

G.
GEOLOGISKA FÖRENINGENS

I
Regeringens Högskola
STOCKHOLM

FÖRHANDLINGAR

TOLFTE BANDET.
(Årgången 1890.)

MED 14 TAFLOER OCH FLERE FIGURER I TEXTEN.

STOCKHOLM, 1890.

KONGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER.

Mineralogische Studien.

Von

AXEL HAMBERG.

(Mit den Tafeln 13 u. 14.)

7. Über die Manganophylle von der Grube Harstigen bei Pajsberg in Vermland.

Der stark manganhaltige Glimmer von der Harstigsgrube wurde zuerst von L. J. IGELSTRÖM beobachtet, welcher denselben einer chemischen Analyse unterzog ¹⁾. Er nannte das Mineral Manganophyll zum Unterschied von anderen Glimmervarietäten. Kurz darauf erwähnte auch A. SJÖGREN ²⁾ ein ähnliches, nicht näher untersuchtes Mineral von Jakobsberg bei Nordmarken und von den Gruben Långbans, welches er als eine mit dem Manganophyll identische Glimmerart ansah. Der Manganophyll von Långban ist neuerdings von G. FLINK ³⁾ sowohl krystallographisch als chemisch untersucht. In krystallographischer Hinsicht stimmt der Manganophyll mit dem Biotit sehr gut überein. Gleich dem Biotit ist der Manganophyll — nach FLINK — auch fast optisch einachsigt.

Die recht vollständigen Angaben FLINK'S beziehen sich ausschliesslich auf den Manganophyll von Långban. Das beste und in mehreren Beziehungen interessanteste Vorkommen dieses Minerals zeigt jedoch ohne Zweifel die Harstigsgrube und da im übrigen die Analysen FLINK'S und IGELSTRÖM'S sehr beträchtlich von einander abweichen und die chemische Zusammensetzung daher ziemlich unsicher ist, habe ich eine Untersuchung des Manganophyll von Harstigen vorgenommen, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden.

¹⁾ Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. 1872, N:o 3, 63.

²⁾ Geol. Fören. Förhandl. Bd 1. 64.

³⁾ Min. Not. 33. Bih. t. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd 13, Afd II, N:o 7, 70.

Der Manganophyll ist in der Harstigsgrube ein häufig vorkommendes Mineral und oft ist er in den später von Kalkspat gefüllten Hohlräumen ziemlich gut krystallisiert. Da der Manganophyll von Säuren nur wenig angegriffen wird, kann man durch Wegätzen des Kalkspates bisweilen recht schöne Manganophylldrusen bekommen. An den geätzten Stufen findet man — unter den zur ersten Krystallisationsperiode¹⁾ gehörigen Mineralen — oftmals Tephroit, Rhodonit, Richterit und Granat, selten Eisenglanz oder Magnetit. Eisenschefferit habe ich niemals zusammen mit Manganophyll angetroffen.

Die Manganophylle von Harstigen stellen gewöhnlich nach der Basis dick tafelförmige Gestalten dar (etwa 5—15 mm im Diameter). Alle Flächen ausser der Basis sind immer tief horizontal gestreift und für goniometrische Bestimmungen unbrauchbar. Ausser diesen grösseren tafelförmigen Krystallen (Typus 1) findet man aber auch recht häufig sehr kleine (etwa 1—2 mm lange) gut messbare Krystalle, die einen sehr eigentümlichen Habitus besitzen (Typus 2). Diese Krystalle sind nach der Pyramide $m = (\bar{1}11)P$ prismatisch ausgezogen und nach dem Klinopinakoid $b = (010) \infty P \infty$ linealförmig abgeplattet (Fig. 1 u. 2, Taf. 13). Neben diesen Flächen und der Basis $c = (001)OP$ tritt gewöhnlich auch $M = (221) - 2P$ auf²⁾. Ich habe an zwei kleinen Krystallen dieses Typus einige Messungen am Reflexionsgoniometer gemacht und folgende Winkelwerte gefunden.

Beobachtet am Krystall N:o	1	2			Berechnet von TSCHERMAK für Biotit.
(001):($\bar{1}11$)	81°20'	81°16½'	81°13½'	81°21'	81°19'
(001):(221)	—	85 56	—	—	85 38
(001):(010)	—	90 6	—	—	90
($\bar{1}11$):(010)	—	—	—	60 25	60 22

¹⁾ A. HAMBERG. Über krystallisiertes Blei von der Grube Harstigen bei Pajsberg in Wermland, nebst Bemerkungen über die Paragenesis der begleitenden Mineralien. Zeitschr. f. Kryst. Bd 17, 253.

²⁾ Ich benutze TSCHERMAK's Aufstellung der Glimmerkrystalle. Zeitschr. f. Kryst. Bd 2, 20.

Die Flächen c, m und b sind im allgemeinen an diesen Krystallen gut spiegelnd, M dagegen weniger gut. Sämtliche Flächen mit Ausnahme der Basis sind horizontal gestreift, was natürlich die Genauigkeit der Winkelbestimmungen beeinflusst. Diejenige m-Fläche, deren Neigung zur Basis = $81^{\circ}21'$ befunden wurde, war jedoch ziemlich tadellos. Dieser Wert weicht nur um $2'$ von dem von TSCHERMAK berechneten ab und stimmt mit dem von G. v. RATH ¹⁾ an einem sehr vollkommenen Biotitkrystall vom Vesuv gefundenen völlig überein. Ich glaube daher, dass diese Messung beweisen kann, dass das Achsenverhältnis der Mangano-phylle nicht wesentlich von denjenigen der Meroxene abweicht.

Diese kleinen linealförmigen Krystalle treten bisweilen allein auf. Gewöhnlich sind sie aber an den grösseren tafelförmigen Krystallen in regelmässiger Orientierung angewachsen. Die linealförmigen Krystalle sind folglich später auskrystallisiert und zwar wahrscheinlich unter ganz ungewöhnlichen Bedingungen, da sie einen so eigentümlichen Habitus bekommen haben, der von demjenigen der älteren Manganophyllkrystalle und aller früher bekannten Glimmerkrystalle so verschieden ist.

Die Verwachsung der zwei Typen mit einander findet nun gewöhnlich in der Weise statt, dass die kleinen linealförmigen Krystalle *an der Basis* der grösseren Tafel angewachsen sind und zwar oft so dicht, dass die Basisfläche der Tafel nicht mehr wahrzunehmen ist. Die Lichtdruckfigur 1 (Taf. 14) zeigt in 9-facher Vergrösserung das naturgetreue Bild des oberen Teiles eines solchen tafelförmigen Krystalls in starker Neigung vorwärts gegen den Zuschauer. Wenn man einen solchen Krystall von oben betrachtet, findet man die Individuen des Typus 2 in drei um 60° oder 120° verschiedenen Stellungen an der Tafel angewachsen, was leicht mit dem blossen Auge zu ermitteln ist, da dieselben immer nach dem Klinopinakoid abgeplattet sind und die Tracen des Klinopinakoides an der Basalebene immer bedeutend länger, als diejenigen der Pyramide P sind. Die Orientierung der kleinen Individuen ist aus den schematischen Fig. 3 u. 4 (Taf. 13), näher

¹⁾ Pogg. Ann. 1876; 158, 420.

ersichtlich. Da diejenigen Individuen, deren Klinopinakoide parallel sind, auch völlig parallele Pyramidenflächen P haben und somit vollständig parallel orientiert sind, können die kleinen angewachsenen Krystalle nur in drei verschiedenen Stellungen orientiert sein und müssen daher nach dem bei den Glimmern gewöhnlichen Zwillingsgesetze: Zwillingsebene ∞P verzwillingt sein. G. v. RATH¹⁾, welcher der erste zu sein scheint, der die Zwillingbildung der Glimmer beobachtet und richtig gedeutet hat, definiert dieses Zwillingsgesetz: »Zwillingachse die Normale zu c. Drehungswinkel 120° «. Für den Vorzug einer ähnlichen Auffassung ist neuerdings BRÖGGER²⁾ — in Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Zwillingsgesetze des Hydrargillit — eingetreten. Da der Glimmer monosymmetrisch ist, würden die beiden Auffassungen nicht zu ganz übereinstimmenden Resultaten führen; weil aber die Winkel β genau 90° ist und die ebenen Winkel der Grundpyramidenzone an der Basis genau 120° , resp. 60° sind, so werden die Resultate der eigentlich verschiedenen Gesetze praktisch einander gleich.

Diese interessanten Verwachsungen der verschiedenen Mangano-phyllytypen ist bei Harstigen äusserst gewöhnlich. Überhaupt ist an den grösseren tafelförmigen Krystallen des Typus 1 nur selten eine einheitliche Basisfläche zu entdecken, sondern gehen die Krystalle gewöhnlich nach oben und nach unten in ein Aggregat von kleinen unter einander verzwillingten Individuen des Typus 2 fast unmerklich über (Fig. 1, Taf. 14) und die Bildung derselben kann daher als die normale Abschliessung der Krystallisation der Harstigmanganophylle angesehen werden. Häufig sind jedoch die kleinen parasitischen Krystalle nicht so lang wie in den Fig. 1 u. 2 (Taf. 13) gezeichnet, bisweilen sind sie sogar nach der Basis tafelförmig; sie sind indessen immer parallel der b-Achse bedeutend verkürzt, wie die Fig. 3 u. 4 (Taf. 13) zeigen. Bisweilen erkennt man einen stufenförmigen Übergang zwischen den zwei Typen wie in Fig. 5 (Taf. 13). Wenn die kleinen

¹⁾ Pogg. Ann. 158.

²⁾ Min. d. Syenitpegmatitgänge d. südnorweg. Augit. u. Nephelinsyenite. Zeitschr. f. Kryst. Bd 16, 40.

Individuen so orientiert sind wie in Fig. 4, was nicht selten ist, oder wie in Fig. 5, was auch vorkommt, erhält das ganze ein rhomboedrisches Aussehen, und da wohl auch das tafelförmige Hauptindividuum mit seinen gestreiften Seitenflächen von ähnlich verzwilligten Parteien durch und durch aufgebaut ist, so besitzt in der That der ganze Komplex, als Einheit betrachtet, eine rhomboedrische Symmetrie, ganz so wie ein von monosymmetrischen Lamellen aufgebaute mimetischer Krystall im äusseren rhomboedrische Symmetrie erkennen lassen kann. Solche Zwillingkomplexe von Glimmer, welche im äusseren eine rhomboedrische Symmetrie zeigen, sind bekanntlich früher beobachtet. Ich erinnere hier nur an den von HESSENBERG¹⁾ untersuchten Biotitzwilling vom Vesuv, welcher das Aussehen eines einfachen rhomboedrischen Krystalls hatte und von HESSENBERG als ein solcher angenommen wurde. Dieser Zwilling wurde später von v. KOKSCHAROW²⁾ richtig gedeutet. — Solche Zwillinge, welche wie die Manganophylle nicht nur nach der Basis, sondern auch nach vertikalen Flächen wie in Fig. 5 verwachsen sind, dürften jedoch recht selten sein.

Betreffs der optischen Eigenschaften der Manganophylle von Harstigen so stimmen diese im allgemeinen mit den Angaben FLINK'S für die Långbaner Manganophylle überein. Die Spaltblättchen sind isotrop und zeigen ein einachsiges Achsenbild. Doppelbrechung negativ. Die Schnitte parallel $\infty P \infty$ (010) zeigen Auslöschung parallel zur Spaltbarkeit.

Der Pleochroismus und die Absorptionsverhältnisse der Manganophylle sind nicht konstant — wie FLINK für die Långbaner Manganophylle angegeben hat — sondern sehr variabel und scheinen *von dem Mangangehalte abhängig zu sein*. Die helleren gelblichroten und rotbraunen Manganophylle von Harstigen verhalten sich in Schnitten senkrecht zur Spaltbarkeit, wie die Långbaner Manganophylle FLINK'S, d. h. *die senkrecht zur Spaltbar-*

¹⁾ Min. Not. 7. Abhandl. d. Senkenb. naturf. Ges. Bd 6, 15.

²⁾ Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd 7, 311.

keit schwingenden Strahlen werden den Verhältnissen der gewöhnlichen Biotite geradezu entgegen — am stärksten absorbiert. Demnach erscheint:

a rotbraun, b und c dagegen farblos oder gelblichrot.

Bei steigendem Mangan Gehalt wird die Absorption der a-Strahlen nicht sehr vergrößert, die parallel b und c schwingenden Strahlen werden aber immer stärker absorbiert, und in den sehr manganreichen Manganophyllen — z. B. demjenigen welcher der untenstehenden Analyse III (Seite 363) entspricht — werden diese Strahlen sogar bedeutend stärker absorbiert, als die parallel a schwingenden. In den manganreichsten Manganophyllen haben wir daher:

a rotbraun, b und c dunkelbraun.

Die manganreichsten Manganophylle verhalten sich somit bezüglich der Lichtabsorption ähnlich den Biotiten. Von diesen Thatsachen ausgehend, würde man darauf schliessen können, dass ein Manganophyll von einer gewissen mittleren Zusammensetzung gar keinen Pleochroismus erkennen lässt. Ich habe unter meinen Sammlungen aus Harstigen einen solchen gesucht und in der That auch gefunden. *Dieser Manganophyll*, der dunkelbraun gefärbt ist und zusammen mit Eisenerz, Granat, Rhodonit und den jüngeren Mineralen Karyopilit, Kalkspat und Brandtit vorkommt, stellt somit ein sicherlich sehr seltenes Beispiel eines dunkelgefärbten Biotitminerals dar, welches nicht pleochroitisch ist.

Da die Manganophylle wahrscheinlich Mischungen mehrerer isomorphen Substanzen darstellen, habe ich zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung zwei etwas verschiedene Varietäten vollständig analysiert. Die eine war — selbst in dünnen Blättchen — sehr dunkelbraun gefärbt und kam in Rhodonit eingewachsen vor; die andere, etwas lichter rötlichbraun, war aus Kalkspat mit schwacher Säure ausgeätzt und trat zusammen mit Tephroit und Rhodonit auf. Beide Varietäten waren von dem nach der Basis tafelförmigen Habitus. Die dunkelbraune Varietät

war idealisch rein und frisch, die rötlichbraune nicht so völlig, aber doch genügend frisch. Ich konnte jedenfalls kein besseres Material von heller gefärbten Manganophyllen bekommen. Zwischen den Spaltblättchen der rötlichbraunen Varietät kamen recht häufig dünne Interpositionen eines grauen in Quecksilber nicht löslichen metallglänzenden Minerals (wahrscheinlich Bleiglanz) vor.

Für die Analysen wurde das Mineral in dünne Blättchen gespaltet und die Kanten der Blättchen mit einer Schere abgeschnitten. Jedes Blättchen wurde danach unter dem Mikroskop geprüft. Das *Pulverisieren* so weicher und zäher Glimmerarten wie Manganophylle ist eine recht mühsame Arbeit. Man erhält immer grössere oder kleinere Blättchen, welche sich mit feinerem Pulver umgeben und sich somit gegen die Friktion schützen. Wenn man, wie LUDWIG¹⁾ vorschlägt, es unter Wasser reibt, so wird wohl das feine Pulver weggeschlämmt, da aber die Friktion, auf welcher die ganze Operation beruht, durch das Wasser fast ganz aufgehoben wird, scheint mir dies Verfahren die Arbeit nicht viel zu erleichtern. Die beste und einfachste Methode scheint mir dagegen die zu sein, das Mineral trocken zu reiben, danach das Pulver durch ein feines Haarsieb gehen zu lassen und den Rückstand wieder zu reiben.

Bei qualitativer Prüfung der Manganophylle von Harstigen habe ich ausser den früher beobachteten Bestandteilen auch Lithium und Spuren von Titan, Blei und Barium vorgefunden. Das Blei ist jedoch vielleicht nur als Verunreinigung vorhanden. Lithium und Barium lassen sich neben Kalium und Natrium durch Glühen des mit Salzsäure befeuchteten Minerals leicht spektroskopisch nachweisen.

