

Der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ entsprechen 89.9 pCt. Fe_2O_3 und 10.1 pCt. H_2O . Ein Theil des ersteren ist durch Mangan ersetzt. Die sich entwickelnde Chlormenge entspricht ziemlich gut der Annahme, dass das Mangan als Oxyd vorhanden ist. Es wurden 0.9 und 1 pCt. Chlor gefunden. Den oben angeführten Manganoxydmengen entsprechen 0.7–0.8 pCt. Chlor.

Nachdem wir zu obigem Resultat gekommen waren, untersuchten wir den Schlamm, der sich in den Kesseln bildet, in denen Aetznatron geschmolzen wird und fanden immer dieselben Krystallblättchen.

190. H. Carrington Bolton: Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien.

(Eingegangen am 26. März 1880.)

Seit langer Zeit verwendet man die gewöhnlicheren organischen Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in der Mineralanalyse, hat aber mit wenigen Ausnahmen nicht daran gedacht, diese Säuren zur Zersetzung von Mineralien zu gebrauchen. Essigsäure ist angewendet worden, um Mineralien von der Gangart zu trennen, Karsten (Archiv f. Min. XXII, 572) und Sterry Hunt haben sich derselben zur Trennung von Calcit, Dolomit und Magnesit bedient; Calamin und Willemit sind zuweilen durch ihr Gelatiniren mit dieser Säure ausgezeichnet; Hr. J. Lawrence Smith (Am. J. Sci. [2] XX, 244) hat über die Löslichkeit von Anglesit in citronensaurem Ammonium mitgetheilt; W. B. und R. E. Rogers (Am. J. Sci. 1848) haben Versuche über die Löslichkeit von Mineralien in kohlensäurehaltigem Wasser angestellt; aber nirgends findet man systematische Versuche über die Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien mit Hinblick auf die Bestimmung der Species.

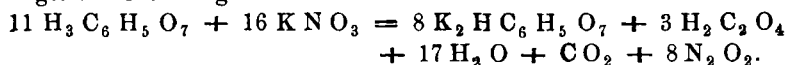
Die folgende Untersuchung wurde durch die Schwierigkeit angelegt, flüssige Mineralsäuren auf mineralogischen Excursionen mitführen zu müssen, und den Wunsch, einen Ersatz derselben in fester Form zu finden. Einige Vorversuche zeigten, dass Weinsäure und Citronensäure weit stärker zersetzend auf Mineralien einwirken, als man gewöhnlich glaubt, und machten eingehendere Versuche erwünscht. Demgemäss wurden für diese Zwecke 225 Mineralproben, deren Reinheit und Herkunft ausser Zweifel stand, ausgewählt und für die unten beschriebenen Methoden hergerichtet. Es sind unter denselben 200 Species vertreten, und ihre Namen sind in der am Schlusse gegebenen Tabelle verzeichnet. Der Bequemlichkeit wegen mögen diese Mineralien in fünf Gruppen eingetheilt werden, nämlich: I. Carbonate; II. Sulfide, Arsenide u. s. w.; III. Oxyde; IV. Silicate und V. ver-

schiedene Mineralien, zu denen die Phosphate, Arseniate, Sulfate u. s. w. und die gediegenen Metalle gehören.

Angewendete Reagentien. Die zu den folgenden Versuchen verwandten Säuren waren hauptsächlich Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure; einige Experimente wurden auch mit Aepfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Pyrogallussäure und Pikrinsäure angestellt. Von den festen Säuren kamen in der Kälte gesättigte Lösungen zur Verwendung, und da Citronensäure am stärksten wirkte, so wurde diese erschöpfender als die anderen untersucht. Das Verhalten der Mineralien gegen diese Säuren wurde in sehr einfacher Art beobachtet, indem man die feingepulverten, von Gangart befreiten Proben in Reagensgläsern mit den betreffenden Reagentien sowohl in der Kälte als beim Kochen behandelte. In gewissen Fällen, in denen die Zersetzung nicht anderweitig klar lag, wurden die entwickelten Gase durch Reagenspapier und die Filtrate durch Reagentien geprüft.

