

und der Phosphor am schwierigsten sich ausscheidet, während das Arsen die Mittelstellung einnimmt.

Das Studium der Wirkung von Wasserstoff und Wasser in Salzlösungen unter Druck bietet, wie unsere Versuche zeigen, ein hohes Interesse, da es ganz neue Wege zur Erforschung von chemischen Prozessen in wäßrigen Lösungen eröffnet; andererseits führt die Untersuchung dieser Erscheinungen zur Synthese von natürlichen Mineralien nach einer speziellen Methode, die in vielen Fällen über die Entstehung dieser Mineralien im Erdinnern Aufklärung schaffen kann.

2. Dezember 1925.

**230. László Zechmeister und Vera Vrabély:  
Notiz über Ajkait (ein organisches Mineral aus Ungarn).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn<sup>1)</sup>].

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

In den Braunkohlen-Schichten bei Ajka (Oberkreide, Gosau-Formation) kommen Einschlüsse eines fossilen Harzes vor, die früher für Bernstein gehalten wurden und über die lediglich eine kurze Notiz von Hlasiwetz aus dem Jahre 1871 vorliegt<sup>2)</sup>. Über das nur spärlich gefundene, interessante Mineral, das zweifellos pflanzlichen Ursprungs ist, aber von Trümmern von Süßwasser-Muscheln in der Kohle begleitet wird, seien folgende Angaben gemacht.

Ajkait bildet amorphe, dem Kolophonium ähnliche, durchscheinende Stücke von Mohn- bis Nußgröße und von blaßgelber bis rötlich-dunkelbrauner Farbe. Gepulvert ist es fast farblos. Beim Reiben wird das Harz negativ elektrisch. Spez. Gew.<sub>20</sub> = 1.05—1.06. Härte 2½ (Mohssche Skala).  $n_D^{18} = 1.5412$ . In dünnem Schliff ist schwache Doppelbrechung wahrnehmbar<sup>3)</sup>.

Diese Daten weichen nicht wesentlich von den Konstanten des Bernsteins ab. Hingegen gehört Ajkait zu den schwererlöslichen Harzen: heißer absol. Alkohol oder Äther nimmt nur 0.4% auf, also weit weniger, als von Bernstein. Mit Schwefelkohlenstoff lassen sich 0.8%, mit Pyridin oder Chloroform etwas über 4% extrahieren. Epichlorhydrin ist ohne Einwirkung. Cajeputöl löst sehr langsam, aber vollständig; die Löslichkeit in dem Öle erinnert an das Verhalten des Kopals, nicht des Bernsteins.

Die Chloroform-Lösung dreht schwach nach rechts:  $[\alpha]_D^{18} = +2$  bis  $3^0$ .

Zusammensetzung: Das Harz gab im Vakuum ½% Feuchtigkeit ab und lieferte dann folgende Zahlen:

a) Hellgelbes Ajkait. 0.1994, 0.2317, 0.2152 g Sbst.: 0.5880, 0.6831, 0.6339 g CO<sub>2</sub>, 0.1960, 0.2288, 0.2107 g H<sub>2</sub>O. — 0.2254, 0.2432, 0.1899 g Sbst.: 0.0235, 0.0238, 0.0207 g BaSO<sub>4</sub> (Carius).

b) Dunkel-rotbraunes Ajkait. 0.1341, 0.1372 g Sbst.: 0.3888, 0.3971 g CO<sub>2</sub>, 0.1198, 0.1199 g H<sub>2</sub>O. — 0.1615, 0.1769 g Sbst.: 0.0181, 0.0184 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. a) C 80.42, 80.40, 80.33, H 11.00, 11.05, 10.96, S 1.43, 1.34, 1.50.

„ b) „ 79.07, 78.94, „ 10.00, 9.78, „ 1.54, 1.43.

<sup>1)</sup> Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. der Ungar. Akademie der Wissenschaften, am 17. Mai 1926. Das Ausgangsmaterial verdanken wir Hrn. Museums-Direktor K. Zimányi, sowie der Bergwerks-Leitung in Ajka.

<sup>2)</sup> Verhandl. K. K. geolog. Reichsanst. 5, 191 [1871].

<sup>3)</sup> Die beiden letzteren Zahlen wurden von Frl. Dr. M. Vendl ermittelt.

Die Zusammensetzung des hellen Minerals ist demnach: 80.38% C, 11.00% H, 7.20% O, 1.42% S, die des dunklen Harzes: 79.01% C, 9.89% H, 9.61% O, 1.49% S<sup>4</sup>).

Beide sind asche-, stickstoff- und halogen-frei.

Ajkait reiht sich also bezüglich seiner Zusammensetzung den bekannten fossilen Harzen an, die meist, trotz weit auseinander liegender Fundorte, im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt merkwürdig übereinstimmen (78–82% C, 9<sup>1</sup>/<sub>2</sub>–11% H), was auf den gemeinsamen pflanzlichen Ursprung zurückzuführen sein wird. Weit bezeichnender ist der Schwefel-Gehalt für die einzelnen Sorten, die sich in folgender Weise gruppieren lassen, wobei dem Harze von Ajka eine Sonderstellung zukommt:

0–<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% S: Retinite, Gedanit, Cedarit, Succinit (Bernstein).

1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% S: Ajkait.

4–5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% S: Trinkarit, Tasmanit<sup>5</sup>).

Chemisches Verhalten: Säure-Zahl: 0. Verseifungs- und Ester-Zahl: etwa 160<sup>6</sup>). Methyl-Zahl: 0 (nach Zeisel, mit Säure 1.70).

