

Dinitro-*m*-Kresyläther, $C_6H_2O^1C_2H_5^3CH_3^4NO_2^6NO_2$. Die beiden Mononitroäthyläther gaben die beiden Nitrotoluidine, $C_6H_3NH_2^1CH_3^3NO_2^6$ und $C_6H_3NH_2^1CH_3^4NO_2^6$, der Dinitroäther das Dinitrotoluidin, $C_6H_2NH_2^1CH_3^3NO_2^4NO_2^6$. Diese nitrirten *m*-Toluidine wurden entamidirt und so *p*-Nitrotoluol, *o*-Nitrotoluol und *o-p*-Dinitrotoluol gewonnen. Das oben erwähnte *p*-Amido-*m*-Kresol gab mit Chlorkalk leicht ein Chlorchinonimid.

Alle hier genannten neuen Körper wurden analysirt und genau untersucht. Wie ersichtlich ist durch deren Untersuchung die Constitution der Nitro-*m*-Kresole völlig aufgeklärt.

Die Bearbeitung des *p*-Amido-*m*-Kresols, welche Hr. Anton Keller ausgeführt hat, ist bereits vor 2 Jahren beendet gewesen; die übrigen Substanzen hat Hr. Adalbert Kolb dargestellt, der seine Untersuchung im October vorigen Jahres abschliessen konnte. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Bälde und hat diese Mittheilung den Zweck den beiden genannten Herren die Priorität in dieser Sache zu wahren mit Rücksicht auf eine jüngste Publication der HHrn. Ad. Claus und J. Hirsch ¹⁾ über denselben Gegenstand.

44. P. Jannasch und G. Calb: Ueber die Zusammensetzung des Turmalins.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Resultate, welche der eine von uns bei der Ausführung verschiedener neuer Mineralanalysen und der Wiederholung bereits früher von Anderen publicirter erzielte²⁾, waren die Veranlassung zu einer Wiederaufnahme einer genauen Untersuchung des Turmalins, deren erste Ergebnisse den Inhalt der folgenden vorläufigen Mittheilung bilden.

Den Hauptschwerpunkt der Arbeit legten wir gleich von Anfang an in eine möglichst richtige Bestimmung sämmtlicher darin vorkommender Bestandtheile, was bei den älteren Analysen einerseits in

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 39, 59.

²⁾ Neues Jahrbuch der Mineralogie etc. 1882, Bd. II, 269; 1884, Bd. II, 206; 1885, Bd. I, 92; 1883, Bd. II, 123; 1884, Bd. I, 270; 1887, Bd. II, 39; 1888, Bd. I, 196; diese Berichte XX, 346.

Folge der Anwendung noch nicht endgültig bewährter Vorschriften zum Theil nicht vollkommen genug, andererseits aus völligem Mangel an wirklich brauchbaren Methoden überhaupt nicht direct geschehen war, wie beispielsweise die quantitative Ermittlung der Borsäure und des Wassers. — Wir wollen hier nur die hauptsächlichsten von uns zur Erreichung des gesteckten Zieles angewandten Methoden kurz ihrem Princip nach erwähnen, deren specielle Beschreibung aber erst in einer später erscheinenden längeren Abhandlung des Genaueren zur Mittheilung bringen. — In erster Linie ist vor Allem die directe Bestimmung der Borsäure und des Wassers hervorzuheben.

