XX.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Turmaline.

Von

C. Rammelsberg.

(Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1869, p. 604.)

In einer früheren Arbeit über denselben Gegenstand (dies. Journ. 51, 177) habe ich den Versuch gemacht, die Constitution einer grossen und wichtigen Mineralgruppe zu erforschen, einer durch das Auftreten der Borsäure vor allen anderen ausgezeichneten Reihe, an deren analytischer Untersuchung sich alle Früheren bis zu Chr. Gmelin mit wenig Erfolg versucht hatten. Angesichts der ungewöhnlichen Schwierigkeiten, welche die Natur und die grosse Zahl der Bestandtheile der Turmaline bei der Analyse darbieten, glaubte ich nicht den gewöhnlichen Weg einschlagen zu dürfen, der darin besteht, dass man *einige* sogenannte Abänderungen eines Minerals untersucht, und daraus die Zusammensetzung *aller* übrigen folgert. Die alsbald sich ergebenden Variationen in qualitativer und quantitativer Beziehung machten es wünschenswerth, das verschiedenartigste Material zu verwenden, und Dank der vielseitigsten Unterstützung, welche mir in dieser Hinsicht zu Theil wurde, konnte die Arbeit auf *dreissig* Turmaline ausgedehnt werden.

Die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Turmaline sind so wenig verschieden, dass man glauben durfte, auch für ihre chemische Constitution werde sich ein gemeinsamer Ausdruck ergeben, wenn die Resultate so zahlreicher Versuche gleichzeitig berechnet würden. Diese Erwartung wurde jedoch getäuscht, und ich musste mich begnügen, die Existenz von fünf stöchiometrisch verschiedenen Unterabtheilungen anzunehmen, wenn die Turmaline als Borosilicate aufgefasst wurden. Es waren Bi- oder Trisilicate der stärkeren Basen, in Verbindung mit Singulosilicaten der schwächeren, aber es lohnt heute nicht mehr, bei diesen Formeln zu verweilen, oder die Versuche Anderer, meine Analysen zu interpretiren, hier anzuführen.

Niemand hat lebhafter die Mängel jener Arbeit empfunden als ich selbst, und ich habe schon seit langer Zeit das Thema von neuem in Angriff genommen, um das einfache Gesetz zu finden, welches die Turmalin-Constitution beherrscht, und an dessen Existenz wohl nicht zu zweifeln war. In der That ist es mir gelungen, alle Turmaline auf *eine* Grundverbindung zurückzuführen, sie durch *eine* Formel zu bezeichnen, welche lediglich der Ausdruck der Thatsachen ist, mit einem Wort: den Begriff Turmalin in chemischer Beziehung ebenso scharf zu umschreiben, wie es längst für Granat, Augit, Feldspath etc. geschehen ist.

Drei Punkte sind es, deren richtige Erkenntniss dieses Resultat herbeigeführt hat: 1) Das Verhalten der Turmaline beim Glühen. 2) Der Verbindungszustand des Eisens. 3) Der wahre Gehalt der Turmaline an Bor.

Die Turmaline verlieren in starker Glühhitze im Durchschnitt 3 p.C. am Gewicht, und erleiden hierbei eine wesentliche Veränderung nicht bloß ihres Ansehens, sondern auch ihrer Zusammensetzung. Wie man sich erinnern wird, hatte ich in allen Turmalinen *Fluor* gefunden, und das Entweichen von Fluorkiesel und Wasser in der Glühhitze beobachtet. Allein ich hielt das Auftreten des Wassers für unwesentlich, und glaubte den Glühverlust für einen Maassstab des Fluorgehalts nehmen zu dürfen, wie dies beim Topas stattfindet. Man kannte damals noch nicht das erst viel später von Damour am Euklas nachgewiesene Austreten von chemisch gebundenem Wasser aus einem Silicat in starker Glühhitze. Seitdem ich aber gefunden hatte, dass die Kaliglimmer und andere Silicate Wasser enthalten, welches zu ihrer Constitution gehört, wurde es nöthig, auch bei den Turmalinen das Fluor und das Wasser direct zu bestimmen.

