

XXII. Über die chemische Formel der Turmaline.

Von

W. Vernadsky in St. Petersburg.

Die neue, sehr interessante Arbeit von W. T. Schaller¹⁾ hat uns der Lösung der Frage nach der chemischen Constitution der Turmaline näher gebracht. Herr Schaller hat fünf neue Analysen von verschiedenen Turmalinen ausgeführt und die frühere Formel von Penfield und Foote in allgemeinerer Form bestätigt.

Diese Formel haben Penfield und Foote $H_9Al_3(BOH)_2Si_4O_{10}$ geschrieben. Da das Verhältnis von $Al : B$ schwankend ist und meistens nicht $Al_3 : B_2$ entspricht, hat W. T. Schaller diese Formel bei Seite gelassen und sieht die Turmaline einfach als Abkömmlinge von $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ an. Bei kritischer Durchsicht der Analysen Schallers, sowie der besten älteren, kann kein Zweifel über die Richtigkeit der so geschriebenen empirischen Formel von Penfield bleiben. Man muß sie jetzt für die Turmaline annehmen und auf sie basierend deren chemische Constitution deuten.

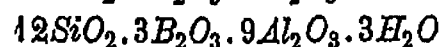
Aber in der angegebenen Weise geschrieben, ist diese Formel für uns ganz unverständlich. Es ist ohne Zweifel unmöglich, bei unseren jetzigen chemischen Kenntnissen die Turmaline als Salze einer hypothetischen Borkieselensäure $B_2Si_4O(HO)_{20}$ zu betrachten. Wenn es auch möglich wäre, in den Turmalinen Mg -, Na -, Fe - usw. Salze dieser Säure zu sehen, so ist dies ganz unmöglich für Tonerde als Base. Wir wissen aber, daß die Turmaline sehr reich an Tonerde sind. Aluminiumsalze einer Borkieselensäure sind aber chemisch unmöglich, da Aluminium und Bor analoge chemische Funktionen in den Silikaten haben. Noch weniger wäre es möglich, Aluminiumsalze von Borkieselensäure, welche den Salzen von ein- oder zweiwertigen Metallen analog wären, anzunehmen.

Auch Herr Schaller hält sie nicht für solche Salze. Zur Deutung der Analysen nimmt er mindestens vier verschiedene Typen von Silikaten

1) W. T. Schaller, diese Zeitschr. 1912, 51, 320 ff.

an, welche alle der Formel $\overset{I}{R}_{20}B_2Si_4O_{21}$ nicht widersprechen und in welchen die Beziehung zwischen Bor und Aluminium durch einfache Zahlen gegeben ist.

Diese vier Silikate sind folgende:



Irgend welche chemische Deutung dieser complexen Körper ist in der Arbeit Schaller's nicht gegeben¹⁾.

Es scheint mir aber, daß auch bei unseren jetzigen Kenntnissen eine theoretische Erklärung der chemischen Zusammensetzung der Turmaline gegeben werden kann, und daß, basierend auf der empirischen Formel $\overset{I}{R}_{20}B_2Si_4O_{21}$, unter den vielen ihr entsprechenden Silikaten einige wenige ausgewählt werden können. Unter diesen wenigen (drei) finden wir nur ein Silikat, welches auch Herr Schaller zur Deutung seiner Analysen angenommen hat.

Vor vielen Jahren habe ich einen Versuch gemacht, eine allgemeine Theorie der Alumosilikate zu geben²⁾. Es ist nun möglich, diese Theorie zur Deutung der Turmalinanalysen einfach anzuwenden. Für die Turmaline habe ich, den Arbeiten von Penfield und Foote folgend, eine allgemeine Formel gegeben:



Die Structur der Atomgruppe A schien mir durch die Analysen wenig aufgeklärt zu sein (vielleicht wäre sie reich an Alkalimetall) und die Coëfficienten p , q , n , r schienen variabel zu sein³⁾.

1) Er hat versucht, empirisch noch eine weitere Einschränkung der Formel $\overset{I}{R}_{20}B_2Si_4O_{21}$ zu geben, indem er gezeigt hat, daß sie als $\overset{I}{R}_{14}H_6B_2Si_4O_{21}$ oder $\overset{I}{R}_{12}H_8B_2Si_4O_{21}$ geschrieben werden kann und daß in R der Gehalt an Aluminium sich im umgekehrten Verhältnis zu den zwei- und einwertigen Metallen ändert.

2) В. Вернадскій, О группѣ силлиманита и роли глинозема въ силикатахъ. М. 1894 (auch im Bulletin de la Soc. des Natur. de Moscou 1894). Егоже, Докл. описат. минералогіи. I, М. 1899. W. Vernadsky, diese Zeitschr. 1904, 34, 37. В. Вернадскій, Минералогія, I, М. 1908; 3 изд. М. 1911; II, М. 1910, 3 изд. М. 1912. Егоже, Труды Геолог. Музея Имп. Акад. Наукъ. II, Спб. 1908, 84. Егоже, Давѣрлія Спб. Акад. Наукъ. Спб. 1909, стр. 1183. Für die weitere selbständige Entwicklung dieser Ansichten siehe die Arbeiten von A. Forstmann über die Magnesiasilikate: A. Forstmann, Bulletin de l'Acad. de St-Petersbourg, Spth. 1908, 256, 337. Егоже, Исслѣдованія въ области магнесіальн. силикатовъ. Спб. 1913.

3) В. Вернадскій, Минералогія II, М. 1912, 499.

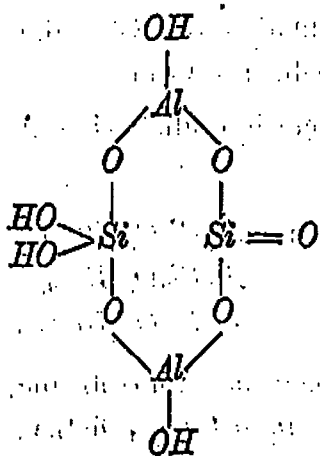
Aber jetzt nach der Arbeit von Schaller kann man im Sinne meiner Theorie sich viel bestimmter über die Zusammensetzung der Turmaline aussprechen.

Ich erlaube mir aber vorher in wenigen Worten das Nötige zum Verständnis der nächstfolgenden Erläuterungen zu sagen.

