

**Schweizerische
Mineralogische und Petrographische
Mitteilungen**

Bulletin Suisse
de
Minéralogie et Pétrographie

Bolletino Svizzero
di
Mineralogia e Petrografia

Redaktion: Prof. Dr. U. GRUBENMANN
Sonneggstr. 5, Zürich 6.

III. Band 1923



Gebr. Leemann & Co., A.-G., Zürich 2
1923

1. MITTEILUNG.

Vier Mangansilikate aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden).

Von *Johann Jakob*.

Vor einiger Zeit wurden durch Prof. Dr. P. Arbenz dem hiesigen Institut eine Anzahl Mineralproben aus den oxydischen Manganerzlagern des Val d'Err zur Untersuchung übergeben. Prof. Dr. P. Niggli hatte die Freundlichkeit, dieselben dem Verfasser zur Bearbeitung zu überlassen. Dieses Material wurde dann noch durch einige Handstücke vermehrt, die mir Dr. J. Cadisch in verdankenswerter Weise zur Verfügung stellte.

Über die Geologie dieser im Radiolarienhornstein Mittelbündens gelegenen Manganerzlagerstätten siehe bereits erschienene Literatur.¹⁾ Hier sollen die Resultate der Untersuchung von vier silikatischen Mineralen mitgeteilt werden; eine Bearbeitung der übrigen Silikate fraglicher Lagerstätten bleibt vorbehalten. Meinem Kollegen Dr. L. Weber danke ich für die gütige Mithilfe beim Bestimmen der optischen Konstanten.

1. Parsettensit: $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Mineral wurde bereits von F. P. Müller²⁾ als „wasserhaltiges Mangansilikat“ der Alp Err beschrieben. Die mitgeteilte „vorläufige“ chemische Analyse war jedoch wenig vertrauenerweckend, so daß eine peinlich genaue chemische Untersuchung angezeigt war. Das vorliegende Untersuchungsmaterial stammt von der Alp Parsettens im Val d'Err, weshalb diesem Mineral obige Bezeichnung gegeben wurde. Die chemische Analyse einer möglichst reinen Probe ergab die folgenden Werte:

¹⁾ Die Manganerze im Radiolarienhornstein in Mittelbünden, geologische Studie von Prof. Dr. P. Arbenz und Dr. Ch. Tarnuzzer, in „Die Eisen- und Manganerze der Schweiz“, Bern. 1923.

²⁾ Centralblatt für Mineralogie, etc. 1916. 457—459.

	Analyse I	Mol. %	a	b	c	d
SiO ₂	42,90	34,86	30,44	4,42		
Al ₂ O ₃	4,35	2,10		2,21		
Fe ₂ O ₃	0,35	0,11				
MnO	34,43	23,78	22,83		0,28	3,95
MgO	2,70	3,28				
CaO	Spur	—				
Na ₂ O	0,20	0,16		0,65		
K ₂ O	0,94	0,49				
(+ 110°) H ₂ O	9,66	26,27	22,83	3,44		
(- 110°) H ₂ O	3,15	8,56	7,61	0,98		
HCl	0,02	0,03				
CO ₂	0,25	0,28			0,28	
V ₂ O ₅	0,32	0,08			0,08	
	<hr/>	<hr/>				
	99,27	100,00				
	5,71 % MnO	} O ₂ =	0,65			
	= 6,36 % Mn ₂ O ₃					
		<hr/>	<hr/>			
		99,92				

In bezug auf die Analysenmethode ist zu sagen, daß alle diese Komponenten direkt bestimmt wurden; die dreiwertigen Metalle wurden durch die Azetatmethode gefällt und Eisen hernach mit Natronlauge von der Tonerde getrennt. Es wurde ferner in quantitativem Sinne geprüft auf CuO, S, SO₃, F₂, As₂O₅ und P₂O₅, jedoch mit negativem Erfolg.³⁾ Die Bestimmung des Wassers (- 110°) geschah in der Weise, daß eine abgewogene Menge Substanzpulver von etwa 1 gr während vier Stunden bei 100—110° getrocknet wurde. Nach weiteren vier Stunden wurde keine Gewichtsveränderung mehr konstatiert; es zeigt sich hier, wie auch bei den Analysen II und III, daß die Grenze zwischen leichtgebundenem und festgebundenem Wasser eine sehr scharfe ist. Die obigen Analysenwerte sind folgendermaßen zu interpretieren:

K o l o n n e b.