Das — chemisch uneinheitliche — Ajkait besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es entwickelt beim Erwärmen Ströme von Schwefelwasserstoff, backt bei 180° zusammen, ist gegen 205° bereits weich und geht allmählich in eine dunkle, klebrige Masse von Honig-Konsistenz über. Frei erhitzt, verbrennt es mit stark rußender Flamme und verbreitet Harz-Geruch. Bei der trocknen Destillation entweicht zwischen 300° und 400° ein eigentümlich durchdringend riechendes Öl, dessen erste Fraktion z. B. 54.8% C, 8.5% H, 36.7% O und weniger als 0.1% S enthält. Der größte Teil, nämlich 82 Gew.-Proz. des Minerals, kann verflüchtigt werden. Das durch Wasserdampf-Destillation gereinigte, hellgelbe, in Äther und Benzol lösliche Harz-Öl wies eine, bis auf den Schwefel-Gehalt der Ausgangs-Substanz etwas ähnliche Zusammensetzung auf (z. B. 83.69% C, 11.69% H, ca. 0.8% S).

Im Gegensatz zum Bernstein liefert Ajkait beim Erhitzen keine Bernsteinsäure, die wir bei einem Kontrollversuch mit Succinit, im selben Apparat, leicht erhielten. Auch im Wege des alkalischen Abbaues konnte, trotz vieler Versuche, keine krystallisierte Säure nachgewiesen werden, was beim Bernstein bekanntlich ohne Schwierigkeit gelingt.

Versucht wurde z. B.: Schmelzen mit 80-proz. Kali, bei 190° in An- und Abwesenheit von Salpeter bzw. Blei(4)-oxyd; tagelanges Erhitzen im Bombenrohr mit wäßriger oder alkoholischer Lauge auf 250°; anhaltendes Kochen mit alkoholischen Alkalien usw.

<sup>4</sup>) Hlasiwetz fand in einem nicht näher definierten Material: 81.59% C, 10.20% H, 6.34% O und 1.87% S. Es sei bemerkt, daß die von ihm herangezogenen, aber unrichtig gedruckten Analysenzahlen, für die Retinite lauten müssen: 79.25% C, 10.41% H, 10.34% O; 80.99% C, 10.11% H, 8.90% O und 80.02–81.09% C, 9.42–9.47% H, 10.56–9.44% O.

<sup>5</sup>) Die mineralogische Literatur kann hier nicht zusammengestellt werden. Viele Angaben findet man bei Klebs, Jahrb. Preuß. geolog. Landesanst. 17, 199 [1896]; vergl. auch E. S. Dana, The System of Mineralogy, S. 1002 (1898).

<sup>6</sup>) Bestimmt nach K. Dieterich; vergl. Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden III, 704 γ, 705 γ und 3; 706 β [1923]. Zur Ermittlung der V.-Z. wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht und erst dann die unfiltrierte Flüssigkeit mit dem Alkali versetzt.

Mit Salpetersäure reagiert das Harz von Ajka leicht und nimmt erheblich mehr Stickstoff auf, als Bernstein:

Je 0.36 g Harz ergaben nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit  $\text{HNO}_3$  ( $d=1.2$ ) ein gelbes, schwerlösliches, nicht mehr harzartiges Pulver.

a) Aus Ajkait: 0.1559 g Sbst.: 9.08 ccm N (22°, 747 mm [korr. 735 mm]). — 0.1428 g Sbst.: 8.15 ccm N (24°, 746.7 mm [korr. 733 mm]).

b) Aus Succinit: 0.3012 g Sbst.: 15.35 ccm N (21°, 744 mm [korr. 733 mm]). — 0.0590 g Sbst.: 3.08 ccm N (21°, 744 mm [korr. 733 mm]).

Gef. a) N 6.52, 6.33 und b) N 5.71, 5.85.

Nach den mitgeteilten Daten liegt im Ajkait eine besondere Abart der fossilen Harze vor, mit charakteristischem Schwefel-Gehalt und mit Eigenschaften, die eine sichere Unterscheidung vom Bernstein ermöglichen. Das Mineral ist mit keinem früher bekannten Harze identisch und wurde bisher ausschließlich bei Ajka gefunden.

### 231. Erich Krause und Herbert Polack:

#### Eine Additionsverbindung von Natriummetall an Aluminiumtriphenyl. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Anknüpfend an unsere Untersuchungen über die Verbindungen des Bortriphenyls mit den Alkalimetallen<sup>1)</sup> haben wir das Verhalten von Aluminiumtriphenyl gegenüber metallischem Natrium geprüft. Das Aluminiumtriphenyl stellten wir nach Hilpert und Grüttner<sup>2)</sup> aus Quecksilberdiphenyl und Aluminiumblech dar, wobei wir für die Darstellung und Reinigung die von uns für das Umkrystallisieren des Bortriphenyls angegebene Apparatur verwendeten. Die Reaktion zwischen dem Natrium und dem Aluminiumtriphenyl wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie wir sie beim Bortriphenyl beschrieben haben.

Der blanke Natriumdraht färbt sich einige Zeit nach dem Einpressen rötlich, und beim Schütteln nimmt der Äther im Verlauf mehrerer Stunden schwach gelbbraune Farbe an, die sich allmählich nach rotbraun vertieft. Beim Einengen der abdekantierten Lösung fällt ein mikrokrystallines braunes Pulver aus, das sich in reinem Äther nur schwer wieder löst. Die Lösungen des neuen Körpers entfärben sich an der Luft sehr rasch.

Unsere Beobachtungen lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß sich das Aluminiumtriphenyl mit Alkalimetallen in ähnlicher Weise, wenn auch etwas träger, vereinigt wie Bortriphenyl. Über ausführliche Versuche zur Reindarstellung der hier entstehenden Körper werden wir baldmöglichst berichten.

<sup>1)</sup> B. 57, 216 [1924], 59, 777 [1926].

<sup>2)</sup> B. 45, 2828 [1912].