

### 304. Hugo Erdmann: Ueber das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Bei Untersuchungen über Argon und Helium, die mich in Gemeinschaft mit dem Director des hiesigen physikalischen Instituts, Prof. Dr. E. Dorn, seit längerer Zeit beschäftigt haben<sup>1)</sup>, fiel es uns auf, dass eine Reihe finnischer und skandinavischer Mineralien im Spectroskop, neben mehr oder weniger Helium, sehr deutlich die Banden des Stickstoffs erkennen liess, wenn wir das gepulverte Mineral mit Kaliumdichromat gemengt im Vacuum erbitzten und das entwickelte Gas im Plückerrohr untersuchten. Da auf absolut dichten Schluss unserer Apparate ganz besondere Sorgfalt verwandt worden war, so konnten die beobachteten Stickstoffmengen nicht der Atmosphäre entstammen.

Besonders auffallend war diese Erscheinung bei zwei neu entdeckten finnischen Mineralien, welche ich im October 1895 von meinem Freunde, Prof. Dr. Edward Hjelt, aus Helsingfors zugesandt erhielt und damals sofort in frischem Zustande untersuchte. Beide Mineralien treten in der Gegend des Ladogasees in ziemlicher Menge auf; sie finden sich dort in Pegmatitgängen, die, aus der Tiefe aufsteigend, in der Nähe der gegenwärtigen Erdoberfläche münden und von den dort einheimischen Bauern aufgeschlossen worden sind, um dies granitische Gestein in primitiver Weise auszubeuten. Das Begehren der Schürfenden geht nur nach Feldspath und Quarz, welche sie herausklauben; die Nebenmineralien, die uns hier interessiren, lassen sie zurück.

Das in dichten Massen abfallende Nebenmineral ist dem Polyras nabe verwandt. Es ist leberbraun, sehr spröde und leicht zu pulvern; nach den Untersuchungen von Hrn. Dr. Ramsay in Helsingfors soll es 9 pCt. Uranoxyde neben Niobsäure, Titansäure u. a. m. enthalten und 11 pCt. Glühverlust geben. Da Ramsay das Mineral genauer beschreiben wird, beschränke ich mich, was den allgemeinen Habitus anbetrifft, auf die Bemerkung, dass das Mineral sich auffallend stark wasserhaltig erwies und nur sehr wenig Kohlensäure enthält. Von den seltenen Erden, die sich darin vorfinden, überwiegen die sauren Bestandtheile über die basischen. (Gefunden nur 3.86 pCt. Oxalatbasen).

Daneben kommt ein Mineral vor, welches dem Euxenit ungemein ähnlich ist: der muschelige Bruch, der metallische Glasglanz, die braunschwarze Farbe deuten diese Verwandtschaft bereits an. Die Härte fand ich ungefähr gleich derjenigen des Feldspaths (Härtescala

---

<sup>1)</sup> Vergl. Dorn und Erdmann, Ueber das von Berthelot beschriebene Fluorescenzspectrum des Argons, Ann. d. Chem. 287, 230.

6: Härte des Euxenits = 6.5). Das Mineral zeigt augenscheinlich xenomorphe Formen; es füllt Gänge von häufig nahezu quadratischem Querschnitt und zeigt hier und da eine Andeutung von Querstreifen, welche man als Jahresringe auffassen könnte. Dieser Euxenit ist viel ärmer an Wasser als das oben beschriebene polykrasartige Mineral und viel reicher an basischen Bestandtheilen (gefunden 17.74 pCt. Oxalaterden vom durchschnittlichen Aequivalentgewicht 42.6), aus denen ich neben den Ceriterden eine erhebliche Menge von Thorerde (4.49 pCt.) isolirt habe. Von den sauren Bestandtheilen sei erwähnt, dass dieser Euxenit etwas Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich auch neben anderen seltenen Säuren Germaniumsäure enthält<sup>1)</sup>.

Während nun das euxenitartige Mineral von Ladoga bei der spectroscopischen Untersuchung neben den gelben und grünen Heliumlinien die Stickstofflinien nur in mässiger Helligkeit zeigte, gab der finnische Polykras, welcher kein Helium enthält, ein so helles und klares Stickstoffspectrum, dass dieses Mineral den Stickstoff unbedingt in wägbaren Mengen enthalten musste.

