

Untersuchungen über Salmiak, welcher sich auf brennenden Steinkohlen-Aschenhaufen zu Oberhausen findet.

Unweit des Eisenbahnhofes zu Oberhausen, in der sogenannten Kiesgrube, werden seit einigen Jahren die beträchtlichen Mengen der Schlacken und Aschen aus den Hohöfen und dem Puddlingswerke der Herren Jakobi, Haniel und Huyssen abgelagert. Eine Lokomotivbahn führt von den genannten Werken bis zu dieser Stelle, und in eisernen Wagen werden die zum Theil noch heissen, festen Verbrennungsprodukte hierher geschafft. Leichte weisse Nebel erheben sich an einzelnen Stellen dieses grossen, zum Theil schon seit Jahren brennenden Aschenhaufens und chemische Prozesse mancherlei Art finden in demselben statt. An der der Köln-Mindener Eisenbahn zugewandten Seite, wo besonders seit einigen Jahren die Asche aus den Puddelöfen abgelagert ist, findet eine stete Bildung von Salmiak statt; die Spalten und Löcher, durch Zusammenziehen oder Einsturz der Schlacken entstanden, sind oft mit einer bis zu einem Zoll dicken Schicht von Salmiak bekleidet, und sublimirender Salmiak steigt mit Wasserdampf und andern Gasen gemengt aus dem Boden empor. Ich besuchte den Fundort mehrere Male, sammelte zahlreiche Handstücke, welche mit glänzenden Salmiakkrystallen bedeckt waren und unterwarf dieselben einer genauen Untersuchung in morphologischer, physikalischer und chemischer Beziehung, deren Ergebniss ich im Folgenden mittheile. Der Salmiak entsteht hier unter gleichen Umständen und auf gleiche Weise, als in den Spalten thätiger Vulcane oder brennender Steinkohlenfelder, wie ich weiter unten zeigen werde; aber ausserdem bietet dieser Fundort den Vortheil, dass die Bildung fortwährend vor unsern Augen unmittelbar auf oder unter der Oberfläche der Schlackenhaufen vor sich geht und die Bedingungen derselben klar erkannt werden können. Um die morphologischen Eigenschaften des Salmiaks überhaupt kennen zu lernen, habe ich nicht nur den natürlich vorkommenden untersucht, sondern auch Krystalle von Salmiak auf verschiedene Weise künstlich dargestellt und jenen mit diesem verglichen. Durch die Güte unseres frühern Schülers Otto Jakobi, dem ich überhaupt die erste Nachricht über das Vorkommen des Salmiaks in Oberhausen verdanke, und der mir bei der Sammlung der Handstücke und den Untersuchungen an Ort und Stelle manche Unterstützung gewährte, erhielt ich auch Salmiakkrystalle auf Schlacken von Steele, welche unter gleichen Umständen, als jene von Oberhausen, ent-

standen sind. Dieselben werden ebenfalls einer kurzen Besprechung und Vergleichung unterworfen werden. Manche zu grosse Ausführlichkeit in der Beschreibung einzelner Abschnitte, wie z. B. der chemischen Zusammensetzung, möge man dadurch entschuldigen, dass das Verständniss der Schüler unserer obern Klassen dabei maassgebend gewesen ist.

I. Morphologische Eigenschaften.

1. Salmiak von Oberhausen. Der Salmiak kommt auf der Oberfläche und in den Spalten meist als ein weisser, seltener gelb gefärbter, mehllartiger Ueberzug und zwar bis zur Dicke von einem Zoll oder seltener in federartigen Aggregaten vor, die sehr locker sind und bei der leisesten Berührung zusammenfallen. Nimmt man dagegen die oberste Schicht der zusammengebackenen Asche fort, so findet man dieselbe in den untern Zwischenräumen mit Krystallen überzogen. Diese sitzen, wenn sie allseitig entwickelt sind, nur sehr lose auf, wie z. B. der abgebildete Krystall 4 nur mit der untersten Spitze aufsitzt, oder sie sind zu Gruppen vereinigt. Werden sie sehr klein und stehen gedrängter, so bilden sie auch wohl traubige Aggregate. Selten, wie ich glaube, namentlich durch die Einwirkung des Wasserdampfes der Luft bei regnerischem Wetter hervorgebracht, ist der Salmiak wie geschmolzen und überzieht als eine glasartige Masse die Schlacken. Auch findet er sich wohl als ein nierenförmiger Ueberzug, der dann gewöhnlich gelb bis roth gefärbt ist. Die Krystalle gehören dem tesserale Krystallsysteme an; sie sind sämmtlich klein, selten über eine Linie lang; die Flächen sind glatt und glasglänzend, so dass die Form derselben, selbst bei den kleinsten, unter dem Mikroskope deutlich erkannt werden kann. Ich bediente mich bei allen Untersuchungen einer 30fachen Vergrösserung. Unter der grossen Zahl von Krystallen, die ich untersucht habe, fand ich nur wenige, die eine Form zeigten und dann waren es immer Rhombendodekaeder (∞O) oder Ikositetraeder ($3 O 3$); in den bei weitem meisten Fällen zeigte sich eine Combination beider Formen. Das Vorherrschen der einen oder andern Form ist sehr verschieden; auch an demselben Krystalle kommen die Flächen derselben Form in verschiedener Entwicklung vor. Die Flächen des Oktaeders und Hexaeders habe ich nie gefunden.

Auf die einzelnen, besonders interessanten Formen, die ich gefunden habe, werde ich nachher zurückkommen; hier will ich nur bemerken, dass ich das Ikositetraeder $3 O 3$ habe bestimmen können, dagegen $2 O 2$ nicht gefunden habe. Letztere Form giebt Kopp¹⁾, erstere Naumann²⁾, Kenngott u. A. an.

Die Mehrzahl der Krystalle zeigt im Allgemeinen eine gleichmässige Ausbildung nach den 3 Axen, die dadurch begünstigt wird, dass die Krystalle nur lose mit einer kleinen Fläche aufsitzen. Eine Verlängerung der hexagonalen Axe wie sie Naumann angiebt, und durch welche die dreiseitige Ecke des Rhombendodekaeders als obere Begrenzung dem Krystalle ein rhomboedrisches Ansehn giebt, habe ich nur einmal beobachtet (S. Fig. 6), wohl aber ziemlich häufig eine Verlängerung nach der oktaedrischen Axe, die eigenthümliche, nachher speziell beschriebene Formen veranlasst, deren Bestimmung bei der Kleinheit der Krystalle nur durch den Glanz der Flächen ermöglicht wird. Diese Formen können leicht zu Verwechslungen mit den Formen des quadratischen Systems Veranlassung geben. An einem Handstücke fand ich 1 bis 2 Linien grosse Krystalle in Form des Rhombendodekaeders, deren Rhombenflächen in der Mitte am tiefsten sind und sich dann treppen-

¹⁾ Kopp: Krystallographie. §. 130.