Wäre der im Mittel 3 p.C. betragende Glühverlust lediglich Fluorkiesel, so würde er 2,2 p.C. Fluor entsprechen. Allein dies übersteigt den wirklichen Fluorgehalt der Turmaline um das Vierfache, denn auf Grund von 19 vorliegenden neuen Bestimmungen schwankt derselbe von 0,15 bis 1,19, und ist im Mittel nur = 0,54 p.C. Dies entspricht 0,74 p.C.

SiFl_4 , so dass also etwa 2,3 p.C. übrig bleiben, welche als *Wasser* in Rechnung kommen.

Ich habe versucht, dieses Wasser annähernd direct zu bestimmen, indem ich mehr als 30 Grm. des Turmalin von Ramfossen bei Snarum, in Form groben Pulvers, in einem Platinrohr nach vorgängigem schwachen Glühen möglichst stark erhitze und das Wasser in einer Chlorcalciumvorlage sammelte. Es betrug 1,33 p.C. und reagierte stark sauer in Folge eines Gehalts von Kieselfluorwasserstoff. Der Apparat erlaubte keine höhere Steigerung der Temperatur, es wurde daher nicht die ganze Wassermenge erhalten, und eine Probe verlor nachher im Tiegel noch 1,4 p.C., aber der Versuch beweist den wesentlichen Wassergehalt des Minerals, dessen Fluor in diesem Fall 0,55 p.C. ausmacht, so dass, je nachdem der totale Glühverlust 2,39 (früher) oder 2,73 p.C. ist, die Menge des Wassers selbst zu 1,64 bis 1,98 p.C. geschätzt werden kann.

In der Constitution der Turmaline muss aber H_2O dieselbe Function haben wie K_2O , Na_2O und Li_2O .

Obwohl es nicht an eisenfreien Turmalinen fehlt, so ist doch die grosse Mehrzahl (braune, schwarze, blaue, dunkelgrüne) eisenhaltig. Ich hatte in meinen früheren Versuchen die Auflösung des durch Schmelzen mit Borax entstandenen Glases in der Regel mit Goldchlorid zur Bestimmung des Oxyduls behandelt, und musste dann stets mit Rücksicht auf den ganzen Eisengehalt auch die Gegenwart von Eisenoxyd annehmen. Allein ich äusserte schon damals Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen, und spätere Erfahrungen haben bis zur Evidenz gezeigt, dass Goldchlorid kein brauchbares Reagens für FeO ist.

Vor einigen Jahren hat A. Mitscherlich sechs eisenhaltige Turmaline durch Erhitzen mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren zersetzt und dabei nur *Eisenoxydul* gefunden. Es ist dies der einzige Versuch, welcher in den letzten zwanzig Jahren von anderer Seite mit dem Mineral gemacht ist, und ich brauche kaum zu sagen, dass auch ich dasselbe Resultat erhalten habe, und nicht glaube, dass irgend ein Turmalin eine wesentliche Menge *Eisenoxyd* enthält. Auch

dieser Umstand muss von merklichem Einfluss auf die Berechnung der Analysen sein.

Was endlich die wahre Menge der *Borsäure* betrifft, so waren die früheren Versuche, sie direct zu bestimmen, so unvollkommen, dass z. B. C. Gmelin nur 2—4½ p.C. erhielt. Die Zahlen, welche in meiner früheren Arbeit durch die Differenz erhalten waren, und zwischen 6½—10 p.C. liegen, kommen der Wahrheit schon näher, sind aber oft, der Natur der Berechnung nach, zu klein. Glücklicherweise gelingt es, die Borsäure in Form von KBFl_4 zu bestimmen, wenn man das Verfahren von A. Stromeyer und H. Rose einhält, und ich habe von 7 verschiedenen Turmalinen auf diese Art 9,5 bis 11 p.C. B_2O_3 erhalten. Mit der direct gefundenen Menge stimmt in solchen Fällen aber auch die aus der Differenz berechnete sehr gut überein, und es ist daher jetzt allerdings gestattet, bei den übrigen Turmalinen den Borgehalt auf diese Art zu berechnen.

