

Die Gitterkonstanten der Turmaline

Autor(en): **Epprecht, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **33 (1953)**

Heft 2

PDF erstellt am: **19.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-26453>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Gitterkonstanten der Turmaline

Von *W. Epprecht*, Zürich

1. Einleitung

In neuerer Zeit sind mehrere Versuche gemacht worden, die Kristallstruktur des Turmalines zu bestimmen, und zwar von *BUERGER* und seinen Mitarbeitern *PARRISH* [1], *HAMBURGER* [2] und *G. DONNAY* [3] einerseits, von *BELOV* und *BELOVA* [4] andererseits. Schliesslich haben auch *ITO* und *SADANAGA* [5] eine Bestimmung der Turmalinstruktur durchgeführt. Die drei Forschergruppen (*BUERGER*, *BELOV*, *ITO*) kamen dabei z. T. auf voneinander abweichende Resultate. Sie benützten jedoch für ihre Untersuchungen auch z. T. recht verschieden zusammengesetzte Turmaline, nämlich einen Na-Ca-Fe-Turmalin (vermutlich rosa gefärbt, von der Etta Mine, South Dakota) [1], einen farblosen Na-Mg-Turmalin von Dekalb N. Y. [2, 3], ferner einen rosagefärbten Na-Li-Rubellit von Brasilien [5] und schliesslich einen (? Na)-Mg-Turmalin (Dravit) [4]. Die Kristallstrukturbestimmungen beruhen somit auf einem chemisch recht unterschiedlichen Material, so dass bei der relativ komplizierten Turmalinzusammensetzung daran gedacht werden muss, dass es unter Umständen nicht nur einen Turmalin-Strukturtypus gibt, sondern mehrere Untertypen. Es ist denkbar, dass sich chemisch stark verschiedene Turmaline z. B. in der Anordnung der SiO_4 -Tetraeder zu Si_6O_{18} -Ringen unterscheiden, indem der hexagonale Ring [5] mehr oder weniger stark di-trigonal deformiert sein kann [3] (Gegensatz der Strukturvorschläge von *BUERGER* [3] und *ITO* [5]). Es wäre auch zu überprüfen, ob den sehr stark verschiedenen Strukturvorschlägen von *BUERGER* [3] und *ITO* einerseits und *BELOV* [4] andererseits chemisch bedingte, reale Strukturunterschiede zugrunde liegen.

Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Struktur des Turmalines näher untersuchen zu können, wurden Proben aller chemisch analysierten Turmaline der Sammlung der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, zusammengetragen. Ferner sandte uns *C. KURY-*

LENKO (Faculté des Sciences, Université de Paris) eine Anzahl seiner analysierten Turmaline, über welche er bereits einige Arbeiten veröffentlicht hat [6, 7, 8, 9]. Auch Herr Prof. J. JAKOB stellte uns eine Reihe analysierter Turmaline zur Verfügung; schliesslich sandte uns G. Cocco zu Vergleichszwecken einen von ihm untersuchten asbestartigen Turmalin [11]. Es sei allen Genannten an dieser Stelle für die Überlassung ihrer Turmaline bestens gedankt.

Schon eine die bisherige Literatur berücksichtigende Gegenüberstellung der meist nur roh ermittelten Gitterkonstanten von Turmalinen zeigt, dass dieselben nicht unbeträchtlichen Schwankungen unterworfen sind. Dies geht deutlich aus Tabelle 1 hervor, in welcher sämtliche uns zugänglichen Bestimmungen zusammengestellt sind.

Tabelle 1. *Literatur-Angaben über die Gitterkonstanten von Turmalinen*

Nr.	Fundort des Turmalins	Chemismus	Zitat	Gitterkonstant.		$c_0 : a_0$
				a_0 kX	c_0 kX	
I	Etta Mine (S. Dakota)	Fe-Na-Ca-	BUERGER [1]	15,928	7,151	0,449
II	Dekalb N. Y.	Mg-Ca-Na-	BUERGER [2, 3]	15,951	7,24	0,4545
III	Andreasberg	Na-Fe-	BUERGER [2]	16,01	7,18	0,448
IV	Brasilien	Na-Li-(Rubellit)	ITO [5]	16,0	7,17	0,448
V	?	Na-Mg-(Dravit)	BELOV [4]	16,00	7,24	0,452
VI	?	?	KULASZEWSKI [10]	16,23	7,26	0,447
VII	Doubrova (Böhmen)*	Na-Mg-(Dravit)	KURYLENKO [9]	15,676	7,034	0,448
VIII	Lipovaia (Ural)	Al-Na-(Rubellit)	„ [6]	16,01	7,11	0,444
IX	Brasilien	Li-Na-Al-	„ [6]	15,95	7,08	0,444
X	Moravie (Doubrova)*	Mg-Na-(Dravit)	„ [6]	15,75	6,86	0,436
XI	Elba und Alzo	? (asbestartig)	COCCO [11]	16,12	7,17	0,445
XII	Grundesund	?	MACHATSCHKI [12]	16,02	7,22	0,451
XIII	San Diego	Na-Li-Fe-	„ [12]	15,81	7,10	0,448
XIV	Pala (Cal.)	?	„ [12]	15,87	7,13	0,448
XV	Uton	?	JANSEN [13]	?	7,30	?
XVI	Campolungo	Mg-Na-	GÜBELIN [14]	15,96	7,14	0,447
XVII	?	? (grün)	BARNES [30]	15,85	7,07	0,446

*) Die in [6, 9] zitierte Fundstelle von Böhmen oder Mähren (Moravie) bezieht sich lt. brieflicher Mitteilung von C. KURYLENKO auf die Lokalität Doubrova. Es könnte eine Verwechslung mit der gut verbürgten Fundstelle Dobrava (bei Unterdrauburg a. d. Drau) vorliegen, von welcher die Kristalle E und I (Tabelle 2) und 15 (Tabelle 3) stammen.

Nach diesen Angaben schwankt a_0 mindestens zwischen den Extremwerten 15,676 und 16,23 kX, c_0 zwischen 6,86 und 7,30 kX, wobei auch das Achsenverhältnis variabel ist, indem c_0/a_0 zwischen 0,436 und 0,454 liegt. Diese Ergebnisse können zur Kontrolle mit den aus der Literatur erhältlichen Angaben des makroskopisch ermittelten Achsenverhältnisses c/a verglichen werden. Leider sind die zu Röntgenuntersuchungen verwendeten Kristalle nur selten auch makroskopisch vermessen worden, und zudem sind auch Achsenverhältnisangaben chemisch analysierter Turma-

Tabelle 2. Zusammenstellung von Literaturangaben über morphologisch ermittelte $c : a$ -Werte

Nr.	Fundort des Turmalines	Chemismus	Farbe	Zitat	c/a
A	Kalifornien	Fe-Na-(Mn)-	schwarz	[28]	0,4534
B	Pierrepoint	Mg-Fe-Ca-	dunkel	[28]	0,4521
C	Ceylon	Mg-Ca	braun	[28]	0,4519
D	Posten Sonjo (E-Afrika)	Mg-Na-Fe-	schwarz	[15]	0,4519
E	Dobrava (Kärnten)*)	Mg-Na-	braun	[20]	0,4517
F	Gouverneur N. Y.	Mg-Na-	braun	[15]	0,4515
G	Syssert	Cr-haltig	grün-schwarz	[17]	0,45149
H	Dekalb N. Y.	Na-Mg-	farblos	[17]	0,4513
I	Dobrava (Kärnten)*)	Mg-Na-	braun	[25]	0,4512
K	Macomb	Mg-Ca-Na	gelbbraun	[28]	0,4508
L	Posten Sonjo	Mg-Fe-Na	schwarzbraun	[28]	0,4507
M	Gotthard	?	braun	[19]	0,4499
N	Kalifornien	Na-Li-(Ca-Fe)-	blassgrün	[28]	0,4489
O	Bom Jesus dos Meiras	?	rötlich	[15]	0,44885
P	desgl. (Brasilien)	?	schwarz	[15]	0,44880
Q	Kalifornien	Na-Li-(Ca)-	rot	[28]	0,4479
R	Campolungo (= Nr. XVI)	Mg-Na	grün	[14]	0,44741
S	Bamle	Mg-Fe-Na	schwarz	[25]	0,4468
T	Pedretto	Mg-Fe-Na-	schwarz	[25]	0,4453
U	Elba	Na-Li-	blassrot	[28]	0,4448
V	Hörlberg	Fe-Mg-Na-	schwarz	[25]	0,4434
W	Epprechtstein	Fe-Na-Mg-	grünbraun	[25]	0,4432
Extremwerte aus 7 Angaben				[16]	0,4515 -0,4423
Mittelwert aus vielen Turmalinen				[15]	0,4508
desgl.				[15]	0,4499
Mittelwert				[18]	0,4474

*) Vgl. Fussnote Seite 482.

c/a für M und O = Mittel.

line recht selten. Morphologisch gut untersuchte Kristalle sind andererseits nur selten auch chemisch analysiert worden. Die Tabelle 2 gibt trotzdem einen gewissen Aufschluss über die Variabilität des Achsenverhältnisses.

Die Tabelle zeigt, dass — allgemein gesehen — eine gute Übereinstimmung zwischen den röntgenographisch bestimmten und den aus der Morphologie abgeleiteten Daten besteht; die Variationsbreite der morphologisch ermittelten Werte ist etwas kleiner als die röntgenographisch gefundene, indem erstere von 0,4423 bis 0,4534 variieren, letztere von 0,436 bis 0,454. Hiezu muss allerdings gesagt werden, dass die morphologisch bestimmten Werte im allgemeinen bedeutend genauer ermittelt wurden und mit geringeren Fehlergrenzen behaftet sind, als die in der Literatur enthaltenen Röntgendaten. Die Messung der in Tabelle 1 zusammengestellten Gitterkonstanten erfolgte nämlich in mehreren Fällen anhand von Drehkristallaufnahmen durch Auswertung der Schichtlinienabstände, was bekanntlich nur zu sehr rohen Werten führt. Die grössere Variationsbreite der röntgenographisch gefundenen Konstanten dürfte daher zum mindesten teilweise auf der Ungenauigkeit der Messungen beruhen. Dass jedoch eine gewisse Variationsbreite besteht, geht aus den Tabellen 1 und 2 eindeutig hervor. Im übrigen hat bereits KUNTZ [25] auf Grund morphologischer Messungen bei Draviten eine klare Abhängigkeit des c/a -Wertes vom Verhältnis $Fe : Mg$ nachgewiesen und von $Li : Fe$ bei Rubelliten vermutet (siehe weiter unten). Da ferner die Lichtbrechung der Turmaline eine deutliche, vom Chemismus und der Farbe abhängende Variabilität aufweist (z. B. zusammengestellt von WINCHELL [27]) drängt sich eine genauere Abklärung der Zusammenhänge zwischen den Gitterkonstanten des Turmalines und dessen Chemismus auf. Die Gitterkonstanten scheinen jedoch nach den bisherigen Literaturangaben (Tabelle 1, Abb. 1c) keinerlei Gesetzmässigkeit aufzuweisen, fallen doch die Werte chemisch ähnlicher Kristalle sehr weit auseinander (z. B. Kristalle V, VII, X, XVI) und dann wieder chemisch recht unterschiedliche Kristalle fast zusammen (Kristalle III, IV). Es sind deshalb neue, genauere Daten von chemisch genau bekannten Turmalinen erforderlich, um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Gitterkonstanten des Turmalines abzuklären. Im folgenden wird über die Ergebnisse unserer neu durchgeführten Messungen berichtet.