²⁾ Naumann: Elemente der Mineralogie. S. 212.

artig erhöhen, wie Fig. 7 zeigt. Ich habe auch später aus wässriger Lösung derartige Krystalle dargestellt. Nur an einem Handstücke, welches fast nur aus lockerer unverbrannter Kohle bestand, die mit braun gefärbten Salmiakkrystallen überzogen war, fand ich zahlreiche Zwillingskrystalle von Rhombendodekaedern. (S. Fig. 8.)

Unter den besonders interessanten Formen habe ich einige gezeichnet, deren kurze Beschreibung ich hier folgen lasse.

Fig. 1 zeigt die gewöhnlich vorkommende Combination von ∞O und $3 O 3$; das Vorherrschen der einen oder andern Form ist in der Wirklichkeit sehr verschieden und giebt den einzelnen Krystallen verschiedenes Aussehn.

Fig. 2 zeigt eine eigenthümliche ungleichmässige Ausbildung; der Krystall ist unten vollkommenes Rhombendodekaeder, während er oben eine Combination von ∞O und $3 O 3$ zeigt, in der die Flächen der letztern Form vorherrschen. Diese Form habe ich nur einmal gefunden.

Fig. 3 zeigt eine Verlängerung nach der oktaedrischen Axe; die Hauptform ist ∞O , deren 4 Seitenflächen sehr verlängert und ohne untere Begrenzung aufgewachsen sind, wodurch der Krystall das Aussehn eines quadratischen Prismas erhält. Die obere Begrenzung ist ∞O in gleichmässiger Entwicklung mit den Combinationsflächen $3 O 3$, welche jedoch wieder an den Polkanten stärker entwickelt sind, als an den Randkanten. Diese Form habe ich mehrere Male gefunden.

Fig. 4 zeigt eine Verlängerung nach der oktaedrischen Axe, welche nicht bloss die senkrechten Rhombenflächen, wie bei dem vorigen Krystalle, sondern auch die Flächen von $3 O 3$ erlitten haben. Der Krystall sitzt nur mit der untersten Spitze auf, ist jedoch nach oben vollkommener entwickelt, als nach unten. Die 4 obern und die 4 untern Rhombenflächen fehlen ganz. Der Krystall hat in den einzelnen Flächen Aehnlichkeit mit einem Skalenoeeder.

Fig. 5 zeigt einen dem vorigen ähnlichen Krystall, an dem jedoch die obern Rhombenflächen nicht fehlen, sondern untergeordnet auftreten. Die Formen 4 und 5 finden sich gewöhnlich zu kleinen Gruppen vereinigt. Ich habe sie nicht selten gefunden.

2. Salmiak von Steele. Ich erhielt ein Stück Salmiak von Steele, welcher sich auf den Aschenhaufen einer dortigen Steinkohlenzeche gebildet hat. Derselbe gleicht dem von Oberhausen in jeder Beziehung. Die Grundmasse ist eine von Eisenoxyd roth gefärbte Schlacke, auf der sich in blumenkohlähnlichen Aggregaten sublimirter Salmiak von schwefelgelber Farbe befindet; auf diesem sitzt dann weisser Salmiak auf, der zum grossen Theile schöne Krystalle bildet, die in ihrer Farbe, ihrem Glanze und ihrer Durchsichtigkeit denen des Salmiaks von Oberhausen gleichen; die Krystallformen an dem mir vorliegenden Handstücke zeigen nur reine Rhombendodekaeder oder seltener reine Ikositetraeder. Auch finden sich ziemlich häufig Durchkreuzungszwillinge zweier Rhombendodekaeder in verschiedenen Graden der Durchwachsung. Die Krystalle sind etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie gross.

Um die Krystallform des Salmiaks überhaupt kennen zu lernen, habe ich auch künstlich Krystalle desselben aus wässriger Lösung und durch Sublimation dargestellt und lasse die gewonnenen Resultate hier folgen.

3. Salmiak aus wässriger Lösung. Wenn man Salmiak in Wasser auflöst und ihn durch Verdunsten des letztern auskrystallisiren lässt, so zeigt er stets eine grosse Neigung, sich zu Aggregaten nach bestimmten Gesetzen zu vereinigen. Es hält schwer, einzelne Krystalle zu erhalten. Nimmt man eine sehr verdünnte Lösung und lässt einen Tropfen, den man auf einer Glasplatte

flach ausbreitet, unter dem Mikroskope verdunsten, so gelingt es, einzelne Krystalle zu erhalten; dieselben sind dann aber immer so klein, dass ihre Formbestimmung äusserst schwierig ist; es scheinen Oktaeder zu sein, ihre sichere Bestimmung war mir nicht möglich. In den meisten Fällen gruppen sie sich; die einfachste Art der Gruppierung entsteht, wenn 2 Krystalle sich unter rechten Winkeln kreuzen, wie Fig. 9 zeigt, dem aber immer schon eine Verlängerung nach der oktaedrischen Axe vorangegangen ist. Alsdann verlängert sich gewöhnlich der eine Krystall; neue Krystalle setzen sich an demselben unter rechten Winkeln aber nicht immer in gleicher Ausdehnung an und geben so demselben ein federartiges Ansehn. (S. Fig. 10.) In wässriger Lösung bilden sich nun diese Aggregate fast immer rechtwinklig; oft auch noch räumlich nach der dritten senkrechten Axe, findet dagegen die Bildung auf einer Glastafel oder an den Wänden des Gefässes statt, so bilden sich die Aggregate auch unter andern Winkeln. Dieselben erhalten dann das Aussehn der sogenannten Eisblumen, welche sich im Winter an den Fenstern durch Krystallisation des Wasserdampfes bilden, wenn derselbe nicht zu concentrirt ist.

Betrachtet man nun die einzelnen grössern Krystalle dieser Aggregate, die sich im Innern einer wässrigen Lösung gebildet haben, so zeigen dieselben als Krystallform ein rechtwinkliges vierseitiges Prisma, welches durch ein Oktaeder begrenzt wird; an diesem erscheint meist die freie Ecke durch die Flächen des Ikositetraeders zugespitzt, während selten auch die Flächen des Rhombendodekaeders auftreten, wie Fig. 11 zeigt. Diese Flächen sind dann sehr klein, können aber unter dem Mikroskope noch durch ihren Glanz erkannt werden.

Bei sehr langsamer Verdunstung ist es mir gelungen, aus wässriger Lösung Krystalle zu erhalten, die besonders die Formen des Ikositetraeders $3 \text{ O } 3$ in Verlängerung der oktaedrischen Axe zeigen und ganz den Krystallen des Salmiak von Oberhausen (Fig. 4 und 5) gleichen. Durch Ausgiessen einer wässrigen Lösung von Salmiak auf Holz, welches alsdann einen Theil des Wassers aufnimmt, erhielt ich hohle Krystalle in Form von Rhombendodekaedern in der Grösse von 1 bis 2 Linien, welche meist nur zur Hälfte entwickelt und den oben beschriebenen Krystallen mit vertieften Flächen ähnlich sind.