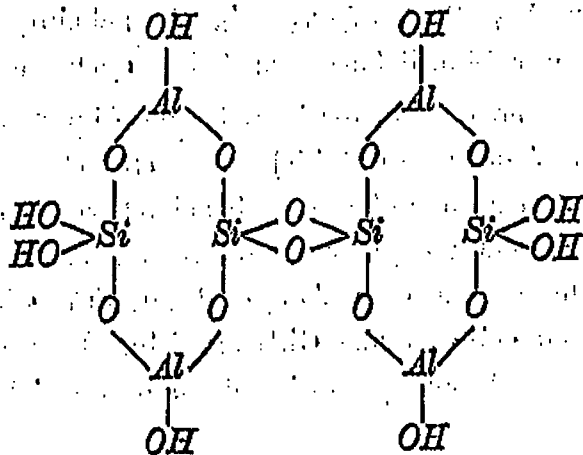
Alle natürlichen Alumosilikate können in drei chemisch grundverschiedene Klassen eingeteilt werden:

1. Die Alumosilikate, deren freie Alumokieselsäure als Tone bekannt sind, und welche alle als Salze (oder Additionsprodukte dieser Salze) von der allgemeinen Formel: $M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}$ zu deuten sind. In dieser Formel ist der Coefficient n gleich 2, 4, 6, 8, vielleicht auch 10. Alle diese Alumosilikate sind Salze (oder Additionsprodukte) der Alumokieselsäuren: $Al_2Si_2O_6(HO)_2$, $Al_2Si_4O_{10}(HO)_2$, $Al_2Si_6O_{14}(HO)_2$ usw. Im allgemeinen gehen sie an der Erdoberfläche in Tone über und verwandeln sich leicht bei verschiedenen natürlichen Veränderungen oder chemischen Versuchen im Laboratorium ineinander. Ich werde alle diese Verbindungen als »Alumosilikate mit Kaolinkern« bezeichnen, da man in allen die höchst charakteristische Kernstruktur, die cyclische Struktur, leicht entdecken kann, welche in der Strukturformel des Kaolins sehr scharf angedeutet ist.

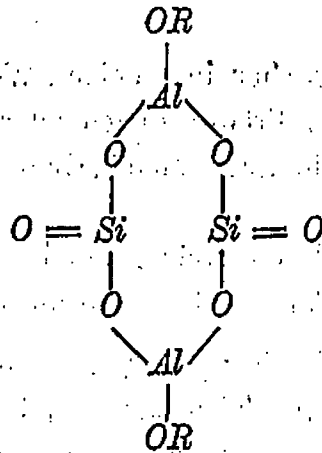
Man kann den Kaolin ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) durch folgende Formel erklären:



Wahrscheinlich aber haben wir im Kaolin eine verdoppelte symmetrische Formel:



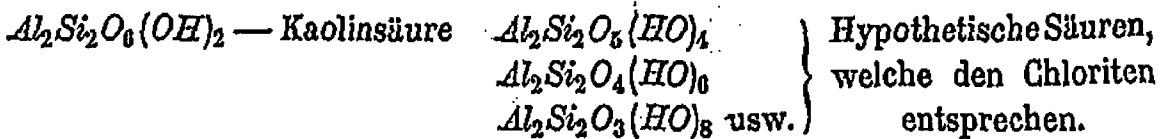
In allen Alumosilikaten von diesem Typus haben wir immer den Kaolin- (oder Muskovit-) Kern:



Die meisten und verbreitetsten Alumosilikate, wie Glimmer, Feldspate, Leucite, Nepheline, Zeolithe usw. gehören zu diesem Kaolintypus.

2. Ganz verschieden von diesen Kaolinsilikaten sind die Silikate, zu welchen die Chlorite gehören. Hier müssen wir eine ganz andere Constitution annehmen. Die Grundverschiedenheit beider Typen ist am besten in der Anzahl der Hydroxylgruppen, welche einen sauren Charakter haben und deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt sein kann, zu sehen. Bei den Alumosilikaten mit Kaolinkern finden sich immer nur zwei solche Hydroxylgruppen. Bei den Alumosilikaten der Chloritgruppe ist die Anzahl solcher Hydroxylgruppen immer mehr als zwei.

Wenn wir z. B. von dem hypothetischen Anhydrid $Al_2Si_2O_7$ ausgehen, so haben wir:

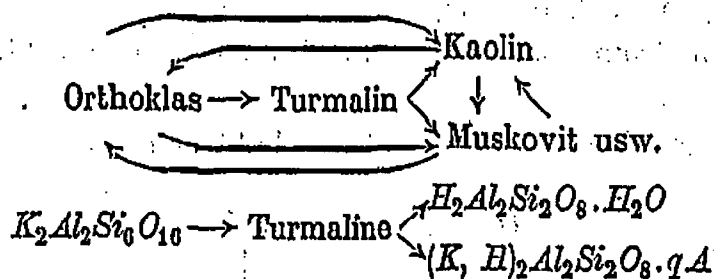


Das letzte mögliche Glied der Chloritreihe, welches diesem Anhydrid entspricht, kann die Formel $Al_2Si_2(HO)_{14}$ haben. So wie bei den Mineralien mit Kaolinkern, muß man auch hier Additionsprodukte der chloritsauren Salze annehmen (z. B. $p R_{14}Al_2Si_2O_{14}.qA$). Es scheint, daß die Salze und Additionsprodukte der Chloritsäuresalze keine cyclische Structur besitzen.

3. Es gibt aber noch eine dritte Art von Alumosilikaten, welche als Salze (und deren Additionsprodukte) der einfachen Alumokieselsäuren $Al_2SiO_5-n(HO)_{2n}$ zu deuten sind und sich scharf von allen anderen Alumosilikaten durch ihren Metamorphismus und ihre Verwitterung unterscheiden. Es sind Abkömmlinge von dem Anhydrid Al_2SiO_6 (Sillimanit usw.). Zu diesen Alumosilikaten gehören alle Chloritoide. Es scheint, daß sie sehr reich an Tonerde sein können, welche dann in die Additions-Atomgruppe eintritt.

So können wir unter den Alumosilikaten drei große Gruppen von verschiedener chemischer Constitution unterscheiden: 1. Alumosilikate mit Kaolinkern, 2. Alumosilikate von chloritischen Säuren und 3. Chloritoidgruppe. Alle natürlichen Alumosilikate lassen sich in diese drei Abteilungen einordnen.