2. Gitterkonstanten-Bestimmungen

An Turmalinen verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung wurden die Gitterkonstanten neu bestimmt. Dabei wurde eine Debye-

Scherrer-Kamera vom Radius 57,3 mm verwendet und stets mit Cr-K-Strahlung gearbeitet. Das Turmalinpulver wurde jeweils mit ca. $\frac{1}{4}$ Steinsalz-Pulver vermischt, so dass sämtliche Interferenzlinien vermittle der NaCl-Eichlinien korrigiert werden konnten. Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten wurde den nur von a_0 bzw. nur von c_0 abhängigen Interferenzlinien $55 \bar{1}0 0$ und $10 1 \bar{1}1 0$ resp. 0003, d. h. den stärksten der $h\bar{k}i0$ - resp. 0001-Linien besonderes Gewicht beigemessen. Die im folgenden genannten Werte von a_0 (Größenordnung 15,9 kX) besitzen eine Fehlergrenze von $\pm 0,002$ bis $\pm 0,004$ kX, diejenigen von c_0 (Größenordnung 7,1 kX) von $\pm 0,001$ bis 0,003 kX. Von zwei Turmalinen (Nr. 1 und 17) wurden zur Überprüfung der Messgenauigkeit zudem noch Bestimmungen nach dem asymmetrischen (STRAUMANIS-) Verfahren ausgeführt. Sie ergaben Übereinstimmung innerhalb der genannten Fehlergrenzen. In der Tabelle 3 sind nur die neu durchgeführten Bestimmungen enthalten, die in Tabelle 1 zusammengestellten Literaturdaten jedoch nicht berücksichtigt, da eine genaue Durchsicht der Literatur fast in allen Fällen zeigte, dass es sich entweder um sehr rohe Bestimmungen handelt, oder aber zum mindesten nicht um Präzisionsmessungen. Es stellte sich ferner für mehrere Exemplare der Tabelle 1 heraus, dass die Farbe und die optischen Daten, sogar der Fundort mit von uns untersuchten Turmalinen übereinstimmt, jedoch stark abweichende Röntgen-daten angegeben werden. In einzelnen Fällen konnte durch Verwendung des gleichen Materiales die Ungenauigkeit der früheren Messungen direkt nachgewiesen werden, so z. B. am Turmalin XVI (Tab. 1), der mit Nr. 19 (Tab. 3) identisch ist, und bei Nr. 30 (= XI), vermutlich ebenso bei den Turmalinen VIII und IX, welche offenbar den Nummern 1 und 10 entsprechen, sowie bei X (evtl. auch VII), der unserer Nr. 15a gleichkommt. Ausser chemisch genau bekannten Turmalinen wurde eine Reihe weiterer Kristalle mitberücksichtigt, und zwar einerseits 9 Exemplare, deren optische Eigenschaften durch H. BANK in letzter Zeit an unserem Institut eingehend untersucht wurden [24], ausserdem 5 weitere von gut bekannten Fundorten.

Als erstes Resultat der neuen Messungen zeigt sich die Tatsache, dass die Gitterkonstanten nicht so stark schwanken, wie dies aus den Literaturwerten hervorging, indem a_0 nur zwischen 15,815 und 15,990 kX, c_0 zwischen 7,084 und 7,205 kX schwankt (Literaturangaben: $a_0 = 15,676$ —16,23 kX, $c_0 = 6,86$ —7,30 kX). Ebenso ist das Achsenverhältnis c/a bedeutend konstanter, als dies aus der Zusammenstellung der Tabelle 1 der Fall zu sein schien, indem die von uns gefundenen Extremwerte 0,4470 und 0,4528 betragen, gegenüber den Literaturextremen 0,436 und

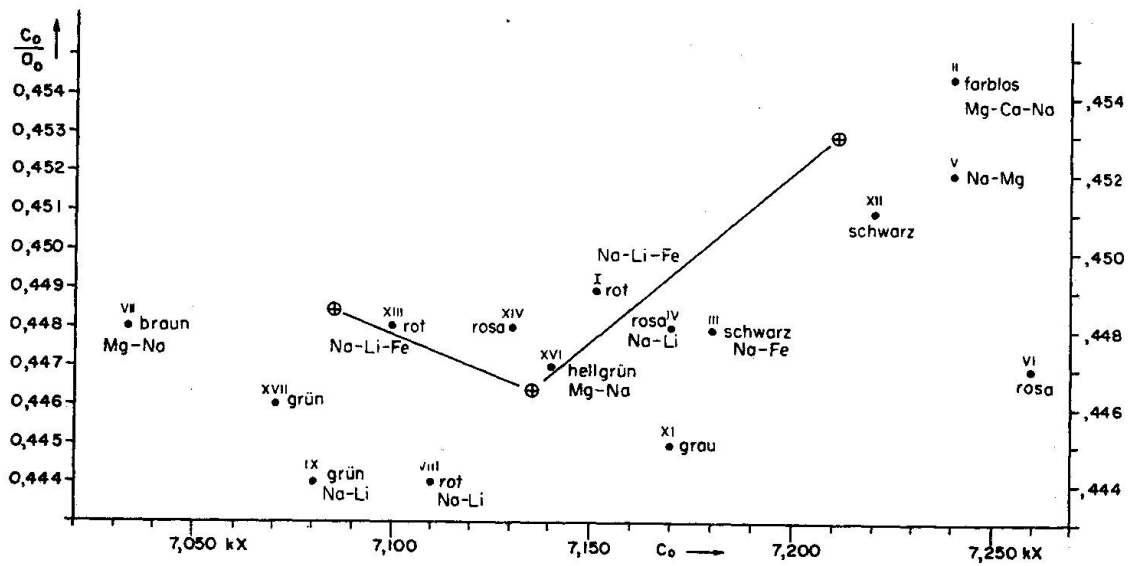
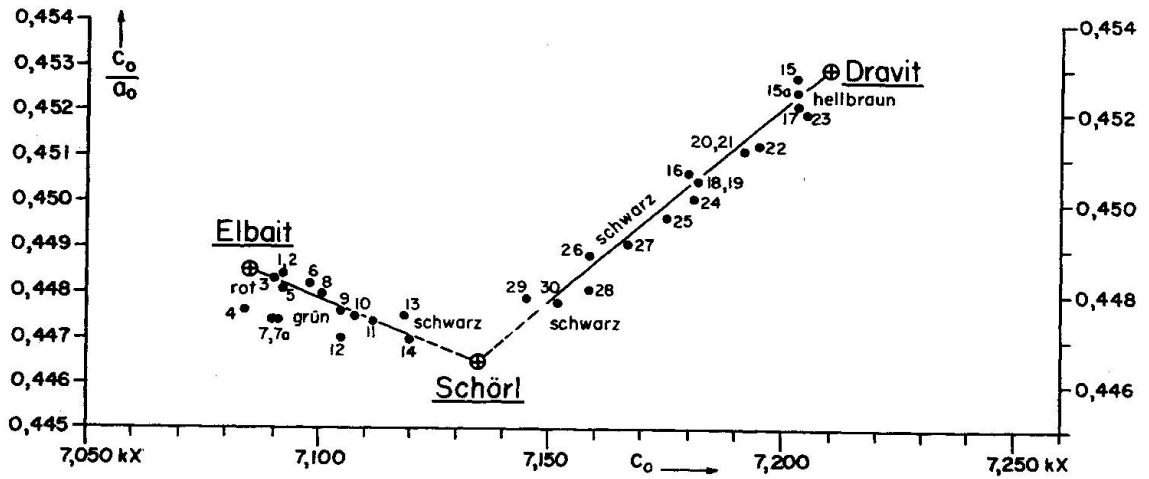
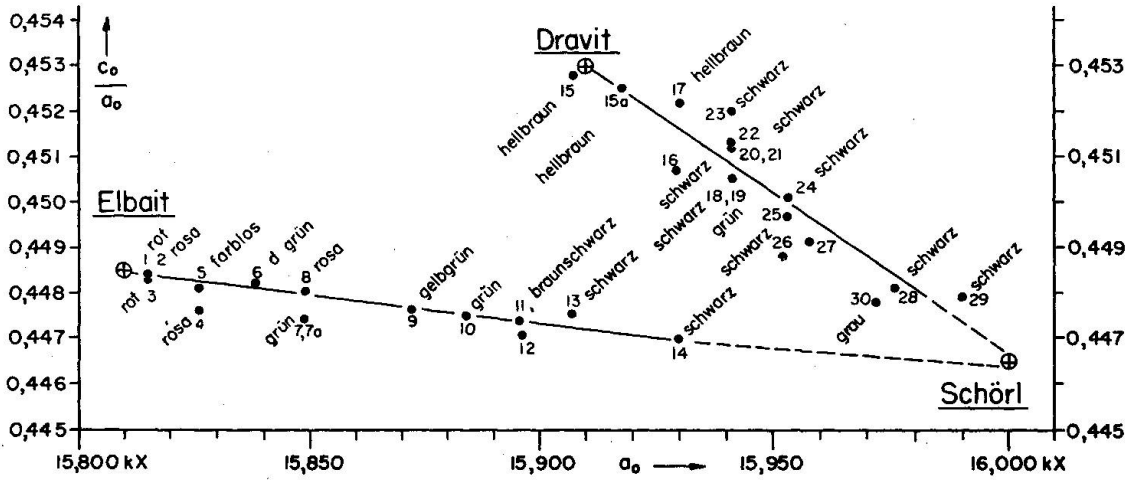