Die quantitative Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt:

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Basen wurde das Mineralpulver in einer bedeckten Platinschale auf dem Wasserbade während 5—6 Stunden mit starker Salzsäure digeriert. Nach zweimaligem Eintrocknen wurde die Kieselsäure abfiltriert

¹⁾ TSCHERMAK: Die Glimmergruppe II. Zeitschr. f. Kryst. Bd 3, 123.

und das Filtrat noch einmal zur Trocknis verdampft, um die Basen so weit als möglich von Kieselsäure zu befreien. Die Kieselsäure wurde nach dem Wägen mit Flußsäure und Schwefelsäure erhitzt und der Rückstand mit der Lösung der Basen vereinigt. In dieser Lösung wurde danach etwas Blei und etwas von der Salzsäure, bei Gegenwart von Manganoxyd, gelöstes Platin durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. In dem Filtrat wurde darauf Mangan, Eisen und Aluminium nebst etwas Magnesium mit frisch bereitetem Schwefelammon gefällt. Wenn das Schwefelammon nicht ganz neubereitet war und somit eine grössere Quantität freies Ammon enthalten konnte, musste ich, um alle Thonerde zu fällen, das schwefelammonhaltige Filtrat auf dem Wasserbade so lange verdampfen, bis kein Geruch nach Ammon mehr wahrzunehmen war. Ich mache auf diese Vorsichtsmassregeln aufmerksam, weil sie absolut notwendig sind, um ein genaues Resultat zu erzielen und weil sie in den gewöhnlichen Handbüchern mit keinem Worte erwähnt sind. Nachdem nun die Alkalien und der grösste Teil des Magnesium von Mn, Fe und Al vollständig befreit waren, wurde das Magnesium als Ammonmagnesiumphosphat niedergeschlagen. Der Überschuss von Phosphorsäure wurde mit Bleiacetat gefällt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Zur Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium benutzte ich die Methode von GOOCH¹⁾, nach welcher die Lösung der Alkalichloride mit Amylalkohol versetzt und das Wasser weggekocht wird, wobei die Chloride von K und Na sich niederschlagen, während das Chlorlithium gelöst bleibt.

Eisen und Aluminium wurden durch zweimalige Fällung als basisch essigsäure Salze von dem Mangan getrennt. Das natrium-acetathaltige Filtrat, welches das Mangan enthielt, wurde stark konzentriert, um etwas gelöst gebliebene Thonerde auszufällen. Das Mangan wurde mit Ammonkarbonat niedergeschlagen und aus dem Filtrat die letzten Spuren Mn mit Schwe-

¹⁾ Bull. Un. Stat. Geol. Survey N:o 42, 73. Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences 22 (N. S. 14), 177. Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 354.

felammon oder Brom gefällt. In diesem Filtrat wurden danach nicht unbeträchtliche Quantitäten Magnesium gefunden.

Zur Bestimmung des Wassers wurde das Verfahren von LUDWIG¹⁾ und SIPÖCS²⁾ benutzt, indem das fein pulverisierte und mit trockner Soda gemischte Mineral, welches sich in einem kleinen Platinschiffchen befand, in einem Strom trockner Luft bis zum Schmelzen der Soda erhitzt und das entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohr absorbiert wurde. Die Schmelze wurde später zur Fluorbestimmung benutzt. Das Fluor wurde nach der BERZELIUS'schen Methode von der Kieselsäure und den Basen getrennt und mit Chlorcalcium gefällt.

Der Gehalt an Mn_2O_3 in dem dunkelbraunen Manganophyll wurde nach BUNSEN's Methode bestimmt.

Zu jeder Analyse, Fluor und Wasserbestimmung wurde im allgemeinen etwa 0,6 Gramm von im Exsiccator getrocknetem Mineral eingewogen.

Die Resultate meiner Analysen nebst denjenigen FLINK's und IGELSTRÖM's sind in nachstehender Tabelle angeführt.

	I. FLINK. Manganophyll von Långban.	II. HAMBURG. Manganophyll von Harstigen. rotbraun.	III. dunkelbraun.	IV. IGELSTRÖM.
SiO ₂	41.36	40.64	36.42	38.50
TiO ₂	—	—	Spuren	—
Al ₂ O ₃	16.02	9.43	12.64	11.00
Fe ₂ O ₃	4.66	3.66	3.80	—
Mn ₂ O ₃	—	—	0.70	—
MnO	5.41	9.63	17.13	21.40
FeO	—	0.05	—	3.78
CaO	—	—	0.20	3.20
MgO	13.27	22.31	14.73	15.01
PbO	—	Spuren	Spuren	—
BaO	—	Spuren	Spuren	—
Transport	80.72	85.72	85.62	92.89

¹⁾ TSCHERMAK's Min. Mitth. 1875, 214.

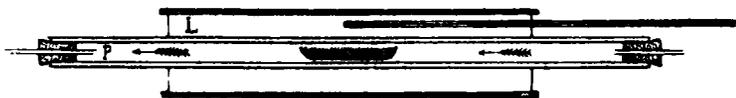
²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd 17, 206.

	I. FLINK. Manganophyll von Långban.	II. HAMBERG. Manganophyll rotbraun.	III. Manganophyll von Harstigen. dunkelbraun.	IV. IGELSTRÖM.
Transport	80.72	85.72	85.62	92.89
K ₂ O	11.43	10.50	8.78	5.51
Na ₂ O	2.09	0.35	0.38	—
Li ₂ O	—	0.29	0.40	—
H ₂ O	4.62	4.30	4.60	1.60
Fl	0.49	0.30	0.33	—
	<u>99.35</u>	<u>101.46</u>	<u>100.11</u>	<u>100.00</u>
O (Fl entsprech.)	0.21	0.13	0.14	
	<u>99.14</u>	<u>101.33</u>	<u>99.97.</u>	

Die Analysen zeigen, dass die Zusammensetzung der Manganophylle ziemlich variiert. Überhaupt ist kein Bestandteil, mit Ausnahme des Wassers, einigermassen konstant. Zwar zeigt die Analyse IGELSTRÖM'S einen beträchtlich niedrigeren Wassergehalt, welchen dieser übrigens für hygroskopisches Wasser hält, seine Bestimmung dürfte jedoch kaum richtig sein. Er giebt über die Methode nichts an. Wahrscheinlich hat er das Wasser nur durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim Glühen des Minerals in der Luft bestimmt und, da das Mangan sich dabei oxydiert, einen zu geringen Wassergehalt bekommen. Der von ihm gefundene hohe Kalkgehalt scheint mir auch zweifelhaft zu sein und dürfte vielleicht von eingemengtem Kalkspat herrühren. Die Angabe IGELSTRÖM'S, dass das Eisen im zweiwertigen und nicht im dreiwertigen Stadium vorhanden wäre, halte ich ebenfalls nicht für richtig.

Betreffs des Wassergehaltes der Glimmer haben mehrere Autoren hervorgehoben, dass die bei den Analysen gefundenen Wassergehalte wahrscheinlich oft allzu hoch ausgefallen sind, weil die Glimmer in ihren feinen Spalten hygroskopisches Wasser sehr energisch festhalten. Um nun die Art und Bindungsweise des im Manganophylle gefundenen Wassers — wenn möglich — näher zu erforschen habe ich in folgender Weise für verschiedene Temperaturintervalle die Wasserabgabe bestimmt.

Etwa 0,6 Gramm fein pulverisiertes Mineral wurde in einem Platinschiffchen eingewogen, über konz. Schwefelsäure 24 Stunden getrocknet und die Gewichtsabnahme bestimmt. Als ich danach während etwa 6 Wochen mit anderen Sachen beschäftigt war, liess ich das Schiffchen über Schwefelsäure stehen bleiben und als ich die Mineralanalysen wieder aufnahm, zeigte es sich, dass das Mineralpulver an Gewicht nicht mehr als während der 24 ersten Stunden verloren hatte. Für die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen wurde eine Schicht trockner Soda in das Platinschiffchen über das Pulver eingelegt und das Schiffchen in ein Porzellanrohr P (Fig.) eingeführt, welches in einem weiteren, als Luftbad dienenden, metallenen, an den Enden mit Asbestpappe verschlossenen Rohr L steckte. Die Temperatur in dem äusseren Rohr wurde mit einem Quecksilberthermometer beobachtet, welcher Temperaturen bis zu 460° zeigen konnte. Das Rohr wurde für jede Bestimmung auf die erwünschte



Temperatur erhitzt und bei derselben wenigstens eine halbe Stunde konstant gehalten. Um eine Oxydation des im Mineral befindlichen Manganes und somit eine Zersetzung des Minerals zu vermeiden, wurde statt der trocknen Luft, trocknes Stickgas angewandt, das aus gewöhnlicher Luft, die durch glühende, mit Kupferspänen gefüllte Rohre geleitet wurde, dargestellt war. Das ausgetriebene Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr absorbiert und gewogen. Für die Bestimmung des erst bei Rotglut entweichenden Wassers wurde das metallene Rohr durch einen von Asbestpappe angefertigten Ofen ersetzt, in welchem das Porzellanrohr auf den Schmelzpunkt des Natriumkarbonates erhitzt wurde. Die Resultate der Bestimmungen finden sich in nachstehender Tabelle.

Temperatur.		Zeit.	Wasser.
20°	über Schwefelsäure	24 Stunden	0.50 %
20°	»	6 Wochen	0.00 »
100°	in trockenem Stickgas	1 Stunde	0.07 »
210°	»	1 »	0.12 »
300°	»	1/2 »	0.07 »
440°	»	1 »	0.64 »
Rotglut	»	1 1/2 »	3.24 »
»	»	1 »	0.20 »

Gesamtmenge 4.84 %

Wir sehen, dass mit Ausnahme einer kleinen Quantität hygroskopischen Wassers, welches schon im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet, fast der ganze Wassergehalt des Manganophyll erst bei ziemlich hoher Temperatur entweicht, welcher deshalb als chemisch gebundenes Wasser angesehen werden darf.

Um die Berechnung einer chemischen Formel für die Manganophylle zu ermöglichen, habe ich für FLINK'S Analyse und die meinigen die Molekularquotienten der Bestandteile berechnet.

	I.	II.	III.	
SiO ₂	0,6893	0,6773	0,6070	
Al ₂ O ₃	0,1556	0,0916	0,1227	
Fe ₂ O ₃	0,0291	0,0229	0,0238	} 0,1509
Mn ₂ O ₃	—	—	0,0044	
	(0,5541)	(0,3435)		(0,4527)
MnO.....	0,0762	0,1356	0,2413	
FeO.....	—	0,0007	—	} 0,6132
CaO.....	—	—	0,0036	
MgO.....	0,3318	0,5578	0,3683	
K ₂ O.....	0,1216	0,1114	0,0931	
Na ₂ O.....	0,0337	0,0056	0,0061	} 0,1125
Li ₂ O.....	—	0,0097	0,0133	
H ₂ O.....	0,2567	0,2389	0,2556	
Fl.	0,0258	0,0158	0,0174	

Die Manganophylle sind ohne Zweifel als manganhaltige Biotite aufzufassen und wenn einmal für alle Biotite gültige chemische Formeln sich ableiten lassen, werden diese Formeln sicherlich auch für die Manganophylle anwendbar sein. Mit den von TSCHERMAK¹⁾, A. KNOP²⁾, CLARKE³⁾ u. A. für Biotite aufgestellten Formeln stimmt die Zusammensetzung der Manganophylle nicht überein. Besonders ist der Gehalt an Sesquioxyden in den Manganophyllen von Harstigen viel geringer als die Formeln der genannten Autoren es voraussetzen. Ich habe versucht, einige Formeln zu berechnen, welche sowohl für die Manganophylle, als für die Biotite gelten könnten; da ich aber kein einziges konstantes Verhältnis zwischen den verschiedenen Gruppen von gleichartigen Bestandteilen finden konnte, musste ich darauf bald verzichten.

Wie die Biotite haben auch die Manganophylle eine Zusammensetzung, welche derjenigen eines Orthosilikates nahe kommt, aber doch bisweilen von einem solchen beträchtlich abweicht. Die manganärmeren Manganophylle scheinen nach den Analysen I und II mit einem Orthosilikate nahe übereinzustimmen. Der an Mangan (5,41 % MnO) verhältnismässig arme Manganophyll von Långban, zeigt jedoch nach FLINK's Analyse (I) etwas zu wenig Basen, während der 9,63 % MnO enthaltende Manganophyll von Harstigen (II) einen kleinen Überschuss an Basen zu enthalten scheint. In Übereinstimmung damit zeigt der dunkle Manganophyll von Harstigen, der 17,13 % MnO enthält (III), einen recht beträchtlichen Überschuss an positiven Bestandteilen. In diesem letzten Manganophyll muss daher das Aluminium zum Teil in Verbindung mit Sauerstoff oder Hydroxyl als ein- oder zweiwertiges Radikal auftreten, oder muss man das Vorhandensein eines mit dem Silikate gleichwertigen und isomorphen Aluminates annehmen.

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. Bd 3, 122.

²⁾ Zeitschr. f. Kryst. Bd 12, 607.

³⁾ Amer. Journ. of Science. Bd 34, 134. Zeitschr. f. Kryst. Bd 14, 393.

8. Ein manganhaltiger Chlorit von Harstigen.

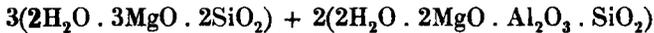
Während der letzten Jahre ist in der Harstigsgrube ein Mineral mehrmals gefunden worden, welches wie der Manganophyll eine glimmerartige Spaltbarkeit und einen rötlichen Farbenton besitzt und deswegen mit dem wahren Manganophyll vertauscht worden ist. Es kommt zusammen mit lichtigem Manganophyll und einer lichten Tephroit- oder Forsteritart vor, in von Kalkspat ausgefüllten Spalten, welche Magneteisenerz, Hausmanniterz oder grauen Tephroit durchsetzen. Die Farbe ist bedeutend lichter, als diejenige der gewöhnlichen Harstigmanganophylle, doch sind gerade die Manganophylle, welche zusammen mit dem betreffenden Mineral auftreten, ebenso licht gefärbt. Wenn das Mineral an Kalkspat angrenzt, ist es häufig in Krystallen entwickelt, die einen sehr spitzen rhomboedrischen Habitus erkennen lassen, der an denjenigen gewisser alpiner s. g. Pennine erinnert. In der That ist auch das Mineral ein Chlorit, der seine rote Farbe einem kleinen Mangan Gehalt verdankt.

Eine quantitative Analyse des Minerals, welche der Hauptsache nach in derselben Weise wie die Manganophyllanalysen¹⁾ ausgeführt wurde, ergab das in nachstehender Tabelle angeführte Resultat. Das Analysenmaterial war befriedigend rein und betrug etwa 0,4 Gramm. Für die Wasserbestimmung wurde das Mineral ohne Zusatz von Natriumkarbonat geglüht. Im Exsiccator über Schwefelsäure verlor das Mineral während 14 Stunden 1,19 %, während 40 Stunden noch 0,12 %. Beim Erhitzen auf 112° verlor es ausserdem 0,47 %. Die Analyse ist auf die bei 112° getrocknete Substanz berechnet.

	Prozent.	Quotient.	
SiO ₂	33.71	0.5618	
Al ₂ O ₃	13.80	0.1340	} 0.1443
Fe ₂ O ₃	1.64	0.0103	
CaO	0.33	0.0059	} 0.9350
MnO	2.28	0.0321	
MgO	35.88	0.8970	
H ₂ O	13.11	0.7283	
	<u>100.75.</u>		

¹⁾ Vergl. Seite.

Die Analyse stimmt mit der von TSCHERMAK¹⁾ für den s. g. Pennin aufgestellten Formel



gut überein. In dieser Formel ist nun die Magnesia zum Teil durch Mangan ersetzt. Ein Mangangehalt scheint in Chlorit nicht früher beobachtet worden zu sein.

Die Krystalle sind, wie oben erwähnt, im allgemeinen von einem sehr steilen Rhomboeder begrenzt (Fig. 6, Taf. 13). Gewöhnlich ist derselbe matt und parallel der Basis stark horizontal gestreift und kann deshalb keine guten Reflexe geben. An einem verhältnismässig gut glänzenden kleinen Krystall habe ich jedoch mit dem Reflexionsgoniometer folgende Werte für die Winkel dreier Rhomboederflächen zur basischen Spaltbarkeit erhalten:

83°45'

83°15'

83°59'.