Die Eigenschaft, stets in Aggregaten zu krystallisiren, giebt dem aus wässriger Lösung erhaltenen Salmiak eine grosse Elastizität, welche das Pulverisiren desselben sehr erschwert.

4. Salmiak durch künstliche Sublimation erhalten. Der Salmiak sublimirt bekanntlich sehr leicht; um die Vorgänge bei der Sublimation genauer beobachten zu können, nahm ich einen langhalsigen Glaskolben und erhielt, indem ich in demselben über einer Spirituslampe Salmiak sublimiren liess, im untern heissern Theile des Kolbens kleine Krystalle, deren Formen unter dem Mikroskope deutlich erkannt werden konnten. Es waren in der Mehrzahl reine Rhombendodekaeder und verlängerte Ikositetraeder, wie sie oben beschrieben sind; auch fand ich Zwillinge von Rhombendodekaedern. Im Halse, also dem kältern Theile des Kolbens bildeten sich keine Krystalle, sondern nur der mehlartige Ueberzug, der sich im untern Theile zu blumenkohlähnlichen Aggregaten vereinigte, während er im obern Theile nur einen äusserst feinen Beschlag bildete. Wir werden auf diesen Unterschied des Sublimats, der mit der Temperatur desselben zusammenhängt, weiter unten bei der Bildung des natürlichen Salmiak zurückkommen.

II. Physikalische Eigenschaften.

Die folgende Aufstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften bezieht sich nur auf den natürlichen Salmiak von Oberhausen. Die Krystalle sind wasserhell, zuweilen bernsteingelb oder nelkenbraun gefärbt; der Glanz ist vollkommener Glasglanz; der Bruch ist muschlig; Unebenheiten auf den verlängerten Rhombenflächen der Krystalle 3 und 4 lassen auf eine unvollkommene oktaedrische Spaltbarkeit schliessen. Der nicht krystallisirte Salmiak ist weiss oder schwefelgelb, der letztere bildet häufig die Unterlage, dann folgt der weisse und die Krystalle; in einzelnen Fällen wechseln Lagen von gelbem und weissem Salmiak mit einander ab. Er ist sehr milde bis zähe, hat einen weissen Strich, schmilzt nicht, sondern sublimirt leicht, schon in der Kerzenflamme. Die Härte ist 1,5 bis 2. Das spezifische Gewicht gleich 1,5226. Um dasselbe bestimmen zu können, musste, da ich kein Volumenometer besass, eine Flüssigkeit gewählt werden, in der der Salmiak unlöslich ist; ich wählte dazu Terpentinöl, welches vorher gereinigt war, mehrere Tage über Chlorkalcium gestanden hatte und öfter umgeschüttelt wurde, um es von etwa noch enthaltendem Wasser zu befreien. Dasselbe wurde dann klar abgegossen und zunächst das spezifische Gewicht desselben bestimmt. Ich bediente mich dabei eines kleinen Alkaloidgläschens mit eingeriebenem, luftdicht schliessendem Glasstopfen. Dasselbe wog leer 4,105 Grm., mit Wasser von 18° C. gefüllt 5,8851 Grm. und mit Terpentinöl von 18° C. gefüllt 5,653 Grm.; folglich ist das spezifische Gewicht des Terpentinöls bei 18° C. gleich 0,8695 (De Saussure fand das spezifische Gewicht des Terpentinöls bei 22° C. gleich 8,86 und Despretz bei 10° C. gleich 0,872). Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Salmiaks wurde nun eine beliebige Quantität von wasserhellen Krystallen abgewogen; ich nahm 0,753 Grm., in das Alkaloidgläschen gebracht, der Rest mit Terpentinöl ausgefüllt und dann gewogen. Ich fand 5,976 Grm. Hieraus ergibt sich, dass das dem Salmiak gleiche Volumen Terpentinöl 0,43 Grm. wiegt, also das spezifische Gewicht des Salmiaks in Bezug auf Terpentinöl gleich 1,751 und in Bezug auf Wasser gleich 1,5226 ist.

III. Chemische Eigenschaften.

1. Voruntersuchung.

a) Auf trockenem Wege. Das Mineral schmeckt sehr scharf oder stechend salzig; im Glaskolben oder auf Platinblech sublimirt es vollkommen ohne Rückstand und ohne Wasser abzugeben. Erhitzt man ein Gemenge der Substanz mit Soda im Glaskolben, so entsteht deutlicher Ammoniak-Geruch, der sich schon beim Zusammenreiben in der Reibschale zeigt. Ein in den Kolben gehaltenes Reagenzpapier zeigt deutlich alkalische Reaktion an; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab umgiebt sich mit weissen Nebeln von Salmiak. Wenn man einer auf Platindraht mit Kupferoxyd zusammengeschnittenen Phosphorsalzperle etwas von der gepulverten Substanz zusetzt und in die äussere Flamme eines Kerzenlichtes hält, so wird dieselbe schön azurblau von gebildetem Chlorkupfer gefärbt, während das Kupferoxyd allein die Flamme grün färbt. Diese Reaktion giebt also einen Gehalt an Chlor deutlich an¹⁾. Ferner wurde der schwefelgelb gefärbte Salmiak wieder-

¹⁾ Plattner: Die Probirkunst mit dem Löthrohre. S. 498.

holt auf einen Gehalt an Schwefel, für dessen Bildung am Fundorte alle Bedingungen vorhanden sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, geprüft, indem derselbe mit Soda und Borax zusammen auf Kohle behandelt und dann auf blankem Silberblech mit Wasser befeuchtet wurde; es zeigte sich aber nie eine Spur von Schwärzung oder Bräunung des Silbers, also auch keine Spur von Schwefel. Die gelbe Färbung des schwefelgelben Salmiaks und der bernsteingelben Krystalle rührt nämlich von Eisen her, wie die Färbung der Borax- und der Phosphorsalzperle deutlich anzeigte, und zwar liess die Prüfung der Substanz nach der Chapmann'schen Methode Eisenoxyd oder das gleich wirkende Eisenchlorid erkennen¹⁾. Zu dem Ende wurde einer kupferoxydhaltigen Boraxperle etwas von dem Salmiak zugesetzt, wodurch sich die Perle blaugrün färbte; wäre Eisenoxydul vorhanden gewesen, so hätte die Perle deutliche rothe Flecken von gebildetem Kupferoxydul zeigen müssen. Salmiakkrystalle, welche auf einer unvollkommen zu Koak zusammengesinterten Schlacke sich befanden, waren dunkel braun gefärbt, welche Färbung von den bituminösen Produkten der trocknen Destillation der Steinkohle herrührt. Die Schlacke selbst zeigte einen bituminösen Geruch und färbte das Wasser beim Kochen bräunlich. Die Krystalle wurden in einem kleinen Glaskolben im Sandbade erhitzt und die Temperatur durch ein hineingestelltes Thermometer gemessen. Schon bei 105° C. beschlug die Kugel des Thermometers schwach mit hell gelblichem Salmiak. Die Krystalle färbten sich immer heller, die braune Farbe ging bei 130—140° C. in eine gelbliche über, bei 170° C. fing deutliche Sublimation im Kolben an; bei etwa 140° war der Salmiak weich, fast teigartig geworden, so dass die Thermometerkugel eingedrückt werden konnte. Bei stärkerem Erhitzen färbte sich die Masse durch ausgeschiedene Kohle schwärzlich, die, nachdem aller Salmiak durch Sublimation verflüchtigt war, als ein geringes schwarzes Pulver zurückblieb, das unter lebhaftem Erglühen verbrannte.

