Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie auf chemisch-mineralogische Fragen, die Zusammensetzung des Turmalins.

Von

H. E. Boeke.

Mit 16 Figuren im Text und auf einer Textbeilage.

§ 1. Einleitung.

Die vor kurzem ausgeführten graphisch-statistischen Untersuchungen über die stoffliche Zusammensetzung einiger verwickelt gebauten Silikate¹ (wie Augit und Glimmer) als Vierstoffsysteme mit den Komponenten $R_2 O$, R O, $R_2 O_3$ und Si O_2 (+ Ti O_2) haben klare Ergebnisse gezeitigt. Auch bei anderen Mineralen von schwankender oder noch unsicherer Zusammensetzung dürfte die angewandte Methode eine Prüfung der bisherigen Anschauungen und eine Beantwortung schwebender Fragen gestatten. Manche Minerale sind aber als Systeme von vier Komponenten nur gezwungen darstellbar, man braucht wenigstens fünf, damit nur Gleichartiges als Komponente zusammengefaßt wird. Unter diesen Mineralen steht der Turmalin mit an erster Stelle, über dessen stofflichen Bau schon eine ausgedehnte, aber noch nicht befriedigende Literatur vorliegt.

¹ Über Augit, H. E. BOEKE, Zeitschr. f. Krist. 1914. 53. 445; Centralbl. f. Min. etc. 1915. 422; — Über Glimmer, ders., dies. Jahrb. 1916. I. 83; — Über Hornblende (nur die theoretische Grundlage), ders., dies. Jahrb. 1916. I. 118; -- Über Granat, ders., Zeitschr. f. Krist. 1913. 53. 149.

110 H. E. Boeke, Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie

Die eindeutige graphische Darstellung des Verhältnisses von fünf Komponenten erfordert vier Dimensionen, ist somit im gewöhnlichen Raume nicht möglich. Ebenso wie aber die räumlichen Darstellungen im Tetraeder bei Vierstoffsystemen durch ebene Projektionen eindeutig-quantitativ wiedergegeben werden können, so ist auch beim vierdimensionalen Raum eine eindeutige Projektion leicht ausführbar. Der Wahl von mehr als fünf Komponenten und mehr als vier Dimensionen für ihre Darstellung steht ebenfalls nichts im Wege, die Projektionen werden dann aber etwas weniger einfach. Wir beschränken uns also vorläufig auf Fünfstoffsysteme.

Die Kenntnis der Eigenschaften der mehrdimensionalen Räume ist seit langer Zeit Gemeingut der Mathematiker, es ließ sich somit erwarten, daß Betrachtungen dieser Art auch beim vorliegenden, klar umschriebenen Problem eine brauchbare Lösung herbeiführen würden. Im übrigen sind hier nur die allereinfachsten Sätze der mehrdimensionalen Geometrie, und zwar in unmittelbarer Anlehnung an die Turmalinfrage, verwendet. Anwendungen auf andere Minerale oder chemische Systeme können dann mut. mut. leicht durchgeführt werden. Um Mißverständnissen vorzubeugen, wollen wir aber betonen, daß auf eine sinnliche Vorstellung des mehrdimensionalen Raumes von vornherein verzichtet wird. Eine elementare, nur euklidische Behandlung der mehrdimensionalen Geometrie findet sich bei P. H. SCHOUTE, Samml. SCHUBERT, No. 34 und 35, Leipzig 1902 und 1905. Dieses Werk wurde für die nachfolgenden Erörterungen ausschließlich zu Rate gezogen. Die rein geometrische (nicht analytische) Behandlung der mehrdimensionalen Geometrie, welche z. B. G. VERONESE, Übersetzung von A. SCHEPP, Leipzig 1894, bietet, ist für unsere praktischen Zwecke weniger geeignet.

§ 2. Die Komponenten des Turmalins.

Der Turmalin ist bekanntlich ein homogener Mischkristall von im wesentlichen 13 Oxyden, und zwar den einwertigen elektropositiven Na₂ O, Li₂ O, K₂ O und H₂ O, den zweiwertigen Mg O, Ca O, Fe O und Mn O¹, den dreiwertigen Al₂ O₃, Fe₂ O₃

¹ Vielleicht tritt das Mangan auch dreiwertig auf.

und Ti₂O₃; weiterhin treten das dreiwertige elektronegative Oxyd B, O, und das vierwertige SiO, auf. (Inwieweit die Bezeichnungen elektropositiv und -negativ volle Berechtigung besitzen, ist für unsere Frage unwesentlich.) Hierzu kommen oft einige Zehntelprozente Fluor; ist aber das F wie üblich als isomorpher, äquivalenter Ersatz von ¹/₂O aufzufassen, so kann das Fluor bei der molekularen Berechnung der Zusammensetzung ohne Schaden vernachlässigt werden. Man vergleiche im übrigen das beim Glimmer (l. c. p. 85) über das Fluor Gesagte. Bezüglich des Titanoxyds sind namentlich PENFIELD und Wülfing zu der Überzeugung gelangt, daß in den Turmalinen Ti₂O₃ und nicht das üblicherweise angegebene TiO₂ enthalten sei. Der analytische Beweis dieser Auffassung fehlt bislang. Ich habe mich ihrer Annahme angeschlossen, was um so weniger Bedenken erwecken wird, als der Titangehalt der Turmaline nur selten 1 % übersteigt.

Die zahlreichen Theorien der Turmalinzusammensetzung stimmen darin überein, daß das Molekularverhältnis $\operatorname{SiO}_2: \operatorname{B}_2\operatorname{O}_3$ wie 4:1 angenommen wird. Weiter unten (p. 137) wird sich zeigen, daß diese Annahme berechtigt erscheint. Vermutlich ist somit im Turmalin ein Radikal mit dem Verhältnis Si: B₂ = 4:1 enthalten, jedenfalls ist das Verhältnis SiO₂: B₂O₃ streng oder annähernd konstant. Die Unsicherheit der Borsäurebestimmungen (siehe p. 137) schließt eine endgültige Entscheidung in dieser Alternative einstweilen aus. Unter diesen Umständen erschien es als das Zweckmäßigste, bei der Komponentenwahl SiO₂ und B₂O₃ zu vereinigen und dadurch die Möglichkeit zu bekommen, H₂O gesondert als Komponente einzuführen. Die fünf für die Darstellung aller Turmaline gewählten Komponenten sind somit:

 $\begin{array}{ll} a & H_2 \, 0 \\ b & R_2 \, 0 &= N a_2 \, 0 + L i_2 \, 0 + K_2 \, 0 \\ c & R \, 0 &= M g \, 0 + C a \, 0 + F e \, 0 + M n \, 0 \\ d & R_2 \, 0_8 &= A I_2 \, 0_3 + F e_2 \, 0_3 + T i_2 \, 0_3 \\ e & S i \, 0_2 \, + B_2 \, 0_3. \end{array}$

Diese Komponenten sind in Molprozenten angegeben, so daß immer

a + b + c + d + e = 100.

Die Komponente e besteht entweder streng oder annähernd zu $\frac{4}{5}$ aus SiO₂ und zu $\frac{1}{5}$ aus B₂O₃.

§ 3. Die Darstellung der Komponenten im vierdimensionalen Raume.

Zur Darstellung der Mengen der fünf Komponenten benutzen wir vier Koordinatenachsen, ausgehend von einem Punkte E und nur Winkel von 90° miteinander bildend. Auf diesen Achsen tragen wir von E aus jedesmal eine Strecke gleich 100 ab und bezeichnen die erhaltenen Punkte mit A, B, C und D. In diesen Punkten finden die reinen Komponenten H₂O, R₂O, RO und R₂O₃ der Reihe nach ihre Darstellung, während der Ursprungspunkt E für die Komponente $(SiO_2 + B_2O_3)$ gilt. Die fünf Punkte A bis E beschreiben ein in E rechtwinkliges Pentaeder im vierdimensionalen Raume. Dieses Pentaeder wird begrenzt durch $\frac{5.4}{2} = 10$ geradlinige Kanten (jedesmal durch zwei der Eckpunkte), $\frac{5.4.3}{2.3} = 10$ Ebenen (jedesmal durch drei Eckpunkte) und 5 dreidimensionale Räume (jedesmal durch vier Eckpunkte). Beliebige Turmaline werden dargestellt durch Punkte innerhalb dieses Pentaeders. Durch Projektionen sind diese Punkte in ihrer gegenseitigen Beziehung sinnlich wahrnehmbar zu machen.

Nach obigem bestehen die Begrenzungselemente des für die Darstellung gewählten Pentaeders aus je zwei Gruppen. Unter den Ecken nimmt E eine Sonderstellung gegenüber A, B, C und D ein; von den Kanten haben vier — die Koordinatenachsen — eine Länge 100, die übrigen eine Länge $100\sqrt{2}$; von den Grenzflächen sind die 6, welche E enthalten, rechtwinklige Dreiecke, die übrigen gleichseitige Dreiecke mit der Kantenlänge $100\sqrt{2}$; schließlich sind die 4 begrenzenden dreidimensionalen Räume, welche E als Eckpunkt aufweisen, rechteckige Tetraeder, während das letzte, durch A, B, C und D bestimmte Grenztetraeder ein gleichseitiges ist. Im nachfolgenden sollen die Punkte, Geraden, Ebenen, dreidimensionalen Räume und der vierdimensionale Raum nach der Dimensionenzahl gelegentlich als S₀, S₁, S₂, S₃ und S₄ bezeichnet werden.

Auf den ersten Blick dürfte es einfacher scheinen, ein gleichseitiges Pentaeder für die Darstellung zu benutzen und dadurch homogene Koordinaten zu erhalten, ebenso wie man beim Vierstoffsystem ein gleichseitiges Tetraeder bevorzugt. Für die nachträgliche Projektion ist aber das in E rechtwinklige Pentaeder so viel einfacher und übersichtlicher, daß der Übelstand der Heterogenität der Koordinaten dadurch reichlich aufgewogen wird. Dieses gilt um so mehr, als jeder Punkt im Pentaeder durch die vier Koordinaten a, b, c und d in der Richtung der Achsen EA, EB, EC und



Fig. 1.

Fig. 2.

ED vollständig definiert ist. Die fünfte Komponente e bedarf somit der Darstellung im allgemeinen nicht, sie findet sich aus der Beziehung

e = 100 - a - b - c - d.

Im übrigen läßt sich auch im rechtwinkligen Pentaeder die Komponente e leicht als Strecke angeben, und zwar als Entfernung des durch die Komponenten a, b, c und d bestimmten Punktes bis zum Grenztetraeder ABCD, in der Richtung irgend einer der Koordinatenachsen gemessen. Für ein ebenes, rechtwinkliges Dreieck geht die entsprechende Beziehung aus Fig. 1 gleich hervor (a + b + e = 100 für einen beliebigen Punkt P). Auch für ein dreidimensionales, rechtwinkliges Tetraeder gilt eine ähnliche Konstruktion der Strecke e, wie sie in Fig. 2 durch einige Hilfslinien angedeutet ist: für einen beliebigen Punkt P ist die Strecke PQ gleich 100 — a - b - c, also gleich e.