Tonerde und Ferrioxyd werden zusammengezogen und zu deren Absättigung die zweifache molekulare Menge SiO₂ reserviert (das Verhältnis, wie es in den Glimmern und im Kaolin auftritt); sie bilden mit den

³⁾ Die Spuren von CuO in der Analyse F. P. Müller beruhen wohl auf einer Verwechslung des V₂O₅ mit CuO.

Alkalien und überschüssigem Wasser Alumosilikate, die als sehr feine Gemengteile (Schuppen) die eigentliche Mineralsubstanz in dünnen Äderchen durchziehen.

Kolonne a.

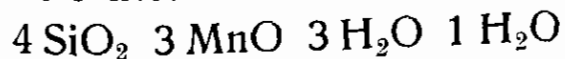
Diese Zahlenwerte geben die Zusammensetzung des Parsettensit im Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{MnO} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ wie 4 : 3 : 3 : 1, ausgehend von dem restierenden SiO_2 -Gehalt als Basis der Berechnung.

Kolonne c enthält Karbonat und beigemengtes V_2O_5 .

Kolonne d.

Hier findet sich noch übriges MnO , welches in Form von höheren Oxyden in feinen Erzadern das eigentliche Mineral durchsetzt. Rechnet man diese 3,95 Mol. % in Gewichtsprocente um und fügt so viel Sauerstoff hinzu als zur Oxydation in den dreiwertigen Zustand erforderlich ist, so bedingt das eine Sauerstoffzunahme von 0,65 Gewichtsprozenten, wodurch die Gesamtanalyse in ihrer Totalsumme auf 99,92 % gebracht wird.

Dem Mineral Parsettensit kommt somit folgende stöchiometrische Formel zu:



worin 1 H_2O lockerer gebunden ist als die übrigen 3 H_2O .

Allgemeine und optische Eigenschaften.

Parsettensit ist metallglänzend und von kupferroter Farbe. Er ist angenähert massig, aber von unvollkommen glimmerartiger Absonderung. Die einzelnen Schuppen sind ziemlich spröde und in verbogenem Zustand. Das Mineral bildet relativ mächtige Aderausfüllungen.

In verdünnter Salzsäure ist Parsettensit etwas löslich, in heißer konzentrierter Salzsäure dagegen vollständig unter Abscheidung einer Kieselsäuregallerte. Beim Erhitzen im Glasrohr entweicht bei etwa 100° ein Viertel des gesamten Wassers, die Hauptmenge jedoch erst bei dunkler Rotglut unter gleichzeitigem Aufglimmen (Oxydation des zweiwertigen Mangans). In der Oxydationsflamme ist das Mineral unter Aufblähen schmelzbar zu braunschwarzer Kugel. Spezifisches Gewicht 2,590.

Das Mineral kann als optisch einachsig angesprochen werden (wohl pseudohexagonal) mit deutlichen Anzeichen von optischer Zweiachsigkeit — also ein typisches Glimmermineral. Leider ist es noch nicht gelungen, meßbare Kriställchen zu isolieren. Die Brechungsindices wurden nach der Immersionsmethode bestimmt:

$$\omega = 1,576$$

$$\varepsilon = 1,546 \quad \text{Doppelbrechung} = 0,030, \text{ optisch negativ.}$$

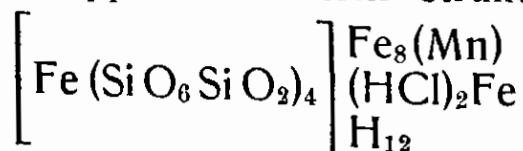
Pleochroismus:

parallel c grünlich gelb } in dicken Schliffen gegen oliv-
parallel a hellgelb bis farblos } grün bis braun neigend.

