

**557. Julius Stoklasa<sup>1)</sup>: Ueber die Menge und den Ursprung des Ammoniaks in den Producten der Vesuveruption im April 1906.**

[Aus der chem.-phys. Versuchsstation an der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.]

(Eingeg. am 1. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Das Vorhandensein des Ammoniaks in den vulcanischen Producten des Vesuvs haben schon im Jahre 1853 Scacchi und Ranieri constatirt und in den Acten der Akademie der Wissenschaft in Neapel publicirt. Sie wiesen schon damals darauf hin, dass sich in den Producten der Vesuveruption Ammoniumchlorid, Ammoniumfluorid, sowie Ammoniumsulfat vorfindet.

Derselben Ansicht schlossen sich Bunsen, Palmieri und Eugen Casoria<sup>2)</sup> an, von denen der Erstere Ammoniumsalze in den vulcanischen Producten des Vulcans Etna, die Letzteren Ammoniumsalze in den Producten des Vulcans Stromboli und des Vesuvs fanden.

Ueber den Ursprung des Ammoniaks in den vulcanischen Producten haben zahlreiche Forscher verschiedenartige Anschauungen geäußert, welche meistens dahin lauteten, dass sich Ammoniak secundär gebildet hat, nicht aber seinen Ursprung den chemischen Vorgängen in dem glühenden Magma verdankt.

Bunsen sprach die Ansicht aus, dass das Ammoniumchlorid seinen Ursprung der Verbrennung der organischen Substanzen verdanke. Deville und Daubré fanden aber Salmiakexhalationen auf einem Lavastrom, woselbst keine Vegetation vorhanden war.

In der neuesten Arbeit von P. D. Quensel aus dem Mineralog.-petrographischen Institut in Graz, betitelt »Untersuchungen an Aschen, Bomben und Laven des Ausbruches des Vesuvs 1906«, im Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie No. 16, 1906 äussert sich der Autor wie folgt:

»Das Ammoniak habe ich in einer Specialprobe von Asche durch Destillation mit Kalkwasser bestimmt. Auffallend ist die sehr geringe Menge von Ammoniak, wenn man sie mit der sehr kräftigen Sublimation von Salmiak auf der Lava vergleicht. Bei näherer Untersuchung zeigt es sich jedoch, dass diese Salmiaksublimation nur in den unteren Theilen des Lavastromes vorkommt und ohne Zweifel von den durch die Lava verbrannten organischen Substanzen herrührt. Ueber der Vegetationsgrenze hört auch die Salmiakexhalation auf dem Lavastrome auf. Merkwürdig ist es, dass Ammoniak überhaupt in der Asche vorkommen kann und nicht durch die Hitze im

<sup>1)</sup> Unter Mitwirkung der Assistenten Dr. Jellinek, F. Černý, A. Ernest und F. Chocenský.

<sup>2)</sup> Le Produzioni Saline Vesuviane Dell' Atrio del Cavallo Torino 1900.

Vulcan zerlegt wurde. Es ist möglich, dass ursprünglich nicht Ammoniak, sondern freier Stickstoff vorhanden war.«

Th. Wegner aus Münster behauptet in seiner Arbeit unter dem Titel »Beobachtungen über den Ausbruch des Vesuvs im April 1906« im selben Hefte des oben erwähnten Centralblattes Folgendes:

»Salmiakniederschläge zeigten sich besonders an den Oeffnungen, die durch die Verbrennung der Stämme von Pinien, Schwarzpappeln oder der Weinreben hervorgerufen waren. Stellenweise fand man daher diese Sublimationen genau in demselben Abstände, den die Bäume neben dem Strom einnahmen.«

Hierauf bemerke ich, dass wir nicht nur in den unteren Parthien der Lavacomplexe Sublimation von Ammoniumchlorid beobachten konnten, sondern auch auf den grossen Blöcken der Lava in einer Höhe von 600—900 Metern, woselbst an vielen Orten keine Vegetation vorhanden war.

Weiters weisen auch die Lapillen eine gewisse Menge von Ammoniak auf, dessen Herkunft sicherlich nicht von der Verbrennung der Vegetation stammt. Ferner kann ich erklären, dass beim Krater im Sand, woselbst keine Vegetation vorhanden ist, Ammoniak nachzuweisen war.

Die heurige Eruption des Vesuvs hat äusserst interessante Documente über die ungeheuere Menge von Ammoniak, welches sich bei der Eruption bildete und welches thatsächlich mit den Producten aus- geschieden wurde, geliefert.

