

Vorträge.

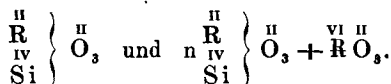
5. Ad. Remelé: Ueber die Constitution der Hypersthene.

Es giebt bekanntlich in der Natur mehrere Mineralarten, welche wesentlich aus Silicaten von Monoxyden bestehen, in denen aber mitunter mehr oder minder bedeutende Mengen von Sesquioxyden, Thonerde und Eisenoxyd, angetroffen werden. In solchen Fällen hat die Deutung der von den Sesquioxyden gespielten Rolle ihre eigenthümlichen Schwierigkeiten, die besonders bei den Gliedern der Amphibol- und der Pyroxengruppe, den Hornblenden und Augiten, hervorgetreten sind. Da die thonerdehaltigen Hornblenden und Augite stets weniger Kieselsäure als die thonerdefreien enthalten, so lag es nahe, in ersteren die Thonerde als Säure aufzufassen, d. h. eine Isomorphie der Bisilicate und Bialuminate von Monoxyden anzunehmen —, eine Voraussetzung, welche durch die Rechnungen scheinbar bestätigt wurde. Hr. Rammelsberg, der vor zehn Jahren nachwies, daß alle Hornblenden, genau wie die Augite, in der Hauptsache lediglich Bisilicate sind, fand aber in denjenigen Hornblenden, welche Thonerde einschließen, neben Eisenoxydul auch Eisenoxyd; und obschon die Analogie in der Constitution dazu führen mußte, dem Eisensesquioxyd a priori die nämliche Rolle wie der Thonerde zuzuschreiben, standen doch die ermittelten Sauerstoffverhältnisse dieser Annahme direct entgegen. Um die allgemeine Bisilicatformel aufrecht zu erhalten, sah sich der genannte Forscher genöthigt, in den thonerdehaltigen Hornblenden das Eisenoxyd nicht als Säure, sondern als Basis anzusprechen, so daß also diese Mineralien sich als monoxydische Bisilicate darstellten, wovon ein Theil durch Bialuminat von Monoxyden, ein anderer durch Bisilicat von Eisenoxyd vertreten war. Das Gezwungene dieser Auffassung, die den Sesquioxyden eine zweifache Stellung anwies, hatte sich Hr. Rammelsberg nicht verhehlt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit *) jedoch hat derselbe Chemiker die angedeuteten Schwierigkeiten auf Grund der neueren chemischen Ansichten in eleganter Weise gelöst. Indem er die Sesquioxyde vorläufig von der Berechnung ausschloß, stellte es sich heraus, daß die übrigen Bestandtheile bei sämmtlichen Hornblenden und Augiten eine der Bisilicatformel entsprechende Verbindung ausmachen. In den thonerdehaltigen Repräsentanten dieser Mineralgruppen sind aber dem Bisilicate die Sesquioxydmoleküle einfach in isomorpher Mischung angelagert; dies erklärt sich leicht, da beide Theile eigentlich analog construirt sind, ganz dieselben Sättigungsverhältnisse darbieten: hier wie dort stehen 3 Atomen des zweiwerthigen Sauerstoffs 6 Ver-

*) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges., Bd. XIX, S. 496.

wandtschaftseinheiten der anderen Elemente gegenüber. Die thonerdefreien Hornblenden (Tremolit etc.) und Augite (Diopsid etc.) und die thonerdehaltigen (gemeine Hornblende, gemeiner Augit) werden demnach ausgedrückt durch die allgemeinen Formeln:



Das Radical $\overset{\text{ii}}{\text{R}}$ wird gebildet durch Mg, Ca, Fe und Mn, $\overset{\text{vi}}{\text{R}}$ besteht aus Al und Fe. In den Hornblenden ist außerdem eine gewisse Quantität Alkalimetall vorhanden, wovon je 2 Atome an Stelle von 1 Atom der zweiwerthigen elektropositiven Elemente auftreten.

Ich habe nun bei den Hypersthenen eine überraschende Bestätigung der vorgebrachten Ansichten des Hrn. Rammelsberg gefunden, wie ich der geologischen Gesellschaft am 31. Juli vorigen Jahres schon kurz mittheilte. Durch die spärlichen und zum Theil mangelhaften Analysen, die bisher an Probestücken dieses Minerals ausgeführt worden waren, hatte sich wenigstens soviel ergeben, daß hier wiederum ein Bisilicat von Monoxyden (Eisenoxydul, Magnesia, Kalk) vorliegt. Thonerde führen diese früheren Analysen höchstens in kleinen Mengen an; außerdem ist in denselben alles Eisen durchweg als Oxydul angegeben.

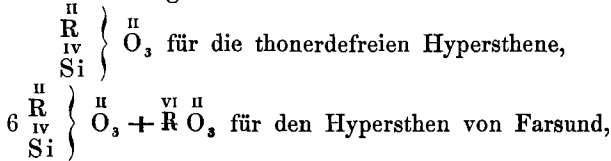
Meine specielle Untersuchung galt dem Hypersthen von Farsund in Norwegen, welcher ausgeprägt krystallinische Massen bildet und von jeder fremden Beimengung frei unter dem Mikroskope sich erweist. Diese Substanz nahm sofort durch die Auffindung eines sehr bedeutenden Thonerdegehaltes ein besonderes Interesse in Anspruch; überdies stellte sich die neue Thatsache heraus, daß neben Eisenoxydul eine ansehnliche Menge Eisenoxyd vorhanden ist. Vier Analysen gaben mir im Mittel folgende Resultate:

		Sauerstoff
Kieselsäure	47,81	25,50
Thonerde	10,47	4,89
Eisenoxyd	3,94	1,18
Eisenoxydul	10,04	2,23
Manganoxydul . . .	ger. Spur	
Magnesia	25,31	10,12
Kalk	2,12	0,61
	<u>99,69.</u>	

