

Sitzung vom 12. Juli.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. A. Walter, Dr. phil., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren:

F. Abel, Professor, F. R. S. Woolwich,

E. Atkinson, Professor, Sandhurst Farnborough,

W. Odling, Professor, F. R. S. London.

J. von der Tann, Schweinfurt a/M.

J. Welter, Apotheker, Stolberg bei Aachen.

Vorträge.

G. Rose: Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege

wird in der nächsten Nummer erscheinen.

122. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution des Turmalins.

Als ich im Jahre 1850 eine Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Turmalins bekannt machte*), hatte ich den Wunsch, ein Problem der Mineralconstitution zu lösen, welches offenbar zu den schwierigsten gehört und für welches nur wenige unvollkommene oder unrichtige Vorarbeiten von Anderen gemacht waren. Eine ganz ungewöhnlich große Zahl von Versuchsreihen — die Analyse von 30 verschiedenen Turmalinen — sollte ersetzen, was den einzelnen Versuchen an Schärfe abging; im Gesamtergebnisse, so liefs sich hoffen, würden die unvermeidlichen Fehler sich ausgleichen, und das Ziel, ein gemeinsamer Ausdruck für die Constitution aller Turmaline, würde sich von selbst ergeben.

Dafs diese Hoffnung sich nicht erfüllte, trotz allen Aufwandes an Zeit und Mühe bei den Analysen, ist bekannt. Weder bei Zusammenfassung der Borsäure und der Kieselsäure zu einem Borosilikat, noch unter der Annahme, die Borsäure sei ein Analogon der Thonerde, liefs sich eine für alle Turmaline gültige allgemeine Formel auffinden,

*) Pogg. Ann. Bd. 80 und 81.

so oft auch von Anderen eine Interpretation meiner Arbeit versucht wurde.

Kein Chemiker hat, so scheint es, in dem langen Zeitraum, der inzwischen verflossen ist, die Analyse auch nur eines Turmalins versucht. Ich selber hatte mir jedoch schon längst die Aufgabe gestellt, die Mängel der ersten Arbeit wo möglich zu entdecken und zu beseitigen. Es schien mir gleichsam eine Pflicht, alles anzubieten, um das erstrebte Ziel zu erreichen, denn ich habe von jeher die Ueberzeugung gehabt, dafs ein einfaches Gesetz die Turmalinconstitution beherrsche. Ich darf sagen, dafs das Ziel jetzt erreicht sei und dafs die Constitution der Turmalin-Gruppe jetzt ebenso feststeht, wie die der übrigen grofsen Silikatgruppen: Granat, Augit, Feldspath und Glimmer.

Es ist dies Resultat hervorgegangen aus der genaueren Erforschung von drei verschiedenen Punkten:

1) Des Verhaltens der Turmaline in der Glühhitze. Ich hatte gezeigt, dafs alle Turmaline im Mittel 3 pCt. am Gewicht verlieren und dafs Fluorkiesel beim Glühen entweicht. Ich nahm den Gesamtverlust für SiF_4 . Jetzt liegen 19 directe Fluorbestimmungen vor, deren Mittel nur 0,54 pCt. beträgt; jetzt ist es gelungen, den Nachweis zu führen, dafs alle Turmaline beim Glühen etwa 2 pCt. Wasser geben, welches zu ihrer Constitution gehört, wie beim Glimmer, Euklas u. s. w.

2) Der Oxydationsstufen des Eisens. Nicht alle Turmaline sind eisenhaltig, manche aber sehr reich daran. Wohl hatte ich stets die Bestimmung von FeO und FeO_3 versucht, doch waren die Methoden damals unvollkommen und die Resultate gaben Anlafs zu Zweifeln. A. Mitscherlich gebührt das Verdienst, an 6 eisenhaltigen Turmalinen die Abwesenheit von FeO_3 nachgewiesen zu haben und ich brauche kaum zu sagen, dafs sich dies bei meinen eigenen Versuchen bestätigt hat. Das Eisen ist in den Turmalinen nur als Fe, nicht als Fe enthalten.