b) Auf nassem Wege. Das Mineral ist in Wasser vollkommen und leicht löslich; die Lösung ist neutral. Auch die intensiv gelb gefärbten Krystalle lösen sich vollkommen und zwar farblos auf. Wird die Lösung mit Kalilauge oder Kalkwasser gekocht, so entwickelt sich Ammoniak; Platinchlorid erzeugt einen gelben Niederschlag von Chlorplatin-Chlorammonium; salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag von Chlorsilber. Es ist also Ammoniak und Chlor vorhanden. Die vollkommen farblose Lösung der gelben Krystalle zeigte, wenn sie etwas angesäuert war, einen geringen Gehalt von Eisenoxyd oder Eisenchlorid an, indem dieselbe mit Ferrocyankalium versetzt eine dunkel blaue und mit Schwefelelyankalium eine blutrothe Färbung annahm. Einige Proben zeigten auf Zusatz von Barythydrat eine schwache Trübung, also einen geringen Gehalt an Schwefelsäure.

2. Quantitative Analyse.

Die folgenden quantitativen Bestimmungen beziehen sich auf vollkommen wasserhelle Salmiakkrystalle mit Glasglanz; dieselben sind wasserfrei und enthielten weder eine Spur von Schwefelsäure noch von Eisenoxyd.

Die quantitative Analyse bezog sich zunächst auf die Bestimmung des Ammoniakgehalts. Ich wählte dazu die maassanalytische Bestimmung und erhielt sehr genaue Resultate²⁾. 1 Grm. wasserhelle Salmiakkrystalle wurde genau abgewogen, mit 25 CC. Normalätzkali versetzt und in

¹⁾ Plattner: Die Probirkunst &c. S. 296. Erdmann: Journal für praktische Chemie. Bd. XLVI., S. 119.

²⁾ Mohr: Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode. I. Abth., S. 66.

einer langhalsigen Kochflasche, die mit einem Korkstopfen verschlossen wurde, durch welchen eine rechtwinklig gebogene Glasröhre führte, so lange gekocht, bis die entweichenden Wasserdämpfe keine Spur einer alkalischen Reaktion mehr zeigten, d. h. bis ein in den Dampfstrahl gehaltenes rothes Lackmuspapier nicht mehr gebläut oder Georginenpapier nicht mehr grün gefärbt oder ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier nicht mehr geschwärzt wurde¹⁾. Das Kochen darf nicht zu heftig sein, damit nicht auch Theile der Lösung von den entweichenden Wasserdämpfen mit fortgerissen werden. Ich nahm, um diesen Verlust möglichst zu vermeiden, eine langhalsige Kochflasche. Durch das Kochen mit Kalilauge wird der Salmiak zersetzt, es bildet sich Chlorkalium unter Entwicklung von Ammoniak; hierbei hat das gebundene Kali einen äquivalenten Theil Ammoniak ausgetrieben. Dass die Lösung des Salmiaks, wie hierzu erforderlich ist, neutral war, wurde in der Voruntersuchung schon erwähnt. Die Flüssigkeit in der Kochflasche wurde alsdann, nachdem sie abgekühlt war, mit etwas Lackmustinktur versetzt und unter die mit Normalkleesäure gefüllte Bürette gebracht. Dieselbe stand auf 4 CC., unter fortwährendem Umschwenken der Kochflasche wurde nun Kleesäure zugesetzt; bei 10,2 CC. ging die Farbe der Flüssigkeit ins Rothe über und bei 10,3 CC. war sie ganz roth. Es waren also 6,3 CC. Kleesäure verbraucht; da nun nach dem Titre der Flüssigkeiten 1 CC. Kleesäure einem CC. Kali entspricht, so sind durch die 6,3 CC. Kleesäure 6,3 CC. Kali gesättigt, also von dem anfangs zugesetzten 25 CC. Kali sind 18,7 CC. dem ausgetriebenen Ammoniak äquivalent. Berechnet man hiernach den Gehalt von 1 Grm. der Substanz an Ammoniak und Ammonium, so findet man 0,3179 Grm. oder 31,79% Ammoniak und 0,3366 Grm. oder 33,66% Ammonium. Berechnet man nach der chemischen Formel NH_4Cl den Gehalt in 1 Grm., so findet man 0,318 Grm. Ammoniak und 0,336 Grm. Ammonium. Es ergibt sich also aus dieser Vergleichung schon jetzt der Schluss, dass das Mineral vollkommen chemisch reiner Salmiak ist, ein Resultat, welches durch die folgende Bestimmung noch mehr bestätigt wird.

Die quantitative Bestimmung des Chlors wurde auf zweierlei Weise ausgeführt, nämlich zunächst durch Gewichtsbestimmung des auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd gebildeten Chlorsilbers und dann zweitens durch Maassanalyse vermittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

a) Gewichtsbestimmung. 0,2 Grm. wasserhelle Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure angesäuert und dann mit salpetersaurem Silberoxyd so lange versetzt, bis sich auf erneutem Zusatz kein Niederschlag mehr bildete. Nachdem sich der letztere ziemlich abgesetzt hatte, wurde zunächst die klare Flüssigkeit filtrirt und das vollkommen klare Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd abermals geprüft. Nachdem sich kein Niederschlag in demselben mehr zeigte, wurde das ganze Chlorsilber auf das Filter gebracht, zunächst mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt war, und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Chlorsilber wurde dann scharf getrocknet, letzteres vom Filter möglichst ganz entfernt und dann das Filter an einem Platindrahte über dem Porzellantiegel verbrannt. Die Asche wurde auf das Chlorsilber gelegt, mit etwas verdünnter Salpetersäure versetzt und dann nach mässigem Erwärmen ein Paar Tropfen Salzsäure zugesetzt. Es wurde hierdurch das durch das Verbrennen des Filters reduzirte Silber zunächst wieder aufgelöst und dann als Chlorsilber gefällt. Hierauf wurden durch mässiges Erwärmen die überschüssigen Säuren ausgetrieben, das Chlorsilber alsdann geschmolzen und nach dem Erkalten des Tiegels gewogen. Das Resultat war folgendes: Die 0,2

¹⁾ Otto: Annalen der Chemie und Pharmazie. Bd. 93, S. 375.