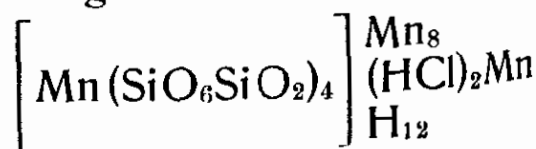
Gerade Auslöschung parallel der c-Achse.

Über die Konstitution des Parsettensit und seine Stellung zu den Mineralen der Friedelitgruppe.

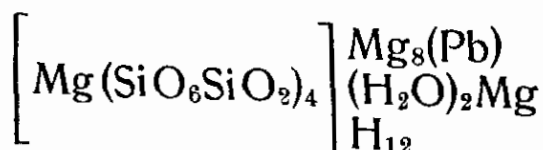
Die Konstitution des Parsettensit ergibt sich aus seiner Stellung den Mineralen der Friedelitgruppe gegenüber. Die bis jetzt bekannt gewordenen Glieder dieser Gruppe lassen sich strukturell folgendermaßen schreiben:



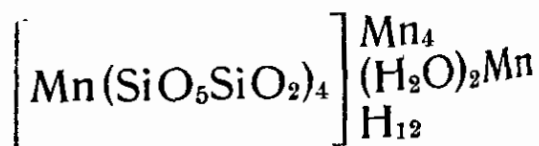
Pyrosmalith.



Friedelit.



Molybdophyllit.

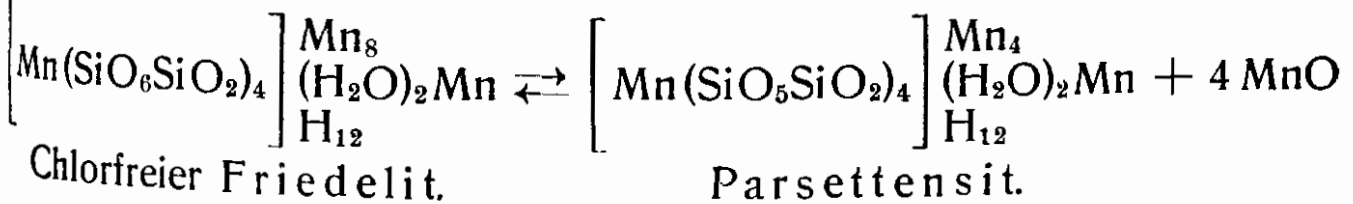


Parsettensit.

Die Übereinstimmung zeigt sich aber, so weit ersichtlich ist, auch im kristallographischen und optischen Verhalten. Alle diese Minerale zeigen vollkommene Spaltbarkeit nach (0001); ihr optischer Charakter ist durchweg negativ. Die Brechungsindices zeigen folgende Entwicklungsreihe:

Mineral	Fundort	Autor	ω_{Na}	ε_{Na}	$\omega - \varepsilon$
Pyrosmalith	Nordmarksgrube Schweden	G. Flink	1,682	1,647	0,035
Friedelit	Pajsberg Schwe- den	E. S. Larsen	1,675	1,636	0,039
Parsettensit	Val d'Err	E. S. Larsen	1,664	1,629	0,035
		J. Jakob	1,576	1,546	0,030

In diesen Mineralen haben wir es mit einem Verbindungstypus zu tun, der die maximale Koordinationszahl 8 aufweist. Es sind saure Salze mit eingelagerten H_2O - oder HCl -Molekülen.⁴⁾ Im Friedelit und wohl auch im Pyrosmalith sind die HCl -Moleküle oft teilweise durch H_2O ersetzt, andererseits enthält auch der analysierte Parsettensit etwas HCl . Während den übrigen Mineralen dieser Gruppe eine Hexa-oxo-säuregruppe zugrunde liegt, weist Parsettensit eine Penta-oxo-säuregruppe auf; es wäre demgemäß folgende Reaktion denkbar:



2. Errit: $8 \text{SiO}_2 \cdot 7 \text{MnO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Der Parsettensit scheint ziemlich kontinuierlich in eine andere Verbindung überzugehen, die pro Molekül noch ein $\text{Mn}(\text{OH})_2$ enthält. Dieses Mineral unterscheidet sich weder optisch, noch durch sein spezifisches Gewicht wesentlich vom Parsettensit; makroskopisch gibt es sich durch eine mehr braune bis dunkelbraune Farbe zu erkennen.⁵⁾ Seinem gesamten Habitus nach gehört dieses Mineral auch in die Friedelitgruppe. Die Varietät soll nach dem Val d'Err als Errit bezeichnet werden.

Von diesem Typus wurden zwei chemische Analysen gemacht, das Material beider Analysen stammt aus den Gruben von Parsettens.

Analyse II.

Das betreffende Handstück zeigt Errit vergesellschaftet mit Rosenquarz und Milchquarz.

⁴⁾ Über die Funktion dieser Moleküle und den Bau derartiger Verbindungen siehe J. Jakob, Zur Konstitution der Silikate. Helvetica Chimica Acta, Vol. III, 1920, speziell pag. 698—704; ferner derselbe, Verhandlg. der Schweiz. Naturf. Ges. 1922, pag. 225.

⁵⁾ F. P. Müller unterschied (l. c.) diese Varietät nicht vom Parsettensit, er betrachtete die kupferrote und die braune Varietät als identisch.

	Gewichts %	Mol. %	a	b	c	d
SiO ₂	41,20	33,49	4,34	29,15	29,15	
Al ₂ O ₃	4,44	2,13	2,17	27,67	25,50	2,17
Fe ₂ O ₃	0,12	0,04				
MnO	35,83	24,76				
MgO	2,05	2,49				
CaO	1,20	1,05	0,63			
Na ₂ O	0,14	0,11	0,75			
K ₂ O	1,23	0,64				
(+ 110°) H ₂ O	8,25	22,44	3,59	18,85	18,21	
(- 110°) H ₂ O	4,65	12,66		12,66	14,57	
P ₂ O ₅	0,56	0,19	0,19			
	<hr/>	<hr/>				
	99,67	100,00				
3,14 % MnO	}	O ₂ =	0,35			
= 3,49 % Mn ₂ O ₃						
	<hr/>	<hr/>				
	100,02					

Die Analysenwerte sind im selben Sinne zu verrechnen wie bei der Analyse I. Tonerde plus Ferrioxyd werden zu Alumosilikaten abgesättigt und das restierende SiO₂ als Basis der Formelberechnung benutzt. P₂O₅ wird als Apatit eliminiert.

Kolonne a umfaßt die Verunreinigungen, Alumosilikate und Apatit.

Kolonne b. Der Rest der Analyse in Mol.-Zahlen nach Abzug der Verunreinigungen.

Kolonne c. Die Mol.-Werte, die der Formel 8 SiO₂ · 7 MnO · 5 H₂O · 4 H₂O entsprechen, basierend auf den SiO₂-Betrag.

Kolonne d enthält das überschüssige MnO, welches in Gewichtsprozent Mn₂O₃ umgerechnet eine Sauerstoffzunahme von 0,35 % bedingt.

Auch bei dieser Analyse zeigte sich, daß zwischen locker gebundenem und fest gebundenem Wasser eine scharfe Grenze besteht.

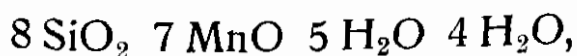
Analyse III.

Errit ist in diesem Material vergesellschaftet mit Baryt und Psilomelan. Die Analysenwerte sind wie bei Analyse II zu verwerten.