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1916. Bd. II.

114 H. E. Boeke, Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie

Beim vierdimensionalen Pentaeder ist der Beweis z. B. folgendermaßen analytisch zu führen. Das durch A, B, C und D definierte Tetraeder S_3 liegt symmetrisch in bezug auf die Koordinatenachsen E A bis E D. Das aus E auf S_3 gefällte Lot bildet also mit diesen Achsen gleiche Winkel α . Die Länge des Lotes sei p. Nennen wir die Koordinaten eines beliebigen Punktes von S_3 x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , so wird S_3 nach der HESSEschen Normalgleichung (vergl. SCHOUTE, I. p. 138) dargestellt durch

$$(x_1 + x_2 + x_3 + x_4) \cos \alpha = p.$$
(1)

In S₃ liegen die Punkte A, B, C und D mit den Koordinaten A (100, 0, 0, 0), B (0, 100, 0, 0), C (0, 0, 100, 0) und D (0, 0, 0, 100). Diese Punkte müssen der obigen Gleichung (1) genügen, also

$$100 \cos \alpha = p. \tag{2}$$

Ein beliebiger Punkt P im Pentaeder $\rm S_4$ habe die Koordinaten a, b, c und d. Es wird dann die Länge l des Lotes aus P auf $\rm S_3$ gegeben durch

Die oben erwähnte Strecke von P bis S₃ parallel einer Koordinatenachse ist gleich $\frac{1}{\cos \alpha}$ und somit nach (3) für jeden beliebigen Punkt des Pentaeders gleich e.

§ 4. Die Projektion von Punkten, Geraden, Ebenen und dreidimensionalen Räumen im Pentaeder.

Wir projizieren die Punkte im Pentaeder orthogonal auf vier Ebenen, die jedesmal durch zwei der Koordinatenachsen hindurchgehen. Diese Achsen denken wir uns sämtlich in eine Zeichenebene gelegt, wie es aus Fig. 3 unmittelbar ersichtlich ist (vergl. SCHOUTE, I. p. 84). Die Darstellung eines beliebigen Punktes des vierdimensionalen Raumes wird dann besonders einfach. Die Übersichtlichkeit wird noch dadurch erhöht, daß in unserem Fall nur Punkte innerhalb des Pentaeders in Frage kommen, die somit stets positive Koordinaten aufweisen. Jede Projektionsebene wird infolgedessen durch einen Quadranten der Fig. 3 dargestellt und die Projektionen überlagern sich nicht. Die Projektion des ganzen Pentaeders ist durch ein Quadrat umgrenzt, dessen Eckpunkte eine Entfernung gleich 100 vom Zentrum der Projektion aufweisen.

In Fig. 3 ist die Projektion eines beliebigen Punktes P innerhalb des Pentaeders mit den Koordinaten a, b, c und d

115

dargestellt. Zwei Projektionen in nicht-benachbarten Quadranten, z. B. P_2 und P_4 , sind von den beiden anderen abhängig. Es zeigt sich hier eine Analogie mit den dreidimensionalen Verhältnissen im Tetraeder, wo eine dritte Projektion von zwei gegebenen abhängt. Auf solche Analogien, welche die vierdimensionalen Beziehungen oft verdeutlichen, soll im nachfolgenden nicht stets besonders hingewiesen werden. Ist eine Komponente, z. B. R_2O_3 , des Fünfstoffsystems nicht vertreten, so liegt der Punkt P in einem der Räume S_3 , welche das Pentaeder umgrenzen und die Projektionen P_4 und



 P_3 in Fig. 3 befinden sich resp. auf den Achsen 1 und 3. Gemische nur dreier oder zweier Komponenten sind entsprechend durch die Lage der Projektionspunkte gekennzeichnet, was wohl nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Im fünf- und mehrdimensionalen Raume, also bei der Darstellung des Sechs- und Mehrstoffsystems, würde nach der von SCHOUTE gewählten Methode die fünfte Projektion wiederum den Quadranten 1, 2 einnehmen usf. für eine größere Dimensionenzahl. Wo aber, wie in unserem Fall, immer nur positive Koordinaten auftreten, empfiehlt es sich, diese Überlagerung der Projektionen durch eine andere, ebenfalls übliche Darstellungsart zu vermeiden. Ist die Dimensionenzahl n, so legt man die Koordinatenachsen unter Winkeln von $\frac{360^{\circ}}{n}$ zueinander in eine Ebene. In Fig. 4 ist die Darstellung eines Punktes des fünfdimensionalen Raumes in dieser Weise durchgeführt. Die Koordinatenwinkel betragen hier 72°. Die Prüfung der Zusammengehörigkeit von Projektionen ist jetzt zwar etwas

8*

umständlicher als beim Rechteck der Fig. 3 für den vierdimensionalen Raum, die unbeschränkte Zahl der Dimensionen und infolgedessen der zu wählenden Komponenten ohne Überlagerung der Projektionen kann aber unter Umständen von großem Vorteile sein.

Auch im mehrdimensionalen Raume gilt die Schwerpunktsbeziehung: denkt man sich den Komplex P aufgeteilt in die Komplexe Q, R, S ..., so liegt der darstellende Punkt P im mechanischen Schwerpunkte des Raumes Q, R, S..., wenn man sich die Massen P, Q, R, S... wie parallele Kräfte in den Punkten P, Q, R, S... angreifend vorstellt (vergl. hierzu Schoute, I. p. 135 ff.). -

Zwei Punkte P und Q im S₄ bestimmen eine Gerade. Die Projektion des S, ist somit aus der Projektion zweier



gegeben (Fig. 5). Kann ein Komplex der 5 Komponenten - in unserem Falle ein bestimmter Turmalinmischkristall - als Mischung zweier Verbindungen (P und Q) betrachtet werden, so muß der darstellende Punkt dieses Turmalins eine Projektion auf den Projektionen der Geraden PQ, und zwar immer zwischen den Punkten P und Q, besitzen. Deshalb ist auch die

Gerade im S4 für unsere Frage wichtig¹. Besondere Lagen der Geraden parallel den Kanten, Flächen oder Grenzräumen S3 des Pentaeders sollen hier nicht allgemein behandelt werden; es möge dafür auf die Ausführungen Schoute's (I. p. 89 ff.) verwiesen werden. Das für unseren Spezialfall Erforderliche wird sich nachfolgend ergeben. Wie bei den

¹ Es möge gleich betont werden, daß natürlich auch eine rechnerische Prüfung durch Probieren bei den Theorien über die Turmalinzusammensetzung an die Stelle der hier befolgten graphischen Methode treten kann. Aber in bezug auf die Feststellung der Mischungsgrenzen des Turmalins in den verschiedenen Richtungen geht diese graphische Methode, auch abgesehen von ihrer Anschaulichkeit, über die rechnerische weit hinaus.

Punkten P und Q (Fig. 5) sind auch bei der Geraden zwei der vier Projektionen von den zwei anderen abhängig. ---

Durch drei nicht auf einer Geraden liegende Punkte P, Q und R ist eine Ebene bestimmt. Die Durchschnittspunkte dieser Ebene mit den Koordinatenebenen, sowie die Spurgeraden mit den dreidimensionalen Koordinatenräumen lassen sich leicht konstruieren (vergl. Schoute, I. p. 93 ff.), sie sind aber für unseren Fall weniger wichtig. Von besonderem Interesse ist jedoch die Prüfung, ob ein gegebener Turmalin mit dem darstellenden Punkte T in der Ebene PQR liegt oder nicht, weil dadurch entschieden wird, ob der Turmalin als Mischung der durch P, Q und R dargestellten Komplexe (chemische Verbindungen, "Moleküle" ¹) aufgefaßt werden darf. Die Prüfung, ob eine solche Deutung eines gegebenen Turmalins statthaft ist, gelingt leicht, wenn man bedenkt, daß

1. der Punkt T in jeder der 4 Projektionen innerhalb des Dreiecks PQR liegen muß (Schwerpunktsbeziehung) und

2. eine Gerade durch P und T die Verbindungslinie QR schneiden muß, was sich dadurch äußert, daß der Schnittpunkt τ in den vier Projektionen (Fig. 6) der Rechteckskonstruktion der Fig. 3 p. 115 entspricht. Ebenfalls können Geraden QT und PR bezw. RT und PQ für diese Prüfung verwendet werden.

Nur wenn die beiden Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind, kann T als eine Mischung von P, Q und R aufgefaßt werden. Es muss aber hervorgehoben werden, daß man T auf unendlich viele Weisen in 3 Moleküle zerlegen kann und daß man daher den Satz nicht umkehren darf: das Erfülltsein der Bedingungen 1 und 2 beweist keineswegs, daß der betreffende Turmalin aus den angenommenen Molekülen P, Q und R besteht. —

Vier nicht in einer Ebene liegende Punkte P, Q, R, S im S_4 beschreiben ein Tetraeder S_3 . Werden diese Punkte

¹ Im Interesse der Deutlichkeit sollen die chemischen Verbindungen, die als Mischungsglieder des Turmalins angenommen wurden, als Moleküle, die das Mineral aufbauenden Oxyde dagegen als Komponenten bezeichnet werden.

als Darstellung von Verbindungen unserer Komponenten betrachtet, so wird eine Mischung dieser Moleküle nur ganz bestimmte Turmaline ergeben. Es ist somit nötig, ein Verfahren zu finden, um aus den Projektionen zu entscheiden, ob ein Punkt T innerhalb des Tetraeders PQRS liegt, oder außerhalb dieses in demselben Raume S₃ oder endlich außerhalb dieses Raumes S₃ im S₄. Im ersten Falle kann der durch T dargestellte Turmalin als Mischung der durch die Punkte P, Q, R und S vertretenen Moleküle angesprochen werden, in den beiden letzteren Fällen nicht.



Zunächst leuchtet die Tatsache ein, daß alle Punkte innerhalb des Tetraeders PQRS ihre Projektionen innerhalb der entsprechenden Projektionen des Tetraeders haben müssen. Dieser Satz darf jedoch nicht umgekehrt werden: die Punkte innerhalb der Projektionen von S_3 sind nicht notwendigerweise Projektionen von Raumpunkten im S_3 . Weiter unten (p. 126) ist ein Beispiel dieses Satzes in Anwendung auf den Turmalin gegeben.

Das Verfahren zur Prüfung, ob ein Punkt T des vierdimensionalen Raumes im S₃ (PQRS) — entweder innerhalb oder außerhalb des Tetraeders PQRS — liegt, beruht darauf, daß man durch T und einen Punkt des S₃, z. B. P, eine Gerade legt und untersucht, ob PT die Ebene QRS schneidet (eventuell auch im Unendlichen) oder nicht. Nur im ersten Falle liegt T im S₃ (PQRS). Die Ausführung dieser Prüfung ist aus dem Werke von Schoute etwas schwer ersichtlich. Mein mathematischer Kollege, Herr Professor BIEBERBACH, hatte die Freundlichkeit, mir eine besonders einfache Konstruktion dafür anzugeben, wofür ich



Fig. 7.

ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke. Wir nehmen an, daß PQRS und T einem S_3 angehören. Dann müßte PT die S_2 (QRS) treffen (Fig. 7). Durch PT und seine erste Projektion $P_1T_1 = h_1$ legen wir den S_3 , dessen erste Projektion die Gerade P_1T_1 ist und der somit die ersten Projektionsstrahlen von PT enthält. (PT in vierdimensionalem Raume wird die erste Projektionsebene im allgemeinen nicht schneiden und zu seiner Projektion P_1T_1 "windschief" verlaufen. Durch PT und P_1T_1 kann daher im allgemeinen nicht eine Ebene, sondern nur ein S_3 gelegt werden. Reduziert sich im Spezialfall dieser S_3 zu einer Ebene, so gehen durch PT und $P_1 T_1$ unendlich viele S_3 , von denen wir denjenigen verwenden, der sich in $P_1 T_1$ projiziert¹ [vergl. p. 145]). Der genannte S_3 schneidet die S_2 (QRS) in einer Geraden g, deren erste Projektion g_1 mit h_1 zusammenfällt. In der zweiten Projektion findet man g_2 durch Herunterloten des Schnittpunktes p_1 von g_1 und $Q_1 R_1$ auf $Q_2 R_2$ und des Schnittpunktes q_1 von g_1 und $Q_1 S_1$ auf $Q_2 S_2$. Entsprechend bestimmt man g_3 und g_4 durch Anwendung der Rechteckskonstruktion für p und q. Andererseits sind h_2 , h_3 und h_4 als Verbindungslinien $P_2 T_2$, $P_3 T_3$ und $P_4 T_4$ bekannt.

Da nun 1. g und h dem S_3 (PQRS) angehören und 2. in dem durch h_1 und h bestimmten S_3 enthalten sind, so gehören sie dem gemeinsamen S_2 dieser beiden S_3 's an. Sie müssen sich also schneiden. Den Schnittpunkt ersieht man leicht in der zweiten Projektion als Punkt τ_2 und findet dann τ_1 in der ersten Projektion durch Heraufloten. In der dritten und vierten Projektion schneiden sich g_3 und h_3 in τ_3 , g_4 und h_4 in τ_4 .

Wenn sich nun g und h wirklich schneiden, so müssen die Schnittpunkte τ_3 und τ_4 sich mit τ_1 und τ_2 zu einem Rechteck zusammenschließen. Ist umgekehrt die letztere Bedingung erfüllt, so gibt es in QRS jedenfalls eine Gerade g, die h trifft. Also trifft h auch QRS und gehört dann samt T dem S₃ (PQRS) an. Die Prüfung, ob T dem S₃ (PQRS) angehört, erfordert somit die folgende einfache Konstruktion:

Man verbindet in den vier Projektionen T und P durch eine Gerade h; bestimmt die zum Schnittpunkte p_1 in der ersten Projektion gehörigen Punkte p_2 , p_3 und p_4 auf QR mittels eines Rechtecks; desgleichen für q auf QS; dann zieht man die Geraden g_2 , g_3 und g_4 als Verbindung von p und q. Bilden die Schnittpunkte $(\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4)$ der Projektionen von g und h ein Rechteck, so liegt T im S_3 (PQRS), sonst nicht.

¹ Analogon im dreidimensionalen Raume: eine Linie h und ihre Projektion h, liegen im allgemeinen in einer Ebene. Fallen aber h und h, zusammen, so gehen durch diese Linie unendlich viele Ebenen, von denen jedoch nur eine die Linie h, zur Projektion hat.

Anwendungen dieser Konstruktion auf das Turmalinproblem finden sich p. 142 ff. In Fig. 7 liegt T offenbar nicht im S_3 (PQRS). —

Erst die Annahme von fünf voneinander unabhängigen (d. h. nicht durch Punkte eines Raumes S3 darstellbaren) Verbindungen als Turmalinmolekülen kann dieses Mineral in allen Variationen der fünf oxydischen Bestandteile wiedergeben. Aber auch dann sind noch Grenzen gesteckt durch die Umgrenzung des Pentaeders, dessen fünf Eckpunkte den fünf Molekülen entsprechen. Sobald der Turmalinpunkt T außerhalb dieses Pentaeders fällt, was aus den Projektionen ersichtlich ist, kann der betreffende Turmalin nicht als Mischung der fünf angenommenen Moleküle gedeutet werden, im umgekehrten Falle wohl. Besonders muß aber wiederum betont werden, daß die Lage von T innerhalb des Molekülpentaeders keinerlei Beweis dafür bietet, daß die gewählten Moleküle am Aufbau des Minerals beteiligt sind. Es handelt sich hier bloß um die rechnerische Zerlegung einer Größe in beliebig zu wählende Glieder und die Wiedervereinigung dieser Glieder zu einer Resultante. Ohne Zweifel sind bestimmte chemische Bindungen im Turmalinmischkristall vorhanden, die chemische Analyse kann uns aber über diese Bindungen keine Auskunft geben.

Erst wenn man die Oxyde selbst als Komponenten annimmt, ist jeder beliebige Turmalin eindeutig und quantitativ durch einen Punkt graphisch darstellbar. Man kann dann aus der Streuung der Punkte beim Eintragen möglichst vieler Turmalinanalysen die Grenzen der Mischkristallbildung ersehen und nachträglich beurteilen, ob gewisse Verbindungen der Oxyde innerhalb des Mischungsgebietes des Minerals eine wesentliche Rolle spielen. —

Von den obigen Gesichtspunkten aus sollen nun zunächst die bisherigen Theorien der Turmalinzusammensetzung untersucht werden.

§ 5. Die bisherigen Theorien der Turmalinzusammensetzung.

Allgemein teilt man seit RAMMELSBERG und RIGGS (ca. 1880) die Arten des Turmalins ein als:

- 1. Lithionturmaline.
- 2. Magnesiaturmaline.
- 3. Eisenoxydulturmaline und
- 4. Eisenoxydturmaline.

Die Gruppen 3 und 4 werden oft als "Eisenturmaline" zusammengefaßt.

Die einzelnen Theorien sind nachfolgend in beiläufig chronologischer Folge erörtert. Die von den verschiedenen Autoren als Turmalinmoleküle angenommenen Verbindungen sind mit griechischen Buchstaben bezeichnet.

1. Nach den sorgfältigen Turmalinanalysen R. B. RIGGS' (Amer. Journ. of Sc. 1888. **35**. 35) und z. T. darauf fußend hat die umfangreiche Literatur über die Turmalinzusammensetzung ihren Anfang genommen. RIGGS leitet zwei allgemeine Turmalinformeln ab ($R_9 BO_2 2 Si O_4$ und $R_{10} BO_2 2 Si O_4$), zwischen welchen er keine Entscheidung trifft und von denen die letztere ein Defizit an Sauerstoff aufweist (vergl. hierzu auch PENFIELD und FOOTE, Zeitschr. f. Krist. 1899. **31**. 324). Im einzelnen gibt RIGGS die Formeln:

Eisenturmalin $12 \operatorname{Si} O_2 \cdot 3 \operatorname{B}_2 O_3 \cdot 4 \operatorname{H}_2 O \cdot 7 \operatorname{Al}_2 O_3 \cdot 4 \operatorname{Fe} O \cdot \operatorname{Na}_2 O = 12,90 \operatorname{H}_2 O \cdot 3,23 \operatorname{R}_2 O \cdot 12,90 \operatorname{R} O \cdot 22,58 \operatorname{R}_2 O_3 \cdot 48,39 (\operatorname{Si} O_2 + \operatorname{B}_2 O_3).$ (β) Magnesiaturmalin $12 \operatorname{Si} O_2 \cdot 3 \operatorname{B}_2 O_3 \cdot 4 \operatorname{H}_2 O \cdot 5 \operatorname{Al}_2 O_3 \cdot \frac{23}{3} \operatorname{Mg} O \cdot \frac{2}{3} \operatorname{Na}_2 O = 11,76 \operatorname{H}_2 O \cdot 1,96 \operatorname{R}_2 O \cdot 27,45 \operatorname{R} O \cdot 14,71 \operatorname{R}_2 O_3 \cdot 44,12 (\operatorname{Si} O_2 + \operatorname{B}_2 O_3).$ (γ)

Die Umrechnung auf Molprozente entspricht den oben (p. 111) gewählten oxydischen Komponenten. Die Darstellung der Moleküle α , β und γ als Punkte des vierdimensionalen Raumes findet sich in Fig. 11.

2. E. A. WÜLFING (TSCHERM. Mitt. 1888. 10. 161, vergl. auch Progr. d. Landwirtsch. Akademie Hohenheim 1900) verwendete für die Umrechnung der Riggs'schen Analysen nur zwei Moleküle:

 $\operatorname{Si}_{12} \operatorname{B}_{6} \operatorname{Al}_{16} \operatorname{Na}_{4} \operatorname{H}_{8} \operatorname{O}_{63} = (\alpha)$ von Riggs

und

 $\operatorname{Si}_{12}\operatorname{B}_6\operatorname{Al}_{10}\operatorname{Mg}_{12}\operatorname{H}_6\operatorname{O}_{63} =$

 $8,57 \text{ H}_{2} \text{ O} . 34,28 \text{ R O} . 14,29 \text{ R}_{2} \text{ O}_{3} . 42,86 (\text{Si O}_{2} + \text{ B}_{2} \text{ O}_{3}) \qquad (d)$

Später jedoch führten E. A. WÜLFING und K. BECHT (Sitzungsber. Heidelb. Akad. d. Wiss. Math.-nat. Kl. Abt. A. 1913. 20. Abh.), sowie K. BECHT (Dissert. Heidelberg 1913) und P. REINER (Dissert. Heidelberg 1913) noch ein drittes Molekül ein:

$\dot{Si}_{12} B_6 Al_{12} \ddot{Fe}_8 H_8 O_{63} =$ $12,12 \text{ H}_2 \text{ O}$. 24,24 R O . 18,18 $\text{R}_2 \text{ O}_3$. 45,45 (Si $\text{O}_2 + \text{B}_2 \text{ O}_3$) (s)

40

R,03

REINER (l. c. p. 286) bemerkt aber, daß die von DUPARC, WUNDER und SABOT im Jahre 1910 analysierten Turmaline von Madagaskar sich der Theorie

von Wülfing c. s. nicht fügen, und auch Wülfing und BECHT (l. c. p. 10) sprechen sich über ihre Theorie sehr skeptisch aus. In Fig. 8 (vergl. Fußnote p. 141) sind α , δ und ε als Punkte des vierdimensionalen Raumes projiziert. Für Mischungen aus α ; δ und e müssen die Projektionen den p. 117 erwähnten Bedingungen genügen.