Grm. Salmiak lieferten 0,536 Grm. Chlorsilber; berechnet man hieraus das in 0,2 Grm. enthaltene Chlor, so findet man 0,1325 Grm., also in 1 Grm. der Substanz 0,6625 Grm. oder 66,25% Chlor, während die Berechnung 0,664 liefert. Stellen wir das Resultat zusammen, so ergibt sich:

0,3366 Grm. Ammonium,
0,6625 „ Chlor,
0,9991 Grm. Salmiak.

Bei der geringen Menge der Substanz, die mir zu Gebote stand, muss ein mit der Berechnung bis in die Milligramme übereinstimmendes Resultat als ein vollständig befriedigendes bezeichnet werden und zeugt einerseits für die Genauigkeit der angewandten Methoden, anderseits für die vollständige Reinheit des Salmiaks.

b) Maassanalytische Bestimmung. Nach der eben angeführten genauen Gewichtsbestimmung des Chlors habe ich den Salmiak von demselben Handstücke und in gleichen Quantitäten durch Maassanalyse bestimmt und das von Mohr¹⁾ als Indikator vorgeschlagene neutrale chromsaure Kali als sehr brauchbar gefunden, wie die nachstehende Untersuchung im Verlaufe und Resultate zeigen wird.

Das neutrale chromsaure Kali setzt sich nämlich, nachdem alles Chlor durch das salpetersaure Silberoxyd als Chlorsilber ausgefällt ist, und erst dann, mit dem im Ueberschuss zugesetzten salpetersauren Silberoxyd in chromsaures Silberoxyd um, welche Verbindung eine intensiv braunrothe Farbe hat und daher in der vorher kanariengelben Flüssigkeit beim Eintritt der Sättigung als bleibende Farbe erkannt werden kann. Zur Kontrolle wurde mit Kochsalzlösung zurücktitrirt, bis die braunrothe Färbung wieder in die gelbe übergegangen war, wobei durch neue Bildung von Chlorsilber das chromsaure Silberoxyd wieder aufgelöst wird.

Zunächst wurden beide Normalflüssigkeiten auf ihre Titre geprüft und als richtig titrirt anerkannt. Dann wurden 0,2 Grm. wasserhelle Salmiakkrystalle genau abgewogen, in einem Becherglase mit Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen neutralen chromsauren Kalis versetzt und unter die mit salpetersaurem Silberoxyd gefüllte Bürette gebracht. Unter fortwährendem Umschwenken wurde nun die Silberlösung etwa bis zur Sättigung zugesetzt, was man daran erkennen kann, dass alsdann die braunrothen Flecken, welche die einfallenden Tropfen der Silberlösung erzeugen, erst durch Umschwenken wieder verschwinden, so dass die Flüssigkeit die gelbe Farbe wieder annimmt. Dann wurde das Becherglas im Sandbade erhitzt und durch mehrmaliges vorsichtiges Umschwenken das Chlorsilber möglichst vereinigt. Die darüber stehende Flüssigkeit wird dadurch zwar nicht ganz klar, aber doch so hell, dass das Eintreten der bleibenden rothen Färbung ziemlich scharf erkannt werden kann. Nachdem eine bleibende braunrothe Färbung eingetreten war, wurde das Becherglas unter die mit Normal Kochsalzlösung gefüllte Bürette gestellt und letztere Flüssigkeit tropfenweise eingelassen, bis die gelbe Färbung wieder hergestellt war, welcher Farbenwechsel deutlich und scharf hervortritt. Die Anwendung des Indikators und das Zurücktitriren macht diese Methode ziemlich genau und giebt ihr namentlich vor den blossen Fällungsanalysen einen grossen Vorzug. Die Bestimmung des Chlorgehaltes gab folgendes Resultat: Die Silberbürette stand auf 0,43 CC., bei 38,15 CC. war die eingetretene braunrothe Färbung der Flüssigkeit bleibend, es waren also 37,72 CC. salpetersaures Silberoxyd verbraucht. Um die braunrothe Färbung wieder zum Verschwinden zu bringen, also die zum Fällen des chromsauren Silberoxyds zuviel verwandten CC. Silberlösung in Abrechnung bringen zu können, wurde tropfenweise Normal-

¹⁾ Mohr: Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode. II. Abth., S. 13.

kochsalzlösung zugesetzt; es waren nöthig 0,25 CC., also hatte das in 0,2 Grm. Salmiak enthaltene Chlor zur Fällung als Chlorsilber 37,47 CC. Normalsilberlösung erfordert. Berechnet man hiernach den Gehalt an Chlor, das Aequivalent desselben zu 35,46 genommen, so erhält man 0,13286 Grm. Chlor, also in 1 Grm. Salmiak 0,6643 Grm. Chlor; ein Resultat, welches sowohl mit dem durch Gewichtsbestimmung gefundenen, als auch mit der Berechnung genau übereinstimmt. Schliesslich sei hierbei noch bemerkt, dass die bei der Berechnung in Betracht kommenden Aequivalente oft noch nicht einmal in der ersten Decimalstelle genau festgestellt sind, und dass die Analysen, auf welche sich z. B. die Berechnung der Aequivalente des Chlors, Silbers und des Kaliums gründen, und die wiederholt von Berzelius¹⁾, Marignac²⁾, Penny³⁾, Maumené⁴⁾ u. A. ausgeführt sind, nur nahe übereinstimmende Resultate, aber keine absolut sichern Werthe für die Aequivalente ergeben haben. Und doch gründen sich die obigen Berechnungen darauf.

Eine quantitative Bestimmung der bernsteingelb gefärbten Krystalle ergab nur Spuren von Eisen; Ammoniak oder bernsteinsaures Ammoniak gab durchaus keine Fällung, nicht einmal eine Trübung der Flüssigkeit; nur durch Schwefelecyankalium und Ferrocyankalium liess sich ein Gehalt an Eisen erkennen. Die gelbe Färbung des Salmiaks ist also die Folge eines äusserst geringen Gehalts an Eisen, und zwar an Eisenchlorid, welches letztere leicht sublimirt und für dessen Entstehung alle Bedingungen vorhanden sind. Eisenchlorid bildet sich bekanntlich, wenn Chlorgas über erhitztes Eisen geleitet oder Eisenoxyd mit concentrirter Salzsäure digerirt wird. Seine Hydrate und wässrige Lösungen sind gelb und besitzen einen hohen Grad von Farbkraft. Es wird in der Hitze durch Wasserdampf zersetzt, indem unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure Eisenoxyd zurückbleibt, das in den Spalten von Vulkanen und brennender Steinkohlenfelder als Eisenglimmer gefunden wird.

