

wir jetzt das saure Silbersalz der ersteren Säure ebenso wie früher dasjenige der Oxychinolinsäure der trocknen Destillation unterworfen. In der That erhielten wir auch in diesem Fall ein krystallisirtes Destillat, welches nach Schmelzpunkt ( $106^{\circ}$ ) und Verhalten gegen Lösungsmittel, gegen Eisenchlorid und gegen Bromwasser identisch ist mit dem von Geigy und Koenigs<sup>1)</sup> beschriebenen Oxypyridin. Behandlung mit Bromwasser führt das aus dem Carbostyryl erhaltene Oxypyridin genau so wie das aus Oxychinolinsäure und Oxynikotinsäure (resp. Cumalinsäure) gewonnene Product in ein bei  $206^{\circ}$  schmelzendes, aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirendes Dibromoxypyridin über.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_2NO$
Br	63.46	63.24 pCt.

Kann nach alledem die Identität der Oxypyridine aus Oxychinolinsäure, aus Cumalinsäure und aus Carbostyryl als erwiesen gelten, so bringt die zuletzt genannte Bildungsweise dieses Oxypyridins oder »Pyridons« den willkommenen und sicheren Beweis für die frühere Ansicht, dass in demselben der Sauerstoff dieselbe relative Stellung 1 zum Stickstoff einnimmt wie im Carbostyryl, d. h., dass er auch in diesem Oxypyridin resp. Pyridon an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Es ist damit also eine weitere Grundlage für die Ortsbestimmung der Pyridinderivate gewonnen.

Schliesslich möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass also beim Schmelzen von Chinolinsäure mit Kali der Sauerstoff ebenso in die 1-Stellung zum Stickstoff tritt, wie dies Körner und Koenigs früher bei der durchaus analogen Ueberführung von Cinchoninsäure in die entsprechende Oxysäure nachgewiesen haben.

#### 510. E. A. Wülfing: Untersuchung zweier Glimmer aus den Gneissen des Rheinwaldhorn-Massivs. Graubünden.

(Eingegangen am 14. August.)

Bei der petrographisch-geologischen Untersuchung der krystallinischen Schiefer, welche den nördlichen Theil des Rheinwaldhorn-Massivs in Graubünden bilden, machte Hr. Dr. C. Schmidt die Beobachtung, dass unter den grünen Glimmern der dort herrschenden Gneisse sich sowohl scheinbar optisch einaxige als auch deutlich optisch zweiaxige finden. Unter 37 Handstücken enthielten 19 einaxigen, die übrigen zweiaxigen Glimmer; beide zeigten gleichwohl

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 589.

nach einer vorläufigen Prüfung grosse Aehnlichkeit bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, so dass eine nähere Untersuchung der chemischen und optischen Eigenschaften von Interesse sein konnte.

Hr. Dr. C. Schmidt hatte die Gefälligkeit, mir für eine solche Untersuchung das Material zu überlassen.

Um für die chemische Analyse eine möglichst einheitliche Substanz zu gewinnen, wurde zunächst das gröblich zerkleinerte Gestein des einen Handstücks durch zwei Siebe von verschiedener Maschenweite auf ein geeignetes Korn — von etwa  $1\frac{1}{2}$  bis 2mm Durchmesser — gebracht. Die erste Trennung nach dem Volumgewicht, mittelst der von Church und Thoulet vorgeschlagenen und von Goldschmidt besonders in Anwendung gebrachten Kaliumquecksilberjodidlösung<sup>1)</sup>, lieferte einen Glimmer, welcher unter dem Mikroskop nur noch geringe Feldspathbeimengung erkennen liess. Durch nochmaliges Zerkleinern, Sieben und Behandeln mit der gleichen Lösung gelang es, ein unzweifelhaft reines Product zu erhalten. Von demselben wurde nunmehr ebenfalls mittelst der Thoulet'schen Lösung ein Theil ausgesondert, dessen Volumgewicht zwischen den Grenzen 2.887 und 2.846 lag. Diese Substanz, die grössere Hälfte der gewonnenen Menge, diente zur Analyse; sie mag im Folgenden als Glimmer I bezeichnet werden. Das andere Handstück ist genau in derselben Weise behandelt worden, indessen lag das Volumgewicht des daraus gewonnenen Glimmers, den ich Glimmer II nenne, zwischen weiteren Grenzen; zur Analyse wurde der schwerste Theil mit dem Volumgewicht 2.916—2.873 gewählt.