Ohne Zweifel gehört die Turmalin-Gruppe zu den Alumosilikaten mit Kaolinkern. Folgende Betrachtungen bringen einen Beweis dafür. Erstens die verbreitetste Umwandlung von Turmalinen liefert Tone (Kaoline) und Alkaliglimmer. Zweitens: es sind auch Umwandlungen von Alkalifeldspäten in Turmaline bekannt, da Turmaline Pseudomorphosen nach Orthoklas bilden. Alle diese Mineralien, die chemisch mit Turmalinen verknüpft sind, stellen Alumosilikate mit Kaolinkern dar.



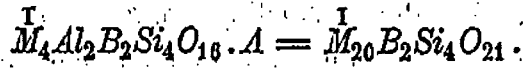
Aus diesen Umwandlungen folgt ohne Zweifel, daß man in der Turmalinformel den Kaolinkern — $M_2Al_2Si_2O_8$ — annehmen muß, um diese chemischen Reactionen zu verstehen. Während dieser chemischen Veränderungen wird die Hauptstruktur der Turmaline nicht zerstört und die Atomgruppierungen bleiben teilweise unverändert. Es ist wichtig zu bemerken, daß wir für Turmaline keine anderen Alumosilikate genetisch verbinden können.

Aber die Turmaline enthalten nicht nur Alumo-, sondern auch Borsilikate. Alle natürlichen Borsilikate sind analog den Alumosilikaten mit Kaolinkern (Axinit, Datolith, Danburit) constituirt. Wir finden auch Bor meistens in anderen Alumosilikaten mit Kaolinkern concentrirt¹⁾. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch in den Turmalinen das Bor sich in analoger Stellung befindet, d. h. wir müssen in den Turmalinen den Complex — $M_2B_2Si_2O_8$ — annehmen, welcher ganz analog dem Kaolinkern constituirt ist, d. h. eine cyclische Structur hat.

Da aber Schaller die Turmalinformel $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ bestätigt hat, ist es klar, daß in den Turmalinen immer nur ein complexer Kern von der Zusammensetzung $M_4Al_2B_2Si_4O_{16}$ (oder auch, wie wir sehen werden, $M_2Al_2B_2Si_4O_{16}$)

¹⁾ Es scheint jedoch, daß Bor auch in der Chloritoidgruppe existirt. So ist es in den freien Anhydriden, in der Sillimanitgruppe, nachgewiesen. Spektroskopisch kann man es im Waluewit usw. finden. Diese Verbreitung des Bors macht die Existenz von Kieselsäure (oder deren Salzen) vom Typus $H_2B_2SiO_6$ wahrscheinlich.

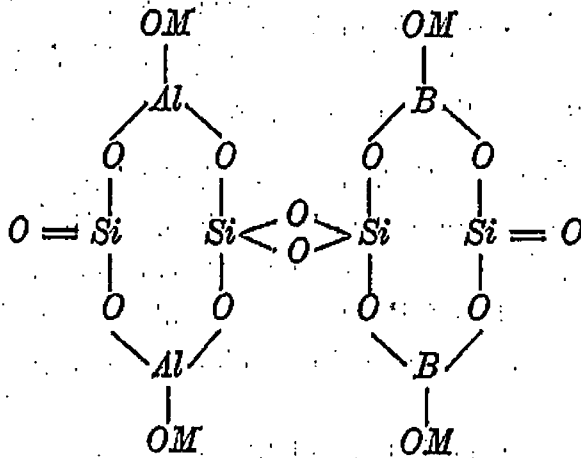
existiert. Wir können die Turmaline als Additionsprodukte von zwei cyclischen Kernen von Kaolinstructur darstellen. Ein Kern ist durch das Alumosilikat, der andere durch das Borsilikat gebildet; beide haben dieselbe chemische Structur. Als allgemeines Resultat dieser Betrachtungen muß für die Turmaline folgende Gleichung existieren:



Aus der Beschaffenheit von Alumokieselsäuren des Kaolintypus und deren Salzen ist es schon lange bekannt, daß Kaolinkerne sehr leicht zusammengesetzte Kerne bilden. Solche Erscheinungen beobachten wir z. B. in den Gruppen des Nephelin, Epidot, Vesuvian usw.¹⁾ Es ist eine Erscheinung, welche ganz analog der complexen Kernbindung von organischen Kernverbindungen, z. B. den Naphtalinen, ist.

Am besten kann man solche Erscheinungen durch Structurformeln sich klar machen.

Für die Turmaline müssen wir folgende Structurformel der Kerne annehmen:



welche der Formel $M_4Al_2B_2Si_4O_{16}$ entspricht. Aber die Arbeit Schaller's gibt uns einen Fingerzeig zur weiteren Entwicklung der Turmalinstructur. Die allgemeine Turmalinstructur muß nach diesen Arbeiten der Formel $M_{20}B_2Si_4O_{21}$ entsprechen. Es scheint zwischen dem Aluminiumoxyd und dem Metalloxyd ein engerer Zusammenhang zu existieren. Der Rest von den Atomgruppen, welche der Formel $M_{20}B_2Si_4O_{21}$ entsprechen, mit Ausschluß der Kernatome $M_4Al_2B_2Si_4O_{16}$, muß als Addition zu diesem complexen Kern in die Structurformel des Turmalin eingehen. Die Möglichkeit des Eintretens von neuen Atomen — ohne Zerstörung der Kernstructur — kann sehr leicht aus der Structurformel mit Kaolinstructur ersehen werden. Wir müssen für die Turmaline zu diesem complexen Kern noch zehn Wasserstoffatome (oder ihnen entsprechenden Metallatome) — $10MO$ — angehängt denken.

1) Siehe В. Вернадский, Минералогия II, М. 1912, 441 ff.

Aus den Arbeiten Schallers folgt, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen den Aluminiumatomen und den anderen metallischen Atomen in Turmalinen zu existieren scheint, d. h. die Zahl der Aluminiumatome steigt, wenn die Zahl der ein- und zweiwertigen Metalle fällt, oder umgekehrt. Wir können dann annehmen, daß diese wandelnden Aluminiumatome in die Additionsgruppe von $10MO$ eingehen, und daß zwei scharf getrennte Möglichkeiten für die Additionsgruppen der Turmalin-formel zu denken sind: 1. alle möglichen Wasserstoffatome entsprechen den Aluminiumatomen (II) und 2. keine Aluminiumatome treten in die Additionsposition ein (III). Zwischen diesen Grenzfällen können wir noch wenige andere Möglichkeiten denken.