Tabelle 3. Gitterkonstanten von Turmalinen, ermittelt an Pulveraufnahmen in einer Kamera vom Radius 57,3 mm, mit Cr-K-Strahlung, NaCl-Eichung

Nr.	Herkunft	Farbe	a_0 kX	c_0 kX	$c_0 : a_0$	erhalten von:
1	Lipovaja (Ural)	rosa	15,815	7,092	0,4484	KURYLENKO [8] (vermutl. ident. m. Nr. VIII, Tab. 1)
2	Mozambique	rot	15,815	7,092	0,4484	BANK [24]
3	Mozambique	rot	15,815	7,090	0,4483	BANK [24]
4	San Diego (USA)	rosa	15,826	7,084	0,4476	KURYLENKO [7]
5	Elba	farblos	15,826	7,092	0,4481	KURYLENKO [8]
6	Kalifornien	dunkelgrün	15,838	7,098	0,4482	BANK [24]
7	Usakos, SW-Afr.	blaugrün	15,849	7,090	0,4474	BANK [24]
7a	Usakos, SW-Afr.	hellgrün	15,849	7,091	0,4474	BANK [24], gleicher Kristall wie Nr. 7, jedoch bei 620° C geglüht
8	Mesa Grande	rosa	15,849	7,101	0,4480	KURYLENKO [8]
9	SW-Afrika	gelbgrün	15,872	7,105	0,4476	BANK [24]
10	Minas Geraes	grün	15,884	7,108	0,4475	KURYLENKO [8] (vermutl. ident. m. Nr. IX, Tab. 1)
11	Kalifornien [Kern]	braunschwarz	15,896	7,112	0,4474	BANK [24]
12	Minas Geraes	schwarz	15,896	7,105	0,4470	KURYLENKO [8]
13	Ural	schwarz	15,907	7,119	0,4475	BANK [24]
14	Kaliforn. [Kern]	schwarz	15,930	7,120	0,4470	BANK [24]
15	Dobrava *)	hellbraun	15,907	7,203	0,4528	Eidg. Techn. Hochschule
15a	Doubrova *)	hellbraun	15,918	7,203	0,4525	KURYLENKO [8]
16	Kodarma (Indien) (d = 3,045)	schwarz	15,930	7,180	0,4507	J. JAKOB [21]
17	Gouverneur N. Y.	hellbraun	15,930	7,203	0,4522	Eidg. Techn. Hochschule
18	Kodarma (d = 3,058)	schwarz	15,941	7,182	0,4505	J. JAKOB [21]
19	Campolungo (Tessin)	grün	15,941	7,182	0,4505	Eidg. Techn. Hochschule (GÜBELIN) [14, 22], identisch mit XVI)
20	Lago Leid (Tessin)	schwarz	15,941	7,192	0,4512	Eidg. Techn. Hochschule (GÜBELIN) [14, 22]
21	Kodarma (Indien) (d = 3,075)	schwarz	15,941	7,192	0,4512	J. JAKOB [21]
22	Madagaskar	schwarz	15,941	7,195	0,4513	KURYLENKO [8]
23	Binnental	schwarz	15,941	7,205	0,4520	Eidg. Techn. Hochschule
24	Gotthard	schwarz	15,953	7,181	0,4501	KURYLENKO [7]
25	Brissago (Tessin)	schwarz	15,953	7,175	0,4497	J. JAKOB [22]
26	Varuträsk (Schweden)	schwarz	15,952	7,159	0,4488	KURYLENKO [8]
27	Andreasberg	schwarz	15,958	7,167	0,4491	Eidg. Techn. Hochschule
28	Preonzo (Tessin)	schwarz	15,976	7,159	0,4481	J. JAKOB, S. CASASOPRA [23]
29	Hörlberg	schwarz	15,990	7,145	0,4479	Eidg. Techn. Hochschule
30	Alzo (Italien)	aschgrau	15,972	7,152	0,4487	Cocco [11], identisch mit Nr. XI

*) Siehe Fussnote Seite 482.

0,454. Unsere Werte stimmen damit viel besser mit den morphologisch gefundenen Daten überein, welche bereits anhand der Tabelle 2 besprochen wurden, und die Extremwerte 0,4423 resp. 0,4519 zeitigten.

Auf der Abb. 1a sind die röntgenographisch neu ermittelten Konstanten c/a in Abhängigkeit von a_0 aufgetragen. Diese Darstellung lässt sofort erkennen, dass zwei Hauptgruppen von Turmalinen vorliegen müssen, nämlich eine erste (I), in welcher c/a bei steigendem a_0 von etwa 0,4485 (bei $a_0 = 15,810$ kX) linear nach 0,4470 (bei einem a_0 von 15,930 kX) schwach abfällt, und andererseits eine zweite Gruppe (II), bei welcher zunächst eine weniger klare Beziehung zwischen c/a und a_0 besteht. In der Regel sind hier die a_0 -Werte grösser als in der Gruppe I, ebenso die c/a -Quotienten. Bei steigendem a_0 ist eine starke Abnahme des c/a von ca. 0,453 (bei $a_0 = 15,91$ kX) nach 0,448 (a_0 ca. 15,99 kX) gesichert. Ebenso eindeutig kommen die beiden Turmalingruppen auf Abb. 1b zum Ausdruck, in welcher die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses von c_0 dargestellt ist. Wenn in Abbildung 1a eine ziemlich genau lineare Abhängigkeit bei der Gruppe I zu erkennen war, so wird nun in Abb. 1b ebenso deutlich ein linearer Zusammenhang zwischen c/a und c_0 für die Gruppe II aufgedeckt. Dass diese beiden Turmalingruppen voneinander deutlich verschiedene Kristalle umfassen, geht einerseits aus ihrem unten besprochenen Chemismus hervor, andererseits jedoch auch schon aus der Farbe derselben. Die Gruppe I umfasst nämlich farblose, rote, grüne und braunschwarze bis schwarze Exemplare (vgl. Abb. 1a), und zwar schlägt bei steigendem a_0 die Farbe von rosa (oder farblos) nach grün, braunschwarz und schliesslich nach schwarz um (Elbait-Schörl-Serie, siehe unten). Die Gruppe II hingegen enthält schwarze und braune Turmaline, allerdings auch einen grünen Kristall (Dravit-Schörl-Serie). In diese Reihe gehört offensichtlich auch der von DONNAY und BUEGER zur Strukturanalyse benützte, farblose Kristall von Dekalb (Nr. II, Tabelle 1), der wegen zu unsicherem c_0 -Wert in Tabelle 3 und Abb. 1a, b ausgelassen wurde. Für die Gruppe I ist durch die an den gleichen Kristallen durchgeführten Untersuchungen von BANK [24], sowie frühere Arbeiten, insbesondere von KUNITZ [25], zudem nachgewiesen, dass mit dem Farbumschlag von rot über grün nach schwarz ein Anstieg der Lichtbrechung (ω) von 1,635 nach 1,647 verbunden ist. Diese Lichtbrechungszunahme ist zugleich mit einem linear erfolgenden Dichte-Anstieg gekoppelt. KUNITZ [25] hat ferner schon auf die linearen Zusammenhänge zwischen c/a resp. Dichte oder Lichtbrechung einerseits und Quotient $Mg:Fe$ in der Dravitserie (Gruppe II) aufmerksam gemacht, wobei steigendes c/a mit steigendem Mg/Fe verbunden ist. Auf Abb. 1c sind die Literaturdaten entsprechend

Abb. 1b eingetragen. Man erkennt sofort die Unzulänglichkeit dieser Daten, die keine Gesetzmässigkeit ans Licht bringen.

Interessant ist an dieser Stelle auch ein Vergleich zwischen den röntgenographisch und morphologisch ermittelten Quotienten c/a . Dabei muss berücksichtigt werden, dass uns keine Exemplare vorlagen, die nach beiden Methoden bearbeitet worden waren, sondern es handelte sich stets um verschiedene, aber gleichgefärbte Kristalle derselben Fundstelle. Die Tabelle 4 enthält eine Gegenüberstellung solcher Werte-Paare. Sie erhellt zunächst zusammen mit den Tabellen 2 und 3 sowie der Abbildung 1 die Tatsache, dass die Dravite (Mg-Na-Turmaline) die höchsten Achsenverhältnis-Werte aufweisen, die (Mg)-Na-Fe-Turmaline (Schörle) bei kleineren oder kleinsten und schliesslich die Na-Li(Fe)-Turmaline (Gruppe I) bei mittleren bis kleinen Werten liegen. Die morphologisch ermittelten Werte stimmen z. T. sehr gut mit den röntgenographisch bestimmten überein (z. B. Nr. N/6, E/15), in einigen Fällen hingegen schlecht (z. B. Nr. R/19). Es kann hier nicht entschieden werden, ob dies darauf beruht, dass in keinem Falle dasselbe Kristalexemplar sowohl geröntgt wie auch morphologisch untersucht wurde, sondern nur jeweils gleichgefärbte Turmaline derselben Lokalität (wodurch sich chemische Unterschiede auswirken könnten), oder ob sich hier Realbauphänomene bemerkbar machen.

Tabelle 4. Vergleich röntgenographisch und morphologisch bestimmter Achsenverhältnisse

Nr. *)	Fundort	Chemismus	Achsenverhältnis c/a	
			röntgenographisch	morphologisch
E/15	Dobrava**)	Mg-Na-	} 0,4522	0,4517
I/15a	Dobrava/Doubrova**)	Mg-Na-		0,4525
F/17	Gouverneur	Mg-Na-	0,4522	0,4515
R/19	Campolungo	Mg-Na-	0,4505	0,44741
N/6	Kalifornien	Na-Li-(Ca-Fe)-	0,4482	0,4489
U/5	Elba	Na-Li-	0,4481	0,4448
V/29	Hörlberg	Fe-Mg-Na-	0,4479	0,4434

*) Entsprechend den Tabellen 2 und 3.