3. R. SCHARIZER (Zeitschr. f. Krist. 1889. 15. 337) leitet aus

seinen drei Analysen Schüttenhofener Turmaline und aus denjenigen von Riggs die schwerverständliche allgemeine Formel

$$\begin{bmatrix} \mathbf{I}_{\mathbf{2}} & \mathbf{I}_{\mathbf{3}} \end{bmatrix}_{\mathbf{2}} \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{\mathbf{3}} & \mathbf{I}_{\mathbf{2}} \\ \mathbf{R}_{\mathbf{3}} & \mathbf{R}_{\mathbf{2}} \end{bmatrix}_{\mathbf{4}} \mathbf{Al}_{\mathbf{8}} (\operatorname{Si} O_{\mathbf{3}})_{\mathbf{12}} \begin{bmatrix} \mathbf{O} \\ (\mathbf{B} \mathbf{O}, \mathbf{H} \mathbf{O}, \mathbf{Fl})_{\mathbf{2}} \end{bmatrix}_{\mathbf{7}}$$

ab, wobei die grünen Turmaline noch ausgenommen sind.

4. P. JANNASCH und G. CALB (Ber. d. deutsch chem. Ges. 1889. 22. 216) fassen alle Turmaline unter der gemeinschaftlichen Formel $R_9 BO_9 (SiO_4)_9$ zusammen. Eine Verdoppelung dieser Formel (R₁₈ B₂ Si₄ O₂₀) zeigt, daß sie sich von der unten besprochenen PENFIELD-FOOTE'schen nur um das Äquivalent von einem Molekül H2O unterscheidet. Später hat JANNASCH (vergl. GROTH, Tabellarische Übersicht der Mineralien. 1898. 117) die Formel spezialisiert zu

(Si O₂). (Al O. B O). [(Al O₂), Mg, Fe, Na₂, Li₂, H₂]₃,

wo also das Aluminium teils mit saurer, teils mit basischer Funktion auftritt. Die Annahme bestimmter Radikale wie (AlO) und (BO) bleibt hypothetisch. Andererseits gibt C. HINTZE



40, H20

123

(Handbuch der Mineralogie II. 1897. 311) nach JANNASCH (Mitteilung aus dem Manuskript) die Formeln

$$\begin{array}{l} \mbox{Lithionturmalin Si}_{12} O_{63} B_6 Al_{15} (Na, Li)_4 H_7 = \\ 12,50 H_2 O . 7,14 R_2 O . 26,79 R_2 O_3 . 53,57 (Si O_2 + B_2 O_3) \end{array} (\zeta)$$

Eisenturmalin
$$\operatorname{Si}_{12} \operatorname{O}_{67,5} \operatorname{B}_6 \operatorname{Al}_{14} \operatorname{Fe}_9 \operatorname{Na}_2 \operatorname{H}_7 =$$

9,86 H₂ O . 2,82 R₂ O . 25,35 R O . 19,72 R₂ O₂ . 42,25 (Si O₂ + B₂ O₂) (η)

 $Magnesiaturmalin Si_{12} O_{69} B_6 Al_{13} Mg_{12} Na_2 H_7 =$

9,21
$$H_2 O . 2,63 R_2 O . 31,58 R O . 17,11 R_2 O_3 . 39,47 (Si O_2 + B_2 O_3)$$
 (9)

5. V. GOLDSCHMIDT (Zeitschr. f. Krist. 1890. 17. 52 und 61) schlägt für den Turmalin die beiden Formeln (in gewöhnlicher Schreibweise) vor:

$$\begin{array}{c} Alkaliturmalin ~ \overset{1}{R}_{_{26}} \overset{1''}{R}_{_{56}} \overset{1''}{S}_{i_{31}} O_{162} \\ Magnesiaturmalin ~ \overset{1}{R}_{_{20}} \overset{1''}{R}_{_{24}} \overset{1''}{R}_{_{44}} \overset{1''}{S}_{i_{31}} O_{162}. \end{array}$$

6. A. KENNGOTT (dies. Jahrb. 1892. II. 44) sucht die damals vorhandenen Turmalinanalysen zu berechnen als Mischungen von

$$\begin{array}{l} 3 \, \mathrm{R_2} \, \mathrm{O} \, . \, \mathrm{Si} \, \mathrm{O_2} \, + \, 5 \, (\mathrm{R_2} \, \mathrm{O_3} \, . \, \mathrm{Si} \, \mathrm{O_2}) \, \, \mathrm{und} \\ 2 \, (3 \, \mathrm{R} \, \mathrm{O} \, . \, \mathrm{Si} \, \mathrm{O_2}) \, + \, \mathrm{R_2} \, \mathrm{O_3} \, . \, \mathrm{Si} \, \mathrm{O_2}, \end{array}$$

indem er B₂O₃ zu Al₂O₃, Fe₂O₃ und Mn₂O₃ schlägt.

C. RAMMELSBERG (Abh. Akad. d. Wiss. Berlin 1890;
 Suppl. zur 2. Auflage des Handb. d. Mineralchemie. 1895.
 betrachtet alle Turmaline als Mischungen von

$$\begin{array}{c} \overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}_{6}}\operatorname{Si}\mathrm{O}_{5}\\ \overset{\mathrm{I}}{\mathrm{R}_{3}}\operatorname{Si}\mathrm{O}_{5}\\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{R}_{2}}\operatorname{Si}\mathrm{O}_{5}, \end{array}$$

wo $\mathbf{\ddot{R}} = \mathbf{H}$, K, Na, Li; $\mathbf{\ddot{R}} = \mathbf{Mg}$, Ca, $\mathbf{\ddot{Fe}}$, Mn; $\mathbf{\ddot{R}} = \mathbf{Al}$, B, $\mathbf{\ddot{Fe}}$, Cr.

Das Bor wird somit nicht gesondert berücksichtigt, sondern als ein wechselnder Bestandteil von der Natur des Aluminiums behandelt.

8. S. L. PENFIELD und H. W. FOOTE (Zeitschr. f. Krist. 1899. 31. 321) veröffentlichten eine eingehende kritische Studie der bisherigen Theorien über die Turmalinzusammensetzung und kamen an Hand der früheren und zweier neuen Analysen zu der Ansicht, daß alle Turmaline von der Formel

 $\mathrm{H_{20}\,B_2\,Si_4\,O_{21}}$

und insbesondere (weil auf 4 Si in allen Turmalinen wenigstens 3 Al und 1 Mol. H₂ O vorkommen) von der weiter eingeschränkten Formel

ableitbar seien, worin H_9 ganz oder teilweise durch Metalle \dot{R} , \ddot{R} und \ddot{R} beliebig ersetzt werden kann. Kurz nachher hat PENFIELD (Zeitschr. f. Krist. 1900. **33**. 527) Einwände von F. W. CLARKE und G. TSCHERMAK gegen seine Ansichten widerlegt. Der Grad der Richtigkeit der PENFIELD-FOOTE'schen



Formel läßt sich aus den Zahlen der Tabelle II (p. 133) ersehen. Hier soll aber die graphische Darstellung der Theorie gegeben werden. Nach PENFIELD-FOOTE würden alle Turmaline durch Punkte zwischen den folgenden Extremen darstellbar sein:

Н, О $R_2 O$ $(\operatorname{SiO}_2 + \operatorname{B}_2\operatorname{O}_3)$ ROR, O, $10 H_2 O_{-5} (Si O_2 + B_2 O_3) = 66,67$ 33,33 $10 \,\mathrm{R_2}\,\mathrm{O}$. $5 \,(\mathrm{Si}\,\mathrm{O_2} + \mathrm{B_2}\,\mathrm{O_3}) =$ ----66,67 33,33 $10 \,\mathrm{R}\,\mathrm{O}$. 5 (Si $\mathrm{O}_2 + \mathrm{B}_2 \,\mathrm{O}_3$) = 33,33 66,67 $\frac{10}{3}$ R₂O₃ . 5 (SiO₂ + B₂O₃) = 4060

Diese 4 Moleküle beschreiben ein Tetraeder, dessen Projektionen in Fig. 9 durch Schraffuren kenntlich gemacht sind. Entsprechend p. 118 muß jeder Punkt im Tetraeder sich innerhalb der schraffierten Felder projizieren, alle Punkte dieser Felder sind aber nicht Projektionen von Raumpunkten im Tetraeder. Man sieht die letztere Tatsache sofort ein, wenn man den Koordinatenursprung oder Punkte in seiner unmittelbaren Nähe betrachtet, die zwar den vier schraffierten Feldern angehören, aber die Projektion des reinen oder nahezu reinen (Si $O_2 + B_2 O_3$) darstellen und somit nicht Punkten des Tetraeders entsprechen, d. h. nicht der PENFIELD-Foote'schen Formel gehorchen.

Die eingeschränkte Formel von PENFIELD und FOOTE ergibt die folgenden Extreme

Das diesen Molekülen entsprechende Tetraeder ist als Projektion in Fig. 9 durch eine doppelte Schraffur dargestellt.

9. F. W. CLARKE faßt seine Arbeiten über die Turmalinzusammensetzung (Bull. U. S. Geol. Survey. No. 125. 1895. 56; No. 167. 1900. 26; Amer. Journ. of Sc. 1899. 8. 111) in seinem Buche The Data of Geochemistry. Washington 1911. 392 (Bull. U. S. Geol. Survey. No. 491) dahin zusammen, daß die folgenden allgemeinen Formeln gelten

Al₈ ^l/₅ Si₆ B₃ O₃₁
 Al₇ ^l/₈ Si₆ B₃ O₃₁
 Al₅ ^l/₈ A₁₄ Si₆ B₃ O₃₁

wo Wasserstoff unter den Komponenten $\mathbf{\dot{R}}$ wichtig und in No. 3 $\mathbf{\ddot{R}}$ weitgehend durch $\mathbf{\ddot{R}}$ (Fe oder Mg) ersetzt ist. Wie man sieht, weichen die obigen Formeln von der PENFIELD-Foote'schen H₂₀ B₂ Si₄ O₂₁ nur sehr wenig ab.

10. H. RHEINECK (Zeitschr. f. Krist. 1899. **31.** 385) schließt sich der Formel $H_{20} B_2 Si_4 O_{21}$ im allgemeinen an, leitet aber aus den damals vorliegenden Analysen ein Schwanken zwischen $Al_8 Si_6 B_3 H_5 O_{31}$ und $Al_5 Si_6 B_3 H_{14} O_{31}$ ab.

auf chemisch-mineralogische Fragen etc.

11. G. TSCHERMAK (TSCHERM. Mitt. 1900. 19. 155, Zeitschr. f. Krist. 1901. 35. 209) führt neben α und δ (p. 122) das Molekül

$$\begin{split} \mathrm{S}_{12}\,\mathrm{B}_{6}\,\mathrm{Al}_{8}\,\mathrm{Mg}_{12}\,\mathrm{H}_{8}\,\mathrm{O}_{61} = \\ 11,\!43\,\mathrm{H}_{2}\,\mathrm{O}\,.\,34,\!28\,\mathrm{R}\,\mathrm{O}\,.\,11,\!43\,\mathrm{R}_{2}\,\mathrm{O}_{3}\,.\,42,\!86\,(\mathrm{Si}\,\mathrm{O}_{2}\,+\,\mathrm{B}_{2}\,\mathrm{O}_{3}) \end{split} \tag{z}$$

ein. Er fußt mit seinen Formeln auf einer angeblichen chemischen Analogie zwischen Turmalin und Glimmer. Daß eine solche aus der gelegentlichen Verwandlung von Turmalin in Glimmer (durch Verwitterung, Zersetzung oder Pseudomorphosierung überhaupt) keineswegs gefolgert werden darf, hat PENFIELD (Zeitschr. f. Krist. 1900. **33.** 533) überzeugend dargelegt. Weiterhin wies P. REINER (p. 123) rechnerisch nach, daß das Turmalinmolekül \varkappa TSCHERMAK'S zusammen mit α und δ dem Analysenbefund einiger Turmaline weniger gut entspricht als die Kombination α , δ , ε .