Eine qualitative Vorprüfung ergab für beide Glimmer, ausser den quantitativ bestimmten Elementen, Calcium und Lithium in so geringen Spuren, dass sie nur auf spectral-analytischem Wege nachzuweisen waren. Fluor liess sich auf qualitativem Wege nicht nachweisen, und es mag hier gleich in Voraus erwähnt werden, dass bei Glimmer I auch eine genaue quantitative Bestimmung zu einer äusserst kleinen Menge führte; ja, das Resultat liess überhaupt nicht mit Sicherheit auf die Gegenwart von Fluor schliessen, und deshalb glaubte ich, bei der grossen Aehnlichkeit beider Glimmer in chemischer Beziehung, von einer quantitativen Bestimmung des Fluors in Glimmer II Abstand nehmen zu können.

Die quantitative Analyse wurde nach den allgemein üblichen Methoden ausgeführt; hervorgehoben kann werden, dass das auf das Feinste zerriebene Pulver in einem mit Toluol gefüllten Victor-Meyer'schen Thermostaten bei  $108^{\circ}$  bis zu constantem Gewicht getrocknet wurde und dass die Niederschläge doppelt gefällt und auf ihre Reinheit geprüft worden sind. Die Kieselsäure aus beiden

<sup>1)</sup> Zeitschrift für anal. Chemie 20, 391.

Glimmern hinterliess nach ihrer Verflüchtigung mit Flusssäure einen Rückstand, der sich unter dem Mikroskop und durch die Prüfung mittelst der Phosphorsalzperle mit Sicherheit als Rutil erwies. Derselbe bildet theils kleine Säulen, theils sagenitartige Verwachsungen feiner Nadeln. Bei Glimmer II waren dem Rutil noch einige schwach pleochroitische Körner beigemischt, welche am ehesten als Turmalin gedeutet werden konnten. In Ermangelung der nöthigen Vorrichtung, um die von Professor E. Ludwig angegebene und von L. Sipöcz zweckmässig abgeänderte Methode der Wasserbestimmung durch Aufschliessen mit kohlen-saurem Alkali<sup>1)</sup> in Anwendung zu bringen, ermittelte ich den Wassergehalt durch Glühen des Pulvers im schwer schmelzbaren Glasrohr und directe Wägung im Chlorcalciumrohr.

Die Analysen lieferten nun folgende Zahlen:

	Glimmer I.	Glimmer II.
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0.11	0.18
SiO <sub>2</sub> . . . . .	47.69	47.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28.30	25.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1.02	1.76
FeO . . . . .	3.88	6.55
MgO . . . . .	2.72	2.30
K <sub>2</sub> O . . . . .	9.06	10.18
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1.87	1.70
H <sub>2</sub> O . . . . .	4.07	3.42
	98.72	99.77

Um zu versuchen, diese Resultate nach der Tschermak'schen Theorie<sup>2)</sup> zu deuten, wurden zunächst für Eisenoxyd, Eisenoxydul und Natron die äquivalenten Mengen Thonerde, Magnesia und Kali eingeführt und die Titansäure in Abzug gebracht. Auf diese Weise gelangt man zu den unter Ia und IIa aufgeführten Zahlen, während unter Ib und IIb deren Umrechnung auf 100 beigefügt ist.