Für den einfachsten Fall eines complexen Boraluminiumkernes haben wir dann nur vier Gruppierungen, entsprechend $M_{20}B_2Si_4O_{21}$:

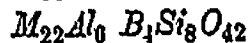
(Siehe S. 280).

Es scheint, daß Formel I und IV einen Isomeriefall darstellen.

Wir können dasselbe Resultat auch anders schreiben und für den einfachsten Fall eines complexen Aluminiumkernes mit Kaolin-structur folgende drei möglichen Silikate, welche die Formel $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ entsprechen, annehmen:

1. $4M_2O, 2Al_2O_3, B_2O_3, 4SiO_2$
2. $M_2O, 3Al_2O_3, B_2O_3, 4SiO_2$
3. $7M_2O, Al_2O_3, B_2O_3, 4SiO_2$.

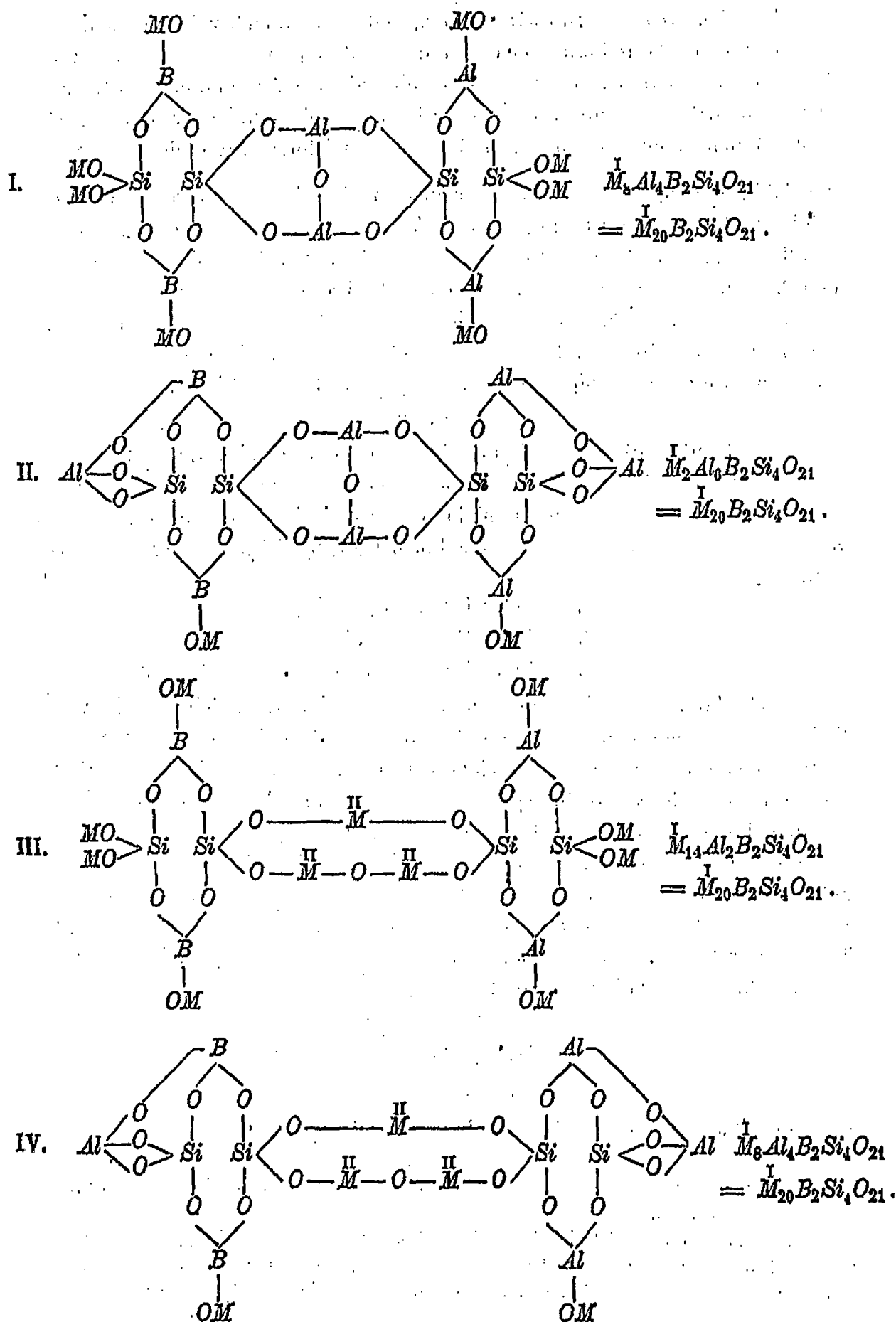
Doch können noch Alumoborsilikate existieren, welche auch von Schaller angenommen sind und die $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ entsprechen, aber aus mehreren complexen Boralumokaolinkernen zusammengesetzt sind. Schaller nimmt in allen seinen Berechnungen eine dreifache Formel — $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^3$ — an und kommt dann im allgemeinen zu viel complicierteren Alumoborsilikaten, als die hier angenommenen¹⁾. Es ist klar, daß, wenn wir die Möglichkeit von polymeren Boralumokaolinkernen annehmen, es möglich ist, viele andere Alumoborsilikate entsprechend den hier angenommenen vier Typen zu erhalten. So können wir z. B. für $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^2$, noch folgende drei mögliche Turmaline erhalten:



und für $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^3$ noch sechs oder sieben andere²⁾.

1) Das zweite Alumoborsilikat — $M_2Al_6B_2Si_4O_{21}$ — ist aber auch von Schaller angenommen worden.