12. W. T. SCHALLER (Zeitschr. f. Krist. 1913. 51. 321) geht von der allgemeinen PENFIELD-FOOTE'schen Formel $H_{20} B_2 Si_4 O_{21}$ aus. Im übrigen schlägt er eine Anzahl Formeln vor mit einer willkürlichen Zerlegung des $H_2 O$ -Gehaltes: $3 H_2 O$ auf $12 Si O_2$ werden gesondert geführt und der Rest des $H_2 O$ zusammen mit den Alkalien dem RO zugeschlagen. Eine graphische Darstellung nach Art der Fig. 9 wäre möglich, würde aber bei der unbestimmten Fassung der Theorie wenig nützen.

13. Auch W. VERNADSKY (Zeitschr. f. Krist. 1914. 53. 273) schließt sich den Ansichten von Schaller (12) und namentlich der Formel von Penfield und Foote an, indem er die letztere spezialisiert. Er nimmt die Moleküle

M₈ Al₄ B₂ Si₄ O₂₁,
 M₁₄ Al₂ B₂ Si₄ O₂₁ und
 M₂ Al₆ B₂ Si₄ O₂₁ an,

worin M die Bestandsteile H, \dot{R} und \ddot{R} zusammenfaßt. Jedes der Moleküle läßt sich graphisch durch eine Ebene darstellen, indem man M nacheinander durch H, \dot{R} und \ddot{R} ersetzt. Die Ebenen sind dann durch je 3 Punkte mit den folgenden Koordinaten definiert:

	H_2O	$R_2 O$	\mathbf{R} O	$R_2 O_3$	$(\operatorname{SiO}_2 + \operatorname{B}_2\operatorname{O}_3)$
1.	36,36		_	18,18	45,45
		36,36		18,18	45,45
	_	—	36,36	18,18	$45,\!45$
2.	5 3 ,85			7,69	38,46
		53,85	MANTON	7,69	38,46
			53.85	7,69	38,46
3.	11,11		_	33,33	55,56
		11,11		33,33	55,56
	-		11,11	33.33	55,56



Fig. 10.

Die erste dieser Ebenen ist in Fig. 10 als Projektion schraffiert wiedergegeben. Man sieht daraus, daß die Ebene senkrecht auf der R_2O_3 -Achse steht. Die beiden anderen Ebenen sind in Fig. 10 nur durch Linien angedeutet. Mischungen von zwei oder drei der Moleküle haben ihre darstellenden Punkte zwischen den Ebenen.

Faßt man die erwähnten Theorien zusammen, so findet man:

1. Die Theorien zerfallen in zwei Gruppen: teils hat man zwei oder drei bestimmte Moleküle vorausgesetzt, die durch Mischung in beliebigen Verhältnissen alle Turmalinvarietäten ergeben sollen, teils werden eine oder mehrere Grundformeln aufgestellt, in denen ein beliebiger Ersatz von chemischen Elementen (seltener auch Radikalen) in äquivalenten Verhältnissen angenommen wird. Für die erste Gruppe wäre die Wülfing'sche, für die zweite die PENFIELDsche Theorie ein Beispiel.

2. Allgemein weisen die Theorien, bei denen das Bor gesondert aufgeführt wird, ein Verhältnis $\operatorname{Si}O_2: \operatorname{B}_2O_3 = 4:1$ auf (vergl. Tabelle p. 133).

3. Ersetzt man die ein-, zwei- und dreiwertigen Metalle durch Äquivalente Wasserstoff, so schwankt das Verhältnis Gesamtwasserstoff: Si bei den verschiedenen Theorien zwischen 56 (JANNASCH-CALB, TSCHERMAK) und 72 (JANNASCH-CALB) auf 12 Si, meist wird aber ein Verhältnis Gesamtwasserstoff: Si = 20:4 angenommen (vergl. Tabelle p. 133). —

Es sollen nunmehr die zuverlässigsten neueren Turmalinanalysen zusammengestellt und in der oben beschriebenen Weise graphisch dargestellt werden.

§ 6. Die Turmalinanalysen.

Eine genaue Turmalinanalyse gehört bekanntlich zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Erst seit RIGGS¹ (1888) sind zuverlässige Analysen des Minerals, die man auch jetzt noch als solche anerkennt, ausgeführt worden. Die in den Jahren 1850 bis 1870 von RAMMELSBERG² gemachten Analysen, wie vorzüglich auch für die damalige Zeit, genügen den heutigen Ansprüchen nicht mehr: die Wasserbestimmung ist nach RAMMELSBERG's eigener Angabe zu niedrig ausgefallen, das Eisen wurde nicht getrennt und nur als zweiwertig angesprochen, die Methoden der Kieselsäure- und Borsäurebestimmung — namentlich die letztere — sind von PENFIELD und Foore und von RIGGS abfällig beurteilt worden³. Deshalb fehlen die etwa 35 Turmalinanalysen RAMMELSBERG's in dieser

¹ Die durch Ricks' eigene Äußerung (l. c. p. 50) hervorgerufene und später oft ausgesprochene Befürchtung, daß sein Analysenmaterial nicht rein war, ist durch die Mitteilung Zeitschr. f. Krist. 1899. **31**. 341 beseitigt.

² Zusammenfassung in den Phys. Abhandl. d. preuß. Akad. d. Wiss, 1890.

³ Allerdings muß die von PENFIELD und Foote durchgeführte "Korrektion" der RAMMELSBERG'schen Analysen auch Bedenken erwecken.

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1916. Bd. II.

9

Summe	98,27 1	100,23	100,34	99,55	99,68	99,77	99,83	99,63	100,64	100,18	101,21	100,57	100,55	100,62	100,93	101,86	100,54	102, 15	99,83	101,11	101,09	
Έł	0,50	0,78	0,81	1,23	1,05	. 1,24	0,90	1,40	0,55			0,28	0,47	0,33	0,51		0,77	0,98	1,15	0,93	1,13	
$B_2 O_s$	8,73	9.58	9,46	11,03	10,70	9,90	10,22	10,05	8,00	8,37	9,93	10,14	9,64	9,49	8,94	9,84	8,34	10,74	9,09	10,81	11,00	
Si O ₂	33,72	37,72	37,78	37,06	37,52	36,77	35,79	37,29	35,84	35,29	35,64	35,41	34,73	35,48	34,88	35,69	35,50	37,40	37,05	36,72	36,96	
$Ti_2 O_3$	2.27*	ł			1	Ι			0,49*	0,91*	0,99*	1	0,27*	1,10*	0,24*	0,77*	1		ł	0,05*	0,03*	
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	4,99	0,65	0,42	0,40	0,40	0,58	0,61	0,78	3,89	5,15	2,90	-	3,18	6,68		3,65		l			-	
Al ₂ O ₈	29,19	41,14	41,25	40,53	40,08	39,12	40,06	38,91	26,10	28,51	29,41	33,75	31,69	25,83	34,58	30,79	34, 39	39,02	40,03	29,68	39,56	
MnO	0,40	1,72	1,83	1,23	0,63	5,14	5,85	0,52	1	1	Sp.	Sp.	0,16	Sp.	0,24	Sp.	Sp.	2,57	2,35		2,00	
FeO	5,14	1	1	1		1		-	4.52	6,94	6,56	13,42	10,14	7,99	14,40	5,46	14,26	2,35	2,36	0,22	2,14	
Ca O	1,70	0,90	1,03	2,58	2,44	0,77	0,90	4,10	3,25	1,71	1,65	0,17	0,36	2,03	0,20	1,54	Sp.	0,60	0,47	3,49	1,28	1
MgO	7,97	0,24	0,20	0,43	0,39	0,21	0, 19	0,30	11,91	7,63	8,00	1,57	3,47	6,90	1,32	8,12	0,51	0,20	0,32	14,92	0,15	
K2 0	0,22	0,09	0,08	0,13	0,09	0,10	0,10	0,10	0,41	0,14	0,16	0,34	0,15	0, 29	$0,0\bar{0}$	0,27	$\mathrm{Sp.}$	0,29	Sp.	0,05		
Li ₂ O	Sp.	1,13	1,01	0,11	0,66	0,59	0,18	1,03		I			1		l	1	1	1,33	0,60		1,64	
$Na_2 O$	1,04	2,12	2,39	0,80	1,58	1,47	1,22	0,76	2,63	2,65	3,03	2,08	2,85	1,92	2,70	2,53	3,43	3,59	3,18	1,26	2,10	
H ₂ 0	2,40	4,16	4,08	4,02	4,14	3,88	3,81	4,39	3,05	2,88	2,94	3,41	3,44	2,58	2,87	3,20	3,34	3,08	3,23	2,98	3,10	
No.	1	01	ന	4	ñ	9	[~··	œ	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	-

101,07	99,70	99,27	100, 29	99,66	100,23	100,06	100,40	99,53 2	99,78	100,28	99,89	100,00	99,52	100, 29	100,37	100,45	99,88	99,71	100,40	100,30	100,82	100, 31		0.11 % P, 05.
0,57	0,72	0,71	0,28	1	0,62	0,32	0,62	0,14	0,16	0,71	-	1	0,06		1	1	0,27	-			0,50	0,78		Einschl.
11,54	11,46	10,89	9,99	10,06	10,25	10, 29	10,55	9,87	10, 22	9,94	9,02	9,63	9,63	9,92	10,40	10,45	10,15	9,65	10,07	10,73	10,58	10,45	-	ist
37,74	35,86	34,01	38,07	37, 19	38,14	37,39	37,85	36,91	36,53	36, 26	35,03	34,99	34,63	34,95	35,56	35,34	35,61	36,41	36,66	37, 39	36,88	35,25		gefallen
	0,63*	0,55*	-	1			1			1	1	ł	-	0,51*	0,50*	0,36*	0,50*	1,45*	0,21*	1,07*	0,11*	0,59*		drig aus
1,58	2,56	4,37	ł		0,30	0,15	0,42	0,31	1	0,15	1,13	. 1	0,31	0.50		[0,44		ļ	1,10	I			as zu nie
38,43	23,91	28,80	42,24	42, 43	39,60	39,65	37,73	38,13	38,10	36,68	34,44	33,96	32,70	31,11	33,38	30, 49	25,29	31,27	32,84	27, 79	28,87	28,49		ich etwa
1,25	1	0,12	0,35	0,79	1,38	1,47	0,51	2,22	0,32	0,72	0,08	0,06	0,12	0,09	0,04	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.		ļ			Irscheinl
1,93	6,08	13,57	0,26	0,52	1,38	2,29	3,89	3,19	6,43	7,07	12,10	14,23	13,69	11,87	8,49	8,22	8,19	3,80	2,50	0,64	0,52	0,86		ung wal
0,66	3,04	0,58	0,56	0,57	0,43	0,49	0,49	0,38	0,34	0,17	0,24	0,15	0,33	0,81	0,53	2,32	3,31	0,98	1,35	2,78	3,70	5,09		Bestimm
0,06	11,06	0,42	0,07		1	1	0,04	0,04	1	0,16	1,81	1,01	2,13	4,45	5,44	7,76	11,07	9,47	10,35	14,09	14,53	14,58		e B, 0,-]
0,07	0,20	0,20	0,44	0,23	0,27	0,25	0,62	0,28	0,38	0,44	0,25	0,34	0,24	0,24	0,24	0,15	0,20	0,21	0,22	0,16	0,18	0,18		. daß di
1,66	1	0,10	1,59	1,73	1,34	1,71	1,34	1,61	0,95	1,05	0,07	Sp.	0,08	Sp.	1	Sp.	Sp.	1	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.		emerken
2,37	1,19	2,03	2,18	2,24	2,36	2,42	2,16	2,70	2,86	2,88	2,03	2,01	2,11	2,22	2,16	1,76	1,51	2,68	2,42	1,72	1,39	.0,94		Verf. b
3,21	2,99	2,92	4,26	3,90	4,16	3,63	4,18	3,64	3,49	4,05	3,69	3,62	3,49	3,62	3,63	3,60	3,34	3,79	3,78	3,83	3,56	3,10		¹ Die
22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	* 44		