Da beobachtet wurde, dass eine starke Lösung von Citronensäure, (a) Natriumnitrat, (b) Kaliumjodid und (c) Ammoniumfluorid unter Entbindung von Salpetersäure, Jodwasserstoff und Fluorwasserstoff zersetzt, benutzten wir diese Reaktionen zum Lösen solcher Mineralien, die der Einwirkung von Citronensäure allein widerstehen. Es sollen nun diese Reaktionen kurz beschrieben werden.

(a) Fügt man die festen Nitrate von Natrium, Kalium oder Ammonium zu einer kochenden Lösung von Citronensäure (auch Weinsäure oder Oxalsäure), die einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, so wird sofort Salpetersäure frei, welche auf die organische Säure einwirkt unter Kohlensäure- und Stickoxydentwicklung. Nimmt man Bildung von Oxalsäure an, so verläuft die Reaktion vielleicht nach folgender Gleichung:



Dies Reagensgemisch zeigt sich als ein starkes Oxydationsmittel, wie man aus der Kolumne I der Tabelle ersehen kann, und ich will es der Bequemlichkeit wegen Nitrocitronensäuremischung nennen. Auch Kaliumnitrit wirkt in ähnlicher Weise auf Citronensäure ein und zwar beginnt die Reaktion in der Kälte und setzt sich mit Lebhaftigkeit fort.

(b) Die bekannte Leichtigkeit, mit der selbst schwache Säuren Kaliumjodid zersetzen und die Unbeständigkeit des Jodwasserstoffs machen das Gemisch von festem Salz mit Citronensäure zu einem sehr starken Lösungsmittel für verschiedene Klassen von Mineralien. Es soll den Namen Jodcitronensäuregemisch führen.

(c) Beim Hinzufügen von festem Ammoniumfluorid zu einer concentrirten Lösung von Citronensäure in der Hitze wird eine Silicate stark angreifende Flüssigkeit erhalten. Die Versuche wurden selbstredend in Platintiegeln ausgeführt. Eine theilweise Zersetzung kann

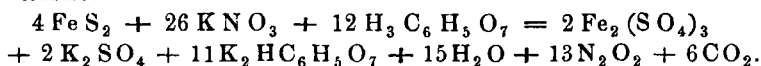
durch eine Probe auf Siliciumfluorid mit einem feuchten Stab nachgewiesen werden. Da wir diese Versuche jedoch meist im Freien anstellten, so haben wir nur wenige Mineralien mit diesem Gemisch untersucht.

Verhalten von Carbonaten. Alle untersuchten, natürlichen Carbonate lösten sich unter Aufbrausen in kalten oder heissen Lösungen oben genannter Säuren. Die Citrate sind im allgemeinen löslicher als die weinsäuren und oxalsäuren Salze; Citronensäure greift die Mineralien stärker an, jedoch giebt die zuletzt genannte Säure Niederschläge, die zum Theil sehr charakteristisch für die in den Mineralien enthaltenen Basen sind. So zerlegt Oxalsäure den Calcit unter Bildung von weissem, pulvrigen Calciumoxalat, welches unter dem Mikroskop amorph erscheint; Witherit giebt schöne, federförmige Krystalle von Baryumoxalat. Aus Siderit erhält man eine blassgelbe, körnige Fällung und erscheint das oxalsäure Eisen unter dem Mikroskop in Gestalt von kleinen Prismen mit basischem Habitus, wogegen Cerussit einen schweren, weissen Niederschlag von Bleioxalat giebt.

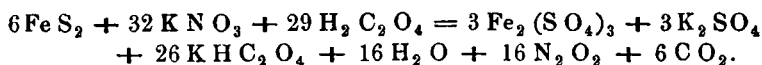
Eisigsäure wirkt viel weniger ein und Eisessig greift Calciumcarbonat erst beim Kochen an, aber beim Zusatz einer kleinen Menge Wasser findet sofort Zersetzung statt. Ameisensäure verhält sich ähnlich und liefert mit Cerussit einen weissen, schimmernden, krystallinischen Niederschlag von ameisen-saurem Blei. Da alle Carbonate schon von Citronensäure allein angegriffen wurden, so haben wir nicht erst ihr Verhalten zu Nitro- und Jodecitronensäuremischung untersucht.

