

XXI. Über Purpurit, ein neues Mineral.

Von

L. C. Graton und W. T. Schaller in Washington.

Einleitung.

Im centralen Gebiete der Carolinastaaten findet sich ein Gürtel metamorphischer Gesteine, durchsetzt von schmalen Pegmatitgängen, von denen viele lithiumhaltige Mineralien führen. Es ist kaum zu zweifeln, daß die Pegmatitgänge das letzte Product eines ähnlichen Magmas darstellen, das als Granit erstarrt ist und fast ununterbrochen der ganzen Ausdehnung dieses Gürtels entlang erscheint.

Zuerst wurde die Aufmerksamkeit auf diese Pegmatite gelenkt, als in ihnen Zinnerz entdeckt wurde. Im Herbst 1904 untersuchte der Eine von uns diese Zinnerzlager im Auftrage der Geological Survey der Ver. Staaten. Im Verlaufe dieser Untersuchung lenkte Herr J. L. Daniels, Leiter der Faires-Zinnerzmine am Kings Mountain, Bez. Gaston, Nordcarolina, die Aufmerksamkeit auf ein purpurfarbiges Material, welches in der Tiefe von nur wenigen Fuß beim Abteufen dieser Mine angetroffen wurde. Herr Daniels überließ uns in dankenswerter Weise eine große Menge des gefundenen Materials. Bei einer vorläufigen Prüfung konnte das Material mit einem bekannten Mineral nicht identifiziert werden, obgleich es nach seinen Eigenschaften eine bestimmte krystallinische Verbindung zu sein schien. Die chemische Analyse zeigt, daß ein neues Mineral, ein wasserhaltiges Mangan-Ferriphosphat vorliegt, das einzige bekannte Manganiphosphat.

Am auffallendsten an diesem Mineral ist seine purpur- oder dunkelrote Farbe; aus diesem Grunde erhielt es den Namen Purpurit (lat. purpura, purpurn oder dunkelrot).

Nach seiner Auffindung in Nordcarolina wurde das Mineral noch an einigen aus dem Bez. San Diego, Californien, stammenden Handstücken beobachtet. Die Stücke hatte der Eine von uns gesammelt; der Güte des Herrn F. M. Sickler aus Pala verdanken wir noch einige weitere Hand-

stücke von diesem Fundorte. Sie stammen von einem der lithiumhaltigen Pegmatitgänge am Hiriart Hill, Pala, Bez. San Diego. Das Mineral kommt in Gesellschaft mit Triphylin vor und besitzt dieselbe purpurrote Farbe wie die Handstücke von Nordcarolina. Unter dem Mikroskop ist das Mineral von beiden Fundorten nach Aussehen und Farbe identisch. Das Material aus Californien ist jedoch nicht ausreichend für die chemische Untersuchung.

Vorkommen und physikalische Eigenschaften; von L. C. Graton.

Das Mineral findet sich in kleinen unregelmäßigen Massen in den zinnerführenden Pegmatitgängen und dem anstoßenden Schiefer in der Faires-Mine. Meist sind es kleine Linsen oder Adern; es scheint sich aus Lösungen in Hohlräumen gebildet zu haben. Gelegentlich findet sich das Mineral inmitten im Pegmatit, als ob es ursprünglicher Entstehung wäre.

Die Frage nach der Herkunft des Purpurit ist von Interesse. Pegmatitgänge gelten als nahe verwandt mit den Zinnerzgängen und führen Monazit, das Phosphat einer seltenen Erde. Zu den primären Mineralien der zinnerführenden Pegmatite gehören Zinnerz, Turmalin, Apatit, Spodumen, Lepidolith und ein gelblichbraunes, lithiumhaltiges Phosphat, ohne Zweifel Lithiophililit. Die beiden letzteren Mineralien sind nur in geringen Mengen gefunden worden. Teilweise zersetzte Handstücke dieses Pegmatit zeigen häufig viel Mangandioxyd als dünnen warzigen Überzug auf den andern Mineralien. Imenit findet sich oft als Einschluß in Zinnerzkrystallen. Demnach wären die Elemente *Mn* und *Fe* (als Monoxyde), *Li* und *P* (als Phosphat) primäre Bestandteile des Pegmatitmagmas.