	Gewichts %	Mol. %	a	b	c	d
SiO ₂	38,60	32,80	4,22	28,58	28,58	
Al ₂ O ₃	3,57	1,79	2,11			
Fe ₂ O ₃	1,01	0,32				
MnO	30,88	22,30		26,58	25,00	1,58
MgO	3,37	4,28				
CaO	0,00	0,00				
Na ₂ O	0,00	0,00				
K ₂ O	1,10	0,60	0,60			
(+110°) H ₂ O	8,28	23,55	3,62	19,93	17,86	
(-110°) H ₂ O	3,65	10,38		10,38	14,29	
SO ₃	3,11	1,99	1,99			
BaO	5,95	1,99	1,99			
	99,52	100,00				
2,18% MnO } = 2,43% Mn ₂ O ₃ }			O ₂ = 0,25			
			99,77			

Es wurde ferner geprüft bei Analyse II auf V₂O₅, As₂O₅ und HCl, bei Analyse III auf V₂O₅, As₂O₅, P₂O₅ und HCl, in beiden Fällen jedoch mit negativem Resultat.

Der relativ hohe Mangangehalt, die sonderbaren Verhältnisse im Wassergehalt einerseits und die Übereinstimmung mit den Mineralen der Friedelitgruppe andererseits zwingen zu der Annahme der Existenz einer Verbindung von der stöchiometrischen Zusammensetzung



wobei 4 H₂O lockerer gebunden sind als die übrigen 5 H₂O.

Allgemeine und optische Eigenschaften.

Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich dieses Mineral vom Parsettensit vornehmlich durch seine mehr braune bis dunkelbraune Farbe. Das spezifische Gewicht ist ebenfalls etwas höher, nämlich 2,681.

Die Brechungsindices wurden nach der Immersionsmethode bestimmt:

$$\omega = 1,575$$

$$\varepsilon = 1,547 \quad \text{Doppelbrechung} = 0,028, \text{ optisch negativ.}$$

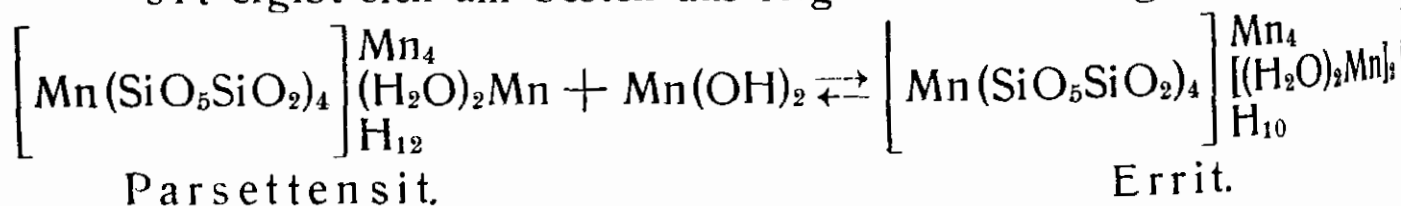
Auch dieses Mineral zeigt deutliche Anzeichen von Zweiachsigkeit.

Pleochroismus:

parallel c grünlich gelb,
parallel a hellgelb bis farblos.
Gerade Auslöschung parallel der c-Achse.

Zur Frage der Konstitution.

Die chemische Beziehung des Errit zum Parsetten-
sit ergibt sich am besten aus folgender Gleichung:



Errit ist demnach aufzufassen als ein Anlagerungs-
produkt von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ an Parsetten sit. Ein Teil der
Säurewasserstoffatome verbindet sich mit angelagertem
Hydroxyd zu „eingelagerten“ Wassermolekülen, die lockerer
gebunden sind und sich bei niedrigen Temperaturen (um
100°) bereits verflüchtigen. Andererseits läßt sich Parsetten-
sit als ein fortgeschritteneres Hydrolysenabbauprodukt des
Errit auffassen. Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß
mit der Zunahme des Gehaltes an Mangan (bezw. $\text{Mn}(\text{OH})_2$)
das locker gebundene Wasser ebenfalls zunimmt, das erst bei
Glühhitze entweichende Wasser dagegen abnimmt, eine Er-
scheinung, wie sie durch die Analysen II und III gegeben
ist. Daß Errit diesem Umstande gemäß sehr leicht etwas
Wasser verlieren kann und deshalb häufig ein Manco an
 H_2O aufweist, erscheint unter diesen Voraussetzungen plau-
sibel.