Verhalten von Sulfiden, Arseniden u. s. w. Die in der Natur vorkommenden Sulfide werden sehr ungleichmässig von Citronensäure und anderen organischen Säuren zersetzt. Von den 35 untersuchten Species wurden fünf durch Citronensäure allein in der Kälte unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas angegriffen und fünf erst beim Erwärmen der Lösung. Die übrigen lösten sich beim Erhitzen mit Nitrocitronensäure schnell mit Ausnahme von Realgar, Operment, Zinnober, Molybdänit und Prustit; auf die drei ersteren wirkte Jodecitronensäuremischung ein, während die beiden letzteren allen diesen Reagentien vollkommen widerstanden.

Die Zerlegung der natürlichen Sulfide durch das Nitrocitronensäuregemisch stellt eine höchst interessante Reaktion dar. Nimmt man beispielsweise Pyrite, so enthält die Lösung Ferrisulfat und Kaliumhydrocitrat, während sowohl Stickoxyd wie Kohlensäure in reichlicher Menge entweichen, und die Reaktion wohl nach folgender Gleichung verläuft:



Oxalsäure wirkt mit Natriumnitrat in ähnlicher Weise und kann man den Vorgang wie folgt formuliren:



Einige Sulfate geben bei eben beschriebener Behandlung weitere Mittel zu ihrer Bestimmung an die Hand. So wirkt auf Pyrrhotit und Bromit Citronensäure allein ein, auf die verwandten Verbindungen Pyrit und Chalcopyrit (sowie Chalcocit) nicht. Da Galenit leicht, Argentit jedoch nicht von der Säure angegriffen wird, so kann man ein Gemisch beider mit Hülfe derselben erkennen. Pyrargyrit wird von der Nitro citronensäuremischung zersetzt, während Prustit unverändert bleibt. Wird Galenit mit Jodcitronensäure gekocht, so findet unter Schwefelwasserstoffentwicklung vollkommene Zersetzung statt, und gelbe, glänzende Flocken von Bleijodid scheiden sich ab; derselbe charakteristische Niederschlag wird auch aus Burnonit erhalten.

Am meisten jedoch überrascht das Verhalten des Zinnober zur Jodcitronensäuremischung. Dieses Mineral wird schon in der Kälte angegriffen, und beim Erwärmen geht die Reaktion stürmisch vor sich. Nach dem Erkalten scheiden sich scharlachrothe Krystalle von Quecksilberjodid ab. Ein Gemenge von Natriumnitrat und Oxalsäure greift den Zinnober noch weit energischer an.

Schwefel wird von der Nitro citronensäure nur schwierig in Schwefelsäure verwandelt.

Das am leichtesten zersetzliche Sulfid, welches von Citronensäure allein schon in der Kälte heftig angegriffen wird, scheint Alabandit zu sein.

Die Reaktionen der Selenide, Telluride und Arsenide u. s. w. sind in genügender Weise in der Tabelle angegeben.

Verhalten der Oxyde. Diese Gruppe enthält so beständige Mineralien wie Korund, Rutil, Cassiterit, Quarz und andere, die natürlich dieser Aufschliessungsmethode widerstehen. Einige wenige Oxyde werden allerdings mehr oder weniger, wie aus der Tabelle ersichtlich, zersetzt; so ist die Zersetzung der Manganoxye sehr vollkommen und begleitet von einem von der Zerstörung der verwendeten Säure herrührendem Aufbrausen. Hinzufügen von Natriumnitrat ist bezüglich der Oxyde nur beim Uraninit, welcher sich völlig löst, von Erfolg begleitet. Auch die Jodcitronensäuremischung giebt bei dieser Mineralklasse keine besonders bemerkenswerthen Resultate.

Verhalten der Silicate. In ihrer Einwirkung auf Silicate weicht die Citronensäure mehr in der Stärke als in der Art und Weise von der Salzsäure ab; die Silicate, welche durch die Mineralsäure unter Gallertbildung oder ohne diese angegriffen werden, verhalten sich ähnlich zu den organischen Säuren. Von den 75 untersuchten Species wurden 21 in der Kälte, 14 beim Erwärmen von Citronensäure, 12 theilweise durch Jodcitronensäuremischung angegriffen und

29 blieben unaufgeschlossen, und finden sich sämtliche Namen in der Tabelle. Am leichtesten zersetzen sich die Silicate der Zeolitgruppe.