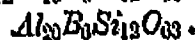
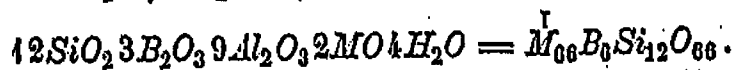
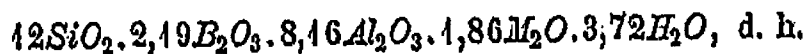
2) In diesem Falle ist das letzte Alumoborsilikat — $Al_{20}B_0Si_{12}O_{63}$ — ein complexes Alumoborkieselsäureanhydrid. Es ist fraglich, ob es auch in isomorpher Mischung mit Salzen eintreten kann. Wir haben für $[H_{20}B_2Si_4O_{21}]^3$ folgende neue Alumoborsilikate:



Bei der Aufsuchung von möglichen Alumoborsilikaten zur Deutung der Turmalinanalysen ist Schaller empirisch, ohne irgendwelche Beziehung zu der hier entwickelten Silikattheorie, vorgegangen. Nichtsdestoweniger ist er auf diesem Wege nur zu für Turmalin theoretisch möglichen chemischen Componenten gekommen. Alle seine vier Silikate besitzen dieselbe Alumoborkaolinkernstructure und können leicht theoretisch aus solchen polymeren Kernen berechnet werden.

Es ist aber fraglich, ob wir zur Deutung der Turmalinanalysen polymere Aluminiumborkaolinkerne annehmen müssen. Diese Hypothese scheint mir nicht notwendig. Von 16 Analysen können 12 sehr gut mit den einfachen Formeln, ausgehend von einem Boraluminiumkaolinkern, berechnet werden. Von vier anderen Analysen entspricht Nr. 5 (blauer Turmalin von Pala) nach der Analyse von Scharizer der Formel $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ nicht und kann nicht in Rechnung genommen werden, wie es auch Schaller getan hat. In der Analyse dieses Turmalins muß irgendwelcher Fehler eingetreten sein. Aber auch die Analysen Nr. 1, 9 und 10 entsprechen nicht ganz den Berechnungen aus den Formeln mit einem einzigen Alumoborkaolinkern. Außerdem entsprechen die Analysen Nr. 9 (Pierrepont) und 10 (Hamburg) der Schaller'schen Formel $H_{60}B_6Si_{12}O_{63}$ nicht. Wir finden für Nr. 9 $H_{51}B_6Si_{12}O_{63,5}$ und für Nr. 10 $H_{66}B_6Si_{12}O_{66}$. Sie können auch nicht gut durch Schaller's Alumoborsilikate berechnet werden. Wahrscheinlich liegt die Ursache auch hier in Analysefehlern. Die Abweichungen von der Berechnung sind aber in diesen zwei Fällen nicht sehr groß. Viel größer sind die Abweichungen bei der Analyse Nr. 1 (blaßroter Turmalin von Elba), welcher theoretisch sehr interessant ist.

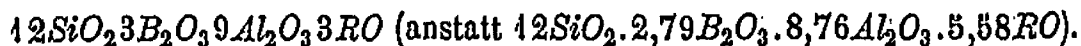
Dieser blaßrote Turmalin von Elba entspricht nach Schaller¹⁾ ziemlich gut der Formel $H_{60}B_6Si_{12}O_{63}$ (bzw. $H_{60,2}B_{5,6}Si_{12}O_{62,5}$), wenn wir nur die Wasserstoffverhältnisse annehmen und keinen Unterschied zwischen Aluminium, ein- und zweiwertigen Metallen und Wasser machen. Aber dieses Zusammenfallen wird schon viel mangelhafter ausfallen, wenn wir diese drei Gruppen einzeln nehmen:



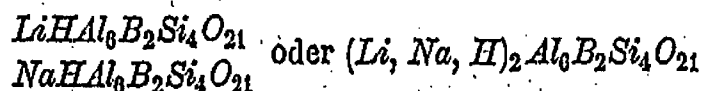
Die mit * bezeichneten sind von Schaller angenommen worden.

1) Schaller, l. c. 324.

Diese Abweichung von der Formel macht es, wenn wir zu den Molekularverhältnissen der Wasserstoffäquivalente übergehen, wahrscheinlich, daß hier Al_2O_3 (und B_2O_3) zu niedrig¹⁾, Alkalimetalle usw. und Wasser zu hoch durch die Analyse bestimmt sind. Wenn es so wäre, dann hätten wir in diesem Turmalin das einfache Glied der Turmalinreihe, welches den Alumoborsilikat II (s. S. 280) entsprechen könnte von der Zusammensetzung:



Es wäre höchst interessant, nochmals die Analyse dieses Turmalins zu wiederholen und zu sehen, ob er nicht einer einfachen Mischung von



entspricht. Man muß nicht vergessen, daß bis jetzt die Analysen der Turmaline von Elba, welche von verschiedenen Chemikern gemacht sind, nicht zusammenfallen und daß Schaller nur eine — keine zwei kontrollierenden Analysen — von diesem Turmalin gemacht hat.

Wäre es aber anders und die Analyse richtig, so muß man für diesen Turmalin irgendwelche von den complicierteren Formeln annehmen, wie es Schaller getan hat, und für Turmaline im allgemeinen die Möglichkeit von polymeren Alumoborkaolinkernen für bestätigt hatten. Aber es ist vorsichtiger, noch eine andere Analyse zu abzuwarten.

Für alle anderen Turmaline haben wir in Prozenten folgende Zusammensetzung als Mischung der aufgestellten drei Glieder. In der Tabelle nehmen wir als $A = I = IV = M_3Al_4B_2Si_4O_{21}$, $B = III = M_{14}Al_2B_2Si_4O_{21}$ und $C = II = M_2Al_6B_2Si_4O_{21}$. Alle analysierten Turmaline, welche von Schaller zur Formberechnung angenommen wurden, können dann als folgende isomorphe Mischungen von A , B und C betrachtet werden (Tabelle 1). In dieser Tabelle ist X das Verhältnis zwischen berechnetem und gefundenem Molekularverhältnis für Al_2O_3 und Y dasselbe für $H_2O + MO$.