Summe	100,01	99,77	99,76	$100,00^{1}$	100,18 ²	100,00	100,00	100,89	100, 22	99, 31	Krist. 1899.			46.	14, 325, 328.	44.	Heidelberg.
F	0,10	0,39	0,31		0,43	nicht best.	nicht best.	1,20	0,12	0,14	 eitschr. f.		113. 283.	1888. 35.	913. 51. 32	389. 15. 3	litzBer.
$B_2 O_3$	10,28	10,65	10,60	(8, 12)	(8, 25)	(11, 36)	(10,57)	10,28	11,47	11,11	 TOOTE, Z		lberg. 19	. of. Sc.	Krist. 1	Krist. 18	SECHT, S
$\operatorname{Si}O_2$	37,89	37,57	36, 72	36,38	38,49	35,46	36,51	37,05	35,15	36,98	H. W. I		t. Heide	r. Journ	eitschr. f	schr. f.	nd K. F
Ti ₂ O ₃	0,04	Sp.	0,06	1	1	1	nicht best.	0,56	3,43	0,02	 IELD Und	33.	, Disser	es, Ame	ALLER, Z	ER, Zeit	LFING U
$\mathrm{Fe_{2}O_{3}}$	1	1		1				0,44	1,67	I	L. PENF	2 und 3	REINER	B. RIG	T. ScH/	SCHARIZ	A. Wü
Al ₂ O ₃	43,85	42,18	41,27	39,77	41,49	29,58	30,00	28,61	25,30	32,77	21. S.	31. 332	-24. P.	-44. R.	-47. W	49. R.	54. E.
Mn O	0,11	0,24	1,48	2,83	0,60	I	1	I	1		4. 20,		la 22-	25-	45-	s- 48,	an 50-
Fe O	0,11	0,19	1,13	4,17	0,35	0,45	0,74	1,31	5,21	3,85	ral. 191		ires de	387 ff.	1 34.	: "Leben	deutsche
Ca O	0,07	1,20	0,87	1	0,82	5,13	3,91	2,97	3,57	0,26	de Miné		, Mémo	910. 36.	, 26 un	ation mit	Ber. d.
Mg O	1	1	1	l	1	14,04	12,84	13,66	10,16	9,59	. franç.		R. SAB07	enève. 1	en. 1890	· Disserta	KALB),
$\mathbf{K_2}$ O	I	1	1	0,93	2,14	0,20	0,54	0,31	0,28	0, 19	ull. Soc.		R und H	t. de Ge	Göttinge	B (in der	r sich]
Li ₂ O	1,66	1,92	1,76	1,54	1,68	nicht best.	nicht best.		0,15		Sigg, B		WUNDE	Hist. na	Dissert.	d G. CAL	be Auto
Na ₂ O	2,43	2,05	2,23	1,93	1,32	0,23	0,72	1,45	0,83	1,42	und H.		ARC, M.	rs. et d'	KALB, I	NASCH UN	t dersel
H ₂ O	3,47	3,38	3,33	4,29	4,61	3,55	4,17	3,05	2,88	2,98	 DUPARC	18.	L. DUP.	de Phy	G. W.	. P. JANI	f" nenn
No.	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	1. L.	37.	28.	Soc.	9, 10.	11-19	lau

 1 Einschl. 0,05 % S
n $0_{2}.$ — 2 0,18 % wäre als 0-Äquivalent des F abzuziehen.

chem. Ges. 1889. 22. 219.

Akad. d. Wiss. Math. nat. Kl. Abt. A. 1913. 20. Abh.

132 H. E. Boeke, Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie

Fundort	Sewersky, Ural.	Antsongombato, Antsibaré,) Madagaskar.	Maroando, Antsibaré, Madagaskai		Tsilaisina, Antsibaré, Madag.	0	Antaboko, Antsibaré, Madag.	Pierrepont, N. Y., U. S. A.	Ramfossen, Norwegen.	Snarum, Norwegen.	Alabaschka, Ural.	Piedre blanca, Mexico.	Tamatawe, Madagaskar.	Mursinsk, Ural.	Ohlapian, Ungarn.	Buchworth, Australien.	
$B_2 O_3$	0,89	0,88	0,86	1,03	(),98	0,93	0,98	0.93	0,77	0,78	0,96	0,99	0,96	0,92	0,88	0,95	0,81	
${ m Si}$ 0_2	4,00	2	ų	"	4	'n	£	я	'n	2	2	ĸ	ĸ	2	4	"	£	
Äquiv. H	20,81	20,07	20,01	20,15	19,60	19,81	20,60	19,87	19,95	20,14	19,92	19,70	20,41	19,05	20,23	20,46	19,86	
$\operatorname{Si}O_2 + \operatorname{B}_2O_3$ e	46,41	50,19	50,21	51,95	51,33	50,46	50,08	49,91	43,63	45,68	46,41	48,26	46,96	47,56	47,41	46,13	47,32	
${ m R_2~O_8} { m d}$	22,55	26,75	26,77	26,85	26,13	25,95	.26,80	25,25	17,44	20,58	19,82	21,76	21,83	19,85	22,82	20,73	22,49	
R O c	20,70	3,04	3,24	4,98	4,12	6,14	6,99	5,75	25,64	20,50	20, 22	15,07	15,52	20,92	16, 12	19,21	14,11	
$\mathbf{R_{a}}_{\mathbf{b}}0$	1,30	4,80	4,82	1,20	3,21	2,99	1,81	3,12	2,88	2,87	3,21	2,44	3,12	2,24	2,95	2,75	3,70	
H ₂ 0 a	9,04	15,21	14,94	15,01	15,22	14,46	14,32	15,96	10,42	10,36	10,34	12,48	12,57	9,41	10,69	11,19	12,40	
No.	1	2	က	4	ŭ	9	2	œ	6	10	11	12	13	14	15	16	17	

Tabelle II. Molprozente, Verhältnis Äquiv. $H: Si O_s : B_2 O_3$ und Fundort.

Fundort	Barra do Perahy, Brasilien.	Brasilien.	De Kalb, N. Y., U. S. A.	Haddam Neck, Conn.	Brasilien.	Pierrepont, N. Y., U. S. A.	St. Andreasberg, Harz.	Rumford, Maine, U. S. A.	Calhao, Minas Geraes.	Auburn, Maine, U. S. A.	Calhao, Minas Geraes.	Auburn, Maine, U. S. A.	Calhao, Minas Geraes.	Rumford, Maine, U. S. A.	Auburn, Maine, U. S. A.	Paris, Maine, U. S. A.	Auburn, Maine, U. S. A.	Calhao, Minas Geraes.	
$B_2 O_3$	0,99	0,87	1,01	1,03	1,05	1,10	1,10	0,90	0,93	0,93	0,95	0,96	0,92	0,96	0,94	0,89	0,95	0,96	
${ m Si}$ 0_2	4,00	2	2	4	2	а	4	а	а	4	а	2	4	2	я	*	я	4	
Äquiv. H	19,41	19,63	19,63	19,67	19,02	18,34	19,15	20,14	20,59	19,37	19,72	19,17	19,74	19,72	20,04	20,56	20,14	20,18	
$\operatorname{Si} \operatorname{O_2} + \operatorname{B_2} \operatorname{O_3} \\ \operatorname{e} \\ \operatorname{e} \\ \operatorname{e} \\ \operatorname{O_3} \\ \operatorname{O_3} \\ \operatorname{O_3} \\ \operatorname{O_3} \\ \operatorname{O_3} \\ \operatorname{O_3} \\ \operatorname{O_4} \\ \operatorname{O_6} \\ O$	51,01	50,67	45,55	51, 25	52,46	47,01	49,83	50,36	50,12	50,87	50,55	50,58	. 49,75	50,12	48,60	46,86	47,42	46,91	
$R_2 O_3 d$	25,17	26,67	17,35	25,77	25,61	15,77	21,67	26,88	27,36	25,43	25,63	24,15	24,77	24,84	23, 53	22,71	21,96	21,20	
R O c	5,58	5,60	25,99	5,63	3,83	25,61	14,64	1,32	1,89	3,03	4,04	4,61	5,52	6,67	7,56	14,43	14,97	16,53	
$\mathbf{R_2^0}$	6,96	4,86	1,23	5,90	6,27	1,32	2,64	6,05	6,35	5,60	6,52	5,59	6,62	5,45	5,63	2,49	2,38	2,58	
H ₂ 0 a	11,27	12,21	9,87	11,45	11,82	10,29	11,23	15,38	14,28	15,09	13,28	15,08	13,35	12,91	14,70	13,52	13,27	12,76	
No.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	

.