***) Siehe Fussnote Seite 482.

3. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Turmaline

Für die vorliegende Arbeit wurden keine neuen chemischen Turmalin-Analysen ausgeführt, sondern lediglich Material ausgewählt, von dem bereits neuere Analysen vorlagen. (Ausser den Analysen der Turmaline Nr. II, 17 und 27, stammen alle aus der Zeit nach 1929.) Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch neueste Bestimmungen Fehler enthalten können, da die Turmalin-Analyse mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Wenn man sich die verschiedenen Fehlerquellen vergegenwärtigt, so dürfte die Bestimmung des SiO_2 in der Regel nur geringe Abweichungen vom wirklichen Gehalt ergeben. Demgegenüber sind die Angaben über den Al_2O_3 -Gehalt mit grösserer Vorsicht zu bewerten, insbesondere jedoch diejenigen über Bor und z. T. auch Fluor. Die Werte von MgO und CaO dürften meist ziemlich genau stimmen, währenddem diejenigen der Alkalien eher geringere Genauigkeit besitzen. Auch die Angaben über das Verhältnis $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ müssen sicher mit Vorsicht aufgenommen werden. Ferner scheint die Wasserbestimmung u. U. schwierig zu sein, da die Entwässerung z. T. erst bei relativ hohen Temperaturen vor sich geht. Trotz diesen Fehlermöglichkeiten wurde für alle von uns röntgenographisch untersuchten Turmaline aus den vorliegenden Analysen die chemische Formel berechnet. Dabei wurde angenommen, dass die SiO_2 -Bestimmung fehlerlos sei, und als Grundlage der Formelberechnung der Si-Gehalt als Si_{18} gesetzt. Damit wurde auch gleichzeitig die Annahme getroffen, das Si sei in den Turmalinen nie teilweise durch Al ersetzt, was sicherlich nicht vollkommen richtig ist. Das Ausmass dieser Substitution dürfte jedoch meist nur gering sein, und kann infolge des übrigen Al-Gehaltes nicht genau abgeschätzt werden. Um nicht zum vorneherein irgendeine kristallchemische Formulierung zu bevorzugen, wurde zunächst von einer Formeldarstellung abgesehen und lediglich die auf 18 Si bezogenen Formeleinheiten-Werte tabellarisch zusammengestellt (Tab. 5).

Die bisherigen chemischen Untersuchungen von Turmalinen ergaben, dass mindestens 5 extreme Zusammensetzungen angenommen werden können, nämlich:

Dravit	$\text{H}_{12}\text{Na}_3\text{Mg}_9\text{Al}_{18}\text{B}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{93}$
Schörl	$\text{H}_{12}\text{Na}_3\text{Fe}_9\text{Al}_{18}\text{B}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{93}$
Elbait	$\text{H}_{12}\text{Na}_3(\text{Li}, \text{Al})_9\text{Al}_{18}\text{B}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{93}$
Uvit	$\text{H}_{12}\text{Ca}_3\text{Mg}_{12}\text{Al}_{15}\text{B}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{93}$
Tsilaisit	$\text{H}_{12}\text{Na}_3\text{Mn}_9\text{Al}_{18}\text{B}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{93}$

Auf Grund chemischer und optischer Untersuchungen sowie Dichtebestimmungen wurde ferner nachgewiesen [12, 24, 25, 27], dass vor allem

Tabelle 5. Chemische Zusammensetzung von röntgenographisch neu untersuchten Turmalinen

Die Angaben beziehen sich auf die Formeleinheit mit 18 Si.

Nr.	Herkunft	Si	B	Al	Mg	Fe	Na	Li	K	Ca	OH	F	Ti	Mn	Analytiker, Literatur, Bemerkungen
I	Lipovaja	18	9	24	—	0,3	3	? 3	—	—	12	1/6	—	—	KURYLENKO [8]*)
4	San Diego	18	8,8	23,8	—	—	2,0	3,5	—	0,6	10,8	0,6	—	1	KURYLENKO [7]
5	Elba	18	8,4	24,4	—	—	2,3	3,4	—	—	11,4	1/12	—	—	KURYLENKO [7]
8	Mesa Grande	18	9	25,3	—	0,3	2,0	3,7	—	0,4	11,4	0,5	—	—	KURYLENKO [7]
10	Minas Geraes	18	9	24	—	—	1	1	—	—	12	0,5	—	—	KURYLENKO [8]*)
12	Minas Geraes	18	9	18	3	6	3	?	—	—	12	Spur	—	—	KURYLENKO [8]*)
II	Dekalb	18	9,1	17,1	10,9	0,2	1,2	0,0	Spur	1,8	9,7	1,4	Spur	—	PENFIELD u. FOOTE [26]**)
15	Dobrava	18	8,8	19,4	8,3	0,1	1,1	—	0,1	0,2	12,4	0,0	Spur	0,2	Analysenjahr 1899
15a	Dobrava	18	9	18	9	—	3	—	—	—	12	—	—	—	KUNITZ [25]**)
16	Kodarma	18	9,3	19,7	8,2	1	0,6	0,0	Spur	1,5	11,4	0,2	0,4	Spur	KURYLENKO [8]*)
17	Gouverneur	18	8,9	15,7	10,1	0,4	1,6	—	0,1	1,4	12,3	—	0,4	—	Riegs [12, 16]**)
18	Kodarma	18	8,2	19,3	7,5	0,9	1,5	0,0	Spur	1,3	11,4	0,2	0,3	Spur	Analysenjahr 1888
19	Campolungo	18	10,2	18,4	9,8	0,2	4,2	0,0	0,5	0,7	4,2	0,0	0,1	Spur	JAKOB [21]
20	Lago Leid	18	10,2	18,7	5,9	2,5	2,8	0,0	0,5	0,2	6,6	0,0	0,4	Spur	JAKOB [14, 21]
21	Kodarma	18	9,2	19,3	8,1	1,1	1,0	0,0	Spur	1,2	8,5	0,6	0,3	Spur	JAKOB [22]
22	Madagaskar	18	9	16	4	7	—	—	—	—	9	?	—	—	JAKOB [21]
24	Gotthard	18	8,2	17,2	5,1	2,8	1,3	—	0,2	0,6	8,5	—	—	—	KURYLENKO [8]*)
25	Brissago	18	9,7	19,4	2,1	5,2	3,8	0,0	0,2	0,0	0,7	0,1	0,1	Spur	KURYLENKO [7]
26	Varuträsk	18	9	20	6	3	—	—	—	—	6	0,5	—	—	JAKOB [22]
III/27	Andreasberg	18	9,9	17,5	0,3	7,7	2,1	0,2	0,2	0,3	10,3	1,2	0,3	Spur	KURYLENKO [8]*)
28	Preonzo	18	11,7	18,8	2,4	5,2	2,7	0,0	0,2	0,2	3,8	0,0	0,4	Spur	DITTRICH u. NOLL [26]**)
29	Hörlberg	18	8,8	19,8	2,5	5,8	2,7	?	?	—	11,7	?	—	—	Analysenjahr 1913
															JAKOB [23]
															KUNITZ [25]**)

*) Bedeutet unvollständige Analysenangabe.

**) Analyse stammt nicht vom gleichen Material wie Röntgenaufnahme, nur von gleichgefärbtem Turmalin desselben Fundortes.

zwei wichtige Mischkristallreihen verwirklicht sind, nämlich die Elbait-Schörl-Serie (von KUNITZ [25] „Rubellitreihe“ genannt), welche alle Li-Na-Fe-Turmaline enthält, und die Dravit-Schörl-Serie (auch als „Dravitreihe“ bezeichnet [25]) mit den Mg-Na-Fe-Turmalinen. Zwischen Dravit und Elbait besteht nach den bisherigen Kenntnissen keine Mischbarkeit. Dagegen kann Natrium stets teilweise durch Calcium substituiert sein, wobei die Na-Ca-Variation völlig unabhängig vom Li-Al-Fe resp. Mg-Fe-Gehalt zu sein scheint. Da die von uns untersuchten Turmaline alle sehr Mn-arm sind, können wir hier die Tsilaisit-haltigen Mischkristalle unberücksichtigt lassen.*)

Elbait-Schörl-Mischkristallreihe. Ein Vergleich der Abbildung 1a, b mit Tabelle 5 zeigt eindeutig, dass die früher als Turmalin-Gruppe I (Seite 488) bezeichnete Reihe die Elbait-Schörl-Serie darstellt. Zunehmendes a_0 (untergeordnet auch c_0) ist mit einer Abnahme der Li- und Al-Gehalte und gleichzeitiger Zunahme des Eisengehaltes verbunden. Der Ca-Gehalt scheint ohne Einfluss auf die Gitterkonstanten zu sein und ist jeweils bei relativ geringen Na-Gehalten erhöht; es scheint somit die allgemeine Annahme bestätigt zu werden, dass sich Na und Ca gegenseitig vertreten, und zwar unbekümmert um das Li-Fe-Verhältnis. Im übrigen stimmen alle hierher gehörenden Beispiele (Turmaline Nr. 1—12) ziemlich gut mit der Formel $H_{12}(Na, Ca)_3(Li, Al, Fe)_9Al_{18}B_9Si_{18}O_{93}$ überein. Die (Na + Ca)-Gehalte liegen in der Regel etwas unter 3 (2,4—3); die Summe Li + Fe + Al (+ Mg) schwankt zwischen 25 und 29,3 (Idealwert = 27), was möglicherweise darauf beruht, dass ein Teil des Aluminiums Silizium substituiert, so dass die in Tabelle 5 enthaltenen Zahlen, die auf der Basis Si = 18 berechnet wurden, etwas verändert werden müssten. Der Mg-Gehalt ist in dieser Serie immer sehr niedrig.

Die Abbildung 1 und die Tabellen 3 und 5 zeigen deutlich, dass der Ersatz von Li + Al durch Fe zwar mit einer starken Vergrößerung von a_0 verbunden ist, dass hingegen c_0 nur sehr wenig vergrößert wird. Dadurch kommt mit wachsendem a_0 eine schwach sinkende Tendenz des Achsenverhältnisses zustande. Es muss somit festgehalten werden, dass der Ersatz von Li + Al durch Fe die a-Achse viel stärker vergrößert als die c-Achse.