	Tabelle 1.			X.	Y.
II. Roter T. von Mesa Grande	$A = 33$	$B = 0$	$C = 65$	0,99	1,0
III. Blaßgrüner T. v. »	$A = 34$	$B = 0$	$C = 66$	0,90	1,0
IV. Grüner T. Haddam Neck	$A = 48$	$B = 0$	$C = 52$	1,0	1,0
VI. Schwarzer T. von Ramona	$A = 57$	$B = 0$	$C = 43$	1,0	0,98
VII. Schwarzer T. v. Lost Valley	$A = 57$	$B = 11$	$C = 32$	1,0	1,09
VIII. De Kalb	$A = 97$	$B = 3$	$C = 0$	0,94	1,04
XI. Brasilien D	$A = 77$	$B = 0$	$C = 23$	1,0	0,96
XII. Haddam	$A = 88$	$B = 0$	$C = 12$	1,0	0,98
XIII. Monroe	$A = 94$	$B = 0$	$C = 9$	1,0	1,00

1) Nicht zu hoch, im Gegensatz zu Schaller (324).

XIV. Oxford	$A = 88$	$B = 0$	$C = 12$	1,0	0,97
XV. Alabaschka	$A = 75$	$B = 0$	$C = 25$	1,04	10,99
XVI. Auburn D	$A = 74$	$B = 0$	$C = 29$	1,0	0,98

Wie man aus dieser Tabelle sieht, ist das Verhältnis zwischen den berechneten und gefundenen Molekularverhältnissen sehr gut. Man kann deshalb glauben, daß diese Formeln für die allgemeine Vorstellung über die chemische Zusammensetzung der Turmaline genügend sind.

Von diesen allgemeinen Formeln muß man jedoch noch zu speciellen Formeln übergehen, und hierbei finden wir keine größeren Schwierigkeiten als bei anderen Alumosilikaten, nur bedarf es noch neuen Analysenmaterials.

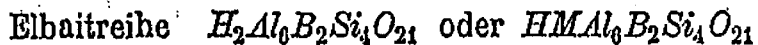
Es ist aber auch jetzt schon möglich, auf Grund des Analysenmaterials von Herrn Schaller etwas weiter zu gehen. So in Turmalin Nr. 4 (Elba) haben wir das fast reine (wahrscheinlich ganz reine) Alumoborsilikat $C = M_2Al_6B_2Si_4O_{21}$. Der Turmalin Nr. 8 (De Kalb) gibt uns das fast reine Alumoborsilikat $A = M_3Al_4B_2Si_4O_{21}$. Wir können erwarten, daß wir bei neueren Analysen ganz reine Varietäten finden werden, da sie in der Natur zu existieren scheinen. Deshalb ist es vielleicht zweckmäßig, diesen drei theoretischen Componentenreihen der Turmaline besondere Namen zu geben. So können wir vielleicht die *C*-Reihe Elbaitreihe, *B*-Reihe Belbaitreihe und *A*-Reihe Kalbaitreihe nennen. In den Turmalinen von Elba und De Kalb haben wir reine Mischungen, im ersten Falle von Elbaiten, im zweiten von Kalbaiten. Alle anderen Turmaline entsprechen Mischungen von Componenten verschiedener Reihen.

Die Analysen von Turmalinen erlauben uns noch etwas tiefer in die Natur des Kaolinkernes der Turmaline einzugehen. Es scheint, daß wir es hier mit sauren Kernen zu tun haben, in welchen freie Hydroxylgruppen existieren. Wenn Schaller für alle seine complexen Silikate $3H_2O$ annahm, hat er mit anderen Worten dieselbe Eigenschaft der Turmalinkerne gefunden, da alle seine complexen Silikate, wie wir gesehen haben, den polymeren dreifachen Alumoborkaolinkernen entsprechen. Auf jedem Alumoborkaolinkern hat dann Schaller nur ein Molekül Wasser gefunden. Deshalb müßte man nach Schaller in den Turmalinen immer Kerne von der Art $H_2Al_2B_2Si_4O_{15}$ oder $H_2M_2Al_2B_2Si_4O_{16}$ finden. Aber Schaller hat große Abweichungen von diesen Wasserquantitäten nachgewiesen: viele Turmaline enthalten mehr Wasser, als es für $3H_2O$ in Schaller's Formeln notwendig ist¹⁾.

Es scheint aber, daß mindestens ein Molekül Wasser auf einen Alumoborkaolinkern immer in den Turmalinen existiert. Man könnte deshalb die

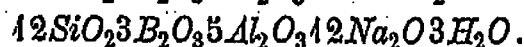
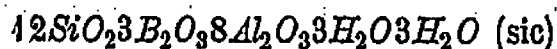
1) Schaller, l. c. 333.

Hypothese versuchen, ob in den Turmalinen die HO -Gruppen vielleicht nicht im Kern mit Al - und B -Atomen verbunden wären. Dann hätten wir:



Bei dieser Hypothese ergibt sich eine Isomerie in der Kalbaitreihe, da die beiden Formeln I und IV (s. S. 280) verschiedene Structur haben können: $H_4M_4Al_4B_2Si_4O_{21}$ und $H_2M_6Al_4B_2Si_4O_{21}$. Aber die Alkalimetalle müssen in den Turmalinen dieselbe Stellung wie die Hydroxylgruppen annehmen können. Wenn es anders wäre, dann könnten die Turmaline mit Elbaitformel keine Alkalien enthalten, was sehr unwahrscheinlich ist, da wir in den Turmalinen immer Natrium finden und der an Elbait reichste Component — der rosa Turmalin von Elba — reich an Natrium und Lithium ist. Es scheint daher, daß die Kerne der Turmaline als Hydroxyl- oder Alkalihydroxylboraluminiumkerne betrachtet werden müssen, und daß die Additionsgruppen zu diesen Kernen nur durch Aluminium und zweiwertige Metalle gebildet sind.

Gewiß ist dies nur eine Hypothese. Aber sie kann doch durch analytische Daten geprüft werden, wovon hier ein Beispiel gebracht werden möge. Der schwarze Turmalin von Ramona ist von Schaller kritisch untersucht worden und dieser ist zum Schlusse gekommen, daß dieser Turmalin, als Mischung von drei Componenten aufzufassen ist. Diese drei Componenten sind nach Schaller folgende:



Schaller fügt hinzu: »Vielleicht ist auch eine andere Deutung noch möglich, aber den dritten Formeltypus müssen wir einführen«¹⁾,

Nach meiner Theorie ist aber dieser Turmalin als Mischung von zwei Formeltypen gebildet, aus 57% Kalbait und 43% Elbait. Wenn wir für den Kalbait, welcher in diesen Turmalin eintritt, die Formel $H_4Fe_2Al_4B_2Si_4O_{21}$ und für den Elbait $NaHAl_0B_2Si_4O_{21}$ annehmen, so finden wir eine ganz befriedigende Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte. Man muß nur Mangan nicht als MnO , sondern als Mn_2O_3 deuten, was gewiß mit demselben Recht geschehen kann, mit welchem Schaller es für MnO gehalten hat²⁾.