Jedes einzelne Glied der Turmalingruppe ist eine isomorphe Mischung gewisser Grundverbindungen, deren Elemente sind:

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

Das allgemeine Resultat, zu welchem alle meine Analysen führen, ist nun das:

Alle Turmaline sind Drittsilicate. Die constituirenden Grundverbindungen sind die Moleküle:

Die Verschiedenheit der einzelnen Turmaline hängt ab:

- 1) Von dem wechselnden Verhältniss dieser Moleküle in der Gesamtverbindung.
- 2) Von dem Wechsel der gleichwerthigen Elemente innerhalb jedes einzelnen Moleküls.

Die Variation der ersten Art, bedingt durch das Atomverhältniss der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$, $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ und $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$, prägt sich zuvörderst in zwei

grossen Abtheilungen aus, in welche die ganze Gruppe zerfällt.

Die erste Abtheilung der Turmalin-Gruppe hat $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$, die zweite Abtheilung hat $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 3$.

I. Die erste Abtheilung, welcher die Mehrzahl (25 unter 32) angehört, ist repräsentirt durch die allgemeine Formel :

oder

Es sind die gelben, braunen und (scheinbar) schwarzen Turmaline, oder die Magnesia-Turmaline, die Magnesia-Eisen-Turmaline, und die Eisen-Turmaline. Sie alle geben bei der Analyse 30—32 p.C. Thonerde, von 12 bis 0,6 Magnesia, 0,6 bis 17,4 Eisenoxydul.

Eine weitere Theilung ergibt sich innerhalb derselben durch das Verhältniss der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ und der $\overset{\text{II}}{\text{R}}$, oder, wenn man will, durch das Verhältniss $\overset{\text{II}}{\text{R}} : \text{Al}$, und zwar ist hier :

$$\begin{array}{lcl} \overset{\text{I}}{\text{R}} : \overset{\text{II}}{\text{R}} & \overset{\text{II}}{\text{R}} : \text{Al} & \\ \text{a) } = 1 : 1 & 1 : 1 & = r' + r'' \\ \text{b) } = 5 : 2 & 2 : 5 & = 5r' + 2r''. \end{array}$$

Oder es ist :

Zu a, den einfachst zusammengesetzten, gehören 21 Turmaline, zu b nur 4, nämlich die blauen von Saar, Sarapulsk und Goshen und ein bräunlich durchscheinender von Elba.

Jeder weitere Unterschied ist durch das Verhältniss der $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{H} : \text{K} : \text{Na}$ und der $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Mg} : \text{Fe} (\text{Ca}, \text{Mn})$ gegeben, und lässt die Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit der einzelnen Turmaline erkennen. Dieser Punkt bleibe vorläufig, weil untergeordnet, ausser Acht.

II. Die zweite Abtheilung entspricht der allgemeinen Formel :

oder

Hierher gehören die früher sogenannten *edlen* Turmaline,

d. h. die auch in grösseren Krystallen durchsichtigen, farblosen, oder schwach grünen oder röthlichen oder rothen Arten. Es sind in chemischer Hinsicht *die lithionhaltigen und eisenfreien Turmaline*. Sie geben bei der Analyse 10 p.C. mehr Thonerde, als die früheren, nämlich 42—44 p.C. Die zweiwerthigen Elemente treten in ihnen sehr zurück (höchstens 1,6 MgO, 2,5 MnO); sie scheinen zugleich die fluorreichsten (0,7—1,2 p.C.) zu sein. Ich habe 5 Turmaline dieser Abtheilung zu untersuchen Gelegenheit gehabt.