Diese Messungen stimmen einigermaßen mit dem von DANA²⁾ für $\frac{1}{2}\text{R}$ angegebenen Wert 84°20' überein. Die Abweichung ist jedenfalls nicht so gross, dass sie bei der Unsicherheit der krystallographischen Konstanten des s. g. Pennin zur Aufstellung einer neuen Form berechtigt.

Gewöhnlich tritt dieser Rhomboeder ($\frac{1}{2}\text{R}$) allein auf; die scharfe Endspitze desselben ist natürlich oft von der basischen Spaltfläche abgestumpft, die Basis scheint jedoch nimmer als ursprüngliche Krystallfläche vorzukommen. Dagegen tritt bisweilen an den Polkanten des Rhomboeders eine gerade Abstumpfung auf, welche demnach einem Rhomboeder $-\frac{1}{2}\text{R}$ entsprechen würde.

Die Doppelbrechung des Manganchlorit ist schwach und negativ. Der Pleochroismus ist gering, doch scheint die Lichtabsorption deutlich derjenigen der manganärmeren Manganophylle analog zu sein, indem in einer senkrecht zur Spaltbarkeit geschliffenen Platte die parallel zur Spaltbarkeit schwingenden Strahlen farblos, die senkrecht dagegen schwingenden schwach gelblich erscheinen.

¹⁾ Lehrbuch der Mineralogie. Wien 1888, 512.

²⁾ System of Mineralogy. London 1881, 495.

Bei mikroskopischer Untersuchung findet man, dass der Manganchlorit nicht ganz homogen aufgebaut ist. Die Spaltblättchen zeigen sich zwar bisweilen fast isotrop, aber niemals völlig einachsig und die Achsenebenen sind immer in mehreren Richtungen orientiert. Bisweilen sind die Spaltblättchen deutlich doppelbrechend und lassen dann einen Aufbau erkennen, wie die Fig. 7 (Taf. 9) zeigt. Parallel den Kanten der Blättchen laufen doppelbrechende zweiachsige Lamellen, deren Achsenebenen den Krystallkanten ungefähr parallel sind. Die Lamellen sind demnach in drei um 120° verschiedenen Stellungen orientiert. Bei der Umdrehung einer Platte zwischen gekreuzten Nicols wird daher immer nur ein System von Lamellen dunkel, während die zwei übrigen gleichzeitig hell erscheinen. Einige Teile zeigen bisweilen wellige Auslöschung, die wohl sekundär ist und auf der geringen Widerstandsfähigkeit des Materials gegen Druck beruhen mag. In den normal aussehenden Lamellen scheint die Auslöschung nicht ganz parallel der Längenrichtung zu liegen — worauf Herr Prof. BRÖGGER, dem ich einen Dünnschliff zeigte, zuerst meine Aufmerksamkeit lenkte — sondern weicht von dieser Richtung stets etwa 8° ab und zwar immer in der Art wie Fig. 7 (Taf. 13) zeigt. Wegen der geringen Doppelbrechung ist es nicht möglich, die Auslöschungsschiefe genau zu bestimmen. — Diese Lamellen besitzen somit keine Symmetrieebene und sind demnach *asymmetrisch*. Im inneren laufen die verschiedenen Lamellen nicht den Kanten der Blättchen parallel, sondern sind unregelmässig begrenzt und liegen unter einander gestreut; hier befinden sich auch beinahe isotrop aussehende Partien. Diese sind in der Figur mit schwarz bezeichnet.

Die spitze Bissectrix steht nicht ganz senkrecht auf der Spaltfläche und zwar scheint die Achsenebene einer Kantenlamelle im Verhältnis zu der beiliegende Rhomboederfläche gegen die Normale in umgekehrter Richtung geneigt zu sein. Der Achsenwinkel ist ziemlich gross und für verschiedene Farben sehr variabel. Die Dispersion der Achsen dürfte sogar grösser als beim Titanit sein, konnte aber wegen der geringen Grösse der

Lamellen nicht bestimmt werden. Für Rot betrug der Achsenwinkel etwa $\frac{2}{3}$ des Diameters des Gesichtsfeldes in dem von mir benutzten Mikroskop, während für Blau die optischen Achsen ganz im Rande des Gesichtsfeldes austreten.

Ähnliche Erscheinungen, wie die Spaltblättchen des Manganchlorit zeigen, hat MALLARD¹⁾ schon im Chlorit von Ala beobachtet und beschrieben. Der Chlorit von Ala unterscheidet sich jedoch dadurch von dem Manganchlorit, dass die Achsenebenen in den Kantenlamellen zu den Kanten senkrecht liegen. MALLARD betrachtet die Lamellen als monosymmetrische Klinochlorindividuen, die in der Ebene der Basis 120° (oder 60° ?) von der Parallelstellung zwillingsartig gedreht sind.

Da die optischen Eigenschaften des Klinochlor ziemlich variabel sind und da die Achsenebene bei diesem Mineral nach den Angaben TSCHERMAK'S bald parallel dem Klinopinakoid, bald senkrecht zu demselben liegt, können auch in dem von mir untersuchten Chlorit die verschiedenen Lamellen als Klinochlorindividuen betrachtet werden, die durch eine Drehung von 120° um die Normale zur Basis in Zwillingsstellung zu einander gelangt sind.

Die Lamellen des Manganchlorit sind — wie oben erwähnt — zwar asymmetrisch und die Achsenebene liegt in derselben nicht ganz senkrecht zur Fläche (010). In der That ist es auch — nach den Untersuchungen TSCHERMAK'S²⁾ über die Ausbildungsweise der Klinochlorkrystalle und über die Ätzfiguren desselben — leicht möglich, dass dieses Mineral zum asymmetrischen Systeme gehört und eine gerade Auslöschung nicht notwendigerweise immer besitzt, obgleich keine Auslöschungsschiefe sicher bestimmt worden ist, was wohl auf der geringen Doppelbrechung und der starken Färbung der gewöhnlichen Chlorite beruhen kann.

¹⁾ Ann. des Mines. 7:e. Sér. 10, 151, 1876.

²⁾ Die Chloritgruppe. 1 Theil. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien. Math. nat. Classe. Bd 99, Abth. 1, April 1890. Da diese sehr wertvolle Arbeit TSCHERMAK'S mir erst, nachdem meine Abhandlung abgeschlossen war, bekannt geworden ist, habe ich dieselbe nicht so ausgiebig berücksichtigen können, wie ich es gewünscht hätte.

Die bereits bekannten Eigenschaften des Klinochlor bilden daher gar kein Hindernis, die asymmetrischen Lamellen des Manganchlorit als Klinochlorindividuen zu betrachten. Es scheint mir sogar, dass man wegen der Übereinstimmung zwischen der von BRÖGGER und mir beobachteten Auslöschungsschiefe und den Beobachtungen TSCHERMAK's über den asymmetrischen Habitus der Ätzfiguren und Krystalle des Klinochlor für dieses Mineral *ein asymmetrisches Krystallsystem sicher annehmen kann.*

Wenn wir nun den Klinochlor als asymmetrisch auffassen, so können die positiven Rhomboederflächen des Manganchlorit als Makrodomen bezeichnet werden. Da die Bissectrix des spitzen Winkels der optischen Achsen beim Klinochlor im stumpfen β -Winkel liegt, müssen diese Makrodomen positiv sein. Wenn man das Symbol zu berechnen versucht und das von TSCHERMAK für den Klinochlor aufgestellte Achsensystem $a : b : c = 0.57735 : 1 : 2.2771$ $\beta = 89^\circ 40'$ für die Berechnung zu Grunde legt, findet man das Symbol $(\bar{2}01)$

	berechnet.	beobachtet im Mittel.
$(001) : (\bar{2}01)$	$83^\circ 6'$	$83^\circ 37'$

MALLARD ist der Ansicht, dass die Chloritgruppe überhaupt nur eine einzige Mineralspecies umfasst, deren Krystallform derjenigen des Klinochlors entspricht. Der früher als rhomboedrisch angesehene Pennin sei nur ein Zwillingskomplex von Klinochlorlamellen, welcher einem rhomboedrischen Krystall in der äusseren Form nahe kommt.

Es ist bekannt, dass die Krystalle mehrerer mimetischen Minerale wie Boracit, Leucit, Tridymit, Katapleit beim Erhitzen in einheitliche Individuen übergehen, deren innerer Bau dem äusseren Habitus völlig entspricht. Wir können folglich bei diesen Mineralen annehmen, dass die komplizierte innere Struktur, welche sie jetzt bei gewöhnlicher Temperatur erkennen lassen, eine sekundäre ist. *Die meisten mimetischen Krystalle verändern sich aber durch Erhitzen nicht* oder bekommen durch das Erhitzen wenigstens nicht den einfachen inneren Bau, welcher der

äusseren Form entspricht. Zu diesen Mineralen gehört der mimetische Mangan-Pennin, welcher, nach einem Versuche von mir, durch Erhitzung auf 250° keine Veränderung zeigt. Bei solchen Mineralen muss man oft im Zweifel sein, wie sie eigentlich aufzufassen sind, ob ihr jetziger Zustand primär oder vielleicht durch Änderungen in dem Druck entstanden ist. Der Druck ist ohne Zweifel ein Faktor, welcher den Zustand der Molekel ebenso sehr beeinflusst, wie die Temperatur. Wenn aber, wie beim Pennin, die Lamellen, von welchen der mimetische Krystall durch und durch aufgebaut ist, in ihren Eigenschaften einem in einfachen freien Individuen schon bekannten Mineral derselben chemischen Zusammensetzung entspricht, so ist es natürlich recht wahrscheinlich, dass der komplizierte Aufbau des mimetischen Krystalls eine primäre und die äussere Form desselben für die Entscheidung seines Krystallsystemes nicht massgebend ist. Es ist daher wahrscheinlich, dass — wie MALLARD angenommen hat — der Pennin kein selbständiges Mineral, sondern nur ein Zwillingkomplex von Klinochlorindividuen ist. Diese Ansicht gewinnt bedeutend an Wahrscheinlichkeit, wenn man den Umstand noch in Betracht zieht, dass das Achsenverhältnis des Klinochlor einem hexagonalen Achsenverhältnis und zwar demjenigen des s. g. Pennin so nahe kommt, dass man den monoklinen Klinochlor und den rhomboedrischen Pennin als isomorph bezeichnen könnte, welches jedoch, wenn sie dieselbe chemische Zusammensetzung haben und dennoch verschiedene Minerale sind, fast ein Paradox wäre. Endlich sind bei dem Klinochlor makroskopische Zwillinge beobachtet, welche demselben Zwillinggesetz gehorchen, wie die mikroskopischen Lamellen des Pennin. Es ist offenbar, dass die Zwillingbildung nach diesem Gesetze (Zwillingplan Basis, Drehungswinkel 120° oder wenigstens äusserst nahe 120°¹⁾) bei einem Mineral, dessen Achsensystem

¹⁾ Dass die Zwillingbildung in dieser Weise und nicht wie das TSCHERMAK'sche Glimmergesetz definiert werden muss, geht aus der Orientierung der Achsenebenen in Fig. 7, Taf. 13, hervor. Vergl. BRÖGGER's Auffassung der Zwillingbildung des Trimerit in FLINK's Abhandlung: Über Pinakolith und Trimerit in Zeitschr. f. Kryst. Bd 18, 371. Vielleicht könnte man hier-

einem hexagonalen so nahe kommt, dass die Krystalle desselben in den drei um 120° verschiedenen Stellungen fast als mit einander *isomorph* bezeichnet werden können, äusserst leicht stattfinden soll. Dass übrigens ein primärer komplizierter Zwillingbau in ähnlichen Fällen wie dieser keine Unmöglichkeit ist, wird durch die oben (Seite 569) beschriebenen Zwillingkomplexe der Manganophylle direkt bewiesen.

Der manganhaltige Chlorit ist ein für die vermländischen Mineralfundorte neues Mineral, welches ausserdem sich als eine neue recht charakteristische Abart des gewöhnlichen Chlorit darstellt. Solche charakteristische manganhaltige Varietäten, in welchen das Mangan hauptsächlich Magnesium oder Eisen ersetzt, sind bekanntlich in Harstigen und den übrigen vermländischen Manganfundorten bei vielen verschiedenen Mineralspecies häufig und für diese Fundorte sehr eigenthümlich.

9. Ueber Ganophyllit, ein Manganseolith, von Harstigen.

In einer Mineralsendung, welche ich im Oktober 1888 bekam, fand ich ein braunes blätteriges Mineral, das ich wegen seiner glimmerartigen Spaltbarkeit als ein manganhaltiges Glimmermineral ansah. Es zeigte sich indessen bald, dass es von den Glimmermineralen in den Winkelwerten der Krystalle und in mehreren anderen Beziehungen wesentlich abweicht. Ich hielt es daher für wahrscheinlich, dass hier eine neue Species vorliege. Eine vollständige Untersuchung derselben konnte ich aber damals wegen Mangel an Analysenmaterial nicht vornehmen. Während eines Besuches an dem Fundorte im vergangenen Sommer (1889) gelang es mir aber, ein hinreichendes Analysenmaterial zu bekommen und nach der vor einigen Monaten abgeschlossenen Untersuchung kann ich jetzt meine Vermutung, dass das Mineral eine neue Species sei, bestätigen und schlage ich für dasselbe den Namen *Ganophyllit*¹⁾ vor.

aus auch einen Beweis für die Richtigkeit der v. RATH—BRÖGGER'sche Definition der Glimmerzwillinge ableiten.

¹⁾ wegen des starken Glanzes (*γάνος*) der Spaltblättchen (*φύλλον*).

Obgleich nur eine sehr beschränkte Zahl von Stufen des Ganophyllit bis jetzt gefunden ist, scheint doch derselbe nicht zu den allerseltensten Harstigsmineralen zu gehören, denn die Stücke sehen recht verschieden aus und sind offenbar an verschiedenen Stellen in der Grube gefunden worden. An einer Stufe kommt der Ganophyllit unter einer Bedeckung von Karyopilit mit Baryt und gediegenem Blei vor. An einigen Stufen umschliesst er früher gebildete Rhodonitkrystalle. An anderen Stücken dagegen ist der Ganophyllit nur von Kalkspat begleitet, der den Drusenraum, in welchem die Ganophyllitkrystalle zuerst allein auftraten, etwas später ausgefüllt hat. Endlich kommt der Ganophyllit auch zusammen mit Granat, Manganophyll und dem im folgenden Aufsätze beschriebenen Mineral Pyrophanit vor.

Der Ganophyllit ist im allgemeinen, wenn er an Kalkspat angrenzt, in sehr charakteristischen Krystallen entwickelt, die durch ihre Form und braune Farbe beim ersten Anblick etwas an die bekannten Schefferite von Långban erinnern. Die Krystalle sind ziemlich gross: ihre grösste Ausdehnung variiert von etwa 5—25 mm. Der Ganophyllit gehört dem *monosymmetrischen* Systeme an. Der Habitus ist sehr konstant. Die Krystalle sind nämlich — nach der von mir gewählten Stellung — immer parallel einem flachen Prisma kurz prismatisch, dessen Enden von der Basis und einem steilen Klinodoma abgestumpft sind (Fig. 8, Taf. 13). Diese drei Formen treten immer auf und sind auch fast die bis jetzt einzig beobachteten. An einem Krystall scheint doch auch das Klinopinakoid vorzukommen. Ich bezeichne die beobachteten Flächen wie folgt:

$$\begin{array}{ll} c = (001) OP & b = (010) \infty P \infty (?) \\ d = (110) \infty P & e = (011) P \infty \end{array}$$

Die Flächen ∞P und $P \infty$ sind im allgemeinen matt und parallel der Basis gestreift. Da die Krystalle ausserdem immer von Kalkspat umgeben sind und Ätzung mit Säuren nicht vertragen, ist es schwierig am Reflexionsgoniometer gut messbare

Krystalle zu bekommen. Die besten Messungen haben folgende Winkelwerte gegeben:

Beobachtet am Krystall N:o	1	2	3	Berechnet.
(110):(1 $\bar{1}$ 0)	—	44°49' * 43°18 $\frac{1}{2}$ '		44°49' *
(110):(1 $\bar{1}$ 0)	—	—	136°2'	135 11
(110):(001)	86°54' *			86 54 *
(001):(1 $\bar{1}$ 0)	93 2			93 6
(001):(011)	61 19 *			61 19 *

Aus den Messungen

$$(110):(1\bar{1}0) = 44^{\circ}49'$$

$$(001):(110) = 86\ 54$$

$$(001):(011) = 61\ 19$$

berechnet sich das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,413 : 1 : 1,831$$

$$\beta = 93^{\circ}21'$$

welches jedoch nicht sehr genau sein kann.