Dravit-Schörl-Mischkristallreihe. Die auf Seite 488 als Turmalin-Gruppe II bezeichnete Serie kann auf Grund der chemischen Analysen einwandfrei als Dravit-Schörl-Reihe identifiziert werden. Dabei sind allerdings noch Glieder miteinbezogen, welche deutlich Ca-haltig

*) Siehe Anmerkung am Schluß.

sind, und somit ternäre Mischkristalle Dravit-Schörl-Uvit verkörpern. Zudem sind noch Beispiele vorhanden, welche merkliche Titangehalte aufweisen. Die zu dieser Gruppe gehörenden Turmaline passen alle ziemlich gut auf die Formel $H_{12}(Na, K, Ca)_3(Fe, Ti, Mg, Mn, Al)_9Al_{18}B_9Si_{18}O_{93}$. Schlecht stimmen allerdings einige $Na + Ca + K$ -Werte, indem neben mehreren Fällen, bei welchen diese Summe tatsächlich um 3 herum liegt, auch solche vorkommen, welche nur 1,4 (Turmalin Nr. 15) oder anderseits 4,0 (Nr. 25), ja sogar 5,4 (Nr. 19) Atome ($Na + K + Ca$) auf 18 Si enthalten. Die Summe ($Fe + Al + Mg + Ti + Mn$) beträgt im Idealfall 27, in den vorliegenden Turmalinen schwankt sie zwischen 25,1 (Turmalin Nr. 24) und 28,8 (Nr. 21), liegt jedoch meist nahe bei 27; dabei fällt auf, dass die Glieder der Schörl-Dravit-Serie im allgemeinen eher zu hohe Summen ergeben. Auch hier könnten diese Schwankungen auf einen Ersatz des Si durch Al zurückzuführen sein. Auffallend sind die z. T. sehr niedrigen Wassergehalte, die zu H-Werten sehr weit unter 12 führen, im Extremfall zu 0,7 H (Turmalin Nr. 25). Es kann hier nicht darüber entschieden werden, ob diese Wasserarmut tatsächlich reale Bedeutung hat, oder ob Fehlanalysen vorliegen. Jedenfalls verbessert sich das Verhältnis nicht wesentlich, wenn man die (hier stets geringen) F-Gehalte zum OH schlägt.

Das röntgenometrisch bestimmte Achsenverhältnis (nach KUNITZ [25] auch das morphologisch ermittelte) nimmt mit zunehmendem Ersatz des Mg durch Fe stark ab, wobei nach Abbildung 1 b eine nahezu lineare Abhängigkeit von c_0 vorliegt. Eisenreiche Glieder haben relativ kleines c_0 , jedoch grosses a_0 , andererseits Mg-reiche Dravite grosses c_0 bei kleinem a_0 . Der Ersatz von Fe durch Mg wirkt sich in einer schwachen Verkleinerung von a_0 und einer starken Vergrößerung von c_0 aus. Dabei spielt der Ca-Gehalt offenbar praktisch keine Rolle, indem z. B. der Turmalin Nr. 20 (0,2 Ca-Atome + 2,8 Na-Atome auf 18 Si) die genau gleichen Gitterkonstanten aufweist wie Nr. 21 (1,0 Na, 1,2 Ca) oder Nr. 18 (1,5 Na, 1,3 Ca) dieselben Konstanten wie der Turmalin Nr. 19 (4,2 Na, 0,5 K, 0,7 Ca). Ferner kann keine Beeinflussung der Gitterkonstanten durch Titan festgestellt werden, jedenfalls nicht aus den uns zur Verfügung stehenden Werten.

Anhand der Gitterkonstantenbestimmung kann nach den obigen Ausführungen eine gute Identifizierung des Turmalintypes durchgeführt werden, indem die Dravit-Schörl-Serie von der Elbait-Schörl-Serie deutlich unterscheidbar ist. Dies ist gegenüber den bisherigen Bestimmungsmethoden, welche die Lichtbrechung und die Dichte als Kennzeichen be-

nutzten, ein grosser Vorteil, da sich beide Serien in bezug auf diese Eigenschaften sehr ähnlich sind; reiner Elbait hat eine Dichte von ca. 3,00, reiner Dravit von ca. 3,02. Von diesen Werten aus steigen die Dichten beider Serien mit zunehmendem Fe-Gehalt linear zur Schörl-Dichte von ca. 3,27 an, variieren somit innerhalb des gleichen Intervalles. Ebenso gleichen sich die Lichtbrechungs-Daten von Elbait und Dravit sehr stark (Elbait: $\epsilon = 1,620$, $\omega = 1,638$; Dravit: $\epsilon = 1,613$, $\omega = 1,635$), und wiederum ist ein praktisch linearer Anstieg dieser Werte mit zunehmendem Fe-Gehalt innerhalb der gleichen Bereiche gegen reinen Schörl hin ($\epsilon = 1,650$, $\omega = 1,687$) zu konstatieren. Die Farbe ist ferner nicht in allen Fällen kennzeichnend für die chemische Zusammensetzung des Turmalins.

Die Bestimmung der Turmaline stösst deshalb bei der Benützung optischer Methoden auf Schwierigkeiten, die mit einer Gitterkonstantenmessung völlig umgangen werden können. Die Abbildungen 1a und 1b zeigen, dass unter Voraussetzung präziser Messungen auf diesem Wege bisher kein einziges Beispiel gefunden wurde, welches nicht zum mindesten eindeutig in eine der beiden Hauptreihen eingeordnet werden konnte. Meistens ist aber auch innerhalb der betreffenden Serie noch eine nähere Einweisung möglich. Für die künftige Turmalincharakterisierung dürfte wohl eine röntgenographische Bestimmung im Verein mit einer ergänzenden optischen Charakterisierung zu einwandfreien Resultaten führen. Fehlerquellen können dabei einzig in völlig abnormem Chemismus begründet sein, indem vielleicht sehr hohe Ca- oder Mn-Gehalte Fehldiagnosen ergeben könnten. Da uns jedoch keine derartige Turmaline zur Verfügung standen, kann hierüber vorläufig nichts Bestimmtes gesagt werden.*)

4. Strukturargumente

Die vorangehenden Kapitel haben gezeigt, dass auf Grund chemischer und röntgenographischer Untersuchungen zwei deutlich voneinander unterscheidbare Turmalin-Mischkristallreihen angenommen werden müssen, nämlich die Elbait-Schörl-Reihe und die Schörl-Dravit-Reihe. Die hypothetischen Endglieder dürften etwa folgende Gitterkonstanten aufweisen:

*) Vgl. Anmerkung am Schluß.

Tabelle 6. Gitterkonstanten hypothetischer Rein-Turmaline

	a_0 (kX)	Δ	c_0 (kX)	Δ	a_0/c_0
Elbait	15,810	0,190	7,085	0,050	0,4485
Schörl	16,000		7,135		0,4465
Dravit	15,910		7,210		0,4530

Vom Schörl ausgehend, kann Fe^{++} entweder sukzessive durch das wenig kleinere Mg^{++} ersetzt werden, oder aber andererseits durch die merklich kleineren $\text{Li}^+ + \text{Al}^{+++}$ -Ionen. Wenn man die beiden Reihen betrachtet, so fällt einem die interessante Erscheinung auf, dass der Ersatz des Eisens durch kleinere Ionen in der Elbait-Schörl-Serie zu einer Abnahme beider Gitterdimensionen führt, in der Schörl-Dravit-Serie jedoch merkwürdigerweise nur zu einer Verkleinerung von a_0 , hingegen einer starken Zunahme von c_0 . Wäre eine einfachere Struktur verwirklicht, so würde man erwarten, dass in beiden Reihen die Substitution des Eisens zu einer Verminderung der Kantenlängen der Elementarzelle führt. Dabei müsste man wegen des stärkeren Grösseabfalles $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Al}^{+++}$ (sowie Li^+) gegenüber $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Mg}^{++}$ eine ausgeprägtere Verkleinerung in der Elbait-Serie als in der Dravit-Serie erwarten. Dass dies nicht zutrifft, ja im Gegenteil im einen Falle sogar eine partielle Gitterkonstantenzunahme festgestellt werden kann, hängt sicherlich zum Teil mit der Komplexheit der Turmalinstruktur an und für sich zusammen. Es scheint uns jedoch auch die Tatsache hervorgehoben werden zu müssen, dass die beiden Reihen unter sich praktisch nicht mischbar sind. Dies deutet darauf hin, dass der Ersatz des Eisens durch Magnesium kristallchemisch, und damit strukturell nicht vollkommen gleichbedeutend dem Ersatz durch $\text{Li} + \text{Al}$ ist.

In diesem Zusammenhang muss daran erinnert werden, dass die Strukturbestimmungen an Turmalin von ITO und SADANAGA [5] sowie DONNAY und BUERGER [3] an extrem zusammengesetzten Turmalinen durchgeführt wurden. Die japanischen Forscher verwendeten einen Rubellit (Li-Al-reich, fast reiner Elbait), die amerikanischen einen fast reinen Dravit sowie einen Fe-reichen Schörl. Es wurden somit gerade die Endglieder der beiden Turmalinserien untersucht. Das verbindende Zwischenglied, der Schörl, wurde von BUERGER und DONNAY nur zur Lokalisation der (Mg, Fe)-Gitterplätze herangezogen; eine vollständige Parameterbestimmung aller Atomlagen unterblieb jedoch.

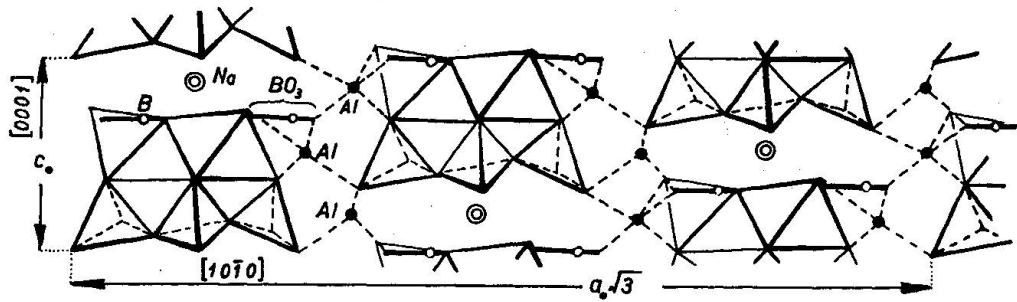


Fig. 2 a. Strukturvorschlag von BUEGER.