In the second se	Haddam, Conn.	Nantic Gulf, Baffinsland, N. Amer.	Stony Point, N. Carol.	Pierrepont, N. Y., U. S. A.	Monroe, Conn.	Orford, N. H., U. S. A.	Gouverneur, N. Y., U. S. A.	De Kalb, N. Y., U. S. A.	Hamburg, N. J., U. S. A.	Elba.	911-10 - E	Mesa Granue, Cant.		Schuttennolen, Bonmen.		Ceyton.	Macomb, N. Y., U. S. A.	Ceylon.	Posten Sonjo, Ostafrika.	
	0,96	1,01	1,02	0,98	0,91	0,95	0,99	0,99	1,02	0,93	0,98	0,99	0,77	0,74	1,10	1,00	0,96	1,12	1,03	0,95
	4,00	4	2	2	ñ	я	я	я	я	я	а	2	я	£	я	4	"	я	n .	4,00
-	20,20	20,24	20,20	19,24	19,99	20,19	19,23	19,70	20,55	20,11	19,91	20,29	21,15	20,07	20,17	20,18	19,08	19,42	18,89	19,88
	46,14	47,02	45,56	44,62	45,82	45,81	45,41	44,82	43,94	51,82	51,68	50,82	46,79	48,90	44,44	44,57	46,03	46,73	48,90	Mittel
	19,90	21,02	18,64	15, 39	19,52	19,67	16,44	16,65	16,93	28,69	27,51	27,01	25,31	26, 25	17,14	17,30	17,34	17,63	20,31	
-	18,65	16,75	21,55	27,14	18,86	19, 23	23,95	25,49	27,81	0,29	1,83	3,48	6,37	1,81	26,41	23,48	24,79	24, 29	18,75	
	2,45	2,38	1,86	1,60	2,80	2,52	1,73	1,43	1,02	6,34	6,49	6,34	6,02	6,47	0,34	1,02	1,61	1,34	1,57	
	12,85	12,83	12,38	11,25	12,99	12,78	12,48	11,61	10,30	12,87	12,50	12,35	15,50	16,55	11,68	13,64	10,23	10,01	10,47	
-	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52 .	53	54	

Zusammenstellung. Ihre Eintragung in die graphische Darstellung läßt sich aber sehr leicht nachholen, falls der Leser den Wunsch hat. Dasselbe gilt von etwa 10 mehr gelegentlich ausgeführten Turmalinanalysen verschiedener Autoren¹, wo es sich nicht darum handelte, die Frage nach der allgemeinen chemischen Formel des Minerals der Lösung näher zu bringen.

Zu den Analysen von SCHARIZER (1889) ist zu bemerken, daß das Eisen nicht nach Oxydationsstufen getrennt bestimmt wurde. Die Analyse der blauschwarzen Varietät des untersuchten Vorkommens (Schüttenhofen, Böhmen) mit angeblich 13,36 % FeO ist daher unbrauchbar. In der blaugrünen Abart ist das Eisen nach der Fußnote I. c. p. 345 tatsächlich nahezu vollständig als Oxydul vorhanden, in der roten ist der Eisengehalt überhaupt sehr gering. Weiterhin bestimmte Scharizer die Borsäure nur aus der Differenz der Analysensumme gegen 100 und ist der angegebene K_2 O-Gehalt besonders in No. 49 unwahrscheinlich hoch. Die beiden Analysen No. 48 und 49 sind daher nur unter Vorbehalt miterwähnt.

Die Analysen von DUPARC, WUNDER und SABOT (1910) wurden sicherlich sehr sorgfältig ausgeführt; nur ist zu bemerken, daß auf Titan keine Rücksicht genommen und daß das Eisen nur als $Fe_2 O_3$ bestimmt wurde. Der letztere Umstand fällt jedoch bloß beim schwarzen Turmalin von Tsilaisina (Madagaskar) ins Gewicht, dessen Analyse aus dem Grunde nicht mitaufgenommen worden ist.

Die von REINER (1913) und von Wülfing und Becht (1913) mitgeteilten Analysen stammen aus dem Laboratorium des Herrn Dittrich in Heidelberg.

Unter den von Schaller (1913) veröffentlichten Analysen ohne Trennung des Eisens sind diejenigen der schwarzen Turmaline von Ramona, Calif., und Lost Valley, Calif., mit über 11 % FeO aus diesem Grunde unbrauchbar. Die Annahme Schaller's, daß der Ferrigehalt sekundärer Natur und

¹ Siehe z. B. HINTZE, Handb. d. Mineral. II. 1897. 363; PENFIELD und FOOTE, Zeitschr. f. Krist. 1899. 31. 342. Eine nach der Angabe sehr sorgfältig ausgeführte Analyse des Turmalins von Urulga, Sibirien, findet sich noch bei R. PRENDEL, Zeitschr. f. Krist. 1892. 20. 93. Die Angabe für K₂ O und Na₂ O entspricht aber nicht der aus der Analyse abgeleiteten Formel, so daß eine Verwechslung vorzuliegen scheint.

N Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1916. Bd. II.



-

beim Pulverisieren entstanden sei, wurde durch anderweitige genaue Turmalinanalysen als nicht stichhaltig erwiesen.

Entsprechend p. 111 ist der Titangehalt als Ti_2O_3 angeführt. Wo der Autor TiO_2 angab, ist dies durch ein * kenntlich gemacht.

In bezug auf die Borsäure möge noch erwähnt werden, daß F. Noll (siehe Dissertation P. REINER, Heidelberg 1913, 315) auf Grund einer neuen Bestimmungsmethode die Angabe des Gehaltes an diesem Bestandteil in einigen früheren Analysen (von JANNASCH-CALB, RIGGS u. a.) für 1-2% zu niedrig hält.

In Tabelle II ist zur Prüfung der allgemeinen Turmalinformel von PENFIELD und FOOTE H_{20} Si₄ $B_2 O_{21}$ das Verhältnis Äquivalente $H : Si O_2 : B_2 O_3$ miteingetragen. Das Verhältnis Äquivalente $H : Si O_2$ ist bei den meisten Analysen trotz der erheblichen Veränderlichkeit im Gehalte an den einzelnen Basen sehr nahe bei 20:4. Der Mittelwert bei den 54 Analysen beträgt 19,88:4,00.

Das Molverhältnis $B_2 O_3 : Si O_2$ ist meist etwas und in einigen Fällen ziemlich viel kleiner als 1,00:4,00. Das Mittel 0,95:4,00 nähert sich aber sehr dem Verhältnis 1:4. Hierbei ist zu bedenken, daß nach den neuesten Untersuchungen von F. Noll (s. oben) der Borgehalt in den früheren Analysen eher zu niedrig als zu hoch bestimmt worden ist.

Nach Obigem ist es sehr wahrscheinlich, daß die allgemeine Formel $H_{20}Si_4B_2O_{21}$ von PENFIELD und Foote für den Turmalin streng gültig ist.

Es sind nunmehr noch die Grenzen der Veränderlichkeit im Gehalt der einzelnen Basen und des Wasserstoffs aus den Projektionen des vierdimensionalen Turmalin-Mischkristallkörpers zu ersehen.

§ 7. Graphische Darstellung und Schlußfolgerungen.

In Fig. 11 sind die Werte a, b, c und d für den Gehalt an den einzelnen Turmalinkomponenten nach dem p. 114 beschriebenen Verfahren eingetragen. Die Zahl e für $\operatorname{SiO}_2 + \operatorname{B}_2\operatorname{O}_3$ ergänzt die Summe a + b + c + d zu 100. Die Punkte in den vier Projektionsebenen sind durch Kurven umgrenzt, die somit die Projektionen des vierdimensionalen Turmalin-Mischkristallkörpers umspannen. Wie es früher beim Granat, Augit und Glimmer (vergl. p. 109) ausgeführt wurde, besitzen diese Grenzkurven nur einen vorläufigen Charakter. Besonders im vorliegenden Falle wird die geringe Zahl der verfügbaren Daten eine spätere Korrektur wohl notwendig machen.

Aus Fig. 11 sind die Beziehungen der Komponenten, deren Koordinatenachsen je einen Quadranten umschließen, unmittelbar ersichtlich, nicht aber die Beziehung zwischen den Komponenten H_2O und RO, R_2O und R_2O_3 . Um auch diese Komponenten in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit zu veranschaulichen, braucht man nur die Reihenfolge der Komponenten bei der graphischen Darstellung zu ändern. So ist in Fig. 12 die Reihenfolge $H_2O - RO - R_2O - R_2O_3$ gewählt. Andere Reihenfolgen würden nichts Neues bieten.

Die Neigung der Projektion I in Fig. 12 zeigt, daß der Molprozentgehalt an H_2O mit zunehmendem RO-Gehalte abnimmt. Aus Fig. 11 war diese Abhängigkeit nur beim Vergleich der Zahlen der einzelnen Punkte in den Quadranten I und II ersichtlich. Weiterhin bietet Fig. 12 im III. Quadranten noch eine neue Projektion. Die Projektionen im II. und IV. Quadranten entsprechen denjenigen der Fig. 11, teilweise unter Vertauschung der Koordinatenrichtungen.

In den Projektionen des II. und III. Quadranten der Fig. 11, des I. und II. der Fig. 12 zeigt sich eine ziemlich breite Lücke zwischen RO-armen und RO-reichen Turmalinen. Es erhebt sich die Frage, ob hier eine wirkliche Mischungslücke vorliegt, oder ob Turmaline dieses mittleren Gebietes zwar möglich, aber bislang noch nicht vorgekommen sind. Das letztere ist wohl das wahrscheinlichere. Daß eine turmalinerzeugende Lösung alle zum Eintritt in den Mischkristall fähigen Bestandteile in Mengen von derselben Größenordnung enthält, wird wohl die Ausnahme bilden, ein Vorherrschen entweder der Alkalien oder der zweiwertigen Metalle ist jedenfalls häufiger zu erwarten. Entsprechend würden dann die Turmaline des mittleren Gebietes selten sein. In dieser Frage muß von zukünftigen Analysen die Entscheidung erwartet werden. Sollte eine wirkliche Mischungslücke vorliegen, so kann es sich nur um Isomorphie mit beschränkter Mischkristallbildung (nicht Isodimorphie) handeln, wie es aus den sehr geringen Unterschieden im Fundamentalwinkel bezw.



kristallographischen Achsenverhältnis und aus der Änderung der optischen Konstanten bei den Lithion- und den MagnesiaEisenturmalinen hervorgeht (vergl. besonders E. A. Wülfing, Progr. Landwirtsch. Akad. Hohenheim. 1900).

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die nahezu ROfreien Alkaliturmaline eine recht konstante Zusammensetzung besitzen, die dem RIGGS'schen Molekül α (12SiO₂.3B₂O₃. 4 H₂O.8 Al₂O₃.2 (Na, Li)₂O) mit großer Annäherung entspricht. Hiermit ist die Zuspitzung des Mischungsfeldes in den Projektionen II und III der Fig. 11 und 12 im Einklang. Demgegenüber ist für die RO-reichen Turmaline ein weites Schwanken des Gehaltes an dieser Komponente möglich, was durch eine umgekehrte Änderung im R₂O₃-Gehalte kompensiert wird, so daß die Summe der H-Äquivalente konstant bleibt.

Die Form des Mischungsfeldes in der Projektion II zeigt, daß ein hoher Gehalt an Komponente RO ein Zurücktreten von R_2 O bedingt. Die Komponenten R_2 O und RO können aber im Turmalin nicht gleichzeitig fehlen; diese Tatsache findet in der Grenze des Feldes im Quadranten II in der Gegend des Koordinatenursprungs ihren Ausdruck.