Das Mineral hat *eine sehr vollkommene* glimmerartige Spaltbarkeit parallel der Basis. Die Härte ist etwas grösser, als die des Flusspat. Die Spaltblättchen liefern als Schlagfigur einen sechsstrahligen Stern, welcher so orientiert ist, wie in den Spaltblättchen der Glimmer. Der eine Strahl läuft demnach parallel der Symmetrieebene. Die zwei übrigen Strahlen scheinen Winkel von ungefähr 60° mit dem ersten zu bilden und laufen daher *nicht* den Tracen der Vertikalzone parallel, da diese mit einander Winkel von etwa 135° und 45° einschliessen (Fig. 9, Taf. 9).

Die Spaltblättchen zeigen Auslöschung parallel den Krystallachsen. In Dünnschliffen nach dem Klinopinakoid ist die Auslöschung parallel der Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zur Symmetrieebene und senkrecht zur Basis. Die Doppelbrechung ist negativ. Der spitze Bissectrix steht senkrecht auf der Basis. Die Spaltblättchen zeigen im konvergent polarisierten Lichte ein schönes, so viel man sehen kann, disymmetrisches zweiachsiges Achsenbild.

Als Mittel aus 15—10 Ablesungen fand ich den scheinbaren Achsenwinkel in Luft gemessen

$$\left. \begin{array}{l} \text{für Li-Licht} = 41^{\circ}19' \\ \text{» Na »} = 41\ 53 \end{array} \right\} = 2 \text{ E.}$$

Aus diesen Werten und aus den mittleren Brechungsexponenten berechnet sich der wahre Achsenwinkel

$$\left. \begin{array}{l} \text{für Li-Licht} = 23^{\circ}36' \\ \text{» Na »} = 23\ 52 \end{array} \right\} = 2 \text{ V.}$$

Zur Ermittlung der Lichtbrechungsquotienten wurde an einem Spaltstück eines Krystalles eine etwa 30° gegen die Basis geneigte Fläche in der Zone (001):(100) angeschliffen, und da die Fläche wegen der sehr vollkommenen basischen Spaltbarkeit sich nicht genügend polieren liess, so wurde an derselben mit Canadabalsam ein dünnes Deckglas angekittet. In diesem Prisma wurden nun die Brechungsquotienten β und γ der in der Ebene der Basis parallel $b = a$ und $c = b$ schwingenden Strahlen bestimmt.

$$\begin{array}{ll} \gamma \text{ Li-Licht} : 1.7264 & \text{Na-Licht} : 1.7298 \\ \beta \text{ » »} : 1.7250 & \text{» »} : 1.7287 \end{array}$$

Aus diesen Bestimmungen und der Messung des scheinbaren Achsenwinkels berechnet man für die parallel a schwingenden Strahlen folgende Brechungsquotienten:

$$\alpha \text{ Li-Licht} : 1.6941 \qquad \text{Na-Licht} : 1.7046$$

Ein Pleochroismus ist in Spaltblättchen kaum wahrzunehmen. In Schnitten senkrecht zur Spaltbarkeit ist der Pleochroismus aber recht stark. Die Achsenfarben sind:

a gelbbraun, $b = a$ und $c = b$ farblos.

Das spezifische Gewicht des Ganophyllit wurde in Kaliumquecksilberjodidlösung bestimmt und gleich 2,84 gefunden. Das Mineral löst sich sehr leicht in starken Säuren auf; durch Glühen wird es aber fast unlöslich.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung habe ich zwei Analysen des Minerals ausgeführt. Da der Ganophyllit sehr oft zum Teil umgewandelt ist, bot es viele Schwierigkeiten dar, völlig frisches Material für die Analysen zu bekommen. Die umgewandelten Partien zeigen in Spaltblättchen eine feine Strei-

fung parallel der Klinoachse und sind insofern leicht bei einiger Vergrößerung zu entdecken. Das Mineral ist ferner von Eisenhydroxyd und dünnen zwischen den Spaltflächen eingeschalteten Lamellen desselben grauen metallischen Minerals, welches in den Manganophyllen und auch in dem Manganchlorit vorkommt¹⁾, verunreinigt. Um reines Analysenmaterial zu bekommen, versuchte ich zunächst das frische Mineral von dem umgewandelten und den Verunreinigungen mittels der Kaliumquecksilberjodidlösung zu trennen; leider wagte ich — nach einigen Versuchen — diese Methode nicht anzuwenden, da das Mineral von der Lösung etwas zersetzt zu werden schien. Ich musste daher reines Material unter dem Mikroskope auslesen, was bei diesem Mineral recht mühsam war. Zu jeder Analyse wurde etwa 0.3–0.4 Gramm benutzt. Betreffs der analytischen Methoden wurde hauptsächlich dasselbe Verfahren, wie bei den Manganophyllanalysen¹⁾ angewandt.

Nach Cl, Fl, B₂O₃, TiO₂, FeO und Mn₂O₃ wurde gesucht; sie scheinen aber in dem Mineral nicht vorzukommen.

Die in nachstehender Tabelle angeführten Zahlen beziehen sich auf nicht besonders getrocknete Substanz.

Gefunden.	Prozent.		Prozent im Mittel.	
SiO ₂	39.76	39.57	—	39.67
Al ₂ O ₃	7.90	7.99	—	7.95
Fe ₂ O ₃	0.83	0.96	—	0.90
MnO.....	35.65	35.18	34.63	35.15
CaO.....	1.13	1.09	—	1.11
MgO.....	0.20	—	—	0.20
PbO?.....	0.20	—	—	0.20
K ₂ O.....	2.50	2.89	—	2.70
Na ₂ O.....	2.04	2.32	—	2.18
Li ₂ O.....	Spuren			
H ₂ O.....	9.79	—	—	9.79
				<hr/> 99.85

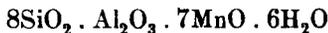
¹⁾ Vergl. Seite 573.

Aus den Mittelzahlen berechnet man folgende Molekularquotienten.

Quotient.	
SiO ₂	0.6612
Al ₂ O ₃	0.0772
Fe ₂ O ₃	0.0056
MnO.....	0.4950
CaO.....	0.0198
MgO.....	0.0050
PbO?.....	0.0009
K ₂ O.....	0.0287
Na ₂ O.....	0.0352
H ₂ O.....	0.5439

}	0.0828
}	(0.2484)
}	0.5207
}	0.0639
}	0.5846

Hiraus findet man für den Ganophyllit die chemische Formel:



in welcher Al durch ^{III}Fe und Mn durch Ca, Na₂ und K₂ etc. zum Teil ersetzt sind. Dieser Formel entsprechen folgende berechnete Werte.

Berechnet.	Prozent.
SiO ₂	40.26
Al ₂ O ₃	8.05
Fe ₂ O ₃	0.91
MnO.....	35.30
CaO.....	1.11
MgO.....	0.20
PbO.....	0.20
K ₂ O.....	2.72
Na ₂ O.....	2.19
H ₂ O.....	9.06
	100.00

Um die *Bindungsweise des Wassers* näher zu erforschen, habe ich besondere Versuche vorgenommen. Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert der Ganophyllit bei etwa 20° mehr als ein Viertel seines Wassergehaltes. Wenn man aber das so getrocknete Mineral wieder der feuchten Luft aussetzt, so wird fast der ganze abgegebene Wassergehalt wieder absorbiert und

zwar anfangs sehr rasch. Auch das bei 100° kurze Zeit getrocknete Mineral nimmt wenigstens einen Teil des abgegebenen Wassers wieder sehr schnell auf. Ich nahm zuerst an, dass dieses bei niedrigeren Temperaturen abgegebene Wasser nur hygroskopisches Wasser sei, und um dieses von dem eventuell chemisch gebundenen Wasser zu unterscheiden, habe ich versucht, in einer besonderen Probe die Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und Rotglut zu bestimmen, zunächst um eine Temperaturgrenze zwischen dem chemisch gebundenen und dem hygroskopischen Wasser (oder Krystallwasser) zu finden. Diese Experimente wurden hauptsächlich in derselben Weise ausgeführt, wie auf Seite 577 beschrieben worden ist, und gaben folgende Resultate:

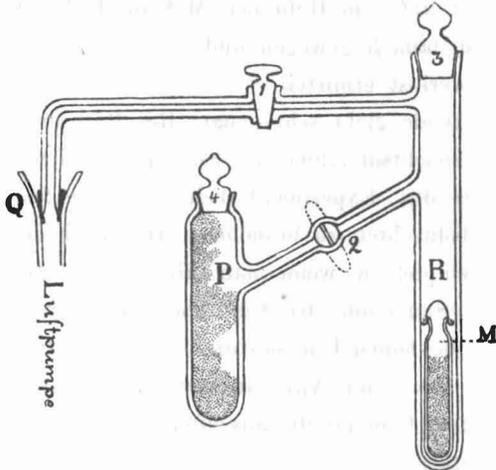
Temperatur.		Zeit.	Wasser (gefunden).	Wasser per Temperatur- erhöhung um 10°.
20°	über Schwefelsäure	12 Stunden	1.80 %	
»	»	24 »	0.33 »	
»	»	14 »	0.29 »	
»	»	25 »	0.04 »	0.14
100°	—	— —	1.09 »	0.46
125°	—	— —	1.16 »	0.31
155°	—	— —	0.94 »	0.23
200°	—	— —	1.02 »	0.25
250°	—	— —	1.26 »	0.19
340°	—	— —	1.70 »	0.06
425°	—	— —	0.48 »	
Rotglut	—	— —	0.37 »	
Gesamtmenge				10.48 %

Wir sehen aus der Tabelle, dass der Ganophyllit sich hinsichtlich des Verhältnisses des in ihm enthaltenen Wassers beim Erhitzen von dem Manganophyll beträchtlich unterscheidet. Während der Manganophyll unter 300° fast gar kein Wasser verliert, hat der Ganophyllit bei dieser Temperatur beinahe seinen ganzen Wassergehalt abgegeben. Übrigens scheint er bei Erhöhung

der Temperatur das Wasser gleichmässig abzugeben, was nicht auf verschieden gebundenes Wasser deuten lässt.

Da indessen die angewandte Methode bei einem so lange dauernden Experiment nicht sehr genau ist, weil ein Apparat mit so vielen Kautschukligaturen natürlich nicht absolut dicht hält, und da ich ferner eben desswegen das Erhitzen bei jeder Temperatur nicht hinreichend lange fortzusetzen wagte, um sicher zu sein, dass alles Wasser, welches bei dieser Temperatur abgegeben werden konnte, auch wirklich entwichen war, und nicht erst durch das Erhitzen bei einer noch höheren Temperatur ausgetrieben wurde, so habe ich eine andere Methode versucht, nach welcher das Mineral im Vacuum bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid erhitzt wird. Das Wasser wird nach dieser Methode durch die Gewichtsabnahme des Mineralpulvers bestimmt.

Der von mir benutzte Apparat hatte ungefähr das Aussehen der untenstehenden Fig. Die Wasserbestimmung wird nun mit



diesem Apparat in folgender Weise ausgeführt. Das Mineralpulver wird in einem kleinen flaschenförmigen Glasröhrchen M, das oben mit einem kleinen Henkel von Platin oder Glas versehen ist, eingewogen. Danach wird das Röhrchen M in das (18 cm lange) Rohr R eingeführt, das mit einem gut eingeschliffenen und wohl geschmierten Stöpsel luftdicht geschlossen werden kann.

R steht durch den Hahn 1 und den Quecksilbersverschluss Q in Verbindung mit einer SPRENGEL'schen Luftpumpe, durch den Hahn 2 mit dem Phosphorsäurerohr P. Wenn nun das Mineralpulver sich in R befindet, wird zunächst die Luft aus dem ganzen Apparat ausgepumpt, und wenn ein fast vollkommenes Vacuum hergestellt ist, wird der untere Teil von R mit einem Wasser-, Öl- oder Luftbad von gewünschter Temperatur umgeben, während die Hähne (1 u. 2), die Stöpsel (3 u. 4) und das Phosphorsäurerohr vor jeder Erwärmung geschützt werden müssen. Das aus dem Mineral entweichende Wasser wird sehr rasch in dem Vacuum von dem Phosphorsäureanhydrid absorbiert. Nach beendeter Erhitzung schliesst man den Hahn 2 und führt Luft durch den Hahn 1 in R ein. Der Stöpsel 3 wird entfernt und das Rohr mit dem Mineralpulver mittelst eines an dem einen Ende gebogenen Drahtes aufgehoben, nachdem man die Mündung von R inwendig mit Kupfer- oder Platinblechen oder mit Papier umgeben hat, damit auf dem Röhrchen M keine Hahnschmiere kleben kann. M wird danach gewogen und das abgegebene Wasser aus dem Gewichtsverlust ermittelt.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate und da das Wasser aus der Gewichtsabnahme der Substanz ermittelt wird, kann man natürlich das Experiment beliebig lange fortsetzen, ohne einen Fehler befürchten zu brauchen. Die Methode ist natürlich besonders zu empfehlen, wenn man mit Substanzen zu thun hat, die von dem Sauerstoff der Luft leicht oxydiert werden. Für Bestimmungen bei hohen Temperaturen eignet sich die Methode aber offenbar nicht, wenn der Apparat von Glas angefertigt ist.

Die an dem Ganophyllit ausgeführten Bestimmungen gaben folgende Resultate:

Vacuum.			Abgegebenes
Temperatur.	Zeit.		Wasser. Prozent.
20°	mehrere Tage		2.85
50°	3 Stunden		0.72
»	2 »		0.80
			0.80
			3.65

Temperatur.	Zeit.	Abgegebenes Wasser. Prozent.
100°	1 1/4 Stunden	1.20
»	1 1/2 »	0.36
»	3 »	0.28
»	2 1/2 »	0.25
»	5 »	0.14
»	4 »	0.11
150°	2 1/2 »	0.97
»	2 1/2 »	0.17
»	4 »	0.06
200°	1 »	0.22
»	3 »	0.11
»	4 »	0.00?
250°	1 »	0.17
»	4 »	0.11
»	4 »	0.06

2.34

1.20

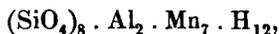
0.33

0.34.

Die Versuche wurden nicht weiter als bis zu einer Temperatur von 250° fortgesetzt. Bei dieser Temperatur war jedoch kaum 1,5 % H₂O übrig. Der grösste Teil des Wassers entweicht im Vacuum schon bei 100°. Übrigens können wir aus obenstehender und der auf Seite 592 befindlichen Tabelle über den Wassergehalt des Ganophyllit folgendes behaupten:

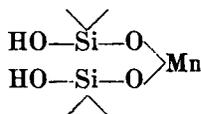
Der Wassergehalt des Ganophyllit ist von der Temperatur und dem Partialdruck des Wasserdampfes in der umgebenden Atmosphäre abhängig. Wenn man die Temperatur erhöht oder den Druck des Wasserdampfes vermindert, giebt das Mineral Wasser ab und zwar nicht mit konstanter, sondern mit rasch abnehmender Schnelligkeit; der Gleichgewichtszustand, in welchem kein Wasser mehr abgegeben wird, scheint — wenn man nicht zu sehr hohen Temperaturen erhitzt — erst nach längerer Zeit einzutreten. Umgekehrt, wenn man das bei nicht zu hoher Temperatur getrocknete Mineral der feuchten Luft aussetzt, wird das Wasser wieder absorbiert.