3) Des wahren Borgehalts der Turmaline. Das Bor ist das charakteristische Element dieser Verbindungen, welche die Hauptquelle für die Bildung aller sekundären Borate, so wie für das Auftreten der freien Borsäure in den heifsen Fumarolen der toskanischen Maremmen, der Liparen etc. sind. Die genaue Kenntniß seiner Menge im Turmalin ist unerläßlich, aber erst jetzt, nachdem der Vorschlag Berzelius's, es als KBFl_4 zu bestimmen, durch A. Stromeyer und durch H. Rose praktisch brauchbar geworden, kann man sich überzeugen, dafs die Turmaline etwa 10 pCt. B_2O_3 geben. Ich habe diese Bestimmung an 7 verschiedenen Abänderungen ausgeführt und lege darauf grofsen Werth, weil hier zum ersten Mal jeder Bestandtheil direkt bestimmt, keiner aus dem Verlust berechnet ist. Denn

ich erblicke darin eine werthvolle Controle für die Gesamtanalyse, um so mehr, als es nun erst gestattet ist, die Borsäure aus dem Verlust zu berechnen.*)

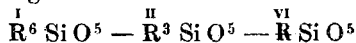
Die neue Arbeit, deren Endresultate ich der Gesellschaft heute vorlege, seit Jahren eingeleitet, in der letzten Zeit aber erst im Zusammenhang durchgeführt, enthält vielfache Revisionen älterer Analysen, wo solche nöthig schienen, sowie mehrere europäische und amerikanische Vorkommen, die hier zum ersten Mal erscheinen.

Turmalin ist der Name für eine krystallographisch und physikalisch gleich hervorragende Gruppe, deren Glieder bei aller inneren und äußeren Verschiedenheit doch im strengsten Sinne des Wortes isomorph sind. Sie enthalten

- a) einwerthige Elemente: H, K, Na, Li — Fl.
- b) zweiwerthige: Mg, Ca, Mn, Fe — O.
- c) das vierwerthige Si.
- d) drei- und sechswerthige: B und Al.

Jeder einzelne Turmalin ist eine molekular-isomorphe Mischung analog constituirter Grundverbindungen. Es giebt Turmaline ohne Li oder Fe, Mn, Ca. Der farblose oder blaßrothe von Elba enthält 0,2 pCt., der braune von Windischkappel 11,8 pCt. Mg O. — Im schwarzen Turmalin von Andreasberg finden wir 17,4 pCt. Fe O. Diese qualitative und quantitative Verschiedenheit spricht sich schon in der Farbe des Minerals aus: die Magnesia-Turmaline sind gelb oder braun, die Magnesia-Eisen-Turmaline dunkler braun bis schwarz, die Eisen-Turmaline schwarz, die eisenfreien Mangan-Turmaline roth, röthlich oder farblos u. s. w.

Im Gegensatz zu der ungemein entwickelten Mannichfaltigkeit im Einzelnen beherrscht doch ein einfaches Gesetz die Turmalinconstitution im Ganzen. Dieses aus der Untersuchung von 32 Gliedern sich ergebende Gesetz heißt: Die Turmaline sind Drittelsilikate. Ihre Grundverbindungen sind immer auf die Silikate



zurückzuführen.

Sie repräsentiren also die basischsten Silikate, welche wir mit Sicherheit kennen.

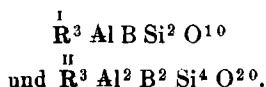
Dieses Resultat ist ein faktisches, von keiner Hypothese getragenes, es folgt mit Nothwendigkeit aus der empirischen Untersuchung eines so umfangreichen Materials, wie dies anderweitig nicht zur Verfügung steht.

*) Dieser Weg hat früher aus leicht begreiflichen Gründen oft nur 7 pCt. B² O³ geliefert.

Jede Verschiedenheit nun, welche die Einzelglieder darbieten, beruht 1) auf dem wechselnden Atomverhältnifs der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$, $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ und $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$, und 2) auf dem sogenannten isomorphen Austausch der einzelnen gleichwerthigen Elemente unter einander. Jenes bestimmt die Abtheilungen innerhalb der Gruppe, letzteres die einzelnen Glieder selbst, aber nur auf diese Abtheilungen will ich hier die Aufmerksamkeit lenken.

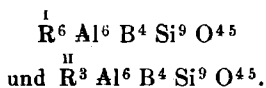
Die Turmalingruppe zerfällt in zwei grofse Abtheilungen. In der ersten Abtheilung ist das Atomverhältnifs $\text{Al}:\text{Si} = 1:2$, in der zweiten ist es $= 2:3$.

Ein Turmalin der ersten Abtheilung besteht aus den Drittel-Silikat-Mol.