Weinsäure wirkt stärker, Oxalsäure schwächer als Citronensäure auf diese Mineralien. Viele derselben lösen sich leicht beim Kochen mit einer starken Lösung von Ammoniumfluorid und Citronensäure im Platintiegel.

Verhalten der „verschiedenen Mineralien“. Unter diesem Titel sind 38 Mineralien zusammengefasst worden, deren Verhalten ebenso verschieden als ihre Zusammensetzung ist. Es sind dies Fluoride, Phosphate, Sulfate, Wolframate u. s. w., deren Reaktionen man in der Tabelle findet. Wir sehen, dass alle Phosphate leicht von Citronensäure allein angegriffen werden, die Fluoride dagegen nicht; von den Wolframatzen Wolframit wenig. Hübnerit widersteht nicht der Nitrocitronensäuremischung, Scheelit hingegen allen Reagentien. Gyps scheint sich in Citronensäurelösung etwas mehr als in Wasser zu lösen, die anderen Sulfate der alkalischen Erden sind aber ganz unlöslich; Wulfenit und Crocoit reagiren hingegen wieder stark beim Kochen.

Die gediegenen Metalle, Silber, Quecksilber, Kupfer, Arsen, Antimon und Wismuth lösen sich mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit in der Nitrocitronensäuremischung, deren grosse Lösungsfähigkeit ferner durch die Thatsache bestätigt wird, dass Blei und Zinn sich in derselben auflösen.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate. Die beigegebene Tabelle, auf die schon mehrfach verwiesen wurde, enthält die durch Einwirkung oben erwähnter Reagentien auf zweihundert Mineralien erhaltenen Resultate. Aus diesen scheint hervorzugehen, dass die Citronensäure in ihrer Eigenschaft, Mineralien zu zersetzen, kaum hinter der Chlorwasserstoffsäure zurücksteht, wodurch erstere entschieden der Mineralsäure gegenüber zur Bestimmung der Species von Vortheil ist. Obgleich einige Reaktionen charakteristisch sind, betrachten wir doch nicht die Tabelle als Schema zur Mineralbestimmung. Auch glauben wir nicht, dass sie ganz frei von Fehlern sei, da ohne eine weitere Untersuchung, die, sobald es die Zeit gestattet, erfolgen soll, es in gewissen Fällen schwer ist, mit Gewissheit anzugeben, ob ein Mineral nur angegriffen (so dass ein oder mehrere Bestandtheile zum Theil in Lösung gebracht sind), oder wirklich zersetzt ist.

Anwendbarkeit im Freien. Die Vortheile, die diese Untersuchungsmethode von Mineralien und Gesteinen im Freien gewährt, sind bedeutend. Viele Geologen und Mineralogen fügen der Ausrüstung ihres Löthrohrbestecks ein Glasfläschchen mit Salzsäure zum Nachweis von Carbonaten bei, aber trotz der hölzernen Umhüllung und grosser Sorgfalt erleidet dasselbe häufig Unfälle. Um solche Un-

annehmlichkeiten ein für alle Mal zu vermeiden, schlage ich vor, statt einer flüssigen Säure die feste Citronensäure zu wählen, welche man bequem in einer Pappschachtel bei sich führen kann, und welche für den Gebrauch in dem gerade im Freien vorhandenen Wasser gelöst wird. Die Leichtigkeit, mit der Kaliumnitrat (oder -nitrit) durch die genannte Säure zerlegt wird, macht es möglich, auch Salpetersäure in fester Form mitzunehmen. Fügt man der Liste trockner Reagentien zur Analyse auf nassem Wege noch Kaliumjodid hinzu, so hat man die Hilfsmittel zum Studium des chemischen Charakters der Mineralien im Felde erheblich vermehrt. Kaliumhydrosulfat zum Zweck der Schwefelsäurebereitung ist bereits schon 1874 in den *Comptes rendus* von E. Jannettaz empfohlen worden. Der Verfasser hat die beschriebene Methode mit Erfolg bei verschiedenen gewöhnlicheren Mineralien im Freien angewendet und sich zum Zwecke des Arbeitens mit Lösungen eines Satzes 12 cm langer Proberöhren, die sich in einem cylindrischen Pappkasten befanden und deren innerste die gepulverte Citronensäure enthalten kann, bedient.