Mit den nothwendigsten Reagentien und Apparaten versehen, untersuchte ich am 4. Mai ds. Js. die Gase, welche aus dem Krater ausströmen, in welchen ich stets Chlorwasserstoff und Ammoniak nachweisen konnte.

Es wurde von mir festgestellt, dass der weissgelbe Rauch, welcher bei der Eruption in grossen Mengen ausströmte, und welcher noch fortwährend über dem Gipfel des Vesuvs in Pinienform schwebt, hauptsächlich Ammoniumverbindungen, namentlich Ammoniumchlorid, enthält. Weiters konnte man constatiren, dass Ammoniak, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid in den entströmenden Gasen vorhanden sind, wovon ich mich überdies selbst am 4. Mai ds. Js. an Ort und Stelle überzeugte, und welches ein Jeder nach diesbezüglicher Untersuchung wahrnehmen kann. Nähere Mittheilung über die Analyse dieser Gase erfolgen in einer speciellen Arbeit.

Bevor ich noch zu der Menge des Ammoniaks, welches in den einzelnen Producten des Vesuvs vorhanden ist, schreite, führe ich die vollständige Analyse der einzelnen Producte<sup>1)</sup> des Vesuvs an: 

<sup>1)</sup> Siehe: Chemische Vorgänge bei der Eruption des Vesuvs im April 1906, Chemiker-Zeitung No. 61.

Tabelle I.

Zusammenstellung der Gesamtanalyse der Producte der Vesuv-  
eruption vom 2.—9. April 1906.

Gehalt in pCt.	Mit Wasser aus- gewaschene Lava von Boxotrecase	Lapillen	Rothasche	Grauasche
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Cl . . . . .	—	1.29	0.42	0.30
SO <sub>3</sub> . . . . .	—	0.03	0.57	0.65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1.21	0.43	0.81	0.99
SiO <sub>2</sub> . . . . .	48.83	49.07	48.03	47.57
NH <sub>3</sub> . . . . .	—	0.31	0.11	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	7.04	2.00	6.06	7.64
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3.32	3.01	3.77	3.53
CaO . . . . .	11.85	12.50	8.02	8.53
MgO . . . . .	1.14	4.67	3.98	2.79
FeO } . . . . .	7.97	7.72	11.22	10.82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }				
MnO . . . . .	0.50	—	Spuren	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20.07	19.50	18.63	19.42
	101.93	100.53	101.62	102.24

Bei der Eruption am 2.—9. April d. J. wurden Mengen von Vulcanschamm, sodann Sand, Rothasche, Lava, Lapillen, Bomben und schliesslich Grauasche ausgeschleudert. Der Ausbruch der Lava erfolgte nicht aus dem alten Krater, sondern es bildeten sich neue Krater; einer hiervon lag in der Höhe von 1200 Metern, und aus ihm entfloss ein Lavastrom bis ca. 900 Meter. Eine zweite und dritte Boccha öffnete sich dann in verschiedenartigen Höhen bei Casa Fiorenza, Casa bianca und Monte Cognoli.

Aus der Analyse der hier angeführten Producte geht hervor, dass dieselben kleine Mengen Ammoniak enthalten (siehe Tabelle I).

Noch Anfang Mai konnte man bei Casa Fiorenza, Casa bianca, Boscotrecase und Oratorio die Ausströmung von Ammoniumchlorid aus der Lava constatiren. Ein Gasschleier, bestehend grösstentheils aus Ammoniumchlorid, hüllte die ganze Fläche ein, welche von erstarrter, an vielen Stellen aber noch ganz glühender Lava überfluthet war. Aus der glühenden, porösen und anderwärts wieder glasigen Masse strömt fortwährend Ammoniumchlorid aus, das sich an kühleren Stellen der Blöcke absetzt und zwar in Form eines feinen, weissen, krystallinischen Anfluges. An einigen Stellen findet man eine Ansammlung von weissen Drusen, auch ganz kleine Flächen von Ammoniumchlorid, gemengt mit ein wenig Kalium- und Natrium-Chlorid und Natrium- und Kalium-Sulfat. Andere Gruppen der Drusen von Ammoniumchlorid sind blassgelb und grünlich gefärbt. Die blassgelben Drusen bestehen hauptsächlich aus Ammonium-, Kalium- und Natrium-

Chlorid mit einer Beimischung von Eisenchlorid. Die grünlich gefärbten Drusen haben noch eine Beimischung von Kupferchlorid; zuweilen ist neben Ammoniumchlorid sogar Eisen- und Kupfer-Chlorid vorhanden. Die blassgelben Krystalle von Ammoniumchlorid werden irriger Weise für ausgeschiedenen Schwefel angesehen.