Die Sauerstoffverhältnisse sind:

$$\begin{aligned} \text{R} : \ddot{\text{Si}} &= 1 : 1,97; \\ \ddot{\text{R}} : \text{R} : \ddot{\text{Si}} &= 1 : 2,13 : 4,2; \\ \ddot{\text{R}} : \text{R} : \ddot{\text{Si}} &= 1 : 6,33. \end{aligned}$$

Man sieht, daß auch hier nach Abzug der Sesquioxyde genau Bisilicat, und zwar nur mit zweiwerthigen metallischen Radicalen, übrigbleibt. Vereinigung des Bisilicates mit einer größeren Menge von Sesquioxyden durch Zusammentreten der beiderseitigen, in ihrem Bau übereinstimmenden Molecüle, wie dieselbe bei den thonerdehaltigen Hornblenden und Augiten hervortritt, ist somit für eine fernere Reihe von Mineralien, die Hypersthene, mit Bestimmtheit dargethan. Die allgemeinen Formeln der letzteren sind genau die der verschiedenen Hornblenden und Augite:



worin $\text{R} = \text{Mg, Fe und Ca, R} = \text{Al und Fe.}$

In der Zusammensetzung, soweit von den Sesquioxyden abgesehen wird, und in gewissen anderen Merkmalen nähert sich dieses Vorkommen den dem Hypersthen verwandten Bronciten, doch ist das gefundene spec. Gew., 3,386, ganz das der übrigen Hypersthene. Die selbständige, von der Kieselsäure unabhängige Rolle der Thonerde (sowie des Eisensesquioxyds) verräth sich theilweise schon durch den entsprechend geringeren Kieselsäuregehalt des Farsunder Hypersthens, indem die meisten anderen Hypersthene 51½ Proc., die gleich dem ersteren an Magnesia reicheren und an Eisenoxydul ärmeren Broncite bis zu 56* und 58 Proc. Kieselsäure enthalten.

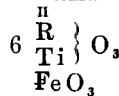
Es scheint, daß bei den sesquioxydhaltigen Mineralien 6 Mol. Bisilicat (Bititanat im Titaneisen) gegen 1 Mol. Sesquioxyd mit besonderer Vorliebe auftreten. Wie dies aus den Untersuchungen des Hrn. Rammelsberg hervorgegangen ist, so gilt es den obigen Zahlen zufolge (welche das Atomverhältniß $\text{R} : \text{Si} = 1 : 6,3$ ergeben) auch für den Farsunder Hypersthen. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt ein klares Bild der fraglichen Beziehungen:

Titaneisengruppe.

Titaneisen von Layton's Farm,
von Hofgastein etc.



Ilmenit.



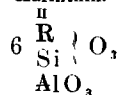
Amphibol- oder Hornblendegruppe.

Tremolit etc.

(gleichwie Diopsid.)



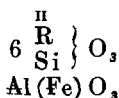
Karinthin.



Hypersthengruppe.

Gewöhnlicher Hypersthen
(gleichwie Broncit.)

Hypersthen von Farsünd.



Nachschrift. — Als ich diesen Vortrag vollendet hatte, ersah ich *), daß Pisani denselben Hypersthen untersucht hat. Da Derselbe jedoch die relativen Mengen der Eisenoxyde zu bestimmen unterlassen hat, so konnte er zu den im Vorstehenden angeführten Schlüssen bezüglich der Constitution des Hypersthens nicht gelangen.

6. A. Ladenburg und H. Wichelhaus: Ueber die Einwirkung des Broms auf ätherartige Verbindungen.

Die bekannten Reactionen von Brom auf organische Verbindungen haben entweder die Addition eines Molecüls Br_2 oder die Substitution von H durch Br unter Austritt von Bromwasserstoff zur Folge; die Einwirkung, die wir besprechen wollen, besteht in der Ausscheidung von Aethyl als Bromäthyl aus Molecülen, welche als näheren Bestandtheil Aethoxyl, die dem Hydroxyl entsprechende Gruppe OC_2H_5 , enthalten und die sich als ätherartige Verbindungen bezeichnen lassen.

Bei Weitem nicht alle äthoxylhaltigen Verbindungen zeigen diese Reaction mit Brom; das Eintreten derselben scheint abhängig zu sein von der Natur des Platzes, den das Aethoxyl einnimmt, d. h. von seinem Verhältniß zu den anderen näheren Bestandtheilen der Verbindung: wir wünschen uns die Entscheidung der Frage, in welchen Fällen dieselbe Anwendung findet, vorzubehalten und theilen vorläufig mit, was wir bisher darüber beobachtet haben.

Die 3 Verbindungen von 1 At. C., welche mehr als ein Aethoxyl im Molecül enthalten: der Kohlensäure-Aether $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, der dreibasische Ameisensäure-Aether $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und der Basset'sche Orthokohlensäure-Aether $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ zeigen sämmtlich diese Reaction und wir haben sie genau verfolgt bei einer derselben, dem dreibasischen Ameisensäure-Aether.

Auf diesen Körper wirkt Brom in der Kälte ein, indem die Farbe sofort verschwindet und die Masse sich gelinde erwärmt, ohne daß dabei eine Spur Bromwasserstoff entweiche.

Für ein Molecül des Aethers ist 1 At. Br. erforderlich, damit eine leichte Färbung bleibe und die ganze Menge des ersteren Körpers

*) *Des Cloiseaux, Nouvelles Recherches*, Paris 1867, p. 66; Separat-Abzug aus dem noch nicht erschienenen Bd. XVIII der *Mémoires des savants étrangers*.