Für den Turmalin von Ramona haben wir: (Tabelle 2).

1) Schaller, l. c. 389. S. auch 343 (mindestens vier allgem. Formeln).

2) In Kaolinkernen tritt Mn sehr oft im Kerne anstatt Al auf, z. B. in Epidoten oder Granaten.

Tabelle 2.

	Gefunden von Schaller:	43% von Elbait $NaHAl_6B_2Si_4O_{21}$:	Rest für Kalbait aus Analyse:	oder verein- facht:	Berechnet 57% Kalbait $H_4Fe_2Al_4B_2Si_4O_{21}$:	Berechnet aus 48 Elbait u. 57 Kalbait:	Unter- schied:
SiO_2	35,24	15,78	19,43	19,43	19,78	35,56	+ 0,35
B_2O_3	40,43	4,57	5,86	5,86	5,73	40,30	- 0,13
Al_2O_3	36,07	20,02	16,05	16,91	16,75	36,77	- 0,16
Ti_2O_3	0,23	—	0,23	—	—	—	
FeO	11,11	—	11,11	11,40	11,79	11,79	+ 0,39
MnO	0,98	—	0,98	—	—	—	
CaO	0,25	—	0,25	—	—	—	
MgO	0,19	—	0,19	—	—	—	
Na_2O	1,92	2,08	—	—	—	2,08	+ 0,16
Li_2O	Spur	Spur	—	—	—	—	
H_2O	3,54	0,59	2,92	2,92	2,94	3,53	+ 0,02
	99,90					100,03	

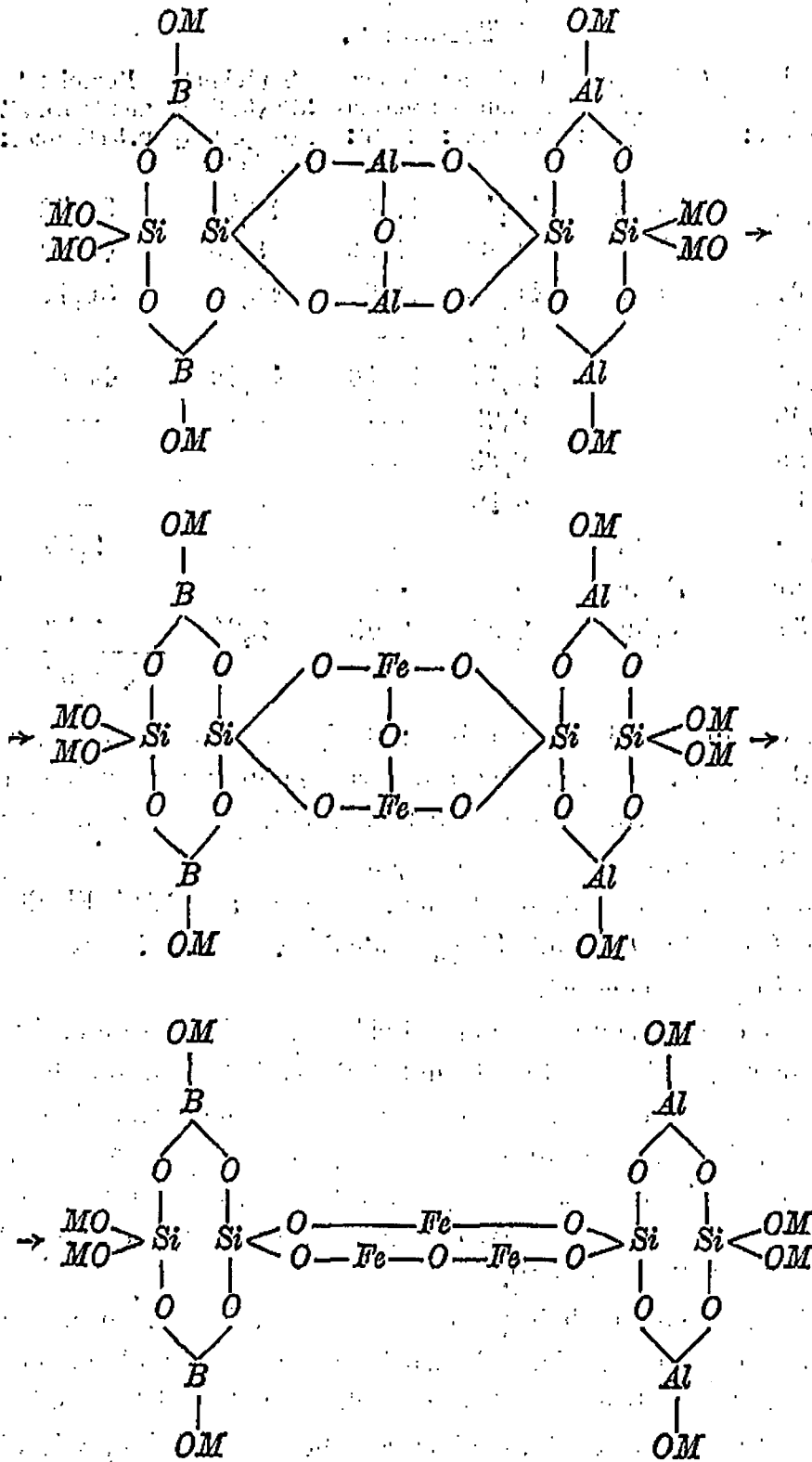
Es ist offenbar, daß hier keine zufällige Übereinstimmung vorliegen kann und daß wir nicht nur den Ramonaturmalin aus der Mischung von nur zwei einfachen Gliedern gebildet betrachten können, sondern auch diese zwei Glieder saure Kerne darstellen.

Wir können sagen, daß der Ramonaturmalin aus 43% Elbait von der Formel $NaHAl_6B_2Si_4O_{21}$ und 57% Kalbait von der Zusammensetzung $H_4Fe_2Al_4B_2Si_4O_{21}$ gebildet ist.