Da das bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum oder Exsiccator abgegebene Wasser sich nicht anders verhält als das Wasser, welches erst beim Erwärmen verschwindet, und keine sprungweise Wasserabgabe vorzukommen scheint, ist man nicht berechtigt, jenes als hygroskopisch oder physisch absorbiert zu bezeichnen, obgleich wohl ein geringer Teil desselben physisch absorbiert ist. Fast der ganze Wassergehalt des Ganophyllit dürfte demnach chemisch (oder krystallisch?) gebunden sein und zwar in einer und derselben Weise. Da man nun solches Wasser, welches — wie der ganze Wassergehalt des Ganophyllit — bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur (unter 200°—300°) entweicht, als *Krystallwasser* zu betrachten pflegt, so würde man vielleicht das Wasser des Ganophyllit als solches bezeichnen können. Man würde demnach die Formel des Ganophyllit $[\text{SiO}_3]_8 \cdot (\text{AlO})_2 \text{Mn}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ schreiben und das Mineral folglich als ein krystallwasserhaltiges Metasilikat von hauptsächlich Mn und AlO auffassen. In der That zeigt jedoch der Ganophyllit nicht die charakteristischen Dissociationsverhältnisse der wahren krystallwasserhaltigen Verbindungen (wie Alaun, Kupfervitriol etc.) Diese geben bekanntlich, wenn Druck und Temperatur konstant gehalten werden, das enthaltene Wasser mit konstanter und nicht — wie der Ganophyllit — mit abnehmender Schnelligkeit ab, oder wenigstens, wenn auch nicht sämtliche Krystallwassermolekel gleich fest gebunden sind, entweicht doch das Krystallwasser nicht mit gleichförmig abnehmender, sondern mit stufenweise abnehmender Schnelligkeit. Wie das Konstitutionswasser in dieser Hinsicht sich verhält, ist — meines Wissens — noch nicht genau untersucht. Dass indessen das bei der Kieselsäure chemisch gebundene Wasser ziemlich leicht entweicht, geht aus der Unbeständigkeit der Kieselsäurehydrate hervor. Es scheint mir daher wahrscheinlicher zu sein, dass das Wasser des Ganophyllit chemisch gebunden ist, und ich schreibe daher bis auf weiteres die Formel des Ganophyllit

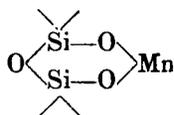


welches einem Orthosilikate entspricht.

Die Formel ist insofern unsicher, als, wie oben gezeigt, der Wassergehalt von der Temperatur und dem Druck sehr abhängig ist. Das Mineral scheint sogar etwa 3—4 Prozent Wasser abgeben zu können, ohne sein frisches Aussehen zu verlieren. Dies Verhältniss kann in der Weise erklärt werden, dass eine Gruppe



beim Abspalten von H₂O in die Gruppe



übergeht, welche mit der ersten isomorph ist und fast denselben Raum in dem Krystallmolekel ausfüllt wie diese.

Betreffs der Stellung des Minerals im Systeme, schliesst es sich besonders durch die Eigenschaften des enthaltenen Wassers den Zeolithmineralen sehr eng an — das Wasser mag nun als Krystallwasser oder chemisch gebundenes angesehen werden. Der Wassergehalt der Zeolithe ist von DAMOUR¹⁾, W. FRESSENIUS²⁾ und JANNASCH³⁾ recht ausführlich untersucht und scheint sich demjenigen des Ganophyllit auffallend ähnlich zu verhalten. Mit den Glimmermineralen hat der Ganophyllit nichts zu thun, was sowohl der Wassergehalt, als die Krystallform beweist. Mit den Zeolithen zeigt der Ganophyllit aber auch mehrere andere charakteristische Übereinstimmungen. Der Glanz an den Spaltblättchen erinnert, wenn man von der braunen Farbe absieht, an den Perlmutterglanz des Apophyllit und des Stilbit. Es ist ferner bemerkenswert, dass der Ganophyllit viel mehr Calcium als Magnesium enthält, was für die Zeolithen cha-

¹⁾ Recherches sur les propriétés hygroscopiques des minéraux de la famille des zéolithes. Ann. Chem. Phys. 3 Ser., Bd 53, 438.

²⁾ Über den Phillipsit und seine Beziehungen zum Harmotom und Desmin. Zeitschr. f. Kryst. Bd 3, 42.

³⁾ Über die Bestimmung des aus Mineralien durch Trockenmittel abscheidbaren Wassers, speciell bei Heulandit und Epistilbit. Neu. Jahrb. f. Min. 1884, 2, 206.

rakteristisch ist, während ein entgegengesetztes Verhältnis bei den Glimmern und Chloriten stattfindet. In dem Ganophyllit scheint auch — wie in mehreren Zeolithen — kein einfaches Verhältnis zwischen der Menge der Oxyde $\overset{II}{\text{RO}}$ und derjenigen der Alkalien zu bestehen, sondern diese scheinen jene isomorph zu ersetzen. Endlich stimmt der Ganophyllit betreffs seines Alters mit den Zeolithmineralen insofern überein, als der Ganophyllit nicht zu den ältesten Mineralen gehört. Er ist nämlich entschieden jünger als der Manganophyll, der Rhodonit und der Granat in der Harstigsgrube und wahrscheinlich nicht viel älter als der Kalkspat, denn man findet bisweilen unvollkommene, von Kalkspat umschlossene Ganophyllitkrystalle, die offenbar von dem Kalkspat in ihrem Wachstum gehindert worden sind.

Zu den Zeolithen ist schon früher von GROTH¹⁾ ein wasserhaltiges Mangansilikat, der Inesit, gerechnet worden. Der Inesit, der auch in der Harstigsgrube vorkommt, scheint noch jünger als der Ganophyllit zu sein.

Der Inesit enthält aber keine Thonerde, oder die Thonerde ersetzende Sesquioxyde. Der Ganophyllit ist somit der erste manganhaltige Representant der eigentlichen Zeolithminerale.

10. Über Pyrophanit, eine mit dem Titaneisen isomorphe Verbindung der Zusammensetzung MnTiO_3 , von Harstigen.

An einigen Stufen des oben beschriebenen Minerals Ganophyllit findet sich auch ein zweites neues Mineral, welches von Herrn G. FLINK und mir gleichzeitig und gemeinsam entdeckt wurde. Nach Übereinkunft zwischen uns ist die Untersuchung dieses Minerals mir überlassen worden. Ich habe dasselbe wegen seiner roten Farbe und seines starken Glanzes *Pyrophanit*²⁾ genannt.

Der Pyrophanit tritt, wie der Ganophyllit, im allgemeinen in später von Kalkspat vollständig ausgefüllten Drusenräumen auf; da er aber von Säuren nur wenig angegriffen wird, kann man, ohne denselben zu beschädigen, den Kalkspat wegätzen und

¹⁾ Tabellarische Übersicht der Mineralien. 3 Aufl., 147.

²⁾ Aus $\pi\rho\rho$ = Feuer und $\varphi\nu\nu\acute{o}s$ = leuchtend.

findet dann das Mineral in dünnen, nur etwa 0,15 mm dicken, stark metallglänzenden und mit tief roter Farbe durchsichtigen Tafeln oder Häutchen, welche oft den ganzen Drusenraum durchkreuzen. Neben dem Ganophyllit kommen auch Granat und Manganophyll vor.

Die dünnen Tafeln oder Häutchen des Pyrophanit zeigen sich im Polarisationsmikroskop optisch einachsig, und da sie ausserdem unter der Lupe eine feine dreieckige Streifung erkennen lassen, kann man daraus schliessen, dass das Mineral hexagonal ist. Wo die Kanten der Tafel nicht an den Wänden des Drusenraums anliegen, laufen sie wellenförmig in einer Reihe kleiner, unter einander paralleler, sechsseitiger Krystallindividuen aus. Diese kleinen, übrigens recht seltenen Krystalle zeigen eine anscheinend rhomboedrische Symmetrie (Fig. 10, Taf. 13) und sind von folgenden sicher bestimmbareren Flächen begrenzt.

$$c = (0001) \text{ OR}$$

$$d = (02\bar{2}1) \text{ -2R}$$

$$m = (11\bar{2}0) \infty P2.$$

Beobachtet am Krystall N:o.	1.	2.	Berechnet.
(0001) : (02 $\bar{2}$ 1)	72°5' 72°27' 72°37'	72°42' 72°25'	72°27'
(0001) : (11 $\bar{2}$ 0)		89 53	90

Ausserdem tritt immer eine Reihe sehr niedriger positiver Rhomboeder auf, welche in treppenförmiger Wiederholung mit der Basis vorkommen und dadurch die dreiseitige Streifung an dieser Fläche hervorrufen. Diese Streifung giebt an dem Goniometer öfters ein fast kontinuierliches Band von Bildern, unter welchen die Reflexe der wahren Flächen sich unmöglich unterscheiden lassen. Die Maximumabweichung dieser Reflexe vor der Basis beträgt etwa 2 1/2°.

Die Flächen d und m sind eben und sehr gut spiegelnd, aber immer äusserst klein. Die Basis ist stark glänzend, aber oft uneben und schwierig von den zahlreichen vicinalen Rhomboederflächen zu unterscheiden.

Die Messungen der Winkel $(0001):(02\bar{2}1)$ geben im Mittel $72^{\circ}27'$.

Daraus berechnet man das Achsenverhältnis:

$$a : c = 1 : 1,369.$$

Dieses Achsensystem stimmt sehr nahe mit denjenigen des Eisenglanzes und des Titaneisenerzes überein. Für diese Minerale werden folgende Achsenverhältnisse angegeben:

$$\text{Eisenglanz} \dots \dots \dots a : c = 1 : 1,359$$

$$\text{Titaneisen} \dots \dots \dots a : c = 1 : 1,385$$

In der That ist auch der Pyrophanit ein Mineral, welches sowohl durch die Form, als durch die chemische Zusammensetzung zu der Gruppe des Eisenglanzes gehört. Nach der weiter unten beregten Analyse entspricht der Pyrophanit der chemischen Formel $MnTiO_3$ und ist demnach eine mit dem Titaneisen völlig analoge und isomorphe Verbindung, in welcher das Eisen durch Mangan fast vollständig ersetzt ist.

Das Titaneisen ist bekanntlich rhomboedrisch-tetartoedrisch. Da an dem Pyrophanit weder Skalenoederflächen, noch Flächen der Pyramiden zweiter Ordnung vorzukommen scheinen, habe ich, um die Symmetrieverhältnisse der Pyrophanitkrystalle zu ermitteln, einige Ätzversuche angestellt. Ein Bruchstück einer Tafel, an welcher die positive Rhomboeder-Streifung wie gewöhnlich sehr deutlich war, wurde etwa 5 Minuten mit kochender Salzsäure behandelt. Dabei entstanden sehr deutliche dreieckige Ätzfiguren, deren Kanten zu je einem Streifensystem senkrecht liefen (Fig. 11, Taf. 13). Die Ätzvertiefungen sind daher von Flächen, welche den Zonen der Deutropyramiden angehören, begrenzt und da von diesen Flächen nur die halbe Anzahl zugegen sind, muss das Mineral *tetartoedrisch* sein; da ferner die Orientierung der Ätzflächen an der oberen und unteren Seite der dünnen Krystalltafeln entgegengesetzt ist, muss dass Mineral der *rhomboedrisch tetartoedrischen* Abteilung angehörig sein.

Der Pyrophanit besitzt eine recht gute Spaltbarkeit nach $-2R$ und eine weniger vollkommene nach $+\frac{1}{2}R$. Einige solcher Spaltflächen gaben folgende Winkel zur Basis:

Beobachtet am Krystall N:o.	2.	3.	4.	Berechnet.
(0001) : (02 $\bar{2}$ 1)	72°31'		72°24' 72°28'	72°27'
(0001) : (10 $\bar{1}$ 2)		37°1'	36 33	38 19½

In den Spaltrichtungen weicht somit der Pyrophanit von den übrigen Mineralen der Gruppe des Eisenglanzes auffallend ab. Nach der Basis scheint jedoch wie beim Eisenglanz eine Art unvollkommener Spaltbarkeit oder Absonderung vorzukommen.

Die Kenntnisnahme von den optischen Eigenschaften des Pyrophanit schien mir wegen des starken Metallglanzes und der Verwandtschaft mit den undurchsichtigen metallischen Mineralen Eisenglanz und Titaneisen besonders wichtig. Zur Bestimmung der Brechungsquotienten wurden zunächst einige Versuche gemacht, ein Prisma senkrecht zur Basis zu schleifen. Dies gelang aber nicht wegen der basischen Absonderung und der geringen Dicke der Tafel. Ich musste mich daher darauf beschränken, an einer etwa 0,18 mm dicken Tafel eine ziemlich flache Pyramidenfläche anzuschleifen und als zweite Prismfläche die Basis selbst anzuwenden. Der brechende Winkel dieses Prismas war 18°34'. Die Basisfläche war nicht ganz tadellos, konnte aber nach meinen früheren Erfahrungen durch Schleifen und Polieren nicht besser gemacht werden. In diesem Prisma wurde nun der Brechungsquotient des ordentlichen Strahles bestimmt, sowohl durch Beobachtung der Minimumablenkung (I) als durch Einstellung der einen Prismfläche senkrecht zum Collimatorrohr (II).

	I.	II.	Mittel.
ω Li-Licht	2.4408	2.4419	2.44135
ω Na- >	2.4804	2.4816	2.4810

Der Brechungsquotient des ausserordentlichen Strahles, welcher sich senkrecht zur Hauptachse fortpflanzt, konnte in dem Prisma nicht direkt bestimmt werden. Zur Ermittlung dieses Brechungsquotienten wurde die Ablenkung eines ausserordentlichen Strahles, welcher mit der Basis einen Winkel von 18°34'

einschloss, bestimmt, indem die angeschliffene Fläche senkrecht zum Collimatorrohr eingestellt wurde. In dieser Richtung ($18^{\circ}34'$ gegen die Basis) besitzt der ausserordentliche Strahl ein Brechungsvermögen

$$\eta \text{ für Na-Licht} = 2.4488.$$

Hieraus kann man mit Hilfe der in polären Koordinaten ausgedrückten Gleichung der Ellipse:

$$\rho^2 = a^2 \cos^2\alpha + b^2 \sin^2\alpha$$

den Brechungsquotient ϵ des senkrecht zur Hauptachse sich fortplantenden ausserordentlichen Strahles berechnen, wenn man $\epsilon = \frac{1}{a}$ annimmt, und statt ρ , b und α die entsprechenden Werte nach untenstehenden Gleichungen einsetzt:

$$\rho = \frac{1}{2.4488} \quad b = \frac{1}{2.4810}$$

$$\alpha = 90^{\circ} - 18^{\circ}34' = 71^{\circ}26'.$$

Man findet dann den Brechungsquotient des ausserordentlichen Strahles

$$\epsilon \text{ Na-Licht} = 2.21.$$

Dieser Wert kann jedoch nicht sehr genau sein, da ein auch ganz geringer Fehler in der Bestimmung von η und α die Grösse von ϵ sehr beeinflusst. Indessen können wir aus obenstehendem approximativen Wert von ϵ finden, dass *die Doppelbrechung des Pyrophanit eine ausserordentlich starke ist. Die Lichtbrechung ist auch eine ungewöhnlich starke, fast ebenso stark wie in dem Anatas. Das Dispersionsvermögen ist ebenfalls sehr gross.* Wenn ich weisses Licht anwandte, fand ich den Brechungsquotient für rote Strahlen etwa 2.44, für grüne etwa 2.54, folglich eine Differenz von ungefähr 0.1.

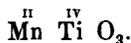
Die Farbe des Pyrophanit ist bei einer Dicke von 0.1—0.2 mm tief blutrot, bei sehr geringer Dicke gelblichrot. Das Mineral ist nicht pleochroitisch. Das Pulver ist ockergelb mit einem Stich ins Grüne (6 n nach RADDE'S Farbenskala).

Das specifische Gewicht des Pyrophanit wurde durch Wägen von etwa 0.23 g in Benzol ermittelt und gleich 4.537 (in Bezug auf Wasser von + 4°) gefunden. Die Härte kommt derjenigen des Apatit ungefähr gleich.

