesamtmenge des Phosphors erhielten wir $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.25$ pCt. (berechnet auf 100 Th. des Meteoritpulvers), während die Bestimmung des Phosphors in den durch Magnet getrennten und möglichst von den Silikatpartikeln gereinigten Metallkörnern 0.02 pCt. Phosphor ergab; die Quantität der Phosphorsäure beträgt somit nur 0.21 pCt. Die Bestimmung des Chlors, dessen Vorhandensein in unserem Meteoriten wir eher der tellurischen Herkunft, als der kosmischen zuschreiben, ergab $\text{Cl} = 0.04$ pCt.

Nachdem wir einerseits die Gesamtmenge des Eisens und andererseits die Quantität des Schwefeleisens und der gediegenen Metalle festgestellt hatten, wurde uns die Bestimmung der Menge des Eisenoxyduls, welches in den löslichen Silikaten als Bestandtheil vorhanden ist, ermöglicht.

Die Gesamtmenge des Eisens auf FeO umgerechnet = 23.56 pCt.; den 6.80 pCt. gediegenen Eisens und den 6.73 pCt. des Fe_7S_8 entsprechen 13.90 pCt. FeO ; es bleibt also für die Silikate $\text{FeO} = 9.66$ pCt.

Laut allen angeführten Resultaten besteht der durch Salzsäure zersetzbare Theil A (58.72 pCt. des ganzen Meteoriten) aus:

1) Études sur la transformation du fer en acier etc., Paris 1875, p. 8.

Auf 100 Theile des Meteoritpulvers berechnet.

	SiO ₂	23.11 pCt.
	MgO	6.48 »
	CaO	1.76 »
	FeO	4.16 »
	MnO	0.41 »
	Al ₂ O ₃	2.40 »
	Na ₂ O	1.30 »
	K ₂ O	0.45 »
	Cr ₂ O ₃	0.80 »
Chrom Eisenstein	FeCr ₂ O ₄	0.12 »

40.99 pCt.

Das Vorhandensein von Chrom in der Lösung der Schmelze erklärt sich daraus, dass beim starken und anhaltenden Schmelzen mit Kalinatroncarbonat, welches zum Zersetzen der schwer auflösbaren Silikate erforderlich war, auch ein bedeutender Theil des Chromeiseneisens zersetzt wurde. Davon, dass dieses wirklich der Fall war, überzeugten wir uns bei der Bestimmung des Alkalis durch Zersetzen des Theiles B mit Flusssäure, wobei nur geringe Spuren von Chrom in Lösung gingen. Deshalb fügten wir die ganze Menge von Chromoxyd (0.80 pCt.) sammt einer entsprechenden Quantität von Eisenoxydul (0.38 pCt.) dem Chromeiseneiseneisenstein zu und dann ergab sich folgende Zusammensetzung des Theiles B:

Chrom Eisenstein FeCr₂O₄ 1.30 pCt.

Silikate	SiO ₂	23.11 pCt.	
	MgO	6.48 »	
	CaO	1.76 »	
	FeO	3.78 »	
	MnO	0.41 »	
	Al ₂ O ₃	2.40 »	
	Na ₂ O	1.30 »	
	K ₂ O	0.45 »	39.69 »

40.99 pCt.

Die unlöslichen Silikate (39.69 pCt. der ganzen Meteoriten), auf 100 Theile derselben berechnet, bestehen aus:

			Sauerstoff
SiO ₂	58.23 pCt.		31.06 pCt.
MgO	16.32 »	6.53 pCt.	
CaO	4.43 »	1.27 »	
FeO	9.52 »	2.11 »	
MnO	1.04 »	0.23 »	
Al ₂ O ₃	6.05 »	2.85 »	
Na ₂ O	3.28 »	0.85 »	
K ₂ O	1.13 »	0.19 »	14.03 »

100.00 pCt.

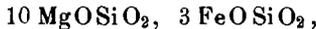
Das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zum Sauerstoff der Basen (31:14) weist darauf hin, dass die unlöslichen Silikate eine Mischung von Bisilikat und Trisilikat darstellen. Obwohl manche Forscher das Vorhandensein von Trisilikaten in Meteoriten bestreiten, veranlassen uns viele Analysen anderer analogen Meteoriten, sowie die Analyse unseres Meteoriten, dennoch das Vorhandensein von Trisilikaten der Feldspathgruppe in einigen Meteoriten anzunehmen. Zu Gunsten einer solchen Annahme spricht nicht nur der Ueberschuss von Kieselsäure in unserem Meteoriten, sondern auch der bedeutende Gehalt an Thonerde und Alkali.