3. Tinzenit: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$.

Dieses gelbe, strahlig-blättrige Mineral bildet häufige
Spaltenausfüllungen genannter Lagerstätten und tritt neben
Quarz auf, mit dem es oft reichlich vermengt ist; es ist in
der erwähnten Arbeit von F. P. Müller nicht beschrieben.⁶⁾
Das Mineral wurde nach der politischen Gemeinde Tinzen
benannt, in deren Rayon sich diese Manganerzgruben be-
finden.

Zur Feststellung des Chemismus wurden zwei Proben
analysiert, die zwei verschiedenen Lokalitäten entstammen.

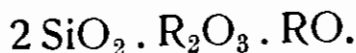
⁶⁾ Ob dasselbe vielleicht mit Zoisit verwechselt wurde?

Analyse IV von Falotta oberhalb Alpdigl Platz
(Handstück von Prof. Dr. P. Arbenz).

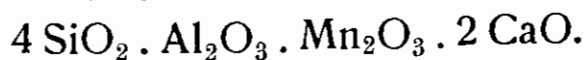
Analyse V aus der Manganzgrube Parsettens
(Handstück von Dr. J. Cadisch).

Analyse IV.			Analyse V.			
	Gewichts %	Mol. %		Gewichts %	Mol. %	
SiO ₂	42,55	51,57	51,57	41,75	51,34	51,34
Al ₂ O ₃	18,83	13,47	24,06	16,10	11,67	23,55
Fe ₂ O ₃	2,25	1,03		2,91	1,35	
Mn ₂ O ₃	20,65	9,56		22,40	10,53	
MgO	0,07	0,12		0,10	0,19	
CaO	13,82	18,00	24,27	14,67	19,38	25,11
Na ₂ O	0,71	0,84		0,20	0,24	
K ₂ O	0,43	0,34		0,36	0,28	
(+ 110°) H ₂ O	1,25	5,07		1,22	5,02	
(- 110°) H ₂ O	0,00	0,00		0,00	0,00	
	100,56	100,00		99,71	100,00	

In der Auswertung dieser analytischen Daten werden die Alkalien und das Wasser zu CaO gerechnet, da sie doch offensichtlich dasselbe ersetzen. Zieht man ferner die Sesquioxide zusammen, so resultiert die stöchiometrische Formel

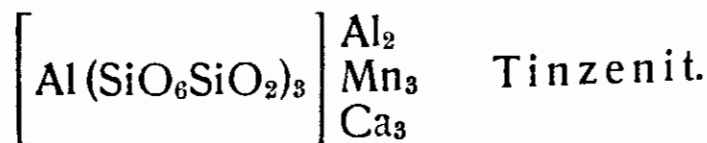


Berücksichtigt man weiter, daß sich Mn₂O₃ plus Fe₂O₃ zu Tonerde verhalten wie 1 : 1 (speziell Analyse V), so ergibt sich die Formel:



Ein geringer Überschuß von SiO₂ rührt von mechanisch beigemengtem Quarz her.

In koordinativ-struktureller Hinsicht ist die Formel wie folgt zu schreiben:



Allgemeine und optische Eigenschaften.

Das blättrige Mineral ist derart feinkristallin, daß es nicht möglich war, meßbare Kristalle zu isolieren. An mikroskopischen Spaltungsstücken konnte aber gerade und schiefe Auslöschung festgestellt werden, was auf monoklines System schließen läßt mit ausgezeichneter Spaltbarkeit

nach (100). Die optische Achsenebene liegt parallel (010) mit n_γ in der c-Richtung. Spezifisches Gewicht 3,286.

Die folgenden optischen Daten wurden an Material der Analyse IV gewonnen. Die Brechungsindices wurden nach der Immersionsmethode bestimmt, die Doppelbrechung unabhängig davon mit dem Babinet'schen Kompensator.