Zur Analyse wurde etwa 0.21 g bei 200° in Vacuum getrocknetes Mineral eingewogen, welches von Verunreinigungen sowohl durch Separation mit Bariumjodidlösung als durch Auslesen unter dem Mikroskope sorgfältig befreit war. Das Mineral wurde durch Abdampfen mit wässriger Schwefelsäure gelöst. Nachdem einige Spuren ungelöst gebliebene Kieselsäure entfernt waren, wurde eine kleine Quantität Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt. Zur Trennung des Manganoxyduls von der Titansäure und dem Eisenoxyd wurden die letzteren zweimal aus neutralisierter Lösung durch Kochen in Gegenwart von Natriumacetat gefällt. Das Eisen wurde in weinsteinsaurer Lösung mit Schwefelammon niedergeschlagen und somit von der Titansäure getrennt. Etwas Kieselsäure wurde auch in der Titansäure gefunden und bestimmt. Nach Aluminium, Calcium und Magnesium wurde vergeblich gesucht. Auf Zirkonium wurde nach dem Verfahren von BAILEY¹⁾ mit Wasserstoffhyperoxyd geprüft, aber mit negativem Resultat. Die Analyse ergab:

	Prozent.	Quotient.
SiO ₂	1.58	0.0263
TiO ₂	50.49	0.6311
MnO	46.92	0.6608
Fe ₂ O ₃	1.16	
Sb ₂ O ₃	0.48	
	100.63.	

Die Analyse stimmt befriedigend mit der Formel



überein. In dieser Formel ist nun Ti zum geringen Teil durch Si ersetzt. Geringe Mengen von Eisenoxyd und Antimonoxyd sind auch isomorph beigemischt. Der Gehalt an Antimonoxyd ist bemerkenswert, da von demselben keine mit dem Eisenglanz oder

¹⁾ Journ. Chem. Soc. July 1886, 481.

dem Titaneisen isomorphe Modifikation bekannt ist. Entweder muss jedoch eine solche existieren, was bei der völligen Analogie der Formeln als möglich erscheint, oder kann der reguläre Claudetit in einem Pyrophanitkrystall, dessen Grundrhomboederwinkel etwa 86° beträgt und folglich mit dem Hexaederwinkel nahe übereinstimmt, in geringer Menge als isomorphe Beimischung vorkommen. Jedenfalls rührt der Antimongehalt nicht von Verunreinigungen her, da kein Antimonmineral zusammen mit dem Pyrophanit vorkommt. Dagegen ist vielleicht der Kieselsäuregehalt als eine Verunreinigung aufzufassen.

Der Pyrophanit ist das erste bei Harstigen und den vermändischen Manganfundorten angetroffene Titanmineral. Titaneisen scheint nicht vorzukommen und die Eisenglanze, welche an diesen Fundorten in so vielen Varietäten auftreten, scheinen keinen nachweisbaren Titangehalt einzuschliessen. Die Silikate dürften jedoch oft eine kleine, bis jetzt im allgemeinen übersehene Menge Titansäure enthalten.

11. Bemerkungen über die Titaneisen—Eisenglanz-Gruppe.

Das Titaneisen wird im allgemeinen hinsichtlich seiner Zusammensetzung als eine Verbindung von Eisenoxydul mit Titansäure angesehen. Diese Auffassung wurde schon im Jahre 1829 von MOSANDER¹⁾ ausgesprochen. H. ROSE²⁾ hielt dagegen in einer Abhandlung von 1844 das Titaneisen für eine Mischung von Eisenoxyd und Titanoxyd.

RAMMELSBURG³⁾ nahm aber die Ansicht MOSANDER'S wieder auf. Er fand für dieselbe eine Stütze besonders darin, dass die grosse Mehrzahl der Titaneisen gegen ein Molekel Titansäure ein Molekel Eisenoxydul enthält und in jedem Titaneisen eine Quantität Magnesiumoxyd (bis zu 14 %) vorkommt, die offenbar das Eisenoxydul ersetzt.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd 19, 219. K. Vet. Akad. Handl. 1829, 220.

²⁾ Pogg. Ann. Bd 62, 119.

³⁾ Pogg. Ann. Bd 104, 497.

Der Auffassung ROSE's hat sich in letzter Zeit GROTH¹⁾ angeschlossen. Er hebt namentlich hervor, dass die künstlichen Krystalle von Titanoxyd nach FRIEDEL und GUÉRIN mit dem Eisenglanz isomorph sind, wesswegen Mischkrystalle beider Oxyde möglich erscheinen. Das Achsenverhältnis des Titaneisens ($c = 1.385$) liegt zwar ausserhalb derjenigen des Eisenglanzes ($c = 1.359$) und des Titanoxydes ($c = 1.316$); dies beweist aber — nach GROTH — nichts gegen seine Auffassung, da mehrere ähnliche isomorphe Mischungen dasselbe Verhalten zeigen. Den Magnesia-gehalt bezweifelt er, weil über die an Magnesia reichen Titan-eisenerze keine krystallographische Daten vorliegen, die eine Verwechslung mit den titanhaltigen Magneteisenerzen ausschliessen. Im übrigen — meint GROTH —, wenn man das Titaneisen als eine Verbindung von Titansäure und Eisenoxydul auffasst, so muss man »um die Isomorphie des titansauren Eisenoxyduls mit Eisenoxyd als Consequenz ihrer analogen chemischen Constitution zu erklären, annehmen«, »dass letzteres das Eisenoxydulsalz einer hypothetischen, mit der Titansäure übereinstimmend zusammengesetzten Säure des Eisens wäre, was chemisch wohl nicht zu rechtfertigen ist«.

Was nun zunächst die Zusammensetzung des Eisenglanzes betrifft, so dürfte dieselbe wohl ziemlich sicher der Formel Fe_2O_3 entsprechen; noch weniger Zweifel dürfte über die Zusammensetzung des isomorphen Korundes obwalten, die nicht anders als Al_2O_3 sein kann.

Hieraus können wir aber nicht mit Sicherheit schliessen, dass die Constitution des Titaneisens eine analoge ist. Wir wissen, dass Verbindungen, welche nicht chemisch analog, sondern nur atomistisch gleichartig (wie KNO_3 und CaCO_3) sind, mit einander oft isomorph sein können. Mit dem Titaneisen und dem Eisenglanz sind übrigens andere Minerale isomorph, welche nicht unter die Formel R_2O_3 gebracht werden können.

Der oben beschriebene Pyrophanit, der mit dem Titaneisen isomorph ist, kann nicht als eine Mischung der Sesquioxyde des

¹⁾ Tabellarische Übersicht der Mineralien. 3. Aufl. Braunsch. 1889, 40.

Titans und Mangans gedeutet werden. Weil sowohl das Manganoxyd als das Titanoxyd sehr unbeständig sind und jener sich ebenso leicht reduziert wie dieser sich oxydiert, so würde eine solche Mischung, wenn sie möglich wäre und der Formel $\overset{\text{III}}{\text{Mn}} \overset{\text{III}}{\text{TiO}_3}$ entspräche, sich ohne Zweifel von selbst in die Verbindung $\overset{\text{IV}}{\text{Mn}} \overset{\text{II}}{\text{TiO}_3}$ umwandeln. Der Pyrophanit muss daher als ein der letzten Formel entsprechendes Manganmetatitanat angesehen werden.

Indessen auch unter den Metasilikaten finden sich Verbindungen, welche mit dem Eisenglanz und dem Titaneisen isomorph sind. Der Katapleit, der nach BRÖGGER'S¹⁾ Untersuchungen bei gewöhnlicher Temperatur mimetisch und von monosymmetrischen Individuen aufgebaut ist, erscheint aber bei Temperaturen höher als 140° einheitlich hexagonal und zwar, wie das Titaneisen und der Pyrophanit, rhomboedrisch-tetartoedrisch. Das Achsenverhältnis der hexagonalen Form ist $a : c = 1 : 1.3605$, welches denjenigen der übrigen Minerale der Titaneisen—Eisenglanzgruppe sehr nahe kommt. Diese nahen Übereinstimmungen in den krystallographischen Eigenschaften beweisen unzweideutig, dass hier ein Fall von Isomorphie vorliegt. Was die chemische Konstitution des Katapleit betrifft, so scheint dieselbe noch nicht völlig aufgeklärt zu sein. Die Zusammensetzung, welche der Formel $2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Ca Na}_2) \text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{SiO}_2$ entspricht, kann indessen unmöglich unter die Konstitutionsformel $\overset{\text{III}}{\text{R}_2}\text{O}_3$ gebracht werden, dagegen lässt sie sich — nach BRÖGGER — ohne Schwierigkeit als ein Metasilikat $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{SiO}_3$ auffassen, worin $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ zum Teil von $\overset{\text{IV}}{\text{Na}_2}, \overset{\text{II}}{\text{H}_2}$ und Ca, zum Teil von dem zweiwertigen Radikal $(\text{OH})_2 \text{Zr} =$ ersetzt ist.

BRÖGGER hebt die Möglichkeit einer Isomorphie hervor zwischen dem Katapleit und einer hexagonalen in Schlacken mehrmals beobachteten Verbindung der Zusammensetzung Ca SiO_3 . An den Krystallen dieser Verbindung liegen jedoch keine Messungen vor, aus denen ein hinreichend genaues Achsenverhältniss

¹⁾ Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite. Zeitschr. f. Kryst. Bd 16, 434.

sich berechnen lässt. Die Analogie der chemischen Formeln machen aber eine Isomorphie mit dem Eisenglanz und dem Titaneisen nicht unwahrscheinlich.

Wir sehen indessen, dass weder der Pyrophanit noch der Katapleit, welche beide mit dem Titaneisen isomorph sind, unter die Formel $\overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{O}_3$ gebracht werden können. Die Isomorphieverhältnisse bilden daher gar kein Hindernis, für das Titaneisen die Formel $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{IV}}{\text{TiO}}_3$ anzunehmen, welcher wir aus rein chemischen Gründen den Vorzug geben müssen. Die krystallographische Übereinstimmung mit dem Pyrophanit und dem Katapleit ist übrigens grösser, insofern als sowohl das Titaneisen als diese Minerale der rhomboedrisch-tetartoedrischen Abteilung des hexagonalen Systemes angehören, während Eisenglanz und Korund rhomboedrisch-hemiedrisch sind. Dieser bemerkenswerte und interessante Unterschied in den Symmetrieverhältnissen hat sicherlich seinen Grund darin, dass die Krystallmolekel der Verbindungen $\overset{\text{IV}}{\text{TiO}}_3$, $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$, $\overset{\text{IV}}{\text{TiO}}_3$, $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$ und $\overset{\text{IV}}{\text{SiO}}_3$, $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ keinen so hohen Symmetriegrad besitzen wie diejenigen von $\overset{\text{III}}{\text{FeO}}_3$, $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ und $\overset{\text{III}}{\text{AlO}}_3$, $\overset{\text{III}}{\text{Al}}$, obgleich die Anordnung der Atome innerhalb der Molekel in beiden Fällen vielleicht dieselbe¹⁾ sein kann.

In Übereinstimmung mit diesem Unterschied in Konstitution und Symmetrie können die Minerale der Eisenglanz—Titaneisengruppe in untenstehende zwei Abteilungen getrennt werden. Zu der einen gehören die *Oxyde* Korund und Eisenglanz, denen die künstlichen Verbindungen $\overset{\text{I}}{\text{Ti}}_2\text{O}_3$ und $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}_2\text{O}_3$ sich anschliessen. Zu der anderen Abteilung gehören die salzartigen Verbindungen Titaneisen, Pyrophanit und Katapleit, welche in chemischer Beziehung an die Seite der *Metasilikate* zu stellen sind.

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Dolomit, der tetartoedrisch ist und dessen Molekel $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, Mg weniger symmetrisch sind als die rhomboedrisch krystallisierenden $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, Ca und $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, Mg . Eine ähnliche Auffassung der Tetartoedrie des Titaneisens und des Dolomit finde ich in einer Abhandlung von БУККЕ: Über Dolomit und Magnesit und über die Ursache der Tetartoedrie des ersteren in Tscherm. Min. Petr. Mitth. Bd 11, 224, welche erschienen ist, nachdem obenstehendes geschrieben war.

Eisenglanzgruppe:

	rhomboedrisch	a : c
Cromoxyd	$\overset{\text{III}}{\text{Cr}}_2\text{O}_3$	1 : 1.368
Korund	Al_2O_3	1 : 1.364
Eisenglanz	Fe_2O_3	1 : 1.359
Titanoxyd	Ti_2O_3	1 : 1.316

Titaneisengruppe:

	rhomboedrisch	tetartoedrisch	
Titaneisen.....	$\overset{\text{II}}{\text{Fe}} \overset{\text{IV}}{\text{Ti}}\text{O}_3$		1 : 1.385
Pyrophanit.....	Mn TiO_3		1 : 1.369
Katapleit.....	$\text{H}_2 \text{SiO}_3$	} 1 : 1.3605	
	$\text{Na}_2 \text{SiO}_3$		
	$\text{Zr (OH)}_2 \text{SiO}_3$		

Das hexagonale Schlackenmineral. Ca SiO_3 ? ?

An diese beiden Gruppen schliesst sich eine dritte an, deren Glieder von der generellen Formel $\overset{\text{I}}{\text{R}} \overset{\text{V}}{\text{R}} \text{O}_3$ sind. Von dieser Gruppe habe ich jedoch bis jetzt nur einen einzigen Vertreter gefunden, nämlich die künstliche Verbindung KBrO_3 . Diese Verbindung krystallisiert rhomboedrisch, hat das Achsenverhältnis 1 : 1.3542 und ist folglich mit dem Eisenglanz völlig isomorph. Ob das Kaliumbromat, wie die Minerale der Titaneisengruppe, auch tetartoedrisch ist, scheint nicht untersucht zu sein. Dagegen giebt MARIIGNAC an, dass die aus bromkaliumhaltigen Lösungen erhaltenen Krystalle hemimorph ausgebildet waren. Es liegt nahe anzunehmen, dass diese Hemimorphie in der Asymmetrie der Formel $\overset{\text{I}}{\text{K}} \overset{\text{V}}{\text{Br}} \text{O}_3$ in derselben Weise begründet ist, wie die Tetartoedrie des Titaneisens, des Pyrophanit und des Katapleit mit den asymmetrischen Formeln derselben offenbar zusammenhängen und demnach als eine weniger symmetrische Ausbildungsweise der Eisenglanzform zu betrachten sind. Wir sehen somit, dass eine Reihe Substanzen von den chemisch nicht analogen Formeln $\overset{\text{III}}{\text{R}}_2 \text{O}_3$, $\overset{\text{II}}{\text{R}} \overset{\text{IV}}{\text{R}} \text{O}_3$ und $\overset{\text{I}}{\text{R}} \overset{\text{V}}{\text{R}} \text{O}_3$ trotzdem mit einander isomorph sind, dass aber nur den chemisch analogen Verbindungen derselbe Grad von Symmetrie und Vollständigkeit der Flächenbildung zukommt.

12. Über die Habitusveränderung der Rhodonitkrystalle bei der Umwandlung in Karyopilit.

Der Karyopilit, dessen Zusammensetzung der Formel $4 \text{MnO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht, tritt in der Harstigsgrube — wie ich schon in meinem vorigen Aufsätze über dieses Mineral¹⁾ erwähnt habe — verschiedenartig auf. In den von Kalkspat gefüllten Hohlräumen kommt er nicht selten als Interpositionen in dem Kalkspat vor. In den offenen von Kalkspat nicht gefüllten Drusenräumen ist er aber äusserst gewöhnlich und fehlt überhaupt niemals, wenigstens nicht in solchen, wo das krystallisierte Blei und die Minerale Brandtit und Sarkinit auftreten. Der Karyopilit ist dort in zweierlei Weise gebildet.

Erstens kommt er als ein dünnerer oder dickerer *Überzug* vor, der den ganzen Drusenraum zur Zeit der Karyopilitbildung vollständig bekleidet hat. Dieser Überzug, den man an den verschiedensten älteren Mineralen wie Rhodonit, Manganophyll, Ganophyllit, Granat, Kalkspat, Baryt²⁾ u. s. w. findet, besteht gewöhnlich aus mehreren jahresringähnlichen, etwas verschieden gefärbten Schichten, die ihrerseits aus radial gestellten Fasern oder Faserbündeln zusammengesetzt sind. Wenn der Überzug dünn ist, erkennt man leicht die Formen der unterliegenden Minerale; bei grösserer Dicke wird die Oberfläche des Karyopilit warzig und uneben; bei einer noch grösseren Dicke (1—3 mm) erscheint der Karyopilit völlig nieren- oder traubenförmig und die Formen der überwachsenen Minerale sind nicht mehr zu unterscheiden.