Unter dieser Annahme vertheilen sich die unlöslichen Silikate folgendermaassen: die ganze Quantität der Thonerde (2.40 pCt.), des Natrons (1.30 pCt.) und des Kalis (0.45 pCt.) sammt einer entsprechenden Menge von Kieselsäure (8.67 pCt.), zusammen also 12.82 pCt. des ganzen Meteoriten stellen ein Trisilikat dar und zwar einen Albit von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$, worin ein Theil Na_2O durch K_2O ersetzt ist, während das Uebrige und zwar

SiO_2	14.44 pCt.
MgO	6.48 »
CaO	1.76 »
FeO	3.78 »
MnO	0.41 »
zusammen	26.87 pCt.

des Meteoriten ein Bisilikat bilden.

Dieses Bisilikat ist ein Broncit von der Zusammensetzung:



worin ein Theil MgO durch CaO und ein Theil FeO durch MnO ersetzt ist.

Das spec. Gewicht der unlöslichen Silikate ist 3.179.

Die ganze Silikatmasse (Olivin — 43.30 pCt., Broncit — 26.87 pCt. und Albit — 12.82 pCt.) beträgt also 82.99 pCt. des Meteoriten.

Die Zusammensetzung des ganzen Meteoriten drückt sich folgendermaassen aus:

	0.10 pCt. Hygroskopisches Wasser	0.10 pCt.			
82.99 »	} Silikatmasse	SiO_2	39.57 »		
		MgO	22.97 »		
		CaO	2.28 »		
		FeO	13.44 »		
		MnO	0.53 »		
		Al_2O_3	2.45 »		
		Na_2O	1.30 »		
		K_2O	0.45 »		
		16.46 »	} {	Schwefeleisen, Fe_7S_8	6.73 »
				Nickeleisen, $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ (Spuren von Co)	8.16 »
Chrom Eisenstein, FeCr_2O_4	1.30 »				
Phosphor	0.02 »				
Phosphorsäure, P_2O_5	0.21 »				
		Chlor	0.04 »		
		Cr u. Metalle, die sich durch H_2S ausscheiden	Spuren		
99.55 pCt.		99.35 pCt.			

Als charakteristische Eigenschaften unseres Meteoriten ist das Vorhandensein von sauren Silikaten (Trisilikaten) und der hervorragende Gehalt von nickelreichem Nickeleisen, von Schwefeleisen und von Chromeisenstein zu bemerken.

Odessa, Universität.

48. O. Manasse: Ueber die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid und über die Campherdioxime.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Das letzte Heft der Berichte enthält eine kurze Abhandlung von Herrn Angelo Angeli, welcher die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid durch concentrirte Schwefelsäure beschreibt. Obwohl ich die gleiche Reaction schon vor mehr als Jahresfrist beobachtet habe, nahm ich doch von einer Publication derselben aus verschiedenen Gründen Abstand. In den Annalen wird demnächst eine ausführlichere Arbeit von Herrn Prof. Claisen und mir über den Nitrosocampher erscheinen, deren Einsendung sich leider durch des Ersteren Uebersiedelung nach Aachen längere Zeit verzögerte und erst im December vorigen Jahres erfolgen konnte. Im Anschluss an diese Arbeit sollten einige neuere Versuche über den Nitrosocampher nebst der in Frage stehenden Reaction zusammenfassend beschrieben werden.

Zu diesem Aufschub glaubte ich mich um so eher berechtigt, als wir uns seinerzeit die weitere Untersuchung des Nitrosocamphers ausdrücklich vorbehalten haben¹⁾. Wenn nun auch seitdem bald vier Jahre verstrichen sind, so hätte Herr Angeli sich doch in Anbetracht, dass der Nitrosocampher ein von Claisen und mir entdeckter Körper ist, mit uns über seine Absichten verständigen können, anstatt ohne Erwähnung unserer Arbeit sich das Studium dieser Verbindung zu reserviren.

Die Publication des Herrn Angeli nöthigt mich daher, meine theilweise noch lückenhaften Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, um die Richtung anzudeuten, nach der ich die Untersuchung des Nitrosocamphers zu verfolgen gedenke.

Was die Umlagerung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid betrifft, so kann ich die Beobachtungen von Angeli nur bestätigen.

¹⁾ Diese Berichte 22, 532. Die Stelle lautet wörtlich: »Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Nitrosocamphers hoffen wir bald berichten zu können«.