Die bei Boscotrecase in der Lava häufig vorkommenden Drusen weissgelber Krystalle haben folgende Zusammensetzung, bei 100° getrocknet:

In Wasser löslicher Antheil:	In Wasser löslicher Antheil:
N . . . . . 18.65 pCt.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0.08 pCt.
Cl . . . . . 50.62 »	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0.09 »
SO <sub>3</sub> . . . . . 0.22 »	Na <sub>2</sub> O . . . . . 1.17 »
FeO . . . . . 0.48 »	K <sub>2</sub> O . . . . . 1.00 »

Der unlösliche Antheil, welcher aus Lavatheilen bestand, belief sich auf 24.02 pCt. Diese waren reich an Ferro- und Ferri-Silicaten und Aluminiumsilicaten. Der Stickstoffgehalt auf Ammoniumchlorid umgerechnet ergibt: NH<sub>4</sub>Cl = 71.4 pCt., ferner wurde auch von freier Salzsäure 1.46 pCt. nachgewiesen. Ueberhaupt wurde der freie Chlorwasserstoff in den Krystallen neben Ammoniumchlorid sehr häufig beobachtet.

Aus der Lava bei Casa Fiorenza, Casa bianca, Oratorio und Boscotrecase liess sich mittels heissen Wassers Ammoniumchlorid neben Kalium- und Natrium-Chlorid stets extrahiren.

Ich habe von vielen Orten noch dortselbst warme Lava mit weissem Anflug genommen, hierauf die feingepulverte Masse mit heissem Wasser extrahirt, filtrirt und eingedampft. Von der Gesamtmenge der Lava konnten wir 1—5 pCt. des wasserlöslichen Antheils (bei 100° getrocknet), bestehend aus Chloriden und zwar Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Eisen-Chlorid und nebedem noch kleinen Mengen von Sulfaten, extrahiren. Ferner konnten wir constatiren, dass in dem wasserlöslichen Antheil der Lava 76—85.4 pCt. Ammoniumchlorid enthalten ist.

Das Kohlendioxyd entsteht meistens durch Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Ueber die Existenz der Kohlenwasserstoffe in der Lava werden wir in einem besonderen Artikel berichten.

Ich führe hier eine complete Analyse der wasserlöslichen Antheile der Lava von Boscotrecase, welche aus den Chloriden besteht, — in Procenten ausgedrückt — an:

KCl . . . . .	12.34 pCt.
NaCl . . . . .	11.21 »
FeCl <sub>2</sub> . . . . .	Spuren
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	76.30 pCt.

Der wasserlösliche Antheil von der Gesamtmenge der Lava, bei 100° getrocknet, betrug 2.17 pCt.

Weiter folgen die Analysen der Sublimationen der Lava von Casa Fiorenza und Casa bianca.

Der wasserlösliche Antheil der Lava von Casa Fiorenza betrug 4.7 pCt.; nachstehende Mengen von N, Cl und SO<sub>3</sub> — in Procenten ausgedrückt — wurden gefunden:

N . . . . .	20.7 pCt.
Cl . . . . .	60.9 »
SO <sub>3</sub> . . . . .	0.8 »

Der Stickstoffgehalt auf Ammoniumchlorid umgerechnet ergibt 79.3 pCt.

Die Sublimationen der Lava von Casa bianca weisen nachstehende Mengen auf, in Procenten ausgedrückt:

N . . . . .	22.3 pCt.
Cl . . . . .	61.8 »
SO <sub>3</sub> . . . . .	1.32 »

Der Stickstoffgehalt auf Ammoniumchlorid umgerechnet betrug 85.4 pCt.

Aus den hier angeführten Analysen ist ersichtlich, dass Ammoniumchlorid der Hauptbestandtheil des wasserlöslichen Antheils ist; ausserdem waren jedoch von Kalium- und Natrium-Chlorid geringe Mengen vorhanden.

Von Sulfaten waren verhältnissmässig nur kleine Quantitäten zu constatiren. In allen drei wasserlöslichen Antheilen wurde etwas Eisen vorgefunden.