IV. Fundort und Bildung des Salmiaks.

Als ich einmal den Fundort des Morgens früh besuchte, hatte es in der vorhergehenden Nacht ziemlich stark geregnet; weisse Dampfwolken umhüllten den Aschenhaufen und stiegen fortwährend aus einzelnen Spalten und Vertiefungen auf. Es lag mir besonders daran, die Temperatur des Bodens und die Natur der entweichenden Gase kennen zu lernen. Der Aschenhaufen besteht nach der Seite der Köln-Mindener Eisenbahn zu aus zwei Absätzen, von denen der untere älter ist und in seinen Rissen nicht Salmiakkrystalle, sondern nur einen mehlartigen Ueberzug zeigt. Letzterer war durch den Regen fast ganz aufgelöst und in den Boden eingezogen, entwich aber durch die Bodenwärme sublimirt in den Rissen wieder zugleich mit dem Wasserdampfe, denn das Thermometer bedeckte sich zuerst mit niedergeschlagenem Wasserdampfe und nach gehöriger Erwärmung mit sublimirtem Salmiak. Die Temperatur des Bodens variirt sehr; auf dem untern Absatze des Aschenhaufens fand ich in einer Spalte 160° C., in einer andern dagegen nur 85° C.; auf dem obern Absatze war an den Stellen, an denen sich noch fortwährend Salmiak bildete, die obere Bodentemperatur 115° C., ein bis zwei Zoll unter der Oberfläche des Bodens variirte sie zwischen

1) *Annal. de chim. et phys.* T. XCI, p. 102.

2) *Journ. f. prakt. Chemie.* Bd. 31, S. 272.

Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 14.

3) *Philosoph. Transact.* T. IV., p. 129.

4) *Annal. de chim. et de phys.* T. XVIII., p. 41 und

Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX., S. 173.

130° bis 160°. Tiefer als einige Zolle findet sich nie Salmiak, wahrscheinlich weil die Temperatur daselbst zu hoch ist; auch an einigen wenigen Stellen, wo durch Einsturz Löcher entstanden waren, in denen zum Theil noch Rothgluth herrschte, zeigte sich kein Salmiak. Unter den entweichenden Gasen gab sich ausser Wasserdampf als Hauptbestandtheil Kohlenoxyd oder Kohlensäure zu erkennen, die durch die Produkte der trocknen Destillation der Steinkohlen verunreinigt, einen eigenthümlichen Geruch zeigte, den auch die Schlacken selbst hatten. Durch den Geruch liessen sich keine Gase weiter erkennen, wohl aber erhielt ich folgende Reaktionen: Blaues Georginenpapier wurde stark gebleicht, was vielleicht auf entweichende schweflige Säure deutet, und blaues Lackmuspapier wurde deutlich geröthet.

Die Grundmasse, welche hier den Salmiak durch chemische Zersetzung liefert, ist die Asche aus den Puddelöfen. Es kann aber auch ebenso gut die Asche aus jedem mit Steinkohlen geheizten Ofen die Bildung von Salmiak veranlassen, wenn die Bedingung vorhanden ist, dass die Masse sehr lange Zeit noch fortglüht und durch diese andauernde Hitze eine weitere Zersetzung der Mineralien hervorruft. Die Asche in den Aschenfällen der Puddelöfen besteht aus den unverbrannten Stücken der die Kohlen begleitenden Schiefer, sowie aus kleinen Stücken von gebildetem Koak und sintert schon in den Aschenfällen selbst zu grössern Stücken zusammen. Auf dem Aschenhaufen nun, der in Oberhausen schon seit mehreren Jahren brennt, d. h. eine sehr hohe Temperatur erhält, verbrennen zunächst die noch unverbrannten Stückchen Koak und erzeugen dadurch eine Temperatur, welche eine Zersetzung des die Kohlen und Schiefer stets begleitenden Schwefelkieses bewirkt; daher sind auch die Schlacken, an denen sich der Salmiak absetzt, immer von Eisenoxyd roth gefärbt. An der Oberfläche erleiden die Krystalle durch die Wirkung des Wasserdampfes der Atmosphäre eine Auflösung, wie denn auch die Krystalle unter möglichsten Abschluss der Luft aufbewahrt werden müssen, weil sie sonst aus der Luft Wasser anziehen und undurchsichtig werden. Die Krystalle finden sich am schönsten unter der Oberfläche in den Zwischenräumen der zusammengesinterten Schlacken und zwar da, wo die Hitze noch ziemlich hoch ist, während an den Stellen, wo dies nicht der Fall ist, wie in den Spalten und auf der Oberfläche, sich nur ein mehlartiger Staub ansetzt; eine Erscheinung, die wir oben schon bei dem künstlich sublimirten Salmiak kennen gelernt haben und die darzuthun scheint, dass eine bestimmte, nicht zu niedrige Temperatur, nach den gemachten Beobachtungen vielleicht nicht unter 160°, zur Bildung von schönen Krystallen erforderlich ist.

Ueber die Entstehung des Salmiaks auf diesen Aschenhaufen, welche mit der Bildung desselben auf brennenden Steinkohlenfeldern oder in den Spalten thätiger Vulkane übereinstimmt, wie weiter unten gezeigt wird, glaube ich folgende Ansicht aufstellen zu können. Der Salmiak entsteht, indem gasförmige Chlorwasserstoffsäure mit dem aus der Zersetzung der Steinkohlen sich bildenden kohlen sauren Ammoniak zusammentrifft. Die Chlorwasserstoffsäure verdankt ihre Entstehung dem in den hiesigen Kohlen ziemlich reichlich vorkommenden Schwefelkiese und dem Kochsalze, welches in den die Kohlen überlagernden Mergeln, wie weiter unten gezeigt werden wird, enthalten ist. Der Schwefelkies (FeS_2) verwandelt sich nämlich beim Erhitzen in Retorten, also unter Luftabschluss, in sublimirenden Schwefel und zurückbleibendes Schwefeleisen (Fe_7S_8) von der Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Magnetkieses ($7\text{FeS}_2 = \text{Fe}_7\text{S}_8 + 6\text{S}$). Erhitzt man dagegen Schwefelkies unter Luftzutritt, so oxydirt sich sowohl der Schwefel als auch das Eisen; der erstere entweicht zum Theil als schweflige Säure, theils oxydirt er sich zu Schwefelsäure, die sich mit dem gebildeten Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) verbindet. Dieses letztere erleidet aber bei höherer Temperatur eine weitere Zersetzung; es entweicht zuerst schwef-

lige Säure, indem sich das Eisenoxydsalz in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, und dann Schwefelsäure, während Eisenoxyd zurückbleibt ($2\text{FeOSO}_3 = \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Kommt nun die entweichende Schwefelsäure mit Kochsalz zusammen, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von schwefelsaurem Natron. Dies ist hier der Fall. Das Vorhandensein des Kochsalzes wird durch die Thatsache bestätigt, dass die meisten Grubenwasser kochsalzhaltig sind, wie dies z. B. bei der in der Nähe von Oberhausen liegenden Zeche Roland in bedeutendem Maasse der Fall ist. Auch habe ich in dem Wasser mehrerer Brunnen hiesiger Stadt Kochsalz nachgewiesen.