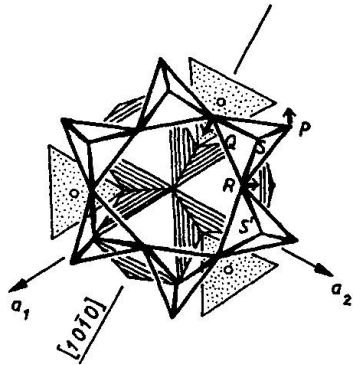


Fig. 2 b

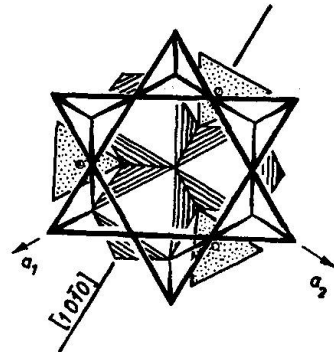


Fig. 3 b

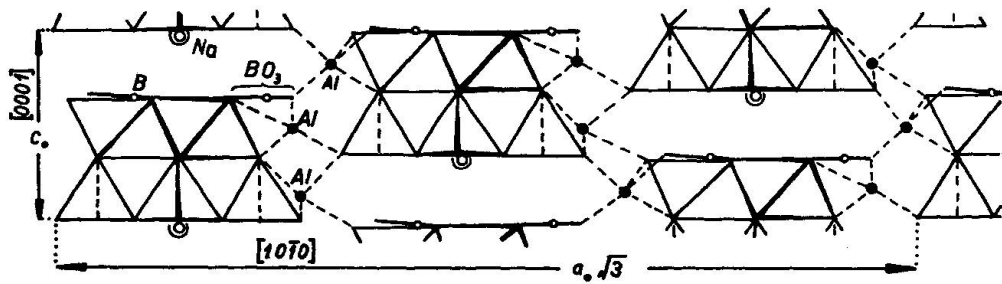


Fig. 3 a. Strukturvorschlag von ITO.

In den beiden unter sich sehr ähnlichen Strukturvorschlägen von ITO und BUEGGER wird angenommen, dass Sechseringe aus SiO_4 -Tetraedern mit M_3O_{13} -Gruppen gekoppelt sind ($M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Li}, \text{Fe}$; vgl. Abb. 2, 3). Die M_3O_{13} -Gruppen bestehen aus drei MO_6 -Oktaedern, von denen sich je zwei längs einer Kante berühren, und die alle drei eine Spitze gemeinsam haben. Sie bilden auf diese Weise ein kleines Schichtstück, dessen Basisfläche parallel zur Si_6O_{18} -Ringebene liegt. Je eine Ecke jedes SiO_4 -Tetraeders berührt eine Oktaederspitze der M_3O_{13} -Gruppe, was insgesamt zu Bauelementen $\text{Si}_6\text{M}_3\text{O}_{25}$ führt. Drei ebenfalls parallel zur Ringebene liegende BO_3 -Gruppen ergänzen diese zu $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ -Gruppen (Abb. 2 und 3). Die genannten Strukturvorschläge unterscheiden sich in bezug auf diese Elemente nur dadurch, dass (neben etwas unterschiedlichen, geringen Deformationen der Oktaeder und Tetraeder) bei ITO der Si_6O_{18} -Ring genau hexagonal und ebenflächig ist (entsprechend einem Ring-Ausschnitt aus einer Schichtsilikat-Struktur), während bei BUEGGER [3] ein ditrigonaler Ring angenommen wird. In diesem liegen die den M_3O_{13} -Gruppen abgewendeten O-Atome nicht alle in einer Ebene wie bei ITO (Abbildungen 2 und 3).

Nimmt man versuchsweise an, dass der Vorschlag von ITO für Elbait richtig sei, so muss bei zunehmendem Ersatz von $\text{Li} + \text{Al}$ durch Fe eine Vergrößerung der Oktaeder und damit auch der M-M-Abstände erfolgen. Ob nun die Si_6O_{18} -Ringe bei diesem Ersatz ebenfalls grösser werden oder durch Deformation ausweichen, auf jeden Fall kann gefolgert werden, dass die Bauelemente $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ beim Übergang vom Elbait zum Schörl infolge Grössenzunahme der Oktaeder sowohl in der a-Achsenrichtung (M-M-Richtungen) wie auch parallel zur c-Achse (d. h. senkrecht zur Ring- resp. M_3O_{13} -Schichtebene) anwachsen müssen. Nimmt man ferner an, dass die Deformation der MO_6 -Oktaeder bei der Substitution nicht wesentlich erhöht wird, so würde der Abstand M-M hierbei von etwa 2,83 Å (Elbait) um 0,25 Å auf 3,08 Å (Schörl) ansteigen, und die Dicke der Oktaederschicht von 2,36 Å um 0,21 Å auf 2,57 Å. In jeder Elementarzelle liegen drei $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ -Bauelemente, und zwar beginnend in den Höhen $z = 0$, $z = 1/3$ und $z = 2/3$, wobei sie über die Basisfläche xy so verteilt sind, dass nirgends zwei derselben auch nur teilweise übereinanderzuliegen kommen. Sie sind miteinander durch stark verzerrte $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ -Oktaeder verbunden. Die gegenseitige Anordnung der Bauelemente ist z. B. aus den Abb. 2a und 3a erkennbar, wobei deutlich wird, dass in der c-Achsenrichtung pro Elementarzellquerschnitt jeweils nur ein $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ -Element liegt. In allen Richtungen der Basis-Ebene werden jedoch je nach Lage der Richtung pro Elementarzelle zwei bis drei solche Gruppen

getroffen. Man muss deshalb annehmen, dass sich die Zunahme der durchschnittlichen Ionengrösse von M in einer starken a_0 - und einer schwächeren c_0 -Zunahme auswirkt. Die Tabelle 6 zeigt denn auch, dass der Übergang vom Elbait zum Schörl mit einer Vergrößerung von a_0 und c_0 verbunden ist, und zwar nimmt a_0 um fast viermal mehr zu als c_0 . Diese Vergrößerungen sind allerdings bedeutend geringer als die rechnerisch aus der Ionengrössezunahme und damit der Oktaedervergrößerung ermittelten Werte, indem z. B. c_0 nur um 0,050 Å zunimmt, während allein die Verdickung einer Oktaederschicht theoretisch etwa 0,2 Å beträgt. Der durch die Substitution bewirkten Vergrößerung der Bauelemente scheint somit eine die Gitterkonstantenzunahme abschwächende gegenseitige Annäherung der Elemente parallel zu laufen.

Eine Annäherung der in der c-Achsenrichtung übereinander liegenden $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ -Elemente erscheint uns durchaus möglich, da die äussersten Sauerstoffatome der Si-O-Ringe sich nach dem Strukturvorschlag von ITO den nächstgelegenen O-Atomen der darüberliegenden M-O-Oktaederlage zwar minimal auf 2,76 Å nähern, meist jedoch 2,95, 2,98 oder gar 3,0 Å weit voneinander entfernt liegen (Schwerpunktsabstände). Dies ist fast durchwegs mehr als es dem Sauerstoff-Ionenabstand dichtest gepackter Strukturen entspricht (2,64 nach GOLDSCHMIDT, 2,80 nach PAULING). Auch die zwischen zwei solchen Bauelementen liegenden Na^+ - oder Ca^{++} -Ionen nähern sich den umliegenden O-Atomen nach ITO auf höchstens 2,64 Å, während der sich aus den Ionenradien ergebende Abstand Na-O resp. Ca-O zu 2,30 bis 2,35 Å resp. 2,38—2,39 Å berechnet. Sowohl die Sauerstoffatome übereinanderliegender Bauelemente wie auch die zwischengeschalteten Ca^{++} - oder Na^+ -Ionen erlauben somit noch eine gewisse Annäherung der Bauelemente in der c-Achsenrichtung. Parallel zur Basisebene bestehen ebenfalls gewisse Ausweichmöglichkeiten, indem die $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ -Oktaeder, welche die einzelnen $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ -Elemente zusammenbinden (vgl. Abb. 2a und 3a), durch Deformation etwas nachgeben und so eine gewisse Annäherung der Bauelemente ermöglichen könnten. Der Verlauf der Gitterkonstantenänderung, welche in der Elbait-Schörl-Serie festgestellt wurde, ist somit anhand der Struktur von ITO befriedigend erklärbar.

Schwieriger deutbar sind die Grössenveränderungen der Elementarzelle in der Dravit-Schörl-Serie, denn hier wurde ja eine scheinbar widersinnige Zunahme von c_0 beim Ersatz der Fe^{++} - durch kleinere Mg^{++} -Ionen konstatiert. Der Verlauf der a_0 -Veränderung bei zunehmendem Mg-Gehalt kann gleich wie bei der Schörl-Elbait-Reihe erklärt werden, und zwar kann sowohl die Verkleinerung von a_0 wie auch der gerin-

gere Umfang dieser Abnahme gegenüber der Elbait-Serie verstanden werden, da die M-M-Abstände beim Ersatz des Fe durch Mg bedeutend weniger stark abnehmen als beim Ersatz durch Li + Al. Für die gleichzeitige Zunahme von c_0 kann anhand der Struktur von ITO-SADANAGA [5] keine Erklärung gefunden werden, dagegen scheint uns eine Deutung möglich, wenn für das Endglied Dravit die Struktur von DONNAY und BUERGER [3] als die richtige angenommen wird. Diese Hypothese gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich daran erinnert, dass dieser Strukturvorschlag tatsächlich für einen praktisch reinen Dravit gemacht wurde. Es soll deshalb versuchsweise von der DONNAY-BUERGER-Struktur des Turmalines ausgegangen und die Frage gestellt werden, wie sich ein Ersatz des Mg^{++} durch Fe^{++} in diesem Falle auf die Elementarzellgrösse auswirken könnte.