In welcher Form diese Stickstoffmengen in dem Polykras gebunden sind, wurde klar, als ich eine Probe des gepulverten Minerals mit Natronlauge erwärmte: es entwich Ammoniak in einer durch Reagenspapier und Nase leicht erkennbaren Menge.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in diesem Polykras und in ähnlichen Mineralien wurde das im Achatmörser gepulverte<sup>2)</sup> Mineral (2—5 g) mit reichlich dem gleichen Gewicht Aetznatron ex metallo in ein kleines Rundkölbchen gebracht, mit 2—3 ccm Wasser übergossen und unter Vorlage von 2 ccm verdünnter Salzsäure 10 Minuten lang auf kleinem Flämmchen destillirt. Der Inhalt des als Vorlage dienenden U-Röhrchens wurde mit 0.2—0.4 ccm 10proc. Platinchloridlösung auf dem Wasserbade zur Trockne ver-

<sup>1)</sup> G. Krüss (diese Berichte 21, 131) will das Germanium aus skandinavischem Euxenit isolirt haben. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, würde demnach das Vorkommen von Germanium auch in dem finnischen Euxenit nichts Ueberraschendes haben. Gleichwohl halte ich es für nothwendig, obige Angabe nur als Vermuthung aufzustellen, da ein sicherer Weg zur analytischen Behandlung des Germaniums bis jetzt fehlt. Nach Krüss ist das Germanium in den unlöslichen Extractionsrückständen des Euxenits zu finden. In meinen Rückständen — ich habe in bekannter Weise mehrmals mit Eiswasser extrahirt — ist aber, wenn überhaupt, nur sehr wenig Germanium enthalten. Der Körper, den ich für Germanium halte, geht mit in Lösung und begleitet die Thorerde (isolirt aus 169 g Ladogaeuxenit 0.1292 g  $\text{GeO}_2$ , entspr. 00.76 pCt.).

<sup>2)</sup> Von einer langwierigen Vorbereitung (Beuteln u. dgl.) wurde abgesehen, um die Gefahr einer Aenderung des Ammoniakgehaltes durch Einwirkung der Laboratoriumsluft auszuschliessen.

dampft, der Rückstand mit Alkoholäther ausgezogen und auf aschenfreiem Filterchen gesammelt. Der Filterinhalt wurde jedesmal unter dem Mikroskop untersucht, wobei ohne Ausnahme die charakteristischen regulären Formen des Platinsalmiaks deutlich hervortraten. Das beim Veraschen hinterbleibende Platin wurde gewogen. Blankoversuche zeigten die Reinheit der Materialien.

1.8012 g Polykras gaben 0.0079 Pt, entspr. 0.028 pCt. N.

Die Annahme, dass dieser Ammoniakgehalt des Polykras ein secundärer ist, so zwar, dass die sauren Bestandtheile des Minerals an der Erdoberfläche Ammoniak aus der Luft aufgenommen hätten, ist an sich äusserst unwahrscheinlich. Wäre dies der Fall, so hätte man auch annehmen müssen, dass das Mineral beim längeren Liegen in meiner Sammlung, die vor der Einwirkung der ammoniakhaltigen Laboratoriumsluft nicht völlig geschützt werden kann, an Stickstoffgehalt zunehmen müsste. Gerade das Gegentheil ist aber der Fall gewesen: bei halbjährigem Lagern hat der Polykras den grössten Theil seines Ammoniakstickstoffs verloren, wie folgende Ende Mai 1896 ausgeführte Analysen beweisen:

2.5721 g Polykras gaben 0.0008 Pt entspr. 0.004 pCt. N.

2.1648 g       "       "       0.0005 Pt       "       0.003       "       N.

Wenn man annimmt, dass der Stickstoff in Form eines Metallnitrides (analog dem Magnesiumnitrid, Titanitrid u. A. m.) in dem Mineral vorhanden war, so erscheint es erklärlich, dass der Stickstoff durch die vielen feinen Risse, die das Mineral aufweist, während des Lagerns an der feuchten Luft in Form von Ammoniak entwichen ist. Der Euxenit von Ladoga, der ein viel dichteres Gefüge besitzt, scheint seinen — nach der im October 1895 vorgenommenen Spectralanalyse von vornherein kleineren — Stickstoffgehalt besser conservirt zu haben:

2.1433 g Euxenit von Ladoga gaben 0.0008 Pt, entspr. 0.005 pCt. N.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im nordischen Urgestein eine ganz verbreitete Erscheinung ist. Hrn. L. Schmelck in Christiania verdanke ich eine Sammlung von theilweise sehr schön krystallisirten skandinavischen Mineralien, welche seltene Erden, und als deren Begleiter, wie unsere spectroscopischen Untersuchungen ergaben, mehr oder weniger häufig Helium, fast regelmässig aber Stickstoff enthielten.

Einige Belege seien hier wiedergegeben:

Columbit von Moss:

3.8671 g gaben 0.0020 Pt entspr. 0.007 pCt. N.