Das Mineral, das vermutlich Lithiophililit ist, ist immer von einer Kruste eines dunkeln, secundären Materials umgeben. Einmal fand sich Purpurit als schmale Zone zwischen Lithiophililit und dem schwarzen Mineral. Dieses vereinzelte Vorkommen erklärt wohl die Bildung des Purpurit. Ein Lithium-Mangano-Ferrophosphat, wahrscheinlich Lithiophililit, wurde von oxydierenden Lösungen angegriffen. Das Lithium ging fast ganz in Lösung; von den zurückbleibenden Elementen wurden *Fe* und *Mn* zu Sesquioxyden oxydiert und schieden sich mit Phosphorsäure und Wasser krystallinisch als Purpurit aus. Die Spuren *Li*, welche dieses Mineral enthält, stammen noch vom Lithiophililit her. Manchmal trat das Umkrystallieren ohne Transport des Materials ein unter Bildung von Pseudomorphosen; aber im allgemeinen gelangten die Bestandteile gelöst in Hohlräume und wurden dort abgelagert.

Purpurit ist wahrscheinlich rhombisch; aber Stücke mit Krystallumrissen wurden nicht gefunden. Eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit geht wahrscheinlich nach einem Pinakoid; aber die Spaltungsflächen sind oft gekrümmt, als ob die Orientierung benachbarter Körner nicht genau dieselbe wäre. Eine zweite Spaltbarkeit, anscheinend senkrecht dazu, ist weit weniger deutlich.

Das Mineral hat unebenen Bruch und ist ziemlich spröde. Es läßt sich ohne Schwierigkeit mit dem Messer ritzen und ritzt andererseits eben Fluorit, hat also Härte 4—4,5. Schaller bestimmte annähernd das spec. Gewicht zu 3,15. Die Farbe ist stark tiefrot oder rötlichpurpurn, bisweilen mit schwach bronzefarbenem Irisieren und nicht außergewöhnlich dunkler auf den Spaltungsflächen. Pulver und Strich zeigen eine entschieden purpur- oder tiefrote Farbe. Das Mineral besitzt einen eigentümlichen atlasartigen Glanz oder Schein, deutlicher hervortretend auf den Bruchflächen als auf den Spaltungsebenen.

Obgleich durchsichtig in sehr dünnen Stücken, lassen gewöhnliche Dünnschliffe nur sehr wenig Licht durchtreten. Die Farbe im durchfallenden Lichte ist sehr schön. Pleochroismus ist zu beobachten. Parallel der Spaltbarkeit ist die Farbe tief scharlachrot, nach rosenrot neigend, während senkrecht zur Spaltbarkeit das Licht stärker absorbiert wird und die Farbe schön purpurn ist. Es ist zu bemerken, daß diese Absorption ähnlich der des Turmalin und einiger anderer Mineralien ist, wo die größte Absorption senkrecht zur Richtung der Spaltbarkeit oder Verlängerung ist. Die Auslöschung ist gewöhnlich parallel; eine Neigung bis zu 3° — 4° , welche einige Male beobachtet wurde, rührt wahrscheinlich von der Orientierung der untersuchten Dünnschliffe her. Vielleicht ist jedoch das Mineral monoklin mit sehr geringer Neigung der Auslöschung. Durchsichtige Dünnschliffe von hinreichender Größe zur Beobachtung der Interferenzfigur waren nicht zu erhalten. Schnitte, welche beide einander schneidende Spaltungsebenen zeigten, wurden nicht beobachtet; in allen untersuchten Schnitten sind die Spuren der Spaltbarkeit parallel der Richtung der größeren Elasticität; wenn also das Mineral zweiaxig ist, so ist die Schnitttrichtung der Spaltbarkeiten parallel α . Dies ist auch die Richtung der kleinsten Absorption. Der Brechungsindex ist etwas größer als beim Canadabalsam und wahrscheinlich 1,60—1,65. Die Differenz zwischen den Indices oder die Doppelbrechung ist hoch, und obgleich sie nicht ganz genau zu messen war, ist sie doch vermutlich nicht viel kleiner als 0,6. Infolge dieser hohen Doppelbrechung scheinen sehr dünne Schliffe zwischen gekreuzten Nicols ebensoviel und ebenso helles Licht durchzulassen wie ohne Polarisation. Die roten Interferenzfarben sind sehr auffallend.

Das purpurfarbene Mineral ist immer von einer mehr oder weniger dicken Schicht eines schwarzen oder bräunlichschwarzen Materials von Pechglanz und unebenem oder versteckt muscheligen Bruch bedeckt oder umgeben. Dieses Material ist löslich in Salzsäure und enthält nach Schaller Eisen, Mangan, Phosphorsäure und Wasser. Unter der Lupe sieht man, wie die schwarze Substanz in den Purpurit eindringt, indem sie parallel den Spaltungsebenen weiter wächst und schrittweise das purpurfarbene Mineral ersetzt. Es ist ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct des Purpurit

und sicher identisch mit dem Körper, der den vermutlichen Lithiophililit umgibt. Nach dem mikroskopischen Befund scheint ein bestimmtes Mineral vorzuliegen; es zeigt eine unvollkommene Spaltbarkeit und eine bräunlichgelbe Farbe im durchfallenden Lichte. Die Auslöschung ist nahezu oder ganz parallel zur Spaltbarkeit; die Spur der Spaltbarkeit ist die Richtung des kleinsten Brechungsindex in den untersuchten Dünnschliffen. Pleochroismus ist deutlich; wie beim Purpurit ist die Absorption am größten quer zur Spaltbarkeit. Der Brechungsindex ist größer als der des Canadabalsams; die Doppelbrechung ist wahrscheinlich ziemlich stark. Wir hoffen, daß sich bald hinreichend Material für eine Analyse findet.