Zweitens kommt der Karyopilit in *Pseudomorphosen nach Rhodonit* vor. Diese Art des Vorkommens ist auch äusserst

¹⁾ Min. Stud. 2. Geol. Fören. Förhandl. Bd 11, 27. Ich benutze die Gelegenheit, einen Fehler zu berichtigen, der sich in diese Abhandlung eingeschlichen hat. Es heisst dort nämlich dass die Längenrichtung der Karyopilitfasern mit ihrer Achse der grössten Elasticität zusammenfällt, was aber falsch ist, indem das Gegenteil stattfindet. Der Irrtum wurde dadurch veranlasst, dass das von mir benutzte Gipsblatt eine andere Orientierung hatte, als ich vermutete.

²⁾ An den jüngeren Mineralen Brandtit und Sarkinit kommt er aber niemals vor.

gewöhnlich und der Rhodonit ist immer, wo er in den offenen Drusenräumen (= Karyopilithohlräumen) auftritt, zum Teil oder vollständig in Karyopilit umgewandelt.

Diese Pseudomorphosen sind wie alle älteren Minerale auch mit einem Überzug von einer oder mehreren Schichten des radialstrahligen Karyopilit bedeckt, welche die Form der eigentlichen Pseudomorphose oft weniger erkennbar macht. Im Dünnschliffe unter dem Mikroskop kann man aber im allgemeinen ohne Schwierigkeit die scharfen und geraden Linien der Begrenzung des ursprünglichen Rhodonitkrystalles (Fig. 3—5, Taf. 14) erkennen und von den später gebildeten direkt aus einer Lösung abgesetzten Karyopilitschichten unterscheiden, deren Begrenzungslinien meist wellenförmig verlaufen. Die eigentliche Pseudomorphose unterscheidet sich auch von den radialstrahligen Karyopilitschichten dadurch, dass die Faserbündeln der ersten nicht radial, sondern regellos durch einander gestreut liegen.

Diese Pseudomorphosen stellen, wenn sie von nicht allzu dicken Karyopilitschichten bedeckt sind, flach prismatische Gestalten dar, die sehr an den Habitus der prismatischen Amphibole erinnern (Fig. 13 u. 14, Taf. 13). Ein solcher Habitus ist an Rhodonitkrystallen früher nicht beobachtet, und wenn die Pseudomorphosen nicht so oft frische Reste des ursprünglichen Rhodonitkrystalles einschliessen, würde man vielmehr vermuten, dass sie aus Richterit (oder vielleicht Schefferit) gebildet seien. Sie wurden auch zuerst von G. FLINK und mir als Pseudomorphosen nach Richterit angenommen. Allein dies kann nicht möglich sein, weil im inneren so häufig frische Rhodonitkerne auftreten, die eine sehr verschiedene Grösse und recht verschiedene Form haben können, wie die Fig. 2—6, Taf. 14, zeigen, aber immer in den Pseudomorphosen genau orientiert sind. In denjenigen Pseudomorphosen, welche einen ziemlich grossen Kern einschliessen und worin die Umwandlung folglich nicht so weit fortgeschritten ist, findet man häufig ausser dem Hauptkern hier und da kleine isolierte Rhodonitreste, die in solchen Schnitten, wie die Fig. 2—6 (Taf. 14) darstellen, entweder die Form von

kleinen, schmalen, vertikal gestellten und an einander gereihten Stäbchen oder von unregelmässigen Klumpen haben, die bei Umdrehung der Platte zwischen gekreuzten Nicols gleichzeitig mit dem Hauptkern das Licht auslöschen. Solche Reste findet man aber niemals in den äusseren radialstrahligen Karyopilitischen. Ich betrachte es daher als völlig sicher:

1) dass die Pseudomorphosen aus Rhodonit gebildet sind;

2) dass die äusseren radialstrahligen Karyopilitischen, welche die Pseudomorphosen und auch andere Minerale umgeben, direkt aus einer Lösung auskrystallisiert sind; ein Teil des Mn- und Si-Gehaltes dieser Schichten kann jedoch vielleicht von dem umgewandelten Rhodonit herrühren.

Durch Bestimmung der prismatischen Spaltrichtungen in den Rhodonitkernen und der Lage der Basis, die immer an denselben auftritt und zwar gewöhnlich sowohl als Begrenzungsfläche wie als Absonderungsfläche, kann man ohne Schwierigkeit die Orientierung der Pseudomorphosen ermitteln. Durch Messung mit dem Anlegegoniometer an solchen Pseudomorphosen, welche mit keiner allzu dicken Schicht von radialstrahligem Karyopilit versehen sind, oder durch Messung der ziemlich scharfen Begrenzungslinien der eigentlichen Pseudomorphosen in orientierten Dünnschliffen unter dem Mikroskop lässt sich bestimmen, dass die ursprünglichen Rhodonitkrystalle hauptsächlich von folgenden Flächen begrenzt waren:

$$\begin{array}{ll} a = (001) OP & c = (1\bar{1}0) \infty P \\ b = (110) \infty P' & p = (111) P' \end{array}$$

Für diese Flächen kann ich folgende gemessene Winkel anführen:

	Mit Anlegegoniometer.	Im Dünnschliff unter Mikroskop gemessen.	Berechnet.
(001):(110)	69°	68°	68° 45'
(001):(111)	—	30°—32°	29 48½
(111):(110)	—	35½°	38 56½
(001):(1̄10)	85°—88°		86 24.

Unter diesen Flächen herrschen nun $a = (001)$ und $b = (110)$ sehr vor, indem die Krystalle, wie die Fig. 13 u. 14 (Taf.

13) zeigen, nach diesen beiden Flächen prismatisch ausgezogen waren.

Die Rhodonitkerne, welche in den Pseudomorphosen eingeschlossen sind, haben nun einen ganz verschiedenen Habitus, welches beweist, dass die Umwandlung nach verschiedenen Richtungen hin mit sehr ungleicher Geschwindigkeit stattgefunden hat. Die Fig. 15—17 (Taf. 13) stellen einige solche Kerne dar.

Da die Fläche $c = (1\bar{1}0)$ der Kerne fast immer völlig unangegriffen zu sein scheint und die Umwandlung auf dieser Fläche daher unbedeutend gewesen ist, kann man den Pseudomorphosierungsprozess an Schnitten parallel dieser Fläche, welche fast senkrecht auf die Längenrichtung der Pseudomorphosen steht, in hinreichender Vollständigkeit übersehen. Die Fig. 12, Taf. 13, zeigt einen solchen Querschnitt eines ungewöhnlich grossen Exemplars in vierfacher Vergrösserung. Die radial gestreifte Kantenschicht, welche die ganze Pseudomorphose umgibt, stellt den direkt auskrystallisierten Rhodonit dar; das mit Bündeln krummer Streifen gezeichnete bedeutet den aus dem Rhodonit gebildeten Karyopilit und das weiss gelassene Feld den frischen Rhodonitkern mit seinen Spaltrissen nach der Fläche $b = (110)$. In der Richtung normal zu dieser Fläche hat der Kern die Grösse des ursprünglichen Rhodonitkrystalles nahezu¹⁾ beibehalten. Senkrecht zur Basis hat die Grösse ein wenig mehr abgenommen, aber senkrecht zu einer Fläche $r = (\bar{1}\bar{1}1)$ hat die ursprüngliche Grösse sehr stark abgenommen. Wir können daraus schliessen, dass die Umwandlung vorzugsweise oder sogar fast ausschliesslich in dieser Richtung stattgefunden hat.

Die Lichtdruckfiguren 2—6 der Tafel 14 zeigen das Aussehen einiger Dünnschliffe parallel derselben Fläche $c = (1\bar{1}0)$ unter dem Mikroskop. Die Orientierung ist dieselbe wie bei der Fig. 12, Taf. 13. Die äusseren, radialstrahligen, jahresringähnlichen Schichten sind hier dicker und in den Fig. 3—5 recht zahlreich, was aber nur zwischen gekreuzten Nicols deutlich

¹⁾ Die Fig. 12 ist nicht ganz genau gezeichnet, indem auch in dieser Richtung die Grösse ein klein wenig abgenommen hat.

hervortritt. Die Grenze des ursprünglichen Krystalles ist in allen Figuren leicht zu finden und tritt sehr scharf in den Figuren 3—5 hervor. Die Form des Rhodonitkernes ist etwas variabel. Alle Schnitte zeigen jedoch in Übereinstimmung mit der Fig. 12, Taf. 13, dass die lange Diagonale der Pseudomorphose mit der geringsten Breite des Kernes ungefähr zusammenfällt, während umgekehrt die kurze Diagonale der Pseudomorphose mit der grössten des Kernes einigermassen parallel ist. In der Richtung senkrecht zum Prisma $b = (110)$ besitzt der Kern in diesen Schnitten, wie in Fig. 12, Taf. 13, noch fast dieselbe Ausdehnung wie der ursprüngliche Krystall. Nach der Normale zur Basis ist die Umwandlung verhältnismässig wenig fortgeschritten. Die Richtung der grössten Umwandlungsgeschwindigkeit fällt in diesen Schnitten, wie in den meisten anderen, die ich geprüft habe, mit der Normale zur Fläche $r = (11\bar{1})$ ungefähr zusammen; jedoch weicht sie bisweilen von dieser Richtung nicht unbeträchtlich ab, indem sie oft zu der steileren Pyramide $n = (22\bar{1})$ wie in Fig. 3 (Taf. 14), oder zu der niedrigeren Pyramide $u = (22\bar{3})$ wie in Fig. 4 (Taf. 14) senkrecht steht. Alle diese Flächen und ausserdem eine neue Fläche, $\frac{1}{2} P = (11\bar{2})$, treten auch an den Kernen der Pseudomorphosen auf¹⁾. Bisweilen kommt unter diesen die Pyramide $r = (11\bar{1})$ allein vor (Fig. 12 u. 15, Taf. 13); bisweilen ist die Pyramide $n = (22\bar{1})$ (Fig. 17, Taf. 13 u. Fig. 3, Taf. 14) allein vorhanden. Vielleicht können auch die Flächen $(22\bar{3})$ und $(11\bar{2})$ allein auftreten, was ich jedoch nicht sicher beobachtet habe. Wodurch diese Verschiedenheiten eigentlich verursacht sind, habe ich nicht ermitteln können. Sie müssen jedenfalls durch recht unbedeutende Ursachen veranlasst sein, denn bei vielen Kernen treten an den Ober- und Unterseiten verschiedene Flächen auf. Ein solches Beispiel stellen die Kerne der Fig. 3 (Taf. 14) dar, an deren einen Seite nur die Pyramide n auftritt, während an der anderen auch die stumpferen Pyramiden vorzukommen scheinen. Es ist bemerkenswert, dass sich in diesem Fall an beiden Kernen die

¹⁾ An der Fig. 16, Taf. 13 steht irrtümlicherweise $(\bar{2}23)$ und (112) statt $(\bar{2}\bar{2}3)$ und $(\bar{1}\bar{1}2)$, was zu berichtigen ist.

Seiten, an welchen die Pyramide n vorherrschend ist, nach aussen gegen den offenen Drusenraum kehren, während die anderen Seiten dem Gestein zugewendet sind. — Im allgemeinen sind jedoch mehrere der Pyramiden gleichzeitig vorhanden, wie die Figuren zeigen.

Die Begrenzung der Kerne ist in Schnitten parallel dem Prisma $(1\bar{1}0)$, das ungefähr senkrecht zur Längsachse der Pseudomorphosen steht, leicht unter dem Mikroskop zu bestimmen, wenn man die ebenen Winkel misst, welche die Kanten mit einander oder mit den Tracen der parallel (110) verlaufenden Spaltbarkeit einschliessen. Man kann aber auch die Kerne von den umgewandelten Partien losmachen und die Flächen am Reflexionsgoniometer bestimmen. Ich habe an zwei Kernen solche Messungen gemacht und folgende Werte gefunden:

Beobachtet am Krystall N:o	1	2	Berechnet von FLINK ¹⁾
$(110) : (00\bar{1})$	111° 28'	111° 0'	111° 15'
$(001) : (\bar{2}23)$	32 30	33 30	31 26
$(001) : (\bar{1}11)$	47 50	46	46 9
$(001) : (\bar{2}21)$	74 40	74 40	74 23

An diesen Kernen trat die ziemlich seltene Pyramide $\frac{1}{2}P = (\bar{1}\bar{1}2)$ nicht auf. Diese Fläche, die am Rhodonit nicht früher beobachtet worden ist, tritt jedoch wahrscheinlich an dem Kern der Fig. 5, Taf. 14 auf. An der Originalplatte dieser Figur wurden folgende Werte gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
$(001) : (\bar{1}\bar{1}2)$	22°	19° 21½'

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Winkelwerten ist zwar keine sehr genaue, denn die Flächen sind mit Ausnahme der Basis, die immer glänzend ist, im allgemeinen ziemlich matt und uneben und geben nur äusserst schwache Reflexe. Wenn man aber diejenigen Umstände berück-

¹⁾ Studien über schwedische Pyroxenminerale. Zeitschr. f. Kryst. Bd 11, 525.

sichtlich, unter welchen diese Flächen gebildet sind, darf man kaum bessere Übereinstimmungen erwarten. Da die gefundenen Symbole sehr einfach sind, dürfte kein Zweifel über die Richtigkeit derselben obwalten.

Wenn man nun das über die Pseudomorphosen oben gesagte zusammenfasst, findet man:

Die ursprünglichen Rhodonitkrystalle waren von den Flächen $a = (001)$, $p = (111)$, $b = (110)$ und $c = (\bar{1}\bar{1}0)$ begrenzt.

Bei der Umwandlung des Rhodonit zum Karyopilit haben die Prismen b und c einen sehr grossen Widerstand gegen die umwandelnden Kräfte geleistet, weswegen normal zu diesen Flächen fast keine Umwandlung stattgefunden hat.

Die Basis hat auch einen ziemlich grossen Widerstand geleistet. Senkrecht zu dieser Fläche ist die Umwandlung jedoch im allgemeinen etwas mehr fortgeschritten.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit hat aber senkrecht zu der an den ursprünglichen Krystallen nicht vorkommenden Pyramide $r = (\bar{1}\bar{1}1)$ oder zu einigen anderen naheliegenden, ebenfalls neu gebildeten Pyramiden $u = (22\bar{3})$ oder $n = (\bar{2}\bar{2}1)$ stattgefunden.

Die ursprüngliche Krystallgestalt ist demnach bei der Umwandlung ganz verändert worden, indem die ursprünglichen Krystalle, die einen Habitus wie die Fig. 13 u. 14, Taf. 13 besaßen, eine Form wie die Fig. 15, 16 oder 17 ders. Taf. bekommen haben.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass ein Krystall sich in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit lösen kann, wenn es von einem Ätzmittel angegriffen wird. Dies ist dadurch direkt bewiesen, dass Kugeln, die aus einem Krystallindividuum geschnitten waren, beim starken Ätzen ihre sphärische Form verloren, welche in eine Kombination von ziemlich ebenen Flächen übergang. Es ist dies auch (von BECKE¹⁾) in der Art nachgewiesen, dass geschliffene Platten eines Minerals je nach der Orientierung beim Ätzen eine verschiedene Abnahme

¹⁾ TSCHERM. Min. Petr. Mitth. Bd 8, 317.

der Dicke gezeigt haben. Diejenigen Flächen, auf welchen die Lösung am leichtesten fortschreitet, werden (nach dem Autor¹⁾ Lösungsflächen genannt. Diejenigen Flächen aber, welche durch das Ätzen gebildet werden, bezeichne ich als Corrosionsflächen. Corrosionsflächen und Lösungsflächen können zum Teil identisch sein, da die grössten Corrosionsflächen einer geätzten Mineral- kugel als Lösungsflächen zu bezeichnen sind. Im Gegensatz zu den Lösungsflächen bedeuten die »Ätzflächen«, diejenigen Ebenen, welche dem Lösungsmittel den grössten Widerstand darbieten. Die Ätzfiguren, Ätzvertiefungen und Ätzhügel sind nach BECKE gewöhnlich von Ätzflächen begrenzt.