Die Bestimmung der Borsäure erfolgte nach dem Marignac-Bodewig'schen Verfahren¹⁾: Abscheidung derselben als Calciumborat und Bestimmung der darin befindlichen Magnesia, Kieselsäure und Chlorspuren. Die wiederholte Ausführung dieser Bestimmung hat uns die Bedingungen kennen gelehrt, vermittelt welcher man sicher zu recht guten Resultaten gelangt. Erheblichere Schwierigkeiten bereitete uns die genaue Ermittlung des in dem Turmalin enthaltenen Wassers, welches früher nur auf dem Wege des Glühverlustes bestimmt wurde. Wie wenig zuverlässig eine derartige Methode gerade bei dem Turmalin sein muss, welcher sehr häufig fluorhaltig ist und meist grössere Mengen von Eisenoxydul, welche sich in starker Glühhitze höher oxydiren können, enthält, liegt auf der Hand. Die einzige vorhandene, annähernd zuverlässige Resultate liefernde directe Bestimmung des Wassers, welche für Fälle, wie der unsrige, zur Verfügung stand, war die Methode von Sipöcz²⁾, der in geeigneten Apparaten das feine Mineralpulver mit einem Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat aufschmilzt und das hierbei frei werdende Wasser im vorgelegten Chlorcalciumrohr auffängt. Die Methode ist ziemlich umständlich und erfordert viel Uebung und Geschicklichkeit, trotz welcher man nicht immer das Anziehen von Feuchtigkeit durch das Kaliumcarbonat völlig ausschliessen kann, so dass die Resultate häufig etwas zu hoch ausfallen. Diese Weitläufigkeiten veranlassten den Einen von uns zur Anstellung besonderer Versuche im Interesse der Auffindung eines einfacheren und stets sicheren Verfahrens für die directe Ermittlung des Wassers bei Mineralien, welche, ähnlich dem Turmalin, dasselbe erst bei sehr hohen Hitzegraden verlieren und dabei gleichzeitig auch andere flüchtige Verbindungen (SiFl_4 , BF_3 , FeCl_3 etc.) abgeben können. Eine besondere Versuchsreihe führte zu einer verhältnissmässig einfachen und vollkommen zuverlässige Resultate liefernden Methode, welche darin besteht, dass man das feine Mineralpulver innig

¹⁾ Groth's Zeitschr. f. Krystallographie etc. 1883, VIII, 211 und Neues Jahrb. f. Mineralogie etc. 1884, Bd. II, 14 (Referat).

²⁾ Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie XVII, 207.

mit gepulvertem Bleichromat mischt und im schwer schmelzbaren Verbrennungsrohr heftig glüht (cf. die folgende Abhandlung).

Die allergrösste Mühe und die meiste Zeit kostete aber die Auffindung eines Verfahrens, in dem Turmalin die Menge des Eisenoxyduls festzustellen zur endgültigen Entscheidung der Frage, enthält der Eisenturmalin alles Eisen einzig und allein in Form von Oxydul, oder tritt in ihm resp. in einzelnen Varietäten desselben gleichzeitig auch das Eisenoxyd in kleineren oder grösseren, in constanten oder variablen Quantitäten auf. Zahlreiche Versuche führten uns dazu, sehr fein geschlämmtes Material in geschlossenen Röhren mit Schwefelsäure nach Mitscherlich ¹⁾, oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Flusssäure nach Suida ²⁾ aufzuschliessen. Die günstigen Resultate, welche wir auf diese Weise gewannen, mag ein Vergleich unserer Eisenoxydulwerthe gegenüber früheren Bestimmungen zeigen.

Bezüglich der Bestimmung der Alkalien, wozu wir das feine Mineralpulver unter besonderen, von uns ausprobirten Bedingungen nach dem Vorgange von H. Rose mit Ammoniumfluorid aufschlossen, ferner derjenigen des Fluors und der Trennung der übrigen Bestandtheile des Turmalins wollen wir an dieser Stelle auf unsere demnächst erscheinende ausführlichere Arbeit über die Zusammensetzung des Turmalins verwiesen haben, desgleichen auch hiermit auf die specielle Ausrechnung unserer am Schluss mitgetheilten Analysen, welche erforderlich war, um eine allgemeine Formel für das Mineral aufzustellen.

Als wir bereits die grössere Zahl unserer Analysen vollendet hatten, erschien die ausführliche Arbeit von Riggs ³⁾ über denselben Gegenstand. Ein Vergleich unserer Resultate mit denen dieses Chemikers wird leicht erkennen lassen, wo wir uns mit ihm in Uebereinstimmung befinden und wo wir von einander abweichen. Ueber alle diese Punkte finden sich in unserer Hauptarbeit eingehende Besprechungen vor. In der Hauptsache sind wir zu derselben Thatsache, einer gleichen allgemeinen Turmalinformel, gelangt, in den besonderen Verhältnissen der Specialformeln aber treten entsprechende Verschiedenheiten zu Tage. Gemeinsam mit Riggs haben wir nur die Turmaline von Pierrepont ⁴⁾ und von Brasilien, von letzterem sicherlich andere Varietäten analysirt, ein weiterer Theil unseres Materials wurde früher bereits von Rammelsberg untersucht, und mehrere Turmalinanalysen sind ganz neu. Unsere Resultate stellen sich wie folgt:

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie 81, 108; 83, 455 u. Zeitschr. f. analyt. Chemie von Fresenius, I, 56.