Brechungsindices:

$n_\alpha = 1,693$ $2V = 62^\circ 43'$ optisch negativ.
 $n_\beta = 1,701 \pm 0,0004$ $2E = 124^\circ 30'$
 $n_\gamma = 1,704$ Doppelrechnung: $n_\gamma - n_\alpha = 0,0101$.

Pleochroismus: parallel n_γ farblos
 „ n_β schwach grünlich
 „ n_α schwach gelblich grün.

4. Rhodonit: $\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}$ (calciumhaltig).

Das zur Verfügung stehende Material stammt von der Alp digl Plaz ist äußerst feinkörnig und reich mit Quarzadern durchsetzt. Dessen ungeachtet gelang es, außer einer chemischen Analyse auch einige optische Bestimmungen durchzuführen. Eine vorläufige Beschreibung dieses Minerals findet sich in der erwähnten Arbeit von F. P. Müller.

Analyse VI. Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

	Gewichts %	Mol. %	Beimengung	Rhodonit- substanz	
SiO_2	46,70	48,65	0,68	47,97	
FeO	0,35	0,30	}	47,97	
MnO	43,81	38,78			
MgO	0,30	0,46			
CaO	7,80	8,73			0,30
P_2O_5	0,22	0,09			0,09
(+ 110°) H_2O	0,77	2,68	2,68		
(- 110°) H_2O	0,09	0,31	0,31		
	100,04	100,00	Spez. Gewicht 3,416.		

Geprüft wurde ferner auf Al_2O_3 , V_2O_5 und As_2O_5 , jedoch mit negativem Resultat. Abgesehen von H_2O sind die Beimengungen Quarz und Apatit.

Dieser hellrosa-farbige Rhodonit zeigt keinen merkbaren Pleochroismus, er erscheint unter dem Mikroskop in allen Richtungen farblos. In bezug auf seinen Chemismus steht er einem von N. Sahlbom⁷⁾ analysierten Mangan-

46,49 SiO₂ 0,84 FeO 43,60 MnO 0,90 MgO 7,18 CaO
0,41 Al₂O₃ = 99,42

sehr nahe.

Von den Brechungsindices konnten nur die beiden extremen Werte ermittelt werden (Immersionmethode). Die Doppelbrechung wurde mit dem Babinet'schen Kompensator bestimmt.

Brechungsindices:

$$n_{\alpha} = 1,721$$

$$n_{\gamma} = 1,730 \quad n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,009.$$

Es erübrigt noch, diese optischen Daten mit denjenigen anderer Manganaugite zu vergleichen, soweit solche bekannt sind. Leider sind die Analysen dieser Vergleichsminerale nicht erhältlich.

Mineral	Fundort	Autor	α_{Na}	β_{Na}	γ_{Na}	$\gamma - \alpha$
Rhodonit	Broken Hill N. South Wales	E. S. Larsen	1,733	1,740	1,744	0,011
Fowlerit	Franklin Furnace N. J.	E. S. Larsen	1,726	1,730	1,737	0,011
Rhodonit	Val d'Err	J. Jakob	1,721	—	1,730	0,009

Die etwas niedrigeren Brechungsindices des Rhodonit vom Val d'Err sind offenbar bedingt durch den relativ großen Gehalt an CaO.

2. MITTEILUNG.

Zur Kenntnis der Ekmannit-Minerale I.

Von *Johann Jakob*.

Als Ekmannit bezeichnete L. J. Igelström¹⁾ wasserhaltige, mangan- und eisenreiche Silikate aus der Eisengrube Brunsjö, Grythyttan (Schweden). Die von diesem Forscher gegebenen fünf chemischen Analysen zeigen jedoch, daß es sich offensichtlich um verschiedene Mineraltypen handelt, zudem werden doch drei Varietäten als blättrig, eine als säulig-strahlig und wieder eine andere

¹⁾ Geol. För. Stockholm 1891. 13. 572. — Vergleiche C. Hintze II, pag. 1165, No. XV.

¹⁾ Öfv. Vet. Ak. Stockholm 1865; Bg.- u. hütt. Z. 26, No. 3 (1867); siehe auch C. Doelter, Handb. II, 1, pag. 753.