

Die Zersetzung, bei der sie gebildet wurde, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen¹⁾:



Daraus folgt unmittelbar für die Constitution des Tropin die Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{OH})\left\{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \end{array}\right\}$, worin der Alkohol $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ durch zwei Valenzen am Stickstoff gebunden ist. Die mir Anfangs wahrscheinlich erschienene Formel $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})\left\{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \end{array}\right\}$ ist unrichtig, weil dann Methyltropin und Methyltropidin bei der Zerlegung Trimethylamin und eine Verbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ hätten liefern müssen.

Es fallen mir jetzt die Aufgaben zu, die Constitution und Synthese der Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ zu finden, und daraus Tropin zu regenerieren.

Was das letztere betrifft, so habe ich schon einige Versuche gemacht, ohne aber das Ziel zu erreichen. Dagegen ist es mir gelungen, durch Verbindung des Körpers $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ mit Dimethylamin ein Methyltropin zu erhalten, das aber von dem oben beschriebenen verschieden ist, und wahrscheinlich die Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\left\{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \end{array}\right\}$ besitzt.

Ueber die Constitution des Körpers $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ behalte ich mir Ausführliches zu berichten vor, heute erwähne ich noch, dass sie einen Silberspiegel giebt und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, so dass sie eventuell zu den Aldehyden gehört.

Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich wieder der eifrigen Unterstützung meines Assistenten Dr. Klein, was ich hier dankend anerkenne.

405. H. Precht und B. Wittjen: Ueber das Vorkommen und die Bildung des Kieserits.

(Eingegangen am 11. October.)

In früheren Jahren sind über die Zusammensetzung des im Stassfurter Salzlager vorkommenden derben Kieserits manche widersprechende Beobachtungen veröffentlicht; namentlich führte die Wasserbestimmung in verschiedenen Proben zu erheblichen Differenzen, und man nahm daher an, dass der Kieserit schon im Salzlager stets eine grössere Quantität Wasser enthält, als der Formel $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Rammelsberg²⁾ hält es für wahrscheinlich, dass der Kie-

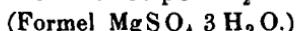
¹⁾ Es ist gewiss bemerkenswerth, dass aus dem Tropidin eine sauerstoffhaltige Verbindung entsteht, während das Dimethyltropiniodür nur den Kohlenwasserstoff liefert.

²⁾ J. B. 1866, p. 952.

serit ursprünglich wasserfrei gewesen ist; die von ihm untersuchten Proben ergaben die Formel



Reichardt¹⁾ fand in einem durch Waschen mit Alkohol von Chlor-magnesium befreiten Kieserit 34.56 pCt. H₂O.



Da wir in der Lage sind, den Kieserit stets im frischen Zustande untersuchen zu können, so geben wir hier die Zusammenstellung einer Analyse²⁾ von besonders rein ausgesuchten Proben.

	Berechnet	Gefunden
Magnesiumsulfat	86.96	86.062 pCt.
Wasser . . .	13.04	13.320 -
Chlornatrium .	-	0.344 -
Chlorkalium .	-	0.156 -
Chlormagnesium	-	0.118 -

Besonders hervorzuheben ist der geringe Chlornatriumgehalt, welcher in anderen Analysen bei Weitem höher verzeichnet steht. Der Gehalt an Chlorkalium und Chlormagnesium ist jedenfalls als Carnallit im Kieserit eingeschlossen. Wird das im Carnallit enthaltene Wasser in Abzug gebracht, so bleibt an Magnesiumsulfat fast genau der theoretische Wassergehalt gebunden, entsprechend der Formel MgSO₄ · H₂O. Die Analyse zeigt, dass im Kalisalzlager der derbe Kieserit von derselben Reinheit — nach Abzug von 0.618 pCt. accessoriischer Bestandtheile — vorkommt, wie Tschermak die Zusammensetzung bei gut ausgebildeten Krystallen ermittelt hat.

Der Kieserit zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in ein feines Krystallmehl, welches an der Luft zu einer cementartigen Masse erhärtet. Diese Eigenschaft wird bekanntlich benutzt, um denselben ans dem Löserückstand der Chlorkaliumfabrikation zu gewinnen. Die bisher in der Literatur allgemein verbreitete Angabe, dass die mikroskopisch kleinen Kieseritkrystalle durch Chlornatrium verkittet sind und nach dessen Fortwaschen den Zusammenhang verlieren, können wir nach unseren Versuchen nicht bestätigen. Zunächst erscheint es

1) Gmelin-Kraut, Band II, p. 457.

2) Die Bestimmung der Chloralkalien neben grossen Mengen Magnesiumsulfat ist nach der bisher üblichen Methode außerordentlich schwierig und mit grossen Fehlerquellen verbunden, da einerseits die durch Kalkhydrat gefüllte Magnesia sehr voluminos ist, und andererseits das aus neutraler Lösung durch Barythhydrat oder Chlorbaryum gefüllte Baryumsulfat viel Alkalosalze mit niedersetzt. Wir bewirkten die Abscheidung der Magnesia in kurzer Zeit durch Glühen mit organischer Substanz (Stärkemehl). Aus der geglühten Masse konnten die Schwefelalkalien leicht ausgelauft werden, während die Magnesia vollkommen unlöslich im Rückstande blieb.