²⁾ Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie XVII, 213.

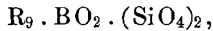
³⁾ American Journ. of science 1888, XXXV, 35.

⁴⁾ cf. unsere ausführl. Abhandlung.

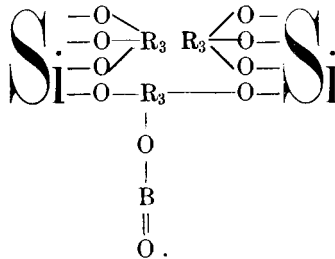
| I. Turmalin von Snarum (schwarz). | II. Alabaschka (schwarz, im Dünnschliff dunkelblau). | III. Piedra blanca (schwarz). |
|--|--|--|
| SiO ₂ 35.64 pCt. | 35.41 pCt. | 34.73 pCt. |
| B ₂ O ₃ 9.93 » | 10.14 » | 9.64 » |
| TiO ₂ 1.10 » | — » | 0.30 » |
| Fl — » | 0.28 » | 0.47 » |
| Al ₂ O ₃ 29.41 » | 33.75 » | 31.69 » |
| Fe ₂ O ₃ 2.90 » | — » | 3.18 » |
| FeO 6.56 » | 13.42 » | 10.14 » |
| MnO Spuren | Spuren | 0.16 » |
| CaO 1.65 » | 0.17 » | 0.36 » |
| MgO 8.00 » | 1.57 » | 3.47 » |
| Li ₂ O — » | — » | — » |
| K ₂ O 0.16 » | 0.34 » | 0.15 » |
| Na ₂ O 3.03 » | 2.08 » | 2.85 » |
| H ₂ O 2.94 » | 3.41 » | 3.44 » |
| 101.32 pCt. | 100.57 pCt. | 100.58 pCt. |
| Specifiches Gewicht bei 22° C. = 3.134. | Specifiches Gewicht bei 22° C. = 3.138. | Specifiches Gewicht bei 23° C. = 3.173. |
| IV. Tamatawe (schwarz). | V. Mursinsk (schwarz). | VI. Ohlapian (schwarz). |
| SiO ₂ 35.48 pCt. | 34.88 pCt. | 35.69 pCt. |
| B ₂ O ₃ 9.49 » | 8.94 » | 9.84 » |
| TiO ₂ 1.22 » | 0.27 » | 0.86 » |
| Fl 0.33 » | 0.51 » | — » |
| Al ₂ O ₃ 25.83 » | 34.58 » | 30.79 » |
| Fe ₂ O ₃ 6.68 » | — » | 3.65 » |
| FeO 7.99 » | 14.40 » | 5.46 » |
| MnO Spuren | 0.24 » | Spuren |
| CaO 2.03 » | 0.20 » | 1.54 » |
| MgO 6.90 » | 1.32 » | 8.12 » |
| Li ₂ O — » | — » | — » |
| K ₂ O 0.29 » | 0.05 » | 0.27 » |
| Na ₂ O 1.92 » | 2.70 » | 2.53 » |
| H ₂ O 2.58 » | 2.87 » | 3.20 » |
| 100.74 pCt. | 100.96 pCt. | 101.95 pCt. |
| Specifiches Gewicht bei 20.5° C. = 3.195. | Specifiches Gewicht bei 20° = 3.210. | Specifiches Gewicht bei 25.3° C. = 3.084. |

