

X. Das Vorkommen des Stickstoffeisens unter den Fumarolen-Producten des Aetna und künstliche Darstellung dieser Verbindung; von Prof. Orazio Silvestri in Turin.

(Aus den *Atti dell' accademia Gioenia in Catania vol. X, Serie III* auf Wunsch des Verfassers übertragen von G. vom Rath.)

§. 1.

Um die Entstehung einer mineralischen Substanz, welche ich unter den Fumarolen-Producten des Aetna beobachtete, zu erklären, unternahm ich folgende Versuche:

I. Ich liefs vollkommen trockenes Ammoniak durch ein glühendes Platinrohr streichen und sammelte an der Ausströmungsöffnung ein in Wasser sehr wenig lösliches Gas, welches weder brennbar war noch die Verbrennung unterhielt, keine alkalische Reaction besafs, vielmehr alle Kennzeichen des Stickstoffs, gemengt mit einer sehr kleinen Menge von Wasserstoff, zeigte. Zufolge der hohen Temperatur war demnach das Ammoniakgas in seine beiden Elementarbestandtheile zerfallen. Während der Stickstoff im glühenden Rohre weitergeführt wurde, war der Wasserstoff zufolge der eigenthümlichen Porosität des glühenden Platins durch die Wandungen des Rohrs hindurchgedrungen.

II. Nachdem das Platinrohr mit groben Fragmenten neuer Aetnalava gefüllt, wurde derselbe Versuch wiederholt. Es trat eine kleine Menge brennbaren Gases mit allen Kennzeichen des Wasserstoffs aus. Der Stickstoff schien sich mit der Lava verbunden, und der größte Theil des Wasserstoffs durch die porösen Wandungen des glühenden Platinrohrs perfundirt zu seyn. Dieses Verhalten der Lava ist neu, während allerdings bekannt ist, das glühendes Eisen in Berührung mit Ammoniakgas sein Gewicht bis zu 6 Proc. vermehrt.

III. Der eben geschilderte Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß statt des Platinrohrs ein schwer schmelzbares Glas- oder Porcellanrohr angewandt wurde. Es entwickelte sich eine reichliche Menge von brennbarem Gase mit schwachem, nicht unangenehmem Geruch, welches zufolge eudiometrischer Analyse bestand aus:

Wasserstoff	90
Stickstoff	10
	100 ¹⁾ .

Es folgt aus diesem Versuche, daß fast sämmtlicher Wasserstoff austritt, während ein Theil des Stickstoffs von der Lava gebunden wird. Die Versuche I, II, III bestätigen demnach die Thatsache, daß das Ammoniak unter dem Einfluß hoher Temperatur in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt, während sie zugleich zeigen, daß der Stickstoff größtentheils von der Lava absorbiert wird und der Wasserstoff im freien Zustande verhartet.

IV. Durch ein erhitztes, mit Bruchstücken von Aetnava gefülltes Glasrohr strich ein Strom von Chlorwasserstoffgas. Die Lava wurde unter Bildung von Wasser stark angegriffen und färbte sich gelb in Folge der Bildung von Chlorverbindungen des Eisens. Die gelbe zersetzte Masse läßt beim Auflösen in Wasser eine weiße unlösliche Substanz zurück, die Kieselsäure der zersetzten Silicate der Lava. Dieser Versuch erklärt sowohl die ungeheuren Massen von Chloreisen auf den neueren Laven, in den Spalten und den Oeffnungen der Fumarolen und im Innern der Krater, als auch die Gegenwart des Kieselpulvers, welches die Oberfläche der Lava weiß färbt, nachdem das Regenwasser die löslichen Chlorverbindungen weggewaschen und die unlösliche Kieselsäure zurückgelassen hat.

1) Das Gasgemenge, in welches Ammoniak beim Hindurchstreichen durch ein glühendes Rohr zerfällt, nimmt bekanntlich ein doppeltes Volumen des ursprünglichen Ammoniaks ein; man erhält drei Raumtheile Wasserstoff auf einen Raumtheil Stickstoff.

V. Die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzte Lava wurde, nachdem sie behutsam, ohne die Chlorverbindungen des Eisens zu zerstören, getrocknet, in ein Porcellan- oder Glasrohr gefüllt und in einem Strome trocknen Ammoniakgases heftig geglüht. In Folge einer doppelten Zersetzung entwickelt sich an der Mündung des Rohrs Chlorwasserstoffgas (ferner Wasserstoff und Dämpfe von Salmiak), welches von der Zersetzung des Eisenchlorürs der Lava herrührt, dessen Eisen zum Theil sich mit Stickstoff verbindet und eine Substanz von metallischem Ansehen erzeugt.