Auch bei ihnen variirt das Verhältniss $\overset{|}{\underset{|}{R}} : \overset{|}{\underset{|}{R}}$ oder das von $\overset{|}{\underset{|}{R}} : \overset{|}{\underset{|}{Al}}$, und zwar ist:

$$\begin{array}{rcl} & \overset{|}{\underset{|}{R}} : \overset{|}{\underset{|}{R}} & \overset{|}{\underset{|}{R}} : \overset{|}{\underset{|}{Al}} \\ \text{a)} & = 4 : 1 & 1 : 6 = 2r' + r'' \\ \text{b)} & = 10 : 1 & 1 : 12 = 5r' + r'' \\ \text{c)} & = 22 : 1 & 1 : 24 = 11r' + r'', \end{array}$$

entsprechend den Formeln:

Es gehören zu

- der blassgrüne Turmalin von Elba,
der rothe Turmalin von Schaitansk;
- der rothe Turmalin von Rozena,
der rothe Turmalin von Paris (Maine);
- der farblose oder röthliche Turmalin von Elba.

Dass auch hier die Einzelglieder in dem Verhältniss der R und R unter sich differiren, bedarf keiner besonderen Bemerkung.

Vielleicht giebt es aber innerhalb der Gruppe noch eine dritte Abtheilung. Die beiden *dunkelgrünen* Turmaline, der aus Brasilien und der von Chesterfield, stehen nämlich gleichsam in der Mitte, denn sie enthalten Al und Si weder in dem Verhältniss 1 : 2 noch 2 : 3, sondern etwa wie 1 : 1,7. Beide zeichnen sich dadurch aus, dass sie eisenhaltig sind (6 p.C. FeO), danach also zur ersten Abtheilung gehören, dabei aber nur die geringen Gehalte von Mg und Mn haben, welche die

zweite Abtheilung charakterisiren. Auch ihr Gehalt von Al ist ein mittlerer. Ich bin geneigt, sie nicht sowohl als eine besondere dritte Abtheilung bildend, sondern als eine isomorphe Mischung jener beiden Hauptreihen zu betrachten. Die Analysen beider Turmaline sind sehr wohl mit der Ansicht im Einklang, dass äquivalente Mengen,

sich hier vereinigt haben, so dass:

$$\text{Al} : \text{Si} = 7 : 12 = 1 : 1,714 \dots$$

$$\overset{\text{I}}{\text{R}} : \text{Al} = 13 : 7 = 1,857 : 1.$$

Die Fähigkeit isomorpher Körper, über einander zu krystallisiren, welche bei künstlichen Verbindungen (Alaunen, Vitriolen) zur Entstehung von Krystallen Anlass giebt, die in ihren einzelnen Schichten verschieden sind, zeigt sich bei Turmalinkrystallen theils darin, dass bisweilen Kern und Hülle verschieden sind (rother Turmalin in grünem oder umgekehrt), theils in der verschiedenen Färbung eines und desselben Krystalls (Krystalle mit wechselnden hellen und dunkeln Zonen). Die Analyse beweist, dass solche heterogen erscheinenden Theile auch anders zusammengesetzt sind. Es ist deshalb die Annahme zulässig, dass jene beiden scheinbar homogenen dunkelgrünen Turmaline eine innige isomorphe Mischung zweier ähnlichen Verbindungsformen darstellen.

Die Drittelsilicate bildeten bisher nur eine kleine Reihe der natürlichen Silicate, in welcher einerseits Andalusit (Topas) und Cyanit (AlSiO_5), andererseits Euklas und Datolith stehen. An letztere schliessen sich die Turmaline an, insbesondere an den Datolith, der durch seinen Gehalt an Borsäure gleichsam den Uebergang zu ihnen vermittelt.

In der beigefügten Uebersicht sind ausser den früher untersuchten und mit ihren Nummern in Parenthese bezeichneten (unter Wegfall von No. 13 und 22) einige neue enthalten, nämlich:

Tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der Turmaline.