| VII. Buchworth (Australien. Schwarz). | VIII. Barrado Perahy (Brasilien. Grün). | IX. Brasilien (Grün. Andere Krystalle). |
|---|---|--|
| Si O ₂ 35.50 pCt. | 37.40 pCt. | 37.05 pCt. |
| B ₂ O ₃ 8.34 » | 10.74 » *) | 9.09 »**) |
| TiO ₂ — » | — » | — » |
| Fl 0.77 » | 0.98 » | 1.15 » |
| Al ₂ O ₃ 34.39 » | 39.02 » | 40.03 » |
| Fe ₂ O ₃ — » | — » | — » |
| FeO 14.26 » | 2.35 » | 2.36 » |
| MnO Spuren | 2.57 » | 2.35 » |
| CaO Spuren | 0.60 » | 0.47 » |
| MgO 0.51 » | 0.20 » | 0.32 » |
| Li ₂ O — » | 1.33 » | 0.60 » |
| K ₂ O Spuren | 0.29 » | Spuren |
| Na ₂ O 3.43 » | 3.59 » | 3.18 » |
| H ₂ O 3.34 » | 3.08 » | 3.23 » |
| 100.54 pCt. | 102.15 pCt. | 99.83 pCt. |
| Specificisches Gewicht bei 23.5° C. = 3.173. | Specificisches Gewicht bei 23° C. = 3.029. | |

Aus den obigen Analysen berechnet sich die allen Turmalinen gemeinschaftliche Formel eines einfachen Bor-orthosilicates



welche in der folgenden Structur einen Ausdruck finden würde:



Ob mit der Rigg'schen Arbeit und der unsrigen der Schlüssel zur richtigen Deutung der chemischen Constitution der Turmaline gefunden worden ist, kann bei der relativ geringen Anzahl von genauen Analysen

*) Die Borsäure ist hier offenbar zu hoch gefunden worden, daher das ungewöhnliche Plus in der Analyse.

**) Eine zweite Borsäurebestimmung ergab = 9.08 pCt.

nicht unbedingt bejaht werden, vielmehr sind die Ergebnisse weiterer Analysen abzuwarten, ehe sich diese Frage als definitiv abgeschlossen betrachten lässt. Da uns noch eine Anzahl prachtvoller und frischer Exemplare, theilweise von neuen Fundorten, zur Verfügung steht, so gedenken wir die Arbeit fortzuführen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

45. P. Jannasch: Ueber eine neue Art der Bestimmung des Wassers in Silikaten, wie in Turmalin, Vesuvian, Glimmer und ähnlichen Mineralien.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass wir zur Bestimmung des Wassers in Mineralien von der chemischen Natur des Turmalins, des Vesuvians u. s. f. nur eine einzige annähernd zuverlässige, aber recht umständliche Methode, diejenige von Sipöcz (cf. vorhergehende Abhandlung) besitzen, veranlasste mich zu einer Reihe von Versuchen zur Auffindung eines bequemeren Verfahrens als das erwähnte. Nach vielen vergeblichen Proben mit Alkalicarbonat, Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w., welche mich alle wenig befriedigten, fand ich schliesslich im Bleichromat eine vorzüglich geeignete Verbindung zur Erreichung meiner Absicht. Durch eine innige Mischung von Bleichromat und dem betreffenden Silicatpulver ist man im Stande, eine vollständige Aufschliessung des Minerals zu bewerkstelligen, der Art, dass sich Bleisilicat bildet und nun alles Wasser in Freiheit gesetzt wird, während gleichzeitig vorhandene Halogene, oder andere saure Gruppen an das Blei gebunden zurückbleiben. So viel mir bekannt ist, sind bereits vereinzelt Bestimmungen in dem obigen Sinne mit Bleioxyd gemacht, indessen niemals für die in Rede stehenden Mineralanalysen in eine allgemein brauchbare Form gebracht worden. Gegen das Bleioxyd spricht besonders sein zu niedriger Schmelzpunkt, bei einer Temperatur, welche wohl schwerlich genügt, um unter ihrer Einwirkung Mineralien von der ungemein grossen Beständigkeit des Turmalins, gewisser Glimmer u. s. w. vollkommen chemisch zersetzen zu können, und bei höherer Glühhitze würde sich die Schmelze mit dem Glase oder dem Porcellan verbinden. Es besitzt das Bleioxyd überhaupt nicht die vortheilhaften Eigenschaften, welche gerade das Bleichromat für den gedachten Zweck so auszeichnen.