VI. Schließlich habe ich die beiden Versuche IV und V in der Weise combinirt, dafs ich Salmiakdämpfe auf die Lava wirken liefs, wobei die in der Glühhitze zerfallenden Gase, Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas, auf die heifse Lava in einem Glasrohre bei Rothgluth reagirten. Die beiden Gase vereinigen nun ihre Wirkung: die Chlorwasserstoffsäure wirkt auf das Eisen der Lava und erzeugt Chloreisen, welche Verbindung wiederum durch das Ammoniak zerstört wird. Es entsteht Chlorwasserstoffsäure, welche sich mit den Salmiakdämpfen entwickelt; eine gewisse Menge von Stickstoff vereinigt sich mit dem Eisen, während gleichzeitig eine ansehnliche Menge von Wasserstoff sich frei entwickelt. Gleichzeitig bekleidet sich die Lava mit einem metallischglänzenden, grauen Ueberzuge von Stickstoffeisen. Auf diesem Wege, nämlich durch Anwendung von Salmiakdämpfen, gelang mir die Darstellung dieser Verbindung schwieriger als durch die getrennte Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak. Im ersteren Falle ist nämlich die Regulirung der Temperatur mit Schwierigkeit verbunden. Dieselbe mufs hoch genug seyn, um die Salmiakdämpfe zu zersetzen und die Einwirkung der getrennten Gase auf die Lava einzuleiten; doch darf sie eine gewisse Gränze nicht übersteigen, wenn nicht die Bildung des Stickstoffeisens verhindert oder das etwa schon gebildete wieder zerstört werden soll.

§. 2.

Diese Versuche beschäftigten mich bis zum J. 1870; die Ergebnisse theilte ich im genannten Jahre in der *Acc. Gioenia* zu Catania mit, sowie auf der Naturforscher-Versammlung zu Siena im Herbste 1872. Prof. Tschermak aus Wien, welchem ich bei seinem Besuche in Catania 1872 die Ergebnisse meiner Versuche zeigen konnte, gab über dieselben bereits einen kurzen Bericht in den von ihm gesammelten „*Miner. Mitth.*“ 1872 Heft I, S. 54. Der Ausgangspunkt meiner Studien war die Erklärung der Entstehung eines metallischglänzenden Ueberzugs, welchen ich häufig auf frischen Laven beobachtete. Dieser lichtgraue oder fast silberweiße Ueberzug ist mit dem Gestein so innig verbunden, daß es nicht gelingt, ihn von der Lava abzulösen und eine genügende Menge zur Analyse zu gewinnen. Es blieb mir deshalb zweifelhaft, ob dieses natürliche Vorkommen chemisch ident sey mit dem künstlich — wie oben gezeigt — dargestellten Stickstoff-eisen.

Hr. Prof. Sart. v. Waltershausen beobachtete auf der Lava, welche der Aetna bei der kurzen Eruption von 1869 spie, einige noch heiße und dampfende Blöcke, welche durch silberglänzende Partien seine Aufmerksamkeit erweckten, während die übrige Oberfläche der Stücke durch die in Folge der Zersetzung abgeschiedene und zurückgebliebene Kieselsäure weißlich war. Sartorius beeilte sich, jene Lavablöcke mit aller Vorsicht nach Catania zu schaffen, um in meinem Laboratorium jenen glänzenden schönen Ueberzug zu analysiren. Als derselbe mir die Steine zeigte, war leider jene Substanz von metallischem Ansehen, wahrscheinlich infolge der Imprägnation der Lava mit sauren Dämpfen und Lösungen, fast gänzlich verschwunden und eine Untersuchung nicht mehr möglich. Ein einziges Fragment, welches den metallischen Körper noch erkennen ließ, wurde in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre eingelassen. Doch auch dies Stück, welches

Sartorius mit nach Göttingen nahm, verfiel der Zersetzung¹⁾.