I. Abtheilung.

No.	Fundort	früh. No.	H ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	FeO	AlO ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fl
1) $\text{R}:\text{Al} = 1:1 = \text{R}^{\text{II}}\text{AlBSi}_2\text{O}_{10}$													
1.	Gouverneur	(1)	2,31	0,26	1,28	1,60	14,89	—	1,14	31,32	(8,35)	38,85	0,64
2.	Windschickappel	(2)	2,05	0,47	2,37	1,25	11,79	—	0,66	32,90	11,15	38,09	
3.	Eibenstock	(3)	2,82	0,30	2,27	0,88	11,62	—	4,36	30,86	(9,14)	37,75	
4.	Zillerthal	(6)	3,04	0,37	2,13	0,16	10,46	0,36	2,80	32,65	(9,52)	38,51	0,36
5.	Orford	(4)	2,81	1,52	—	0,77	10,89	—	2,88	33,15	9,86	38,33	
6.	Texas	(8)	2,80	0,73	2,00	0,71	9,11	0,09	2,98	34,56	(8,57)	38,45	
7.	Monroe	(5)	2,82	0,44	1,82	1,81	9,90	—	4,07	31,18	(8,95)	39,01	
8.	Godhaab	(7)	2,61	0,43	2,00	1,25	9,51	—	4,42	34,26	(7,82)	37,70	
9.	Havredal	(10)	2,43	0,32	1,78	0,80	9,43	—	7,58	31,26	(9,29)	37,11	
10.	Gothardt	(9)	2,75	0,28	1,43	1,31	7,27	—	7,23	31,41	(10,32)	38,00	
11.	Haddam	(14)	1,81	0,73	1,60	1,33	8,60	—	8,54	30,87	(9,02)	37,50	
12.	Ramfossen	(11)	1,64	0,53	1,13	0,65	7,94	—	11,16	30,00	(9,73)	37,22	0,55
13.	Elba	(11)	2,29	0,25	2,19	0,74	6,77	0,58	9,93	30,02	(9,03)	38,20	0,15
14.	Unity	(14)	1,72	1,94	—	1,02	6,32	—	14,15	30,44	(8,12)	36,29	
15.	Krumman	(20)	2,11	0,30	1,36	0,44	3,84	—	11,58	34,12	(9,82)	36,43	
16.	Dekalb	(19)	2,28	0,30	2,04	—	3,49	0,51	12,55	31,86	(9,70)	37,07	0,31
17.	Langenbielau	(19)	1,45	0,82	1,93	0,62	3,65	—	11,64	31,63	(11,02)	37,24	0,45
18.	Bovey-Tracy	(15)	1,74	0,65	1,39	0,50	2,62	0,40	13,82	30,22	(10,72)	37,94	0,64
19.	Krumbach	(16)	2,34	0,46	1,43	0,40	2,32	1,50	12,82	32,21	(10,27)	36,25	0,76
20.	Alabaschka	(16)	1,11	0,47	1,02	—	1,88	0,54	15,59	30,41	(12,79)	36,19	0,85
21.	Andreasberg	(17)	1,54	0,58	1,36	0,72	0,78	0,11	17,40	30,34	(11,11)	36,06	

2) R: Al = 2:3 = $\overset{II}{R}_6\overset{II}{R}_2\overset{II}{Al}_3\overset{II}{B}_3\overset{II}{Si}_6\overset{II}{O}_{30}$												
22. Saar	(18)	1,26	0,09	0,98	—	1,52	0,28	13,17	35,46	11,64	36,11	0,41
23. Sarapulsk	(21)	1,81	0,33	2,37	—	1,06	2,68	10,30	31,53	(11,62)	38,30	0,80
24. Goshen		2,21	0,40	1,75	$\overset{II}{Li}_2O$	0,63	1,25	11,95	33,35	10,65	36,22	0,82
25. Elba		1,90	0,75	2,30	0,32	1,68	1,87	10,52	34,15	(9,37)	37,14	0,47