Die Struktur, welche von BUERGER vorgeschlagen wurde, hat gegenüber dem ITO-Vorschlag den typischen Unterschied der ditrigonal deformierten, nichtplanaren Si_6O_{18} -Ringe, ferner eine dadurch leicht modifizierte Lage der Na- resp. Ca-Ionen (vgl. Abb. 2 und 3). Die wichtigste Folge der speziellen SiO_4 -Tetraederanordnung ist eine gegenüber ITO relativ grössere Höhe (ca. 12%) der $Si_6M_3B_3O_{31}$ -Elemente. Andererseits erlauben offenbar die Zickzackringe eine etwas dichtere Packung der in der c-Achsenrichtung übereinanderliegenden Bauelemente. Nach BUERGER nähern sich jedenfalls die Schwerpunkte der Sauerstoffatome der MgO_6 -Oktaeder denjenigen der nächstdarüberliegenden SiO_4 -Tetraeder auf 2,77, 2,79, 2,83 Å, nach ITO jedoch nur auf 2,76, 2,98, 2,95, 3,00 Å. Die Sauerstoffatome zwischen zwei $Si_6M_3B_3O_{31}$ -Bauelementen kommen sich somit durchschnittlich in der BUERGER-Struktur viel näher als bei ITO, und zwar so nahe, dass gerade der aus dem normalen O^{++} -Ionenradius berechnete Minimalabstand (etwa 2,80 Å) erfüllt ist. Ferner kommen auch die Na- (resp. Ca-) Ionen den nächstliegenden Sauerstoffatomen z. T. näher (2,23, 2,92, 3,00, 3,41 Å) als bei ITO (2,64, 2,88, 2,65 Å). Der für jedes Na-Ion pro Ring dreimal vorkommende Abstand 2,23 Å ist sogar derart klein, dass er als unterste Grenze der Annäherung gelten muss.

Es ergibt sich die Schlussfolgerung, dass sich bei einem Ersatz der Mg- durch Fe^{++} -Ionen die Verdickung der Oktaeder-, „Schichten“ in der c-Achsenrichtung voll auswirken müsse, da in dieser Richtung im Gegensatz zur ITO-Struktur offenbar keine weitere Annäherung der Bauelemente erfolgen kann. Durch Einsetzen mittlerer Ionenradien kann für den Übergang $MgO_6 \rightarrow FeO_6$ eine Höhenzunahme der „Schicht“-Stücke von 0,07 Å berechnet werden. Dem gegenüber steht die experi-

mentell gefundene Höhenverminderung von $0,075 \text{ \AA}$ der Elementarzelle (vgl. Tabelle 6). Man muss deshalb annehmen, dass der Ersatz von Mg durch Fe-Ionen in der Turmalinstruktur nicht einfach in einer mehr oder weniger durchgehenden Gitteraufweitung besteht, wie dies für den Ersatz von $\text{Al} + \text{Li}$ durch Fe nach den obigen Ausführungen der Fall zu sein scheint.

Der durch die Grössenzunahme der M_3O_{13} -Gruppen bewirkten Expansion der $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3(\text{O}, \text{OH})_{31}$ -Elemente muss eine weit kräftigere Kontraktion entgegenwirken, so dass schlussendlich eine c_0 -Verminderung resultiert. Da — wie oben gezeigt wurde — für die Dravit-Struktur **BUERGERS** in der c -Achsenrichtung praktisch keine Kontraktion durch gegenseitige Annäherung der Einzel-Bauelemente denkbar ist, muss die Ursache der Höhenabnahme der Elementarzelle in den Bauelementen selbst gesucht werden. Dabei kann — wenn man die Möglichkeit einer starken Deformation der MO_6 -Oktaeder zunächst vernachlässigt — einzig der Si_6O_{18} -Ring für die Abnahme verantwortlich gemacht werden. In den Ringen der **BUERGERS**chen Struktur entsprechen die Si-O-Abstände ($1,61, 1,58, 1,50 \text{ \AA}$) denjenigen normaler Silikate, weshalb als Ursache einer Höhenabnahme auch keine Verkleinerung der Tetraeder angenommen werden darf. Dagegen könnte durch eine Ausglättung der Ringe (Annäherung an eine plane Ringkonstitution wie sie z. B. in **ITOS** Struktur vorliegt) eine wesentliche Verminderung der Ringhöhe erfolgen. Ein völlig ebener Tetraederring wäre $0,3 \text{ \AA}$ niedriger als der Ring in **BUERGERS** Struktur, er würde somit bereits eine grössere c_0 -Verminderung ergeben, als experimentell gefunden wurde.

Die Grössenzunahme der MO_6 -Oktaeder hat zur Folge, dass die Tetraederspitzen, welche den Si_6O_{18} -Ring mit den Oktaedern verbinden, auseinanderrücken (z. B. S—S' in Abb. 2b). Bleiben dabei die Tetraeder gleich gross und erleiden sie keine wesentliche Deformation, so müssen sie sich hiebei gegeneinander verdrehen, und zwar so, wie dies die Pfeile am Tetraeder P-Q-R-S auf Abb. 2b andeuten. Insbesondere die Verschiebung des bei R liegenden Sauerstoffatoms kann ein Auseinanderweichen der Tetraeder-Ecken S und S' begünstigen. Die Drehung führt dabei gleichzeitig zu einer Annäherung an den hexagonalen Ring der Struktur **ITOS**.

DONNAY und **BUERGER** veröffentlichten von Dravit und von einem Fe-reichen Turmalin ([3], Figuren 7 und 12) die Elektronendichte-Projektionen auf (0001). Trotz der Kleinheit dieser Figuren scheint auf diesen Diagrammen tatsächlich eine Verschiebung der Tetraeder-Sauerstoffatome angedeutet zu sein, und zwar gerade im Sinne der Pfeile auf

Abb. 2b. Eine Sicherstellung dieser Vermutung anhand des BUERGER-DONNAYSchen Originalmaterialies wäre sehr wertvoll. Vorläufig erscheint es wahrscheinlich, dass beim Übergang von Dravit zum Schörl infolge der Grössenzunahme der $(\text{Mg, Fe})\text{O}_6$ -Oktaeder eine Veränderung der Si_6O_{18} -Ringe im Sinne einer Ausglättung und Annäherung an die hexagonale Symmetrie stattfindet, die mit einer Höhenabnahme verbunden ist. Dabei besitzt möglicherweise Schörl noch keine völlig ebenen und hexagonalen Ringe, wie sie nach ITO dem Elbait zukommen. Die Grössenordnung der durch die Ausglättung der Ringe bedingten Höhenabnahme der $\text{Si}_6\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_{31}$ -Elemente steht dabei mit der experimentell festgestellten c_0 -Verminderung im Einklang.

Auf Grund der Gitterkonstantenveränderung und der bisherigen Strukturbestimmungen kann die Hypothese aufgestellt werden: dem Elbait könnte eine Struktur zukommen, welche dem Vorschlag ITO und SADANAGA [5] entspricht, dem Dravit die von DONNAY und BUERGER [3] gefundene Struktur. Der Schörl hätte einen zwischen diesen Untertypen vermittelnden Gitterbau.

Der Grund, warum vom Schörl ausgehend einerseits der Mg-Einbau zur DONNAY-BUERGERSchen Dravitstruktur und andererseits der Al+Li-Ersatz zum Elbaitgitter von ITO-SADANAGA zu führen scheint, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Möglicherweise ist die unterschiedliche Ionenpolarisierbarkeit verantwortlich, sind doch bei Mg^{++} stärkere Polarisationserscheinungen als bei Li^+ zu erwarten. Es darf auch nicht ausser acht gelassen werden, dass vielleicht ein teilweiser isomorpher Ersatz des Si durch die etwas grösseren Al-Ionen seinen Einfluss geltend machen könnte. Bei einer Vergrösserung der $[\text{Si}, (\text{Al})]\text{O}_4$ -Tetraeder können sich ja die Ringe nicht beliebig ausdehnen, da jedes Tetraeder mit einer Spitze an der anschliessenden Oktaedergruppe M_3O_{13} hängt. Bei gleichbleibender Oktaedergrösse und (infolge Al-Einbau) zunehmender Tetraedergrösse müssten die Si_6O_{18} -Ringe stärker deformiert werden. Diese Vermutung findet eine gewisse Stütze darin, dass die Analysen der Dravit-Schörl-Reihe im allgemeinen etwas zu hohe Summen $\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Al}$ ergeben, wenn man den Gesamtgehalt von Si als 18 in die Formel einsetzt.

Schliesslich muss auch noch die Struktur berücksichtigt werden, welche von BELOV und BELOVA [4] auf Grund von Untersuchungen an einem Dravit postuliert worden ist. Sie weicht stark von den oben diskutierten Vorschlägen ab, indem sich Bor und Aluminium gegenseitig vertreten sollen und gegenüber Sauerstoff als koordinativ vierwertig angenommen werden. Wenn auch Aluminium tatsächlich in zahlreichen

Silikaten und Bor gegenüber Halogenen, seltener auch gegenüber Sauerstoff als koordinativ vierwertig nachgewiesen sind, so scheint doch die Annahme, dass hier Bor strukturell dem Aluminium gleichzusetzen sei sehr fragwürdig, bildet es doch kaum halb so grosse Ionen wie letzteres. Andererseits erheben BELOV und BELOVA [4a, 4b] zahlreiche Einwände gegen den Strukturvorschlag von DONNAY und BUERGER [3], die sie u. a. mit Intensitätsunterschieden belegen.

Sowohl BUERGER [3] wie BELOV [4] legten ihren Untersuchungen Dravite zugrunde. Der Unterschied zwischen beiden Strukturvorschlägen kann somit nicht chemisch begründet werden, wie wir dies oben für die Vorschläge ITO contra BUERGER versucht haben. Die Arbeiten von BUERGER haben zudem gezeigt, dass es nicht einfach so sein kann, dass die Strukturen von ITO und BUERGER der Elbait-Serie zukommen, der Dravitreihe jedoch die BELOV-Struktur. Die völlige Nichtmischbarkeit der beiden Reihen deutet zwar auf strukturelle Unterschiede derselben hin, beweist jedoch keineswegs eine so starke Verschiedenheit der Elbait- und Dravit-Struktur.

Es soll im folgenden trotzdem noch versucht werden, auch vermittels der BELOVschen Turmalinstruktur die experimentell bestimmte Gitterkonstantenvariation zu deuten. Diese Struktur besteht aus $\text{Si}_6\text{Al}_3\text{B}_3(\text{O}, \text{OH})_{30}$ -Bauelementen, wobei wiederum drei derselben über die Basisfläche verteilt und in $z = 0$, $z = 1/3$, $z = 2/3$ liegen. Dabei werden sie durch in oktaedrischer Sauerstoff-Umgebung stehende Mg-Atome zusammengehalten. Zwischen je zwei in der c-Achsenrichtung übereinandergelagerten Elementen befinden sich auch hier Na- resp. Ca-Ionen. Die Bauelemente selbst bestehen aus zwei parallelgelagerten, je aus 6 Tetraedern aufgebauten Ringen, deren Ring-Ebenen wie bei den andern Strukturvorschlägen parallel zu (0001) liegen. Einer der beiden Ringe ist ein ditrigonaler Si_6O_{18} -Ring, dessen Tetraeder je eine Ecke mit dem zweiten Ring gemeinsam haben. Letzterer enthält in den Tetraedermitten die Al- und B-Ionen. Diese Struktur hat eine grosse Ähnlichkeit zur Milaritstruktur (nach ITO [29]).