Die jüngste Aetna-Eruption vom Aug. 1874²⁾, welche ein besonderes Interesse dadurch gewährte, daß ein großartig begonnener Ausbruch nach kürzester Dauer plötzlich endete, gestattete mir, die Schlünde der noch dampfender Lava, nur zwei Tage nach ihrer Thätigkeit, zu besuchen und dort auf den mehr oder weniger schlackigen Lavamassen die Producte der zersetzenden und neubildenden Fumarolengase zu erforschen. Ich beobachtete auch hier wieder jene metallisch glänzende Substanz, deren Ansehen an lichten Stahl erinnerte und ich war so glücklich, eine zur Untersuchung hinreichende Menge dünner, mit jenem silberglänzenden Ueberzug bedeckter Lavarinden zu sammeln.

Das spec. Gewicht der metallisch glänzenden magnetischen Rinde bestimmte ich = 3,147. Bei Glühhitze tritt Zersetzung ein, indem Stickstoff frei wird; unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf bildete sich Magnet-eisen und Ammoniak. Von Säuren, selbst von Salpetersäure, wird die metallische Substanz nur langsam angegriffen³⁾; es bildet sich ein Eisensalz und Salmiak. Schmelzt man dieselbe mit Schwefel zusammen, so entsteht Einfach-Schwefeleisen (Ferrosulfit) unter Entwicklung von Stickstoff.

Bekanntlich ist die Zusammensetzung des Stickstoffeizens bis jetzt noch nicht mit Genauigkeit ermittelt; nach

- 1) Bei der künstlichen Darstellung des Stickstoffeizens auf Lava beobachtete ich eine leichte Zersetzbarkeit und Zerfall der Verbindung, wenn die Lavastücke durch die Chlorwasserstoffsäure eine sehr tief eindringende Zersetzung erfahren hatten; war letzteres nicht der Fall, so zeigte das dargestellte Stickstoffeisen, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, eine größere Haltbarkeit.
- 2) Vgl. Neues Jahrb. d. Min. v. Leonhard und Geinitz, Jahrg. 1875, S. 36.
- 3) Ich beobachtete, daß auch das künstlich dargestellte Stickstoffeisen, unter gewissen Bedingungen, die möglicher Weise von der Temperatur bei seiner Bildung abhängen, durch Säuren, ja sogar durch Königswasser, nur schwierig angegriffen wird.

Fremy (*Compt. rend. LII, p. 321*) wäre die Formel Fe_5N_2 ; nach Stahlschmid Fe_4N_2 (diese Ann. Bd. 125, S. 37); nach Ragstadius Fe_6N_2 (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 86*). Die Analyse des künstlichen Stickstoffeisens geschah gewöhnlich in der Weise, daß man die Verbindung in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzte und in metallisches Eisen und Ammoniak verwandelte. Dieselbe Methode wandte ich auf die natürliche Verbindung an, von welcher ich nur mit Mühe eine hinlängliche Menge von den Lavarinden ablösen konnte, und erhielt:

Eisen	90,86
Stickstoff	9,14
	100,00,

woraus sich die Formel Fe_5N_2 , gleich der von Fremy aufgestellten, ergibt. Diese Verbindung, welche bisher nur künstlich dargestellt war, erscheint demnach auf den Laven des Aetna als ein Product der Fumarolenthätigkeit auf eisenhaltige Lava und bildet eine neue Mineralspecies. Dieselbe hat ein halbgeschmolzenes Ansehen und besitzt keine Spur von Krystallisation.

Es ist nicht unmöglich, daß das Stickstoffeisen in den vulkanischen Processen eine nicht ganz unwesentliche Rolle spielt. In der That, wenn dieser Verbindung, welche wegen ihres innigen Haftens an der halbglasigen Lava so schwer rein auszuscheiden ist, das häufig zu beobachtende metallische Ansehen der Lava-Oberfläche zuzuschreiben ist, so müssen sowohl am Aetna als auch am Vesuv die Bedingungen zu ihrer Entstehung häufig gegeben seyn. Metallisch glänzende Oberfläche ist namentlich der in scharfkantige Blöcke zerfallenden Lava eigenthümlich, welche sich in der Nähe der Eruptionsschlünde und in der Mitte mächtiger Lavaströme findet¹⁾.