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	47.69	48.93	47.72	49.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28.95	29.70	27.09	27.95
MgO . . . . .	4.87	5.00	5.94	6.13
K <sub>2</sub> O . . . . .	11.89	12.20	12.76	13.16
H <sub>2</sub> O . . . . .	4.07	4.17	3.42	3.53
	97.47	100.00	96.93	100.00

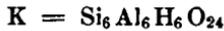
Hieraus ergeben sich die Verbindungsverhältnisse:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Glimmer I . . . . .	0.8155	0.2895	0.1250	0.1298	0.2317
Glimmer II . . . . .	0.8205	0.2724	0.1532	0.1400	0.1961

<sup>1)</sup> Zeitschrift für anal. Chemie 17, 206.

<sup>2)</sup> Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissenschaften, I. Abth., Juni-Heft 1878.

Vertheilt man auf dieselben die drei Glimmermoleküle:



in der Weise, wie dies in den folgenden Tabellen geschehen ist, so zeigt das analytische Resultat des ersten Glimmers eine sehr gute Uebereinstimmung mit der Tschermak'schen Theorie. Bei Glimmer II ist 0.3 pCt. Wasser weniger gefunden worden, als diese Theorie verlangt, ein Ergebniss, welches angesichts der sonstigen Erfahrung, dass die Wasserbestimmung stets etwas zu grosse Zahlen ergibt, auffallen muss. Ich möchte diese Differenz der Unvollkommenheit der von mir angewandten Methode zuschreiben.

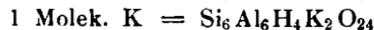
Glimmer I.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	0.8155	0.2895	0.1250	0.1298	0.2317
Si <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>24</sub> . .	0.5790	0.2895	—	0.1298	0.1597
Si <sub>6</sub> Mg <sub>12</sub> O <sub>24</sub> . .	0.0625	—	0.1250	—	—
Si <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>24</sub> . . .	0.1740	—	—	—	0.0696

Glimmer II.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	0.8205	0.2724	0.1532	0.1400	0.1961
Si <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>24</sub> . .	0.5448	0.2724	—	0.1400	0.1324
Si <sub>6</sub> Mg <sub>12</sub> O <sub>24</sub> . .	0.0766	—	0.1532	—	—
Si <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>24</sub> . . .	0.1991	—	—	—	0.0796

Das Verhältniss zwischen Kalium und Wasserstoff im Molekül M ist bei Glimmer I 0.1298:0.1597 und bei Glimmer II 0.1400:0.1324 oder, in abgerundeten Zahlen, 4:5 und 1:1. Erstere Proportion ist in einer Verbindung von



enthalten<sup>2)</sup>), letztere findet sich in dem Molekül K' vor. Es lassen sich somit die beiden Glimmer als molekulare Mischungen nach folgenden Verhältnissen betrachten:



Die Gegenüberstellung der Zahlen zeigt, dass die procentische Zusammensetzung dieser molekularen Gemische derjenigen, welche die Analyse der beiden Glimmer ergeben hat, sehr nahesteht.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 46.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 10.

	I.		II.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Si O <sub>2</sub> . . .	49.10	48.93	49.10	49.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	29.57	29.70	27.99	27.95
Mg O . . .	5.13	5.00	6.23	6.13
K <sub>2</sub> O . . .	12.04	12.20	12.82	13.16
H <sub>2</sub> O . . .	4.16	4.17	3.86	3.53
	100.00	100.00	100.00	100.00