Das Vorkommen von Purpurit in Material, das Schaller in Californien sammelte, wirft weiter Licht auf die Entstehung und Vergesellschaftung dieses Minerals. Er tritt dort auf in Verbindung mit einem schwarzen Mineral, das mit dem oben beschriebenen identisch zu sein scheint; beide sind ohne Zweifel Zersetzungsproducte des begleitenden Triphylins, des eisenreichen Gliedes in der Reihe der Lithium-Mangano-Ferrophosphate; Lithiophililit ist das manganreiche Endglied.

Daß Mineralien mit einem Gehalt an Manganoxyd, Mn_2O_3 , so wenig zahlreich und so selten sind, hat seinen Grund wohl in der verhältnismäßig geringen Beständigkeit dieser Base gegenüber dem Mangandioxyd.

Chemische Zusammensetzung; von W. T. Schaller.

Ungefähr ein Gramm reinen Materials wurde von Herrn Graton gewonnen. Dies wurde in mehrere Teile geteilt, indem für jede Bestimmung ca. 0,2 g verwendet wurden. Am interessantesten war zu ermitteln, welche Oxydationsstufe des Mangans vorliege. Bei der Einwirkung von Salzsäure wird leicht Chlor entwickelt. Das Mangan kann also nicht in der Manganform vorliegen; aus dem Umstande, daß das Eisen nicht in der Ferro-, sondern in der Ferriform enthalten war, ließ sich folgern, daß ein Manganisalz vorliege, was sich auch bestätigte.

0,2 g wurden in Schwefelsäure mit einer bekannten Menge Ferroammoniumsulfat gelöst. Die Luft wurde sorgfältigst ausgeschlossen, indem die ganze Operation in einer Kohlensäureatmosphäre vor sich ging. Das verwendete Wasser wurde zuerst gekocht und bei Luftabschluß abgekühlt. Eben bevor das Eisensulfat in die Flasche mit dem Mineral eingeführt wurde, wurde dieselbe Menge von der Hauptlösung genommen und mit Permanganat titriert. So war der Betrag an Ferroeisen, der mit dem Mineral in die Flasche gebracht wurde, bekannt. Als das Mineral durch die Schwefelsäure zersetzt war, wurde die Flasche abgekühlt und die Lösung titriert; so wurde die Menge Eisensulfat ermittelt, welche durch den freigewordenen Sauerstoff oxydiert wurde. Aus den erhaltenen Zahlen wurde der Gehalt an Mn_2O_3 zu 30,47% berechnet.

Eine zweite Probe wurde in Salzsäure gelöst; das entweichende Chlor wurde in eine *JK*-Lösung geleitet. Das freigewordene Jod wurde dann mit Thiosulfat titriert, das mit reinem Kupfer eingestellt war. Hierbei wurden 27,93 % Mn_2O_3 gefunden. Obgleich die Resultate etwas von einander abweichen, so ist die Übereinstimmung doch in Anbetracht der geringen verwendeten Substanzmenge (0,2 g) und der vielen Operationen so genau als man erwarten kann. Im Mittel ergaben sich 29,20 %.

Eine directe Bestimmung des Mangans, wobei es als wasserfreies Sulfat gewogen wurde, ergab 29,35 % Mn_2O_3 , was sehr genau mit dem Mittel der beiden indirecten Bestimmungen übereinstimmt.