Sie ist die am meisten vertretene und ihr gehören 25 der untersuchten Turmaline an. Sie geben 30—32 pCt. Thonerde. Ihre Gliederung ist durch das Verhältnifs beider Silikat-Mol. gegeben, und da überwiegt das einfachste, das von 1:1, wobei $\overset{\text{II}}{\text{R}}:\text{Al} = 1:1$ ist, mit 21 Repräsentanten, und ich habe neben ihm, bei 4 anderen (Saar, Elba, Sarapulsk, Goshen) nur das Verhältnifs 5:2 gefunden, d. h. $\overset{\text{II}}{\text{R}}:\text{Al} = 2:3$.

Ein Turmalin der zweiten Abtheilung besteht aus den Drittel-Silikat-Mol.



Dies sind die auch in ganzen Krystallen durchsichtigen, farblosen oder schwach grünlich oder röthlich gefärbten oder rothen Turmaline (edler Turmalin). Sie geben 42—44 pCt. Thonerde und sind fast oder ganz eisenfrei, und da sie auch nur wenig Mg und Mn enthalten, so überwiegt hier das Silikat der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ gleichwie bei den vorigen das der $\overset{\text{II}}{\text{R}}$.

Das Atomverhältnifs $\overset{\text{II}}{\text{R}}:\text{Al} =$

1:6 (Elba, blaßgrün; Schaitansk, roth)

1:12 (Rozena; Paris, roth)

1:24 (Elba, blaßroth und farblos)

bezeichnet bei diesen 5 Gliedern das wechselnde Verhältnifs zwischen beiden Silikat-Mol. (2:1, 5:1, 11:1).

Zwischen beiden grofsen Abtheilungen, d. h. mit einem intermediären Verhältnifs von $\text{Al}:\text{Si}$ liegt der dunkelgrüne Turmalin aus Brasilien und der ihm gleiche von Chesterfield. Im Uebrigen ge-

hochen auch diese etwa 6 pCt. FeO enthaltenden Glieder dem allgemeinen Gesetz, und man kann aus ihnen eine dritte mittlere Abtheilung bilden, oder, wofür ich mich entscheide, in ihnen nur eine isomorphe Mischung jener beiden sehen. Denn nicht selten sagen uns die Farben eines Turmalinkrystalis, daß er oben und unten oder außen und innen aus chemisch ungleichen, wenn auch analogen und isomorphen Theilen besteht.

123. C. A. Martius und P. Mendelssohn-Bartholdy: Ueber Chloral.

Vor kurzem*) theilte Hr. O. Liebreich der chemischen Gesellschaft seine interessanten Beobachtungen über die Wirkung des Chlorals im thierischen Organismus mit.

Das hohe Interesse, mit welchem diese Beobachtungen von Seiten des medicinischen Publicums aufgenommen wurden, veranlafste uns, eine Reihe größerer Versuche anzustellen, welche entscheiden sollten, ob eine fabrikmäßige Darstellung des Chlorals, dieser den meisten Chemikern nur dem Namen nach bekannten und kaum hinreichend untersuchten Verbindung, überhaupt möglich sei.

Nach langwierigen, mühevollen Versuchen und unterstützt durch die Erfahrungen, welche Hr. Liebreich im Laufe seiner Untersuchungen gesammelt hat, gelang es uns in der That, eine Methode auszuarbeiten, welche uns in Stand setzt, das Chloral in jeder beliebigen Quantität zu bereiten und haben wir schon jetzt hinreichende Mengen vorrätbig zur Anstellung ausgedehnter therapeutischer Versuche.

Sollten die wichtigen Beobachtungen des Hrn. Liebreich zu einer allgemeinen medicinischen Anwendung des Chlorals führen, so zweifeln wir nicht, daß es möglich sein wird, dieses Präparat zu einem regelmäßigen Fabrikationsartikel zu machen.

Die Leichtigkeit, mit der das reine Chloral in die unlösliche polymere Verbindung übergeht, wird wohl kaum gestatten, dasselbe als solches in Anwendung zu bringen und scheint es daher am zweckmäßigsten, für den medicinischen Gebrauch des Chloralhydrat, welches sich leicht unzersetzt aufbewahren läßt, zu verwenden. — Zum Dispensiren in den Pharmacieen wird sich sogar noch vortheilhafter eine Lösung des Chloralhydrats in Wasser eignen.

Das für pharmaceutische Zwecke zu verwendende Chloralhydrat muß eine weißse harte krystallinische Masse bilden, sich vollständig farblos in Wasser lösen und darf nicht nach Chlorkohlenstoff oder Salzsäure riechen, sondern muß den ihm eigenthümlichen ätherisch

*) Diese Berichte II. 269.