Der Ersatz des Magnesiums durch Eisen in der Dravit-Schörl-Serie und derjenige von Eisen durch Aluminium und Lithium in der Schörl-Elbait-Reihe darf sicher als Grund der Gitterkonstantenänderungen angenommen werden. Im Gegensatz zu den Strukturvorschlägen von ITO und BUERGER werden sich deshalb diese Substitutionen bei der BELOVschen Struktur nicht vorwiegend in einer Veränderung in den Ring-Bauelementen auswirken, sondern zwischen denselben. Nimmt man schematisch an, dass sich der Ersatz von Mg durch Fe nur durch

eine Vergrößerung der Abstände zwischen den $\text{Si}_6(\text{B}, \text{Al})_6(\text{O}, \text{OH})_{30}$ -Baugruppen auswirke, so müsste sowohl a_0 wie c_0 bei dieser Substitution anwachsen, was bekanntlich nicht der Fall ist. Die übereinanderliegenden Doppelring-Gruppen im Dravit kommen sich nach den Angaben von BELOV ebenso nahe wie in der DONNAY-BUERGERSchen Struktur. Jedenfalls treten u. a. Na-O-Abstände von der Grösse 2,23 resp. 2,28 Å auf (bei BUEGER solche von 2,23 Å, bei ITO minimal 2,64 Å), die eine weitere Annäherung der Baugruppen unwahrscheinlich machen (vgl. die entsprechenden Angaben für die BUEGERSche Struktur, S. 499). Der Ersatz von Mg durch Fe könnte daher nur zu einem mehr oder weniger allseitigen Auseinanderweichen der Doppelring-Elemente führen (Zunahme von a_0 und c_0); auf alle Fälle ist keine Abnahme der Grösse c_0 zu erwarten. Die beobachtete Gitterkonstantenveränderung in der Dravit-Schörl-Serie ist daher mit der BELOV'schen Struktur nicht gut in Einklang zu bringen, zum mindesten nicht so einfach wie bei der Struktur von DONNAY und BUEGER. Leichter wäre eine Deutung unserer Ergebnisse vermittelt der BELOV'schen Struktur in der Elbait-Schörl-Serie.

Wenn auch die oben gemachten Überlegungen recht roh sind und mannigfache Erscheinungen durch derartige Diskussionen gar nicht berücksichtigt werden können (z. B. Umfang der Polarisierung, Deformation der Bauelemente wie Tetraeder, Oktaeder usw.), so scheinen doch die Strukturvorschläge von DONNAY und BUEGER sowie ITO und SADANAGA den von uns beobachteten Gitterkonstanten-Veränderungen in der Dravit-Schörl- und Schörl-Elbait-Reihe besser zu entsprechen als derjenige von BELOV-BELOVA, der ja auch kristallchemisch eher fragwürdige Annahmen enthält.

Den Herren Dr. C. KURYLENKO (Paris), Prof. Dr. J. JAKOB und Prof. Dr. R. L. PARKER, H. BANK jun. (Idar-Oberstein) sowie Prof. Dr. G. COCCO möchte ich für die zur Verfügung gestellten Turmalinkristalle auch an dieser Stelle bestens danken. Ferner danke ich Herrn K. PENG für die zeichnerische Mithilfe.

Summary

Precision determinations of the lattice constants were carried out on 32 crystals of tourmaline. The values obtained (see fig. 1) show that two series of tourmalines can be distinguished, one being the well-known series extending from elbaite (Li-Al-tourmaline) to schorlite (Fe-tourmaline), the other that between schorlite and dravite (Mg-tourmaline). It is possible uniquely to assign an unknown

tourmaline to one or the other of these series when its lattice constants are known. This is in contrast to the optical methods which do not allow a clear distinction to be made. The hypothetical lattice constants of pure endmembers elbaite, schorlite and dravite are contained in table 6. A discussion of the structures, proposed by DONNAY and BUERGER on the one hand and by ITO and SADANAGA on the other leads to the hypothesis that elbaite may have ITO's structure while dravite possesses BUERGER's. On this assumption schorlite would have an intermediate structure. An explanation of the changes of the lattice constants can be given on this basis and would, in addition, explain why the two series are practically immiscible. In contrast the observed variation of the lattice constants cannot be brought into line with the structure proposed by BELOV and BELOVA. It can thus be stated that the results of our measurements tend to confirm the tourmaline structures worked out by DONNAY/BUERGER and ITO/SADANAGA.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Anmerkung anlässlich der Korrektur

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit übermachte mir Herr H. BANK zwei blaue Turmaline aus SW-Afrika. Einen entsprechenden Kristall hat Herr Prof. J. JAKOB vor kurzem chemisch analysiert. Im Einvernehmen und unter bester Verdankung an die beiden Genannten sei im folgenden kurz das Resultat der Untersuchung dieses blauen Turmalines mitgeteilt, da er den oben nicht weiter untersuchten Mn-haltigen Gliedern angehört. Die Analyse läßt entsprechend den in Tabelle 5 berechneten Werten folgende Formel aufstellen:



Li, Mg, Ca, Ti und Fluor waren nicht nachweisbar, dagegen zeigte die Spektralanalyse sehr geringe Mengen von Ca, Mg, Ni, Cr, Zn, Be und Ag an. Die Gitterkonstantenbestimmung ergab an den zwei Kristallen folgende Werte:

$$a_0 = 15,884, c_0 = 7,115 \text{ kX}, c_0:a_0 = 0,4479; 15,872, 7,112 \text{ kX und } 0,4483.$$

Trägt man diese Werte in die Abbildungen 1a und 1b ein, so fallen sie nahe zusammen, und zwar in den Bereich der Elbait-Schörl-Serie. In Abb. 1a liegen die entsprechenden Punkte knapp über der gezeichneten Linie bei den Nrn. 9 und 10, in der Abb. 1b etwas oberhalb des Striches bei der Ziffer 11. Wenn man bedenkt, daß auch der Turmalin Nr. 5 einen merklichen Mangengehalt aufweist (bei anwesendem Li und fehlendem Fe, so daß Nr. 5 ein Glied der Elbait-Tsilaisitreihe darstellt), und auf den Figuren ebenfalls innerhalb des Elbait-Schörl-Bereiches erscheint, so bedeuten diese Angaben offenbar folgendes: die relativ Mn-armen Glieder der Elbait-Tsilaisit- und Schörl-Tsilaisit-Reihen fallen hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten in den Variationsbereich der Elbait-Schörl-Serie hinein. Die (schwach) manganhaltigen Turmaline sind daher röntgenographisch von dieser Serie nicht unterscheidbar. Ob sich Turmaline mit sehr hohem Mangengehalt anders verhalten, kann wegen fehlendem Material vorläufig nicht entschieden werden.

Literatur

1. M. J. BUERGER, W. PARRISH, *Amer. Mineral.* 22 (1937) 1139—1150.
2. G. E. HAMBURGER, M. J. BUERGER, *Amer. Mineral.* 33 (1948) 532—540.
3. G. DONNAY, M. J. BUERGER, *Acta Cryst.* 3 (1950) 379—388.
4. N. V. BELOV, E. N. BELOVA, *Compt. Rend. Doklady Acad. Sci. URSS* 75 (1950) 807—810.
- 4a. — Referat in *Chem. Abstr.* 45 (1951) col. 7475.
- 4b. — Referat in *Chem. Abstr.* 45 (1951) col. 8944.
5. T. ITO, R. SADANAGA, *Acta Cryst.* 4 (1951) 384—390.
6. C. KURYLENKO, *Bull. Soc. Min. de France* 72 (1949) 319—321.
7. — *Bull. Soc. Min. de France* 73 (1950) 49—54.
8. — *Bull. Soc. Min. de France* 73 (1950) 454—460.
9. — *Compt. Rend.* 232 (1951) 2109—2111.
10. CH. KULASZEWSKI, *Abh. Sächs. Akad. Wiss.* 38 (1921), *Math. Phys. K.* 3, 81—118.
11. G. COCCO, *Periodico Mineral. (Roma)* 21 (1952) 231—234.
12. F. MACHATSCHKI, *Z. Krist.* 70 (1929) 224—233.
13. W. JANSEN, *Z. Krist. A* 85 (1933) 239—270.
14. E. GÜBELIN, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 19 (1939) 325—442.
15. P. NIGGLI, K. FAESI, *Z. Krist.* 57 (1922/23) 332—342.
16. V. GOLDSCHMIDT, *Index der Krystallformen der Mineralien*, Bd. III, 1891.
17. C. HINTZE, *Handbuch der Mineralogie*, Bd. II, 1897.
18. P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Bd. II, 1908.
19. K. SCHLOSSMACHER, *Zbl. f. Min.* (1919) 106—121.
20. E. A. WÜLFING, *Zit. in „Carinthia II“*, Klagenfurt 1939.
21. J. JAKOB, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 18 (1938) 605—606.
22. — *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 17 (1937) 146—148.
23. S. CASASOPRA, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 19 (1939) 449—710, spez. p. 542.
24. H. BANK, unveröffentlichte Arbeit; ausgeführt im *Min. Petr. Institut der Eidg. Techn. Hochschule*, Zürich 1952.
25. W. KUNITZ, *Chemie der Erde* 4 (1929) 208—251.
26. C. DOELTER, *Handbuch der Mineralchemie*, Bd. II, Abt. 2, 1917.
27. A. N. WINCHELL, *Elements of optical mineralogy*, part II, 4. Aufl. 1951.
28. P. NIGGLI, *Lehrbuch der Mineralogie*, Bd. II, *Spez. Mineralogie*, 2. Aufl. 1926.
29. T. ITO, N. MORIMOTO, R. SADANAGA, *Acta Cryst.* 5 (1952) 209—213.
30. W. H. BARNES, A. V. WENDLING, *Trans. Roy. Soc. Canada. Serie III*, 27 (1933) 169—175.

Eingegangen: 16. September 1953.