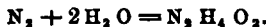
1) Auf einen Unterschied dieser Lava von der mehr plastischen, leichter beweglichen Lava anderer Ströme, machte ich in meiner Schrift (*Fenomeni vulcanici dell' Etna, eruzione dell' anno 1865; Catania 1867*) aufmerksam. Es scheint diese Verschiedenheit übereinzustimmen mit den beiden von Alb. Heim am Vesuv erkannten Lavaarten, der

Wenn in der That der Lava die Fähigkeit innewohnt, unter gewissen, namentlich von der Temperatur abhängigen, Bedingungen, Stickstoff zu absorbiren, so würde diese Thatsache auch auf die Bildung des Salmiaks, welcher in so großer Menge als ein Product der Fumarolen erscheint, ein neues Licht werfen. Salmiak bildet sich in den Fumarolenspalten und deren Mündungen nicht nur dort, wo der Lavastrom bebaute Fluren überdeckt hat; ich nahm die fortdauernde Bildung dieses Salzes auch im Innern des großen Aetnkraters wahr, wo gewiß an organische Substanzen, als der Quelle des Salmiaks, nicht zu denken ist¹⁾. [Doch das Meerwasser mit seinem Gehalt an Organismen?]

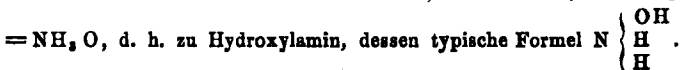
Wenn man die Bildung des Eisenstickstoffs als eine allgemeinere Erscheinung bei Berührung der glühenden eisenhaltigen Laven mit Chlorwasserstoffsäure und Ammoniakgas (den Zersetzungsproducten des in der Lava so verbreiteten Salmiaks) annehmen darf, so bietet sich zugleich in nothwendiger Folge jenes Processes eine wichtige Quelle von Wasserstoff dar, welcher im Verhältniß von drei Volum auf ein Vol. Stickstoff, der sich mit dem Eisen verbindet, frei wird²⁾. Auf diesem Wege der Unter-

Schollen- und der Fladenlava (Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd. XXV, 1).

- 1) Man erinnere sich hier daran, daß der Stickstoff, wengleich er sich nicht direct mit Wasserstoff verbindet, dennoch bei langdauernder Berührung mit Wasserdampf sich mit diesem vereinigen und salpetersaures Ammoniak bilden kann:



Auch an die Möglichkeit der directen Verbindung des Stickoxyds mit Wasserstoff im *Status nascens* darf erinnert werden; $\text{NO} + \text{H}_2$



Es ist Ammoniak, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Hydroxyl OH ersetzt ist. Diese intermediäre Verbindung wandelt sich unter Einfluß von Chlorwasserstoffsäure in der Wärme leicht um in Salmiak.

- 2) Vergl. Delanoue „*Du rôle des corps gazeux dans les phénomènes volcaniques.*“ Bull. soc. geol. de France, 2. Sér. t. XXVII, p. 635. In dieser interessanten Arbeit ist auf die wichtige Rolle hingewiesen, welche der Wasserstoff in den vulkanischen Processen spielt.

suchung gelangen wir zur Kenntnifs von Thatsachen, welche für die Lösung der vulkanischen Probleme, die jetzt noch in Dunkel gehüllt, von Wichtigkeit sind.

Für das natürliche Vorkommen des Stickstoffeisens, welches durch diese Untersuchung zum ersten Mal nachgewiesen zu seyn scheint, gestatte ich mir den mineralogischen Namen „*Siderazot*“ vorzuschlagen.

XI. *Notiz über die Vergleichung von Distanzen nach dem Augenmaafs; von Dr. H. Messer.*

Unter den in den letzten Jahren studirten Täuschungen des Augenmaasses ist eine der einfachsten, daß wir eine gerade Strecke, welche in mehrere Unterabtheilungen getheilt ist, für größer halten, als eine gleiche nicht getheilte. Hering¹⁾ und Kundt²⁾ haben es versucht, diese Täuschung durch die Annahme zu erklären, daß die Größe einer getheilten Strecke nach dem linearen Abstand ihrer Endpunkte auf der Netzhaut (Sehne) geschätzt werde.

Von anderen, z. B. Helmholtz³⁾, Zöllner⁴⁾, Aubert⁵⁾ sind gewichtige Einwände gegen diese Hypothese erhoben worden und wurden andere Erklärungen versucht.

Insbesondere sind von Aubert den messenden Versuchen Kundt's andere Versuche gegenübergestellt, welche viel größere Schätzungsfehler ergaben.

1) Zur Lehre vom Ortssinne der Netzhaut S. 67 ff.

2) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 118 u. f.

3) Phys. Optik, S. 265 u. 566.

4) Ueber die Natur d. Kometen S. 389 u. 409.

5) Physiologie der Netzhaut S. 260 u. f.