Nun gelangen wir zur Angabe des Ammoniakgehaltes der Lapillen:

Der Gehalt des wasserlöslichen Antheils der Lapillen, bei 100° getrocknet, ist folgender:

NH <sub>3</sub> . . . . .	0.31 pCt.	SO <sub>3</sub> . . . . .	0.03 pCt.
Cl . . . . .	1.29 »	K <sub>2</sub> O . . . . .	0.71 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.30 »	Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.40 »

Wir können annehmen, dass die Chloride, Phosphate und Sulfate in nachstehenden Quantitäten vertreten sind:

In Procenten ausgedrückt war vorhanden:			
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0.97 g	NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	32.77 pCt.
NaCl . . . . .	0.75 »	NaCl . . . . .	25.33 »
KCl . . . . .	0.44 »	KCl . . . . .	14.86 »
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.06 »	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2.02 »
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . . . . .	0.74 »	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . . . . .	25.00 »

Aeusserst interessant ist hier wohl, dass die Lapillen im wasserlöslichen Antheil 33 pCt. Ammoniumchlorid enthalten.

In der Rothasche konnte ich bloss 0.1 pCt. Ammoniak constatiren, welches gleichfalls in Form von Ammoniumchlorid vorhanden war.

In dem letzten Product der Eruption — und zwar in der Grauasche — waren bloss Spuren von Ammoniak nachzuweisen<sup>1)</sup>.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass der Sand, welcher sich oberhalb des Kraters befindet und mit Asche gemengt ist, ebenfalls Ammoniak neben etwas schwefliger Säure enthält. In bei 100° getrocknetem Sand wurde 0.065 pCt. Ammoniak constatirt.

Aeusserst interessant ist wohl die Erscheinung, dass alle die bereits erwähnten Producte der Eruption des Vesuv, bis zur Rothglühhitze geglüht, wieder Ammoniak entweichen lassen.

Um die Ueberzeugung zu gewinnen, was für Quantitäten von Ammoniak durch den Glühprozess aus den verschiedenartigen vulkanischen Producten entströmen können, haben wir die feingemahlene Eruptionsproducte in eisernen Röhren in dem Verbrennungsofen für die Elementaranalyse nach Volhard einige Zeit geglüht.

Diese feingemahlene Eruptionsproducte wurden zuerst mit heissem Wasser gut ausgewaschen und zwar so lange, bis im Filtrate keine Reaction auf Ammoniak mittels Nessler's Reagens zu constatiren war.

Von diesen getrockneten, gut ausgewaschenen, fein gemahlene Eruptionsproducten wurden sodann 50 g abgewogen, hierauf mit 2—5 g reiner Vaseline und 20 g Natronkalk gut gemengt und in die eiserne Röhre hereingegeben. Während des Glühprozesses, welcher immerhin 4—5 Stunden dauerte, wurde durch die Röhre ammoniakfreie Luft durchgetrieben. Hierbei wurde auch zuweilen anstatt des Luftstroms ein Sauerstoffstrom benutzt. Das gebildete Ammoniak wurde sodann in verdünnter Salzsäure<sup>2)</sup> oder in  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure aufgefangen.

Dass thatsächlich beim Glühprozess der verschiedenartigen Eruptionsproducte Ammoniak entweicht, haben uns in der Flüssigkeit der Absorptionsapparate alle bekannten Reactionen auf Ammoniak gezeigt.

Aus Tabelle II ist ersichtlich, dass alle Eruptionsproducte des Vesuv's durth den Glühprozess verschiedene Mengen von Ammoniak entweichen lassen. Die grösste Menge hiervon wurde jedoch bei den Olivinbomben constatirt, und zwar war bei 1 kg Substanz nach 4-stündigem Brennen bis zu 300 mg Ammoniak entwichen. Sodann kommen gleich die Lapillen, welche in derselben Zeit 260 mg Ammoniak entweichen liessen.

<sup>1)</sup> E. Comanducci und M. Arena haben in der Grauasche 0.03 pCt. Ammoniak constatirt. Siehe: »Analisi chimica della cenere caduta in Napoli.« R. Accademia delle Scienze Fische e Matematiche di Napoli 1906.

<sup>2)</sup> Ammoniak wurde als Ammoniumplatinchlorid gefällt und aus dem zurückgebliebenen Platin Stickstoff berechnet.

Tabelle II.

Bezeichnung der Eruptionsproducte des Vesuv	Gefundene Menge von $\text{NH}_3$ in mg	Gefundene Menge von $\text{NH}_3$ umgerechnet auf 1 kg Substanz in mg
Lava in der Höhe von 900 m . . . . .	11	220
Dichte Lava mit Angit und Leucitkrystalle in der Höhe von 600 m . . . . .	9	180
Blocklava mit grünlicher Färbung . . . . .	8	160
Lava von Cognoli . . . . .	8	160
Lapillen von Ottajano . . . . .	13	260
Olivinbomben . . . . .	15	300
Rothasche mit Augitsplitter und Leucitsplitter	6.5	130
Grauasche mit Augitsplitter . . . . .	7	140

Nach unseren Untersuchungen setzen alle Eruptionsproducte durch den Glühprozess wieder Ammoniak in Freiheit, ja sogar ohne Beimischung von Natronkalk und Vaseline.