Yttrötitanit von Arendal:

1.8142 g gaben 0.0023 Pt entspr. 0.018 pCt. N.

Orthit von Arendal:

1.1465 g gaben 0.0011 Pt entspr. 0.014 pCt. N.

3.4866 g (anscheinend weniger feingepulvert) gaben 0.0016 Pt entspr. 0.007 pCt. N.

## Ytterspath von Hitteroe:

4.0515 g gaben 0.0018 Pt entspr. 0.006 pCt. N.

## Euxenit von Arendal:

4.1722 g gaben 0.0007 Pt entspr. 0.002 pCt. N.

## Fergusonit von Arendal:

6.7182 g gaben 0.0022 Pt entspr. 0.005 pCt. N.

## Gadolinit von Hitteroe:

9.0876 g gaben 0.0014 Pt entspr. 0.002 pCt. N.

## Aeschynit von Hitteroe:

2.5293 g gaben 0.0009 Pt entspr. 0.004 pCt. N.

## Samarskit

unbekannter Herkunft (bezogen von der Firma Krantz in Bonn):

2.3348 g gaben 0.0007 Pt, entspr. 0.004 pCt. N.

Nach den mit dem Polykras von Ladoga gemachten Erfahrungen können alle diese Zahlen nur als Minimalwerthe angesehen werden und es wäre sehr wünschenswerth, dass diese Bestimmungen mit ganz frischem Material möglichst an Ort und Stelle wiederholt würden.

Ein Monazit von Moss gab bei der spectroscopischen Untersuchung sehr wenig Gas; da die qualitative Probe überdies kein Ammoniak erkennen liess, wurde hier auf eine quantitative Bestimmung verzichtet. Dass indessen auch die Monazite die beiden inerten Gase binden können, zeigt die Untersuchung eines gewöhnlichen, weissen brasilianischen Monazitsandes, der neben einem deutlichen Heliumspectrum Stickstoff zeigte:

4.2154 g gaben 0.0013 Pt entspr. 0.004 pCt. N.

Auf Grund dieser Erfahrungen sind mir die Folgerungen wenig wahrscheinlich, welche jüngst W. A. Tilden<sup>1)</sup> aus einigen Versuchen über das Verhalten von Mineralien gegen heliumhaltige Gase unter Druck gezogen hat. Aus dem Umstande, dass einige seltene Mineralien bei höherem Druck Helium absorbiren, will Hr. Tilden folgern, dass in den natürlichen Heliummineralien dieses Edelgas nur »occludirt« sei. Dieser Schluss hat für mich nichts Ueberzeugendes. Meine Untersuchungen beweisen, dass der das Helium begleitende Stickstoff in Form einer Verbindung in den nordischen Mineralien vorkommt und ich schliesse daraus, dass auch das Helium hier chemisch gebunden ist. Beide Gase werden leicht abgegeben, indem ihre Verbindungen zerfallen.

Welches Element in diesen an seltenen Stoffen so reichen Mineralien bindet aber diese Gase? Das Verhalten der Euxenite und Monazite brachte mich eine Zeit lang auf die Vermuthung, dass dem Thorium diese Eigenschaft zukäme. Thorit aus der Grube von

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. 1896, 59, 218.

Smith und Thommesen in Arendal (mit rund 50 pCt.  $\text{ThO}_2$ ) gab aber bei der spectrokopischen Prüfung gar keine Gase (minimale Spuren von Kohlenstoff und Wasserstoff). Ich muss daher diese Frage noch offen lassen.

Ammoniakstickstoff ist bisher in Mineralien nur sehr selten aufgefunden worden. Das bekannteste ammoniakhaltige Mineral ist der Carnallit, aus dem das Ammoniak in grösseren Massen gewonnen werden kann, wenn man ihn auf Rubidiumverbindungen verarbeitet<sup>1)</sup>. Ausserdem fand Friedel<sup>2)</sup> in Gemeinschaft mit Pisani Ammoniak im Apophyllit (0.033 bis 0.51 pCt.  $\text{NH}_3$ ); diesen Befund hat O. Lüdecke<sup>3)</sup> am Apophyllit von Harzburg und Andreasberg bestätigt.

Ein natürlicher weisser Carnallit von Neu-Stassfurt ergab, in oben beschriebener Weise analysirt, folgendes Resultat:

2.7854 g gaben 0.0035 Pt, entspr. 0.018 pCt. N.

Der in dem Fabrikbetrieb entstehende künstliche Carnallit enthält natürlich<sup>4)</sup> viel mehr Stickstoff:

2.5551 g gaben 0.0110 Pt, entspr. 0.062 pCt. N.