Um das Vorhandensein des Kochsalzes richtig zu verstehen, müssen wir einen Blick auf die die Kohlenformation überlagernden Schichten werfen. Zunächst bestimmen das Vorkommen des Kohlenkalkes, der Kulmschichten und des flötzleeren Sandsteins, welcher letztere in ähnlicher Weise in einem grossen Theile von England, Belgien und dem nördlichen Frankreich auftritt, so wie das Vorhandensein maritimer Versteinerungen, wie der Goniatiten etc., die westphälische Steinkohlenbildung als eine paralische oder marine, d. h. eine solche, deren Bildung an den Küsten der Continente vorgegangen ist; im Gegensatz zu den Binnenmulden oder den limnischen Ablagerungen in Landseen. Die über der Kohlenformation an andern Orten lagernden Formationen der permischen Gruppe, der Trias, der Wälderthonschichten und der untern Abtheilung der Kreidegruppe fehlen hier gänzlich. Das Steinkohlengebirge ist unmittelbar von der obern Abtheilung der Kreidegruppe, dem Grünsand von Essen (Tourtia) und dem Pläner bedeckt.

Da die bei der Bildung des Salmiaks in Oberhausen mitwirkende Kohle den fetten Kohlen des Essener Reviers angehört, so wollen wir uns hier auch nur auf die Verbreitung der einzelnen Formationen in demselben beschränken. Wir finden von Mülheim aufwärts zu beiden Seiten der Ruhr als Liegendes der Steinkohlenflötze den Kohlensandstein ziemlich mächtig entwickelt; derselbe ist hart und wird desshalb als Baustein, besonders für Wasserbauten gewonnen¹⁾. Das eigentliche Steinkohlengebirge, welches aus den Flötzen und Schiefeln besteht, tritt zwischen Mülheim und Essen in den Dorfschaften Heissen, Fulerum etc. zu Tage und wird hier von den obern Formationen der Kreide unmittelbar überlagert. Der Grünsand von Essen (Tourtia) bildet einen schmalen Streifen, welcher überall das Steinkohlengebirge nach Norden begrenzt und zum Theil, wie im Papenbüschchen, als Baustein verwerthet wird. Beträchtlicher entwickelt ist der Pläner, der im Essener Reviere das Kohlengebirge bis zu einer Mächtigkeit von höchstens 90 Lachtern bedeckt und mit dem allgemeinen Namen Mergel bezeichnet, nach den verschiedenen Farben wieder mit verschiedenen Namen belegt wird. Jenseits Essen wird der Pläner von Gerölle und Sand des Diluviums bedeckt, während noch weiter nördlich das Thal der Emscher die neuesten Ablagerungen des Alluviums enthält. Unter den erwähnten Formationen verdanken die Grubenwasser ihren Salzgehalt den Plänerschichten. Wir finden darüber einige Andeutungen in dem zur Flötzkarte des westphälischen Steinkohlengebirges erschienenen Werkchen Lottner's²⁾. „Fast alle aus dem Pläner und dem Grünsande stammende Wasser und Quellen sind schwach salzhaltig; zuweilen steigt der Salzgehalt einzelner Quellen so hoch, dass dieselben als Soole verarbeitet oder doch zu Bädern benutzt werden können. Es scheint, dass der Gehalt an Salz nach Osten zunimmt — —. Bei dem Versuche, die Entstehung der aus den Kreidegesteinen hervortretenden salzhaltigen und Soolquellen zu erklären, stösst man auf mancherlei Schwierigkeiten, die sich durch die Annahme von

¹⁾ v. Dechen: Geologische Karte der Rheinprovinz und Westphalen.

²⁾ Lottner: Geognostische Skizze des westphälischen Steinkohlengebirges. S. 38.

übrigens bis jetzt nirgends nachgewiesenen Steinsalzlageren nicht heben lassen. Am befriedigendsten bleibt die von Huyssen vertretene und durchgeführte Hypothese, dass dieselben der Auslaugung der Kreidegesteine selbst ihren Ursprung verdanken; wofür in der That nicht allein die grosse Zahl der Quellen und der von einem Minimum bis zur Gradirwürdigkeit allmählig sich steigernde Gehalt, sondern auch die nachgewiesene direkte Abhängigkeit von der Reichhaltigkeit der atmosphärischen Niederschläge und das Abschlagen an Gehalt, d. h. die Erschöpfung des Gesteins an Salz innerhalb des Zuflussgebietes Beweise geben möchte¹⁾. Als ein Beweis, dass auch im westlichen Gebiete der westphälischen Kreide sehr reichhaltige Soolen vorkommen, ist die in unserer Nähe zwischen Recklinghausen und Herne im Pläner erbohrte Quelle zu erwähnen, welche Veranlassung zur Anlage des Grullbades gegeben hat. Dieselbe enthält nach der Analyse des Herrn G. R. Bischof in Bonn einen bedeutenden Gehalt an Kochsalz, nämlich nahe an 83 Prozent in 100 Theilen des Rohsalzes, daneben Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorbarium, Chlorkalcium u. s. w.; also sämmtlich Bestandtheile, die bei Gegenwart von Schwefelsäure zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure Veranlassung geben können.

V. Analoge Bildung des Salmiaks bei Erdbränden.

Auf der Erdoberfläche findet man an verschiedenen Orten Steinkohlenfelder, welche theils durch Unvorsichtigkeit in geschichtlicher Zeit in Brand gerathen sind, wie z. B. in Oberschlesien, oder deren Entzündung in eine sehr frühe Zeit hinaufreicht und dann zum Theil zu sagenhaften Erzählungen Veranlassung gegeben hat, wie z. B. der berühmte Erdbrand bei Zwickau und der bei Duttweiler im Saarbrückischen. Hier findet sich auf den durch den Brand der Flötze entstandenen Spalten ebenfalls Salmiak zum Theil krystallisirt, und ich füge deshalb zur Vervollständigung und Bestätigung der im Vorhergehenden ausgesprochenen Ansichten einige Stellen aus einer Abhandlung des Herrn G. B. R. Dr. Nöggerath in Bonn über Erdbrände hier an²⁾. Dort heisst es S. 628: „Ein anderes Steinkohlenbrandfeld, der brennende Berg bei Duttweiler, eine Meile von Saarbrücken, hat eine gewisse Berühmtheit dadurch erlangt, dass er von Männern der Wissenschaft oft beschrieben worden ist. — — Ziemlich auf der Höhe des Berges bei Duttweiler befindet sich eine schluchtenartige Einsenkung, welche durch die Gewinnung von Steinkohlen und Alaunschiefer und durch Einsturz an der Stelle entstanden sind, wo das ausgebrannte, stark geneigte Steinkohlenflötz, welches jetzt den Namen Blücherflötz führt, zu Tage ausgeht. Die Gesteine des Steinkohlengebirges, nicht mehr in ihrer ursprünglichen Lagerung, sondern zusammengebrochen in grossen Felsblöcken und sämmtlich umgewandelt in gebrannte Schieferthone, Porcellanite und Erdschlacken bilden diesen Einschnitt. Aus den Spalten dieser Gesteine brechen Dampfvolken vielleicht an 30 Stellen hervor. Bei Regenwetter, wo die Dämpfe nicht sogleich in die Atmosphäre entweichen können, ist die ganze Vertiefung des brennenden Berges in Nebel eingehüllt. Die Dämpfe riechen durchaus nicht brandig, Wasser scheint darin sehr vorzuwalten, dabei sind sie sauer und ihr Gehalt von schwefligsaurem Gas ist ganz unverkennbar. Die Spalten sind mit Sublimation von gediegenem Schwefel und Salmiak umgeben, welche beide oft schön krystallisirt sind; auch veranlassen die Dämpfe viele Ausblühungen von Alaun auf dem Gestein. G. Bischof

¹⁾ Huyssen: Die Soolquellen des westphälischen Kreidegebirges.