Bei der Deutung der Fig. 11 und 12 ist darauf zu achten, daß Projektionen die Gestalt eines Körpers nicht restlos wiedergeben. So liefert eine dreidimensionale Kugel mit einem beliebigen Hohlraum im Innern als Umriß der Projektion immer, eine durchbohrte Kugel im allgemeinen einen Kreis. Vermehrt man die Zahl der Projektionen, so wird der Schluß auf die Form des projizierten Körpers dadurch sicherer. Deshalb sind auch die Projektionen des Turmalinmischkörpers in Fig. 11 und 12 nebeneinander zu verwenden. Weiterer Aufschluß wäre aus Durchschnitten des Körpers zu erhalten. Bei Mischkörpern wie denjenigen des Augits und Glimmers im dreidimensionalen, des Turmalins im vierdimensionalen Raum sind aber kleinere Einbuchtungen und Löcher wenig wahrscheinlich. Zusammenfassend kann man somit sagen: Vorausgesetzt, daß die Umgrenzungen in Fig. 11 und 12 der Variabilität der Turmalinkomponenten genau entsprechen, mit anderen Worten exakte Projektionen des Turmalinmischkörpers darstellen, so muß jeder Turmalinpunkt sich innerhalb dieser Umgrenzungen projizieren, aber nicht

jeder Punkt innerhalb der Umgrenzungen entspricht einem möglichen Turmalin.

In Fig. 11 sind auch die von verschiedenen Forschern zur Deutung der Turmalinzusammensetzung angenommenen Moleküle eingetragen¹. Diese Moleküle bilden die folgenden Kombinationen:



Verbindet man die drei Punkte jeder Kombination in den Projektionen durch gerade Linien, so fallen immer eine Anzahl Turmalinpunkte außerhalb der so gebildeten Dreiecke. Daraus geht entsprechend p. 117 hervor, daß keine dieser Theorien geeignet ist, die veränderliche Turmalinzusammensetzung wiederzugeben.

Fig. 13 zeigt die Projektionen der Fig. 11 im richtigen Größenverhältnis innerhalb der Projektion des ganzen

 1 In Fig. 11 und Fig. 8 p. 123 ist die Lage von ε zu korrigieren. besonders in der Richtung der H2 O-Achse.

Pentaeders. Vergleicht man die 4 Mischungsfelder in den 4 Quadranten mit der graphischen Darstellung der reduzierten PENFIELD-FOOTE'schen Formel $H_9 Al_3 (BOH)_2 Si_4 O_{19}$, wie sie in Fig. 9 (p. 125) durch doppelte Schraffur angegeben war, so zeigt sich (Fig. 14), daß die Projektionen des Turmalinmischkörpers allerdings innerhalb der entsprechenden theoretischen Felder liegen. Aber ein erheblicher Teil der festen Lösungen, die der Formel $H_9 Al_3 (BOH)_2 Si_4 O_{19}$ entsprechen würden, ist nach dem bisherigen Befunde des Naturvorkommens ausgeschlossen, so daß diese Formel als Ausdruck für die Turmalinzusammensetzung keinen Nutzen bietet.



Fig. 14.

Es bleibt nunmehr noch die Frage zu untersuchen, ob die Punkte des Turmalinmischkörpers im vierdimensionalen Raume vielleicht einem S₃ oder S₂ angehören. Dieses ist aus den Projektionen nicht unmittelbar ersichtlich, kann aber durch die Konstruktionen p. 118 und 119 entschieden werden. Als S₃ kommt nur derjenige in Betracht, der die Tetraederdarstellung der PENFIELD-Foote'schen Formel H_{20} Si₄ B₂ O₂₁ enthält. Ein beträchtlicher Teil der untersuchten Turmaline fügt sich ja dieser Formel mit großer Annäherung. Der betreffende S₃ ist im Interesse genauer Zeichnungen, aber unter Anlehnung an die Gestalt der Projektionen Fig. 11 durch die folgenden willkürlichen Punkte PQRS, die der PENFIELD-Foote'schen Formel entsprechen und nicht in einer Ebene liegen, bestimmt:





In Fig. 15 ist die Konstruktion der p. 119 ausgeführt für Analyse 37, die sich der Formel von PENFIELD und FOOTE sehr annähernd (wohl innerhalb der analytischen Fehlergrenze)

¹ Gleich a von RIGGS.

fügt. Die Punkte $\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4$ bilden nahezu ein Rechteck mit den Kanten parallel den Koordinatenachsen. Man sieht hieraus, wie sich die Abweichungen der Analyse in der Figur



Fig. 16.

äußern. Fig. 16 gilt für Analyse 23, die von der theoretischen Formel ziemlich weit abweicht. Hier ist $\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4$ keineswegs ein Rechteck und der Punkt 23 des vierdimensionalen Raumes liegt somit nicht im S₃ (PQRS). Durch diese beiden Konstruktionen ist schon der Beweis geliefert, daß die Turmalinpunkte nach den bisher vorliegenden Analysen keinem S_3 innerhalb des vierdimensionalen Raumes angehören. Zur näheren Begründung dieses Schlusses läßt sich die Konstruktion leicht auch auf weitere Turmalinpunkte anwenden.

Es bestände nun noch die Möglichkeit, daß die Turmalinpunkte, welche der PENFIELD-FOOTE'schen Theorie entsprechen und somit im S_3 (PQRS) liegen, einer Ebene S_2 innerhalb dieses S_3 angehören. Für die Punkte des S_4 , durch welche kein S_3 gelegt werden kann (also in unserem Spezialfall: für die Turmaline, welche der Formel von PENFIELD und FOOTE nicht genügen), ist die Möglichkeit der Zugehörigkeit zu einem S_2 ausgeschlossen. Die Prüfung, ob eine S_2 für die Darstellung der annähernd der Formel H_{20} Si₄ B_2 O₂₁ genügenden Turmaline angegeben werden kann, läßt sich nach p. 118 leicht ausführen. Es zeigt sich dann, daß eine solche S_2 nicht vorhanden ist. Die Turmaline dieser besonderen Klasse können somit nicht durch die Mischung von drei Molekülen erhalten werden, wohl aber durch eine solche von vier Molekülen.

Betrachtet man die Turmaline, deren Verhältnis Äquiv. $H: Si O_2: B_2 O_3$ von 20,00:4,00:1,00 um nicht mehr als 3 % abweicht (also zwischen 19,40:4,00:0,97 und 20,60:4,00:1,03 schwankt) gesondert, so liegen die Projektionspunkte im III. Quadranten der Fig. 11 nahezu auf einer geraden Linie. Ergäbe die Verbindung dieser Punkte in Wirklichkeit (also unter Ausschluß jeden Analysenfehlers) eine Gerade, so würde daraus noch keineswegs hervorgehen, daß die Punkte der betreffenden Turmaline einem S_2 angehören, sondern nur, daß die Mengen der Komponenten RO und $R_2 O_3$ in einer gegenseitigen linearen Beziehung veränderlich sind. Die Punkte würden also einem S_3 angehören und nur aus der Mischung von vier Molekülen berechnet werden können (vergl. p. 119). —

Natürlich wäre es leicht, an Hand der Fig. 11 und 12 fünf bestimmte Moleküle zu wählen, durch deren Mischung in beliebigen Verhältnissen alle bisher analysierten Turmaline dargestellt werden könnten. Ein solches Verfahren bliebe aber willkürlich und hypothetisch, während wir uns mit der gegebenen Darstellung der Mischungsgrenzen mit den Komponenten H_2O , R_2O , RO, R_2O_3 und $(SiO_2 + B_2O_3)$ auf durchaus festem Boden befinden. Daß der Turmalin mit seiner ausgesprochenen Neigung zur Mischkristallbildung sich trotzdem immer auf die einfache Formel $H_{20}Si_4B_2O_{21}$ zurück-

10

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1916. Bd. II.

führen ließe, ist schon mehr, als man nach den neueren Erfahrungen über die Bildung von festen Lösungen bei Silikaten mit Komponenten von ganz verschiedener chemischer Natur erwarten sollte. (Sie dürfte sich aber durch die Theorie der Atomgruppen im Raumgitter begründen lassen.)

Zukünftige Analysen werden zeigen, ob die bisher gefundenen Abweichungen von der Formel H_{20} Si₄ B_2 O₂₁ auf Irrtum beruhen, und es ermöglichen, die hier angebahnte statistische Untersuchung mit einem reicheren Zahlenmaterial weiterzuführen.

Zusammenfassung.

1. Für die eindeutig-quantitative graphische Darstellung der Komponentenmengen in Fünf- und Mehrstoffsystemen eignen sich die Methoden der mehrdimensionalen Geometrie. Besonders einfach werden die Verhältnisse im vierdimensionalen Raume, welche näher erörtert werden. Es werden behandelt: das Koordinatensystem; die Darstellung von Punkten (S_0) , Geraden (S_1) , Ebenen (S_2) und dreidimensionalen Räumen (S_3) im vierdimensionalen Raum (S_4) ; die Prüfung, ob drei Punkte einem S_1 , vier Punkte einem S_2 und fünf Punkte einem S_3 angehören. Diese Methoden können für zahlreiche Probleme der Chemie und Mineralogie nützlich sein.

2. Die allgemeine Darstellungsmethode wird auf den Turmalin angewandt zur Ermittlung der Grenzen der Mischkristallbildung in diesem Mineral. Als Komponenten gelten $H_2 O$, $R_2 O$ (= $Na_2 O + Li_2 O + K_2 O$), RO (= Mg O + Ca O +Fe O + Mn O), $R_2 O_3$ (= $Al_2 O_3 + Fe_2 O_3 + Ti_2 O_3$) und (Si $O_2 +$ $B_2 O_3$).

3. Die zahlreichen Theorien über die Turmalinzusammensetzung werden zusammengestellt und von dem unter 1. und 2. genannten Standpunkte betrachtet.

4. 54 zuverlässige neuere Turmalinanalysen werden als Punkte des vierdimensionalen Raumes eingetragen und diskutiert.

5. Unter den Theorien der Turmalinzusammensetzung scheint diejenige von PENFIELD und Foote richtig zu sein, wenn sie auch die Frage nach den Grenzen der Veränderlichkeit der Turmalinmischkristalle noch nicht löst: ersetzt man die Metallatome des Turmalins durch Äquivalente Wasserstoff, so ist das Verhältnis Gesamtwasserstoff: $\text{Si} O_2 : \text{B}_2 O_3$ nahezu gleich 20:4:1 (Mittel aus den 54 Analysen 19,88:4,00:0,95). Der Turmalin könnte danach auf die Formel $\text{H}_{20} \text{Si}_4 \text{B}_2 O_{21}$ zurückgeführt werden.

6. Die einzelnen Turmalinpunkte im S_4 gehören keinem gemeinsamen S_3 oder S_2 an. Wäre die Penfield-Foote'sche Formel streng gültig, so müßten alle Turmalinpunkte dem

durch diese Formel bedingten S_3 (ein Tetraeder) angehören. Es bleibt der Zukunft überlassen zu entscheiden, ob die Abweichungen von der Formel H_{20} Si₄ B_2 O₂₁ auf Analysenfehlern beruhen oder ob diese Formel der Wirklichkeit nicht entspricht.

7. Die statistisch abgeleiteten Grenzen der Mischkristallbildung im Turmalin sind als Grundlage für weitere Forschungen über diese Frage zu betrachten.

Frankfurt a. M., Min.-petr. Inst. d. Univ., im März 1916.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und</u> <u>Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: 1916_2

Autor(en)/Author(s): Boeke Hendrik Enno

Artikel/Article: <u>Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie auf</u> chemisch-mineralogische Fragen, die Zusammensetzung des Turmalins. 109-148