Erwähnenswerth ist hier wohl noch, dass diejenigen Laven, welche reich an Poren sind, weniger Ammoniak durch den Glühprozess liefern als die glasigen und kompakten Laven.

Von grossem Interesse ist weiter, dass wir bei den gut ausgewaschenen Laven oberhalb von Annunziata durch anhaltenden Glühprozess, ohne Beimischung von Natronkalk und Vaseline, Ammoniumchlorid nachweisen konnten. Bei dem letzten Ausbruch des Vesuv scheint mehr Chlorwasserstoffsäure als Ammoniak zu entweichen.

Es ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass im glühenden Magma Nitride zu constatiren sind, namentlich gilt das von dem Stickstoffsilicium, weil beide Elemente eine grosse Affinität zu einander haben.

Ferner ist nach Deville und Wöhler anzunehmen, dass das Stickstoffsilicium durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen des Siliciums entsteht. Weiters, dass bei hoher Temperatur aus den Silicaten durch Einwirkung von Ammoniakgas die Bildung des Stickstoffsiliciums vor sich geht.

Neben  $\text{N}_3\text{Si}_2$  können auch  $\text{N}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{N}_2\text{Fe}_4$ ,  $\text{N}_2\text{Ca}_3$  und  $\text{N}_2\text{Mg}_3$  vorhanden sein. Bekanntlich wird durch das Schmelzen der Nitride mit Alkalien Ammoniak erzeugt.

Das Ammoniak, welches wir in den vulkanischen Exhalationen, sowie in den Eruptionsproducten des Vesuv nachweisen konnten, findet seinen Ursprung in den chemischen Vorgängen, welche sich in der glühenden Lava abspielen. Die aus den tiefen Regionen des Erdinnern entströmenden Gase sind eine Aeusserung der Entgasung des Erdkörpers.

Wie aus all dem Vorerwähnten deutlich hervorgeht, sind die Anschauungen der Herren Mineralogen, welche dahin lauten, dass die AmmoniaksUBLIMATIONEN durch Verbrennung der Vegetation verursacht werden, vollständig unrichtig.

558. C. Haslinger: Notiz zum 1.4-Anthrachinon.

(Eingegangen am 8. October 1906).

Bei seiner Entdeckung des interessanten 1.4-Anthrachinons war Dienel<sup>1)</sup> aus persönlichen Gründen nicht in der Lage die Ueberführung dieses Chinons — über Diacetyl-1.4-anthrahydrochinon, Diacetylchinizarin — in Chinizarin anders als qualitativ durchzuführen.

Hr. Geheimrath C. Liebermann hat mich daher veranlasst, bei einer Wiederholung der Dienel'schen Arbeit diese in der angedeuteten Richtung zu ergänzen.

Die von Dienel angegebenen Thatsachen wurden hierbei durchgehends bestätigt gefunden bis auf den Schmelzpunkt des 1.4-Anthrachinons, der nach Dienel bei 206° liegen soll, aber wegen der schon gegen 190° eintretenden tiefen Schwärzung der Substanz nicht scharf beobachtet und jedenfalls nur als Zersetzungspunkt bezeichnet werden kann.

Die Reactionen vom 1.4-Anthrachinon bis zum Chinizarin verlaufen in sehr glatter Weise.

Aus 2 g 1.4-Anthrachinon wurden 2.6 g Diacetylanthrahydrochinon gewonnen. Durch Lösen der Substanz in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von heissem Wasser erhält man das Diacetyl-1.4-anthrahydrochinon in fast weissen Nadelchen, die einen sehr scharfen Schmelzpunkt (169°) zeigen.

2 g Diacetyl-1.4-anthrahydrochinon lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung 1.4 g Diacetylchinizarin. Aus Eisessig krystallisierte letzteres in kurzen, citronengelben Prismen, die nach dreimaligem Umkrystallisiren den bekannten Schmelzpunkt 200° zeigten.

0.1864 g Sbst.: 0.4515 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.64, H 3.74.

Gef. » 66.10, » 4.02.

0.9 g Diacetylchinizarin wurden in 20 g reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die rubinrote Lösung nach achtstündigem Stehen in kaltes Wasser gegossen. Das so entstandene Chinizarin

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 926 [1906].