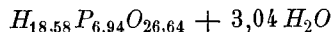
Die übrigen Bestandteile wurden in folgender Weise ermittelt: Ein Teil des Minerals wurde in Salzsäure gelöst und eine bekannte Menge Eisenchlorid hinzugesetzt. Es wurde fünfzehn Minuten gekocht zwecks Abscheidung des basischen Acetats, wobei nach Bunsen die gesamte Phosphorsäure mit dem Eisen ausfällt, während alles Mangan gelöst bleibt. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und nach Zusatz von etwas Ammoniumchlorid wieder mit Ammoniak gefällt. Die beiden Filtrate wurden vereinigt, das Mangan mit Schwefelwasserstoff gefällt und schließlich als wasserfreies Mangansulfat gewogen. Dann wurde das Calcium gefällt, gelöst und wieder gefällt; Magnesium war nicht anwesend. Der Eisenphosphatniederschlag wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung in zwei Teile geteilt. In einem Teile wurde Eisen und Phosphorsäure mit Ammoniak gefällt und gewogen. Der Niederschlag wurde dann mit Natriumbisulfat geschmolzen; eine Prüfung auf Mangan mit Silbernitrat und Ammoniumper-sulfat ergab dessen Abwesenheit. Im zweiten Teile wurde das Eisen mit Schwefelwasserstoff reduziert und mit Permanganat titriert. Die Phosphorsäure wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt; ein zweiter Wert ergab sich aus der Differenz zwischen Eisen und Eisen + Phosphorsäure. Die Alkalien wurden nach der Methode von Lawrence Smith bestimmt. Die schließlich erhaltene Lösung der Chloride gab spectroscopisch eine starke Reaction auf Lithium. Der Wasserverlust unter 105° wurde direct in einem Toluolbade bestimmt. Der gesamte Wassergehalt wurde direct ermittelt nach Penfield durch Erhitzen in einer Glasröhre. Das gesamte Wasser geht bei niedriger Temperatur, indem die Wasserabgabe bei 105° sehr leicht von statten geht, auf einmal weg. Weiteres Erhitzen auf 105° hatte keinen Verlust mehr zur Folge. Die erhaltenen Zahlen sind auf S. 438 oben angegeben.

Bei 105° gingen 3,34 % H_2O weg. Da alles Wasser so leicht abgegeben wird, so ist es sehr wahrscheinlich als Krystallwasser vorhanden.

Zieht man in Betracht, daß Calcium und Natrium etwas Phosphorsäure beanspruchen, so ist das Verhältnis $B_2''O_3 : P_2O_5 : H_2O$ annähernd 3 : 3 : 3. Vereinigt man die Verhältniszahl für Calcium und Natrium mit der von

		Mittel:	Verhältnis:
Fe_2O_3	15,89	15,89	1,03
Mn_2O_3	29,35; 30,47; 27,93	29,25	1,93
P_2O_5	47,64; 46,96	47,30	3,47
H_2O	5,26	5,26	3,04
CaO	1,48	1,48	0,27
Na_2O	0,84	0,84	0,14
Li_2O	Spuren	Spuren	
Unlöslich	0,52	0,50	
		100,54	

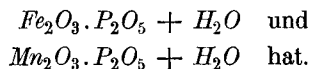
Eisen und Mangan und reduciert auf das Wasserstoffäquivalent, so entsteht das Verhältnis:



oder $2[H_{2,97}P_{0,93}O_{4,04}] + 0,92 H_2O$.

Es liegt also die Säure H_3PO_4 vor. Die Formel für das Mineral wird also $R''_2O_3 \cdot P_2O_5 + H_2O$.

Es ist noch nicht ermittelt, in welcher Weise Calcium und Natrium anwesend sind. Sie müssen vermutlich eine schwache Verunreinigung darstellen. Wenn Mangani- und Ferrioxyd ebenso isomorph sind wie Mangan- und Ferroxyd, so ist das Verhältnis $Mn_2O_3 : Fe_2O_3$ nahezu gleich 2 : 1 ohne weitere Bedeutung; man darf dann die Formel nicht schreiben $Fe_2O_3 \cdot 2Mn_2O_3 \cdot 3P_2O_5 + 3H_2O$, sondern $(Mn''', Fe''')_2O_3 \cdot P_2O_5 + H_2O$. Das Mineral Purpurit liegt also nahe dem manganreichen Ende einer isomorphen Reihe, welche als Endglieder:



Es existieren nur wenige wasserhaltige Phosphate aus der normalen Reihe mit einer dreiwertigen Base, wie Skorodit und Strengit. Alle diese enthalten mehr Wasser als das eben beschriebene Mineral.

Während Manganphosphate in der Literatur nicht erwähnt sind, existiert eine Anzahl Manganiarsenate, von denen jedoch keines zum Purpurit in Beziehung gebracht werden kann. Synadelphit, Flinkit, Arseniopleit und vielleicht Hämatolith enthalten Mn_2O_3 neben Al_2O_3 oder Fe_2O_3 , während Durangit und Arseniosiderit nur wenig Mn_2O_3 enthalten.

Das Mineral schmilzt leicht und gibt im geschlossenen Rohre rasch Wasser ab, wobei die Farbe gelblichbraun wird. Mit Salzsäure gibt es leicht eine klare Lösung, während mit Salpetersäure ein schwarzes Oxyd des Mangans sich abscheidet. Mit Thouletscher Lösung wurde das spec. Gew. des gepulverten Minerals zu 3,15 bestimmt.