Verwendung bei geologischen Erscheinungen. Die Verwitterung und Erosion sowohl als auch die Zunahme von Festigkeit bei den Gesteinen wird theilweise auf die chemische Einwirkung verschiedener Lösungsmittel zurückgeführt, unter denen kohlen säurehaltiges Wasser eine bedeutende Rolle spielt. Ist es indessen statthaft, aus Analogiefällen zu schliessen, so erscheint es wahrscheinlich, dass manche von den Geologen unvollkommen erklärte Vorgänge dadurch aufgeklärt werden, dass man sie auf die Einwirkung der organischen Säuren des Erdbodens zurückführt. Wenn Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure in der Hand des Chemikers im Stande sind, Mineralien schnell und vollkommen zu zersetzen, warum sollen nicht Huminsäure, Quellsäure, Apoquellsäure und andere Säuren des Humus im Laufe langer Zeiträume verändernd auf das Gesteinsmaterial der Erdoberfläche einwirken? Das thatsächliche Vorkommen von Verbindungen der Ulminsäure (?), Huminsäure, Quell- und Apoquellsäure mit Ammonium, Natrium, Kalium, Kalk, Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan ist ein Beweis, dass diese organischen Säuren einen erheblichen Einfluss ausüben. Dies ist schon durch das Vorhandensein von Mineralien bewiesen, welche organische Säuren als Bestandtheile enthalten, so beim Wawellit, Thierschit, Mellit, Succinit, Pigotit u. s. w., sowie durch das Vorkommen von Limoniten, die 12.5 bis 15 pCt. Huminsäure (J. Sterry Hunt, *Geol. Canada* 1863, 510) und von Kohlenwasserstoffen (Dana), die die schlechtbekannten Körper Geocensäure, Georetinsäure und Butyrolimnodinsäure enthalten.

P. Thénard (*Comptes rendus*, 70, 1412) hat über die aussergewöhnliche Fähigkeit der Azohuminsäure, Kieselsäure zu lösen, mitge-

theilt, und Bischoff, Mulder, Herrmann, Detmer, Senft und viele andere haben Beobachtungen über die geologischen Wirkungen der Humussäuren angestellt. Diese Notizen sind sehr in der Journal-literatur zerstreut und mein Freund A. A. Julien zu New-York, School of Mines, Columbia College, hat seit dem Beginn meiner Versuche alle auf diesen Gegenstand bezüglichen Abhandlungen zusammengestellt, um sie mit seinen eigenen Versuchsergebnissen zusammen bald zu veröffentlichen.

Tabelle über das Verhalten einiger Mineralien gegen
Citronensäure mit und ohne Zusatz anderer
Reagentien.

I.

Zersetzung des feinen Mineralpulvers durch eine gesättigte
Citronensäurelösung.

1. In der Kälte			
A. Ohne Gasentwicklung	B. Unter Kohlen- säureentwicklung	C. Unter Schwefel- wasserstoffentwick- lung	D. Unter Abscheidung von Kieselsäure
Clausthalit	Calcit •	Stibnit	Wollastonit
Leucopyrit	Dolomit **	Galenit	Rhodonit •
Atacamit	Gurhofit •	Alabandit •	Chrysolit
Brucit	Ankerit **	Sphalerit	Willemite *††
Gummit	Rhodochrosit **	Pyrrhotit	Nephelit
Pyromorphit **	Smithsonit **		Lapis lazuli
Mimetit	Aragonit •		Chondrodit
Triphylit	Witherit *		Pectolit *††
Triplit	Strontianit •		Laumontit *††
Vivianit •	Barytocalcit *		Chrysocolla •
Libethenit *	Cerussit *		Calamin *††
Olivinit •	Malachit *		Apophyllit
Pseudomalachit	Azurit **		Thomsonit •
Wavellit			Natrolit *††
Pharmacosiderit •			Mesolit *
Torbernit			Analcit
Autunit			Chabazit
Ulexit *			Herschelit ††
Cryptomorphit •			Stilbit
Anglesit			Deweylit
Brochantit *			Prochlorit