Leider ist es sehr schwer zu entscheiden, wie sich Na und Li zwischen den Turmalinen von Typus Elbait und Kalbait teilen, wenn diese beiden Alkalien an der Zusammensetzung des Mineralen teilnehmen. Der Ramonaturmalin war sehr bequem für die Rechnung, da er frei von Lithium war. Es scheint, daß wir merklich komplexe Silikate vom Kalbaittypus haben, wenn diese kein Eisen enthalten (z. B. Nr. 2 Schallers, wo wahrscheinlich Na in das Kalbait-silikat eintritt).

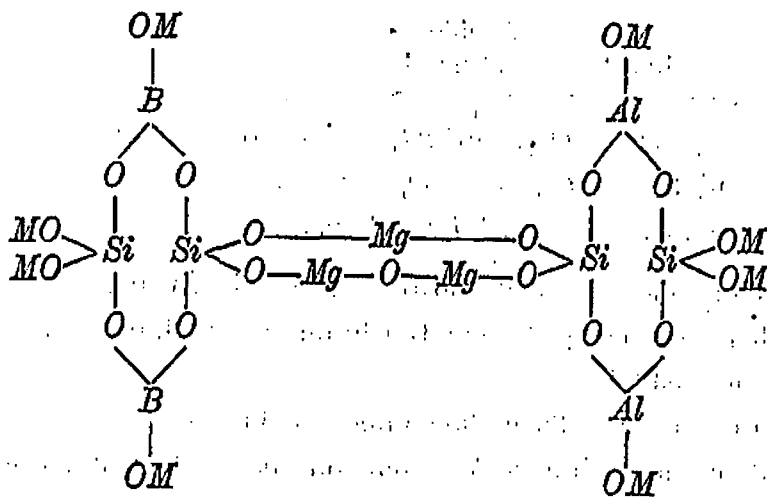
Die Seltenheit von Belbait (Component B), welcher sehr arm an Tonerde ist, ist sehr merkwürdig. Er wird nur zweimal und immer in sehr kleiner Quantität angetroffen. Das Alumoborsilikat B ist in seiner Constitutionsformel von anderen Turmalinen ziemlich verschieden, wie eine Vergleichung der Constitutionsformel (s. S. 280) lehrt. Man könnte glauben, daß wir hier ein eisenhaltiges Silikat haben, da wir dann eine Analogie in den Formeln von Belbait und Kalbait finden können (s. die obenstehenden Formeln auf S. 286):

Aber die Tatsachen widersprechen dieser Analogie. Wenn wir die Analysen von zwei schwarzen Turmalinen (Nr. VI und VII) vergleichen, so finden wir in beiden fast dieselbe Menge von FeO (11,11 und 11,04%),



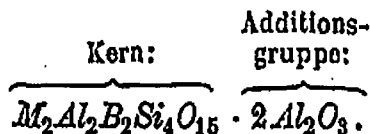
aber nach der Formel sind die beiden grundverschieden (S. 282). Wahrscheinlich haben wir für das Turmalinsilikat *B* eine Formel, in welcher *Mg* (nicht *Fe*) als Additionsprodukt der beiden Kerne erscheint (s. Formel S. 287, oben).

Zu der Begründung der Turmalin-formel muß man noch bemerken, daß wir hier zum ersten Male einen Fall finden, in welchem ein Zu-



sammenpacken von Kaolinkernen zu beobachten ist. Eine solche Structur müssen die Elbaite haben.

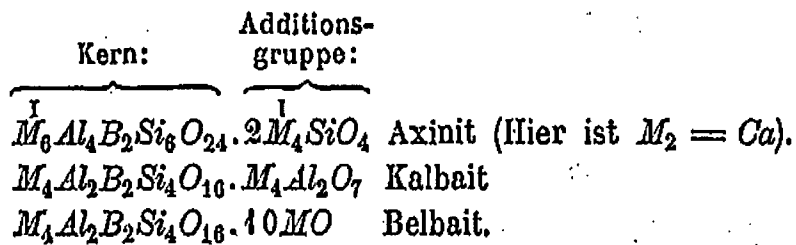
Für Elbaite finden wir die empirische Formel:



Hier werden bei zwei Kernen nur zwei Hydroxyl- (oder *MO*)-Gruppen gefunden, welche nur an *Al*- (bzw. *B*)-Atome der Kerne gebunden sind (s. Formel II, S. 280). Keine analoge Erscheinung ist bis jetzt bei anderen Alumosilikaten beobachtet worden.

Es sind noch einige Worte beizufügen über die Farbe der Turmaline. Bis jetzt gibt die chemische Analyse keinen Fingerzeig zur Lösung dieser Frage. Wenn wir aber die Turmaline in die Reihe von Additionsprodukten der Kaolinkerne stellen, müssen wir annehmen, daß die Färbung dieser Körper in einem Zusammenhang mit dieser Structur steht, wie ich es schon seit langer Zeit gefunden habe. Die Additionsprodukte der Kaolinkerne sind immer gefärbt oder geben ein Absorptionsspectrum. Diese Erscheinung finden wir bei Granaten, Epidoten, Vesuvianen, Nephelinen, Ultramarinen, Noseanen, Sodalithen usw. Man kann annehmen, daß diese Additionsverbindungen von Kaolinkernen starke chromogene Structuren der Alumosilikate bilden. Leider ist dieses weite Feld der Arbeit bisher ganz vernachlässigt geblieben.

Vielleicht ist es nicht ohne Interesse, daß diese Constitutionsformeln eine große Analogie zwischen den Turmalinen und den Axiniten zeigen. Wie die Turmaline sind auch die Axinite als Additionsprodukte von demselben Alumoborkaolinkern aufzufassen. Sie sind viel reicher an Kieselsäure, ärmer an Tonerde, aber in den Axiniten scheint nur ein Teil der Kieselsäure in den Kern einzutreten; die Analogie zwischen Turmalinen und Axiniten ist klar aus folgenden Formeln zu sehen:



Es scheint, daß in der Natur der Axinit in denselben Fällen wie Turmalin; aber nur bei größerem Reichtum des Mediums an Kalkerde und Kieselsäure, sich bildet.

In der Chemie der Turmalingruppe ist bis jetzt vieles noch dunkel, aber doch, dank der schönen Arbeiten amerikanischer Mineralogen, stehen wir jetzt zum erstenmal auf festem Boden.

Šišak, Juni 1943.