²⁾ Die Erdbrände. Von Dr. J. Nöggerath. In Westermann's illustr. Monatsh. 1859. März. S. 623.

fand die Wärme von Spalten, in denen sich Salmiak erzeugt hatte, an einer Stelle 88°, an einer andern 98° R.; 2 Spalten, in denen Schwefel abgesetzt wurde, zeigten dagegen nur 67° und 70° R. In 2 andern Spalten, aus denen keine Wasserdämpfe, sondern bloss heisse Luft ausströmte, fand derselbe eine Temperatur von 120° und 126° R., dagegen war die Temperatur in einem 47 Fuss tief auf das brennende Flötz niedergestossenen Bohrloche nur 72° R. In dem Bohrloche war man in das Flötz gekommen und hatte aus demselben ausgebildete Coaks herausgezogen.“

Vergleichen wir diesen Fundort mit dem oben beschriebenen von Oberhausen, so finden wir manche Aehnlichkeit, während anderseits, wie z. B. in der Temperatur, scheinbar manche Unterschiede herrschen; denn die Temperatur habe ich im Allgemeinen an den Stellen, wo sich unter der Oberfläche krystallisirter Salmiak findet, höher gefunden, als die oben angeführten Zahlen bei Duttweiler angeben, doch möchte auch an den ältern Lagen des Aschenhaufens in Oberhausen in Spalten, die ebenfalls mit sublimirtem Salmiak umgeben sind, eine ziemlich gleiche Temperatur herrschen, wie aus den oben angeführten Beobachtungen hervorgeht. Schwefel habe ich in Oberhausen nicht gefunden, auch scheint der Wasserdampf nicht bedeutend zu sein, wenn der Boden nicht durch Regen selbst Wasser aufgenommen hat. Ueber die Entstehungsweise des Salmiaks äussert sich der Verfasser S. 624 folgendermassen: „Die Brände in den Flötzen geben sich durch einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch zu erkennen, welcher schon bei der beginnenden Erhitzung der Kohle eintritt, ehe noch die wirkliche Entzündung der Kohle erfolgt. Mit der gesteigerten Temperatur nehmen die brandigen Exhalationen zu und bei vorgerücktem Brande bilden sich, nach Maassgabe der Tiefe und der Energie der Entzündung, Spalten und Risse an der Oberfläche im Gestein, aus welchen heisse Rauchwolken von Wasserdämpfen mit grossen Quantitäten Kohlensäuregas und Schwefelsäuregas aufsteigen. An und in diesen Spalten setzt sich Schwefel und Salmiak zum Theil in Krystallen ab; bei dem alten Erdbrande zu Planitz bei Zwickau hat man sogar Eisenglanz als Produkt der Sublimation getroffen; auch bilden die schwefligsauren Dämpfe Alaunkrustationen um die Spalten herum. — Die Entstehung von Schwefel, Salmiak, Eisenglanz und Alaun in und an den Gesteinsspalten der Erdbrände bedarf einiger Erläuterung. Die Herkunft des Schwefels ist nicht schwer zu finden. Die Steinkohlen enthalten Schwefel sowohl in Substanz, als noch weit mehr in Verbindung mit Eisen als Schwefelkies. Bei ihrem Verbrennen wird aus dem Schwefel schwefligsaures Gas gebildet, welches bei seiner Erkaltung (?) an der Oberfläche Schwefel absetzt. Der Salmiak, aus Chlor und Ammoniak bestehend, wird ebenso aus ammoniakalischen Gasen sublimirt. Das dazu erforderliche Chlor giebt das Kochsalz her, welches in den Wassern des Steinkohlengebirges keine Seltenheit ist und befindet sich z. B. zu Sulzbach bei Duttweiler im Saarbrückischen, in der Nähe des dortigen Erdbrandes, wo der Salmiak sich reichlich als Sublimationsprodukt absetzt, eine schwache Soolquelle. Die Steinkohlen und die sie begleitenden Schieferthone liefern anderseits aus ihren organischen Resten das Ammoniak; so sind die Bestandtheile des Salmiaks, Chlor und Ammoniak, gegeben und die Entstehung des Salmiaks auf dem Wege der Sublimation unterliegt daher keiner Schwierigkeit.“ Wir finden also hier eine Bestätigung der oben entwickelten Entstehungsweise des Salmiaks und des Vorkommens von Kochsalz im Steinkohlengebirge. Der Aschenhaufen von Oberhausen stellt also einen brennenden Berg im Kleinen dar und in ihm finden ähnliche chemische Umwandlungen statt, wie bei den Erdbränden.

VI. Charakteristik des Salmiaks von Oberhausen.

Fassen wir nun schliesslich die aus den vorhergehenden Untersuchungen gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich folgende kurze Charakteristik des Salmiaks von Oberhausen.

Krystallsystem tesseral; krystallisirt in ∞O und $3 O 3$; häufig Combinationen beider Formen, zuweilen in Zwillingen von ∞O ; sonst in traubenförmigen oder nierenförmigen Aggregaten, auch als glasartiger oder mehrlartiger Ueberzug, angeflogen. Unvollkommen spaltbar parallel O ; Bruch muschlig. Wasserhell, weiss, schwefelgelb bis bernsteingelb, nelkenbraun. Glasglanz; vollkommen durchsichtig bis durchscheinend. Strich weiss, sehr milde bis zähe. Härte 1,5 bis 2. Sp. G. 1,5226. Geschmack brennend salzig. Chemische Zusammensetzung NH_4Cl ; $NH_4=33,6$ und $Cl=66,4$. Im Wasser leicht und vollkommen löslich. Vor dem Löthrohre auf Platinblech oder im Kolben sublimirend; auf Zusatz von Soda Ammoniakgeruch entwickelnd und auf Platindraht einer Kupferoxyd haltenden Boraxperle zugesetzt die Flamme schön blau färbend. Findet sich auf brennenden Steinkohlen-Aschenhaufen zu Oberhausen.

Mülheim a. d. Ruhr, im Mai 1859.

Dr. H. Deicke.