2. Beim Kochen

E. Ohne Gasentwicklung	E. Unter Kohlen- säureentwicklung	G. Unter Schwefel- wasserstoffent- wicklung	H. Unter Abscheidung von Kieselsäure
Cuprit *	Hausmannit †	Bornit	Tephroit ††
Zinkit	Pyrolusit *†	Jamesonit **	Ilvait
Melaconite	Manganit †	Bournonit **	Phlogopit **
Goethit **	Psilomelan *†	Boulangerit	Datolit *††
Limonit **	Wad *†	Kermesit	Prehnit **
Allanit (?)	Magnesit *		Heulandit
Apatit **	Siderit *		Serpentin
Wolframit **			Chrysotil
Wulfenit			Retinalit
Crocoit			Bastit
Gyps **			Genthit
			Gieseckit **
			Jefferisit
			Masonit **
und die unter A.	und die unter B.	und die unter C.	und die unter D.

II.

Zersetzung durch Citronensäurelösung unter Zusatz
von Reagentien beim Kochen.

I. Bei Zusatz von Natriumnitrat	K. Bei Zusatz von Kaliumjodid
Silber	Realgar **
Quecksilber	Operment **
Kupfer	Zinnober *
Arsenik	Hematit **
Antimon	Menaccanit **
Wismuth	Washingtonit **
Schwefel **	Magnetit **
Wismuthinit	Franklinit
Domeykit *	Braunit
Argentit	Enstatit
Hessit	Hypersthen
Chalcocit *	Augit
Tiemannit *	Spodumen **
Millerit *	Hornblende **
Niccolit *	
Pyrit *	
Chalcopyrit *	
Linnaeit	
Smaltit *	
Cobaltit *	
Ullmannit *	
Marcasit *	
Arsenopyrit *	
Nagyagit	
Covellit *	
Berthierit *	
Pyrrargyrit	
Tetrahedrit *	
Tennantit *	
Stephanit	
Polybasit *	
Enargit *	
Uraninit *	
Hübnerit	
und die unter C. und G.	und die meisten der unter A, B, C, D, E, F, G, H und I angeführten

III.

L. Durch obige Reagentien nicht zerlegbare Mineralien.

Graphit	Fibrolit	Chromit	Oligoklas
Molybdänit	Kyanit	Chrysoberyll	Albit
Diopsid	Topas	Cassiterit	Orthoklas
Petalit	Titanit	Rutil	Turmalin
Asbest	Staurolit	Quarz	Kaolin
Beryll	Bowenit	Hyalit	Ripidolit
Zirkon	Talk	Muscovit	Columbit
Vesuvianit	Prustit	Lepidolit	Samarskit
Zoisit	Fluorit	Wernerit	Scheelit
Iolit	Kryolit	Leucit	Baryt
Biotit	Korund	Anorthit	Cölestite
Andalusit	Spinel	Labradorit	Anhydrit

Die entwickelten Gase wurden mit Bleipapier, die Lösungen mit den entsprechenden Reagentien geprüft.

Hartford, Conn. Trinity College, im März 1880.

* Vollständig zersetzt oder aufgelöst.

** Schwach angegriffen.

† Die entwickelte Kohlensäure stammt von der Citronensäure.

†† Gelatinirt.

191. H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Brom und Wasser erhielten Limpricht und Delbrück ¹⁾ neben Perbromäthylen Tribromäthylenbromid und Tetrabrombuttersäure, eine Säure $C_4H_2Br_2O_4$, welche sie von der Dibrommaleinsäure von Kekulé für verschieden hielten und Dibromfumarsäure nannten. Es schien mir wünschenswerth, das Verhalten der Mucobromsäure auch gegen trocknes Brom kennen zu lernen.

Bei 100—130° geht die Reaction nur langsam vor sich, bei 140—150° dagegen verläuft sie rasch und zur vollständigen Zersetzung der Mucobromsäure braucht man nur ein Molekül Brom auf zwei Moleküle Mucobromsäure anzuwenden. Beim Oeffnen der Röhren ent-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 298.