Im natürlichen rothen Carnallit von Neu-Stassfurt wurde dagegen weniger Ammoniak gefunden:

2.7000 g gaben 0.0018 Pt, entspr. 0.010 pCt. N.

Dieser Carnallit ist durch Eisenoxyd roth gefärbt; auch kommen darin merkwürdigerweise Occlusionen von stickstoffhaltigem Wasserstoffgas vor, das sich unter starkem Druck befindet. Vielleicht sind diese Producte durch Zersetzung von Eisenammoniumchlorür entstanden.<sup>5)</sup>

Meine Carnallitanalysen haben einen höheren Stickstoffgehalt ergeben, als die mit anderen Proben im Jahre 1889 ausgeführten von Diehl<sup>6)</sup>, der im natürlichen Carnallit nur 0.002 bis 0.001 pCt. N fand.

Die Quelle für das Ammoniak im Carnallit ist natürlich eine untergegangene Meeresfauna. Ganz anders verhält es sich mit dem Ammoniakstickstoff der nordischen Urgesteine, den wir nach Bildung und Lagerung dieser Gesteine als Urstickstoff ansprechen müssen.

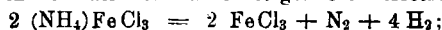
<sup>1)</sup> H. Erdmann, Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie, Archiv f. Pharm. 1894, 232, 5.

<sup>2)</sup> Bull. soc. franc. de mineralogie 1894, 142.

<sup>3)</sup> Privatmittheilung.

<sup>4)</sup> Vgl. Arch. Pharm. 1894, 232, 5.

<sup>5)</sup> Vgl. H. Precht, Ueber die Bildung des Wasserstoffs in den Stassfurter Kalibergwerken, diese Berichte 13, 2326. Die dort gegebenen Gleichungen wären demnach etwa durch folgende zu ersetzen:



<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1889, 13, 64.

Dieser Stickstoff wird von grösster Bedeutung für die Entstehung der Pflanzenwelt gewesen sein. Jetzt nährt sich fast die ganze Flora von thierischem Stickstoff, der in gebundenem Zustande den bekannten Kreisprocess immer wieder durchmacht; aber wie hat die Pflanze sich den gebundenen Stickstoff verschafft, ehe es eine stickstoffreiche Thierwelt gab? Die merkwürdigen Symbiosen, welche die Leguminosen befähigen, Luftstickstoff zu assimiliren, sind doch augenscheinlich complicirte Anpassungserscheinungen, die nicht bis in die Anfänge des Pflanzenlebens überhaupt zurückreichen dürften. Für diese Anfänge des Pflanzenlebens kann es nicht gleichgiltig gewesen sein, dass es — anscheinend besonders reichlich im Norden, wo zuerst die Temperaturbedingungen dem Pflanzenwachsthum genügen konnten — Gesteine gab, welche bei der Einwirkung der Atmosphärien leicht Ammoniakstickstoff abspalten. Auch gegenwärtig werden die Landwirthe gut thun, mit der Thatsache zu rechnen, dass es einen mineralischen Stickstoff giebt, der bei dem Verwittern des Urgesteins ohne Weiteres von allen Pflanzen assimiliert werden kann.

Die in dieser Untersuchung mitgetheilten spectralanalytischen Bestimmungen wurden im physikalischen Institut, die gewichtsanalytischen Bestimmungen im chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Halle a/S., 20. Juni 1896.

### 305. J. Traube: Ueber die Tautomerie der Acetessigester.

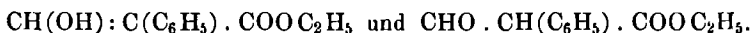
(Eingegangen am 23. Juni.)

Das Studium der Tautomerieerscheinungen ist in neuester Zeit vielfach gefördert worden, namentlich aber dadurch, dass es W. Wislicenus<sup>1)</sup>, Claisen und Guthzeit gelungen ist, in einigen Fällen diejenigen beider Isomeren darzustellen, deren Existenz möglich erschien.

Damit konnte die bekannte Hypothese von Laar, mit welcher auch das von Brühl und Perkin sen. geförderte Studium der physikalischen Eigenschaften wenig in Einklang stand, als widerlegt gelten.

Dank der Freundlichkeit des Hrn. W. Wislicenus habe ich wiederholt dessen interessante Körper, die beiden Formylphenyl-essigester, behufs molekularvolumetrischer Bestimmungen in Händen gehabt.

Wislicenus giebt jenen beiden Stoffen die Formeln:



<sup>1)</sup> W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 147 (1896).