Soweit es das Material gestattete, wurde versucht auch die physikalischen Eigenschaften der beiden Glimmer festzustellen. Das Volumgewicht ist schon oben angegeben. Glimmer I tritt in verhältnissmässig grossen Blättchen auf, so dass sich einzelne 4—5 mm grosse Individuen aus dem Gestein isoliren lassen. Er ist licht graugrün gefärbt, in den dünnsten Blättchen fast farblos; im convergenten, polarisirten Licht erhält man in der Regel das Interferenzbild eines einaxigen Körpers, und nur selten glaubt man bei Drehung in der Horizontalebene wahrzunehmen, dass das Kreuz sich leicht öffnet. Erhitzt man auf hohe Temperatur, so werden die Blättchen deutlich zweiaxig, nehmen aber nach der Abkühlung sehr bald wieder scheinbar einaxigen Charakter an. Die Doppelbrechung ist negativ. Versuche, die Lage der Axenebene zum charakteristischen Strahl der Schlagfigur zu bestimmen, führten zu keinem sichern Resultat, doch scheint ein Glimmer erster Art vorzuliegen. Abgesehen von den vereinzelten Rutilmikrolithen wurden selbst unter dem Mikroskop keinerlei Einschlüsse wahrgenommen. Glimmer II tritt in kleineren Blättchen auf, deren Durchmesser 1 mm selten übersteigt, und ist dunkler gefärbt als Glimmer I, was besonders hervortritt, wenn man grössere Partien mit einander vergleicht. Er ist merklich pleochroitisch und deutlich zweiaxig mit einem scheinbaren Axenwinkel von 52°; die Doppelbrechung ist negativ, die Dispersion  $v < \rho$ .

Mit Ausnahme des Axenwinkels und des Volumgewichtes sind die physikalischen Eigenschaften der beiden Glimmer nicht wesentlich verschieden; chemisch unterscheiden sie sich zwar durch den Eisenoxydulgehalt, doch nehmen die Moleküle K, M und S in ähnlichen Verhältnissen an der Zusammensetzung Theil. Nach den Resultaten der Analyse gehören beide Glimmer zu derjenigen Abtheilung der Muskovite, welche Tschermak als Phengite zusammenfasst, und soweit die Untersuchung zweier Repräsentanten einen Schluss gestattet, scheint also der Axenwinkel bei den Phengiten innerhalb weiter Grenzen zu schwanken. Dieser Schluss stimmt mit den Beobachtungen, welche Scheerer<sup>1)</sup> an einigen ebenfalls in Gneissen vor-

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 34.

kommenden Glimmern gemacht hat, überein und widerspricht der Tschermak'schen Angabe über die Phengite insofern nicht, als der letztgenannte Forscher hervorhebt, dass die mit dem Namen Phengit bezeichnete Abtheilung einen kleineren Winkel der optischen Axen besitze als die normalen Muskovite.

Die Analysen wurden in den vergangenen Osterferien im mineralogischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Hr. Prof. E. Cohen hat mir dabei in zuvorkommendster Weise zur Seite gestanden, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hier meinen Dank auszusprechen.

---

#### 511. Heinrich Goldschmidt und Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

(Eingegangen am 14. August.)

Ueber die Producte der Nitrirung der Chlortoluole liegen noch ziemlich unvollständige, zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Die Nitrirung des *p*-Chlortoluols ist von Wroblewsky<sup>1)</sup>, sowie von Engelbrecht<sup>2)</sup> untersucht worden. Ueber die Nitrirung von *o*-Chlortoluol sind noch keine bestimmten Angaben gemacht. Da jetzt durch die Methode von Sandmeyer ein einfacher Weg gegeben ist, um ausgehend von *p*- und von *o*-Toluidin zu den entsprechenden Chlortoluolen zu gelangen, so haben wir es unternommen, die Nitrirung der Chlortoluole mit chemisch reinen Substanzen auszuführen, um die älteren Arbeiten zu controlliren und die bestehenden Widersprüche aufzuklären.

#### Nitrirung von *p*-Chlortoluol.

Wroblewsky hat aus einem *p*-Chlortoluol, das durch Chloriren von Toluol erhalten worden war, zwei Mononitrokörper gewonnen, welche beide flüssig waren, und von denen der eine, den er als  $\alpha$ -Nitro-*p*-Chlortoluol bezeichnete, den Siedepunkt 243°, der andere,  $\beta$ -Nitro-*p*-Chlortoluol, den Siedepunkt 253° besass. Die  $\alpha$ -Verbindung gab bei der Reduction ein flüssiges, bei 238° siedendes  $\alpha$ -Chlortoluidin,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 797.