Bei der Wasserbestimmung wurde der beim Glühen eintretenden Zersetzung des Chlormagnesiums Rechnung getragen.

unwahrscheinlich, dass 0.3 pCt. Chlornatrium oder — einschliesslich des Chlorkaliums und Chlormagnesiums — 0.6 pCt. fremde Salze genügen, um 100 Theile Kieseritkristalle zu einer festen Masse zu verkittet. Nach unseren Beobachtungen beruht das Zerfallen des Kieserits auf Wasseraufnahme resp. auf theilweise Lösung des Kieserits, welches besonders schnell in der Richtung der Krystallflächen vor sich geht, wodurch dann die Trennung der kleinen Krystalle stattfindet. Würde durch Fortwaschen des als Kitt dienenden Chlornatriums das Zerfallen bedingt, so müsste in einer gesättigten Chlornatriumlösung der Kieserit unverändert bleiben; solches ist aber nicht der Fall, sondern das Mineral zerfällt langsam zu einem feinen Krystallmehl, während Chlornatrium auskrystallisiert. Derselbe Kieserit bleibt dagegen in einer gesättigten Lösung von Magnesiumsulfat lange Zeit unverändert, obgleich die accessorischen Bestandtheile in der Flüssigkeit leicht löslich sind. Durch die Unlöslichkeit des Kieserits wird also das Zerfallen desselben wesentlich verzögert. Wenngleich durch Lösen der accessorischen Bestandtheile bei der Behandlung des Kieserits mit reinem Wasser das Zerfallen beschleunigt werden kann, so geht doch aus obigen Versuchen zur Genüge hervor, dass die Masse nicht allein durch Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium verkittet ist, sondern dass der feste Zusammenhang vorzugsweise durch Compression des Minerals bedingt wird.

Ueber die Bildung des Kieserits im Salzlager sind die Meinungsverschiedenheiten noch längst nicht beseitigt. Bischof¹⁾ glaubt annehmen zu müssen, dass aus dem Meerwasser zunächst Bittersalz krystallisierte und dieses durch eine später stattgefundene Temperaturerhöhung auf etwa 100° C. entwässert wurde. Ohne an dieser Stelle die Unhaltbarkeit dieser Hypothese näher zu begründen, möchten wir eine andere Ansicht über die Bildung des Kieserits aussprechen, welche auf der wasserentziehenden Eigenschaft des Chlormagnesiums beruht.

Wird nämlich Chlormagnesium mit Magnesiumsulfat bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur auf dem Wasserbade eingedampft, so scheidet sich nicht Bittersalz, sondern Kieserit aus. Die Fällung von Kieserit erfolgt schnell, wenn man in eine siedende, concentrirte Chlormagnesiumlösung eine gesättigte Bittersalzlösung einträgt. Ein auf diesem Wege dargestelltes Präparat wurde durch Klären von der Chlormagnesiumlösung getrennt, die anhängende Lauge abgepresst, das noch anhängende Chlormagnesium durch absoluten Alkohol fortgewaschen und bei 80° getrocknet.

Die Analyse ergab:

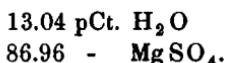
14.50 pCt. Wasser
1.20 - Chlormagnesium.

¹⁾ Steinsalzwerke bei Stassfurt p. 72.

Dieses Präparat ist demnach annähernd von derselben Reinheit, wie das im Salzlager vorkommende Mineral.

Ein eigenthümliches Vorkommen von Kieserit, welches nach dem Fundorte als ein sekundäres Produkt anzusprechen ist, haben wir in dem oberen Steinsalzlager in Neu-Stassfurt beobachtet. Im genannten Salzlager war eine Spalte von etwa 0.7 m Mächtigkeit vorzugsweise mit weissem Carnallit von sekundärer Bildung ausgefüllt, und an der Grenze derselben kam ein Gemenge von Kieserit und Steinsalz vor, in welchem letzteres vorherrschte.

Die untersuchte Probe enthielt 66 pCt. Chlornatrium und 34 pCt. Kieserit. Das Salzgemenge ist locker und leicht zerreiblich, das Chlornatrium löst sich schnell im Wasser, wobei der Kieserit unlöslich zurückbleibt. Dieser Kieserit erscheint in durchsichtigen, dem Anhydrid ähnlichen Krystallen von 0.5—3 mm Durchmesser; deutliche Krystallflächen sind zwar nicht mehr zu erkennen, aber das Verhalten gegen Wasser beweist, dass hier wirklich ein krystallinisches und kein derbes Mineral vorliegt. In kaltem Wasser bleibt der Kieserit lange Zeit unverändert, selbst nach 14 tägiger Behandlung mit Wasser sind grössere Krystalle noch nicht vollkommen gelöst, dagegen erfolgt die Lösung in siedendem Wasser in 3—4 Stunden. Diese Eigenschaften sind also wesentlich verschieden von dem im Carnallit vorkommenden derben Kieserit, welcher im Wasser zerfällt und nach dem Zerfallen zu einer cementartigen Masse erhärtet. Ausgesuchte durchsichtige Krystalle zeigten genau die theoretische Zusammensetzung entsprechend der Formel $MgSO_4 \cdot H_2O$.



406. H. Precht und B. Wittjen: Beiträge zur Kenntniss des Boracits.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Der im Stassfurter Salzlager, und zwar in dessen Kalisalzen, dem Carnallit und Kainit vorkommende Boracit (n. Rose: Stassfurtit) hat wesentlich verschiedene physikalische Eigenschaften, je nachdem das Mineral diesem oder jenem der erwähnten Kalisalze entnommen ist. Da nun über ein verschiedenartiges Vorkommen in der umfangreichen Literatur des Boracits bisher Nichts erwähnt wurde, unternahmen wir eine vergleichende Untersuchung, deren Resultate wir im Folgenden niederlegen.