II. Abtheilung.

No.	Fundort	früh. No.	H ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	MnO	FeO	AlO ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fl
a) $\overset{II}{R}:Al = 1:6 = \overset{II}{R}_4\overset{II}{R}_4\overset{II}{Al}_6\overset{II}{B}_4\overset{II}{Si}_9O_{45}$														
26.	Elba, grün	(23)	2,60	0,34	2,40	0,74	—	0,41	2,51	1,38	41,89	(9,99)	37,74	0,50
27.	Schattansk	(29)	2,49	0,21	1,53	0,48	0,62	1,62	1,53	—	43,97	(9,29)	38,26	
b) $\overset{II}{R}:Al = 1:12 = \overset{II}{R}_{10}\overset{II}{R}_4\overset{II}{Al}_{12}\overset{II}{B}_8\overset{II}{Si}_{18}O_{90}$														
28.	Paris	(23)	2,00	0,68	2,60	1,17	0,45	0,39	1,94	—	42,63	9,97	38,19	1,18
29.	Rozena	(30)	2,57	2,17	1,37	0,41	—	0,61	0,95	—	41,83	(8,93)	41,16	1,19
c) $\overset{II}{R}:Al = 1:24 = \overset{II}{R}_{22}\overset{II}{R}_4\overset{II}{Al}_{24}\overset{II}{B}_{16}\overset{II}{Si}_{36}O_{180}$														
30.	Elba, rötlich und farblos	(27)	2,41	1,30	2,00	1,22	—	0,20	0,92	—	44,05	9,52	38,85	0,70

I. I. Mischungen aus I. und II.

(Grüne Turmaline.)

31. Brasilien	(25)	2,23	0,42	2,21	1,30	—	0,92	1,13	5,83	37,81	(10,09)	38,06	0,70
32. Chesterfield	(26)	2,31	0,47	2,47	0,72	0,50	1,38	0,78	6,38	36,80	9,73	40,09	0,55

16) Schwarzer Turmalin von Dekalb, S. Lawrence-Co., N.-Y. Pulver grau. Vol.-Gew. 3,195.

19) Schwarzer (blau durchscheinender) Turmalin von Krumbach in Steiermark. Pulver blaugrau. Vol.-Gew. 3,183.

24) Schwarzer (blau durchscheinender) Turmalin von Goshen, Massachusets. Pulver blaugrau. Vol.-Gew. 3,203.

13) Schwarzer Turmalin von Elba, in dickeren, bräunlich durchscheinenden Krystallen auf feinkörnigen Granit aufgewachsen. Pulver grau. Vol.-Gew. 3,059 (Magnesia-Eisen-Turmalin).

25) Schwarzer Turmalin von S. Pietro, Elba, in losen, dünnen, theils bräunlich, theils gräulich durchscheinenden Krystallen. Pulver grau. (Eisen-Turmalin.)

Die indirect bestimmte Borsäure ist eingeklammert.

XXI.

Ueber die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinin.

Von

Dr. G. Kerner.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über den Einfluss grosser Chiningaben auf den normalen Stoffwechsel, über deren Resultat ich in Pflüger's Archiv, — als Fortsetzung zu den daselbst gegebenen „Beiträgen zur Kenntniss der Chinin-resorption“ — berichten werde, habe ich mehrmals im Chininharn, neben dem unzersetzt oder in amorpher Modification ausgeschiedenen Alkaloide, Spuren eines krystallinischen Körpers wahrgenommen, welcher in seinen Reactionen vielfach mit denen des Chinins übereinstimmte, *ohne jedoch den bittern Geschmack des letzteren zu zeigen*. In der Absicht, diesen Körper unter den künstlichen Oxydationsproducten des Chinins aufzusuchen, studirte ich die Einwirkung des übermangansaueren Kalis auf das Alkaloid und gewann dabei eine Substanz, welche sich ebenfalls durch das Fehlen des bitteren