Die Bildung einer Veränderungs-Pseudomorphose aus einem Krystallindividuum eines Minerals ist ohne Zweifel mit einem Lösungsprozesse ganz analog und man dürfte daher diese Benennungen auch bei der Pseudomorphosenbildung anwenden können. Wir nennen folglich die an den Rhodonitkernen auftretenden Flächen n, r, u, $\frac{1}{2}$ P, und a Corrosionsflächen. Unter diesen können wir ferner die Pyramiden n, r und u als die Lösungsflächen des Rhodonit bei der Umwandlung in Karyopilit bezeichnen. Die Basis und die Prismen b und c können aber Ätzflächen genannt werden.

Wie im allgemeinen an geätzten Krystallen die Ätzflächen, wenn sie als Krystallflächen auftreten, verhältnismässig eben und glänzend sind, so ist auch an den Rhodonitkernen die Ätzfläche a (= die Basis) ziemlich glänzend. Die Lösungsflächen n, r und u sind dagegen weniger glänzend und bisweilen von langgestreckten Ätzhügeln bedeckt, die von a, b und den Pyramidenflächen selbst begrenzt werden.

Ogleich es ein allgemein gültiges Naturgesetz ist, dass verschiedene Richtungen eines Krystalls einem Lösungsmittel verschiedenen Widerstand entgegensetzen, so dürfte es doch ausserordentlich selten sein, dass die Verschiedenheiten der

¹⁾ Natürliche Corrosionserscheinungen und neue Krystallflächen am Adular vom Schwarzenstein. Bih. t. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 13, Afd. II, N:o 4, 26.

Lösungsverhältnisse in ungleichen Richtungen so grell hervortreten, wie an den hier beschriebenen Pseudomorphosen von Karyopilit nach Rhodonit. Beim künstlichen Ätzen hat man so auffallende Resultate nicht bekommen und in dem Gebiete der Pseudomorphosen sind meines Wissens ähnliche Erscheinungen bis jetzt nicht beobachtet¹⁾. *Dies ist bei der Häufigkeit der Pseudomorphosenbildung sehr bemerkenswert.*

Es ist zwar möglich, dass viele Minerale und Krystalle gegenüber gewissen Lösungsmitteln keine ausgesprochenen Verschiedenheiten in den Lösungsverhältnissen besitzen. Wie wir aus dem folgenden Aufsätze sehen werden, kann aber diese Eigenschaft in recht hohem Masse vorhanden sein, ohne dass sie in dem Resultat der Ätzung deutlich hervortritt.

13. Bemerkungen über den Einfluss, welchem die Konzentration des Ätzmittels auf die Umgestaltung eines Krystalls beim Ätzen ausübt.

Da ich in letzter Zeit einige Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse des Kalkspates in verschiedenen Richtungen angestellt habe, die unter anderen auch eine Anleitung zur Erklärung der bemerkenswerten Thatsache bilden, dass die verschiedenen Richtungen eines Krystalls einem Lösungsmittel sehr verschiedenen Widerstand entgegensetzen können, ohne dass dies sich in einer wesentlichen Gestaltveränderung des Krystalles kundgiebt, so will ich hier im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Rhodonitumwandlungen einige Ergebnisse dieser noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche kurz erwähnen.

Zur Bestimmung der Lösungsverhältnisse habe ich eine neue Methode in Anwendung gebracht. Anstatt Kugeln zu schneiden, bei deren Ätzung man die Lösungsverhältnisse eines Minerals in verschiedenen Richtungen auf einmal übersehen könnte, und statt orientierte Platten zu schleifen, die nur über die Verhältnisse einer einzigen Richtung Aufschluss geben können, habe ich einen

¹⁾ Die von GEINITZ (N. Jahrb. f. Min. 1876, 479) erwähnten Erscheinungen müssen anderer Art sein.

Mittelweg eingeschlagen und orientierte Cylinder drechseln lassen, in deren Oberfläche eine ganze Zone vertreten war. Die Mineral- oder Krystallkugeln dürften ziemlich schwierig in genügender Vollkommenheit anzufertigen sein und in der genauen Orientierung derselben nach dem Ätzen kann man sich natürlich leicht irren. Im übrigen lassen sie sich unmöglich in einer Ätzlösung so anbringen, dass das Resultat der Ätzung nicht in hohem Grade von den Strömungen der Flüssigkeit abhängig wird, indem die obersten Teile der Kugel von dem frischen Ätzmittel angegriffen werden, welches aber durch die Auflösung der Substanz der Kugel schwerer wird und danach längs der Oberfläche der Kugel niederströmt, auf seinem Wege sich immer mehr sättigend. Die unteren Teile der Kugel werden daher von einem viel schwächeren Ätzmittel angegriffen als die oberen und nur in denjenigen Punkten, welche sich in derselben Horizontalebene befinden, können die Resultate unter einander vergleichbar werden. Die von BECKE benutzte Methode, orientierte Platten zu schleifen, ist natürlich einwandfrei. Diese Methode dürfte aber recht mühsam sein, da sie eine grosse Zahl von orientierten Platten voraussetzt, um eine ziemlich vollständige Kenntnis der Lösungsverhältnisse eines Minerals zu erzielen. Ich glaube daher, dass mein Vorschlag, orientierte Cylinder beim Studium der Lösungsverhältnisse der Krystalle anzuwenden, sich als recht erfolgreich zeigen wird. Besonders dürfte diese Methode zu empfehlen sein, wenn es gilt eine vorläufige qualitative Vorstellung von den Lösungsverhältnissen zu erhalten, welche als Anleitung bei der genaueren Bestimmung der Lösungskonstante durch Messung der Dickenabnahme von orientierten Platten dienen kann. Ein genau orientierter Cylinder ist nicht schwierig anzufertigen, wenn man zunächst eine Fläche senkrecht zu der gewünschten Cylinderachse anschleift, falls eine solche Fläche nicht schon vorhanden ist, und auf dieser Fläche das Krystallstück in der Drehbank senkrecht zur Achse desselben festsetzt. Bei der Ätzung des Cylinders ist es nicht schwierig, ein recht genaues Resultat zu bekommen, wenn man nur die Cylinderachse völlig

vertikal oder die angeschliffene Fläche völlig horizontal einstellt. Alle in einer Horizontalebene gelegenen Punkte auf dem Cylinder müssen dann gegenüber den Strömungen in der Lösung sich ungefähr gleich verhalten und die Lösungsverhältnisse des Krystalls nach verschiedenen Ebenen der zu untersuchenden Zone dürften daher in einem solchen horizontalen Durchschnitt von diesen Strömungen ziemlich ungestört hervortreten.

Mehrere solche Cylinder von isländischem Kalkspat wurden angefertigt, deren Achsen der Zonenachse $\infty R : R : OR : -\frac{1}{2}R$ parallel waren. Der erste dieser Cylinder (etwa 7 mm im Diameter) wurde mit sehr verdünnter Salzsäure (etwa 0.25 % HCl

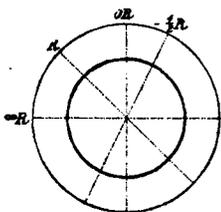


Fig. 1.
Kalkspatcylinder
23 Stunden mit
0.25-prozentiger
Salzsäure be-
handelt.

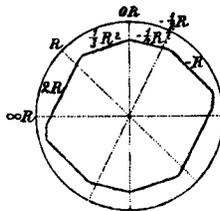


Fig. 2.
Kalkspatcylinder
drei Minuten
mit 8-prozentiger
Salzsäure be-
handelt.

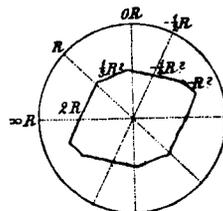


Fig. 3.
Kalkspatcylinder
zehn Minuten
mit 8-prozentiger
Salzsäure be-
handelt.

enthaltend) während 23 Stunden behandelt. Dabei erhielt ich das überraschende Resultat, dass die Lösung in allen Punkten derselben Horizontalebene mit ungefähr derselben Geschwindigkeit stattgefunden hatte. Die Oberfläche des Cylinders war zwar etwas höckerig geworden, im grossen und ganzen war aber die cylindrische Form beibehalten, obgleich der Cylinder an Grösse sehr viel abgenommen hatte, wie die Fig. 1 zeigt, in welcher die Grössenverhältnisse des ursprünglichen und des geätzten Cylinders dargestellt sind.

Der zweite Cylinder (etwa 5.5 mm im Diameter) wurde aber mit ziemlich starker Säure (etwa 8% HCl enthaltend) während nur drei Minuten behandelt. Das Resultat wurde auch ein ganz anderes. Die cylindrische Form war in eine prismaähn-

liche Kombination von ziemlich ebenen Flächen übergegangen, die im Durchschnitt an der Fig. 2 dargestellt ist. Die Beschaffenheit der Flächen erlaubt zwar keine ganz genaue Bestimmung derselben; sie scheinen aber mit den an der Figur angegebenen Symbolen einigermaßen übereinzustimmen. Die Lösung hatte demnach hauptsächlich nach den Flächen $2R$, $\frac{1}{2}R$, $-\frac{1}{2}R$ und $-R$ stattgefunden, während z. B. die an den Kalkspatkrystallen häufigen Flächen ∞R , R und $-2R$ offenbar einen verhältnismässig grossen Widerstand geleistet hatten.

Der dritte Cylinder (5,5 mm im Diameter) wurde mit ebenso starker Säure (etwa 8 % HCl) behandelt, das Experiment wurde aber während 10 Minuten fortgesetzt. Dieser Cylinder nahm daher an Grösse viel mehr ab, als der zweite. Er erschien jedoch hauptsächlich von denselben Flächen begränzt wie dieser (Fig. 3). Hieraus ergibt sich die interessante Thatsache, dass die Lösung während der ganzen Operation hauptsächlich nach denselben Flächen stattgefunden hat.

Das für die vorliegende Untersuchung der Karyopilitpseudo-morphosen besonders interessante in den Ergebnissen dieser Ätzversuche liegt darin, dass bei der Ätzung mit verdünnter Säure die ursprüngliche, cylindrische Form beibehalten wird, während erst bei der Anwendung von ziemlich konzentrierter Säure die Verschiedenheiten der Lösungsverhältnisse in verschiedenen Richtungen deutlich hervortreten.

Wenn man orientierte Platten anwendet, bekommt man ein ganz ähnliches Resultat. Ich habe, zunächst um obenstehendes näher zu prüfen, einige Ätzversuche mit parallel den Flächen $+R$ und $+2R$ geschliffenen Platten angestellt. Bei diesen Versuchen habe ich ein von der Methode BECKE'S etwas abweichendes Verfahren benutzt, indem ich den Gewichtsverlust statt der Dickenabnahme ermittelte. Zur Ausführung eines Experimentes wurde die Platte gewogen, danach mit der einen Seite an ein Objektglas mittels Canadabalsam ange kittet und die Kanten der Platte mit Canadabalsam bestrichen, so dass alle Flächen mit Ausnahme von der einen angeschliffenen Fläche, deren Grösse bekannt

war, gegen die Säure geschützt wurden. Danach wurde diese Fläche mit Säure von bekanntem Gehalt eine bestimmte Zeit lang geätzt, indem die Platte dabei vertikal gehalten wurde. Zur Ermittlung des Gewichtsverlustes wurde die Platte zuletzt von dem Objektglase losgemacht, mit Benzol von dem Canadabalsam gereinigt und gewogen.

Ich machte nun nach diesem Verfahren Ätzversuche, sowohl mit 15-prozentiger Salzsäure, als mit 0.25-prozentiger und bekam folgende Ergebnisse:

Fläche.	Gehalt des Ätzmittels an HCl.	Gewichtsabnahme in Milligramm per Minute und Quadratmillimeter.
+ R	15 %	0.10
+ 2R	15 %	0.40
+ R	0.25 %	0.0016
+ 2R	0.25 %	0.0019

Wir sehen, dass wenn man 15-prozentige Salzsäure anwendet, so löst sich etwa viermal so viel an der Fläche + 2R als an + R in derselben Zeit¹⁾. In 0.25-prozentiger Salzsäure ist der Unterschied aber ein ganz unbedeutender.

Es scheint hiernach möglich zu sein, dass die Verschiedenheiten in den Lösungsverhältnissen der ungleichen Richtungen mit der Schnelligkeit der Zersetzung zunehmen. Wie wir unten sehen werden, dürfte es aber nicht so viel die Schnelligkeit der Reaktion an und für sich, als vielmehr die *Konzentration* der Säure sein, welche diese grossen Verschiedenheiten hervortreten lassen.

Um die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Verdünnung näher zu verfolgen, habe ich, da ich über eine hinreichende Zahl von geschliffenen Platten nicht verfügen konnte, mich zunächst auf die Einwirkung auf ein gewöhnliches, früher stark geätztes Spaltrhomboeder von Kalkspat beschränkt. Zu diesem Zweck wurde der Rhomboeder in einem Platindraht mit der c-Achse in vertikaler Stellung aufgehängt und gewogen, danach in eine Salz-

¹⁾ Somit ein viel grösserer Unterschied, als die von SPRING untersuchten Flächen aufweisen. Bull. Soc. Chim. de Paris. 2 Sér., 49, 3 u. 3 Sér., 3, 177.

säurelösung von bekanntem Gehalt während einer bestimmten Zeit eingehängt und die Gewichtsabnahme ermittelt. Dasselbe Experiment wurde mit Säuren sehr verschiedener Verdünnung wiederholt. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben. Die Temperatur des Ätzmittels wurde bei etwa + 14° C. so weit als möglich konstant gehalten.

Prozente HCl im Ätzmittel (ungefähr).	Gehalt des Ätzmittels an Salzsäure vom Vol. gew. 1,12.	Dauer der Ätzung in Minuten.	Gewicht des Kalkspatrhomboiders nach der Ätzung. g.	Gewichtsabnahme des Kalkspatrhomboiders. g.
—	—	—	6.5760	—
4.2	$\frac{1}{6}$	6	6.2036	0.3724
8.3	$\frac{1}{3}$	3	5.6874	0.5162
12.5	$\frac{1}{2}$	2	5.2446	0.4428
25.0	1	1	5.0068	0.2378
25.0	1	1.1	4.7528	0.2540
12.5	$\frac{1}{2}$	2	4.3262	0.4266
8,3	$\frac{1}{3}$	2	4.0214	0.3048
4.2	$\frac{1}{6}$	2	3.9320	0.0894
4.2	$\frac{1}{6}$	2	3.8425	0.0895
6.2	$\frac{1}{4}$	2	3.6166	0.2259
5.0	$\frac{1}{5}$	2	3.4950	0.1216
0.5	$\frac{1}{20}$	25	3.4219	0.0781

In der zweiten Kolonne bezeichnet 1 eine Salzsäure vom Volumgewicht 1,12 (= 25 % HCl), die übrigen Zahlen bedeuten wie viel (ungefähr) von dieser Säure in der Volumeinheit vorhanden war, d. h. $\frac{1}{3}$ bezeichnet eine Mischung von einem Teil 25-prozentiger Salzsäure mit $\frac{2}{3}$ Wasser; $\frac{1}{6}$ bedeutet eine Mischung von $\frac{1}{6}$ Säure und $\frac{5}{6}$ Wasser u. s. w.

Eine zweite, bei + 15° C. und etwas genauer ausgeführte Versuchsreihe mit einem grossen und ziemlich regelmässigen Rhomboider ergab folgende Resultate:

Prozente HCl im Ätzmittel.	Dauer der Ätzung in Minuten.	Gewicht des Kalkspatrhom- boeders nach der Ätzung. g.	Gewichtsab- nahme des Kalk- spatrhom- boeders. g.
—	—	43.9960	—
1	1	43.9245	0.0715
2.5	1	43.7579	0.1866
5	1	43.3212	0.4167
10	1	42.4884	0.8378
15	1	41.4280	1.0554
25	1	40.3300	1.0980
36	1	39.4874	0.8426
1	1	39.4240	0.0634
36	1	38.6434	0.7806
25	1	37.6108	1.0326
15	1	36.5625	1.0483
10	1	35.7306	0.8819
5	1	35.3511	0.8795
2.5	1	35.2021	0.1490
1	1½	35.1252	0.0769
2.5	1	34.9731	0.1521
5	1	34.6106	0.3625
10	1	33.8173	0.7933
15	1	32.8598	0.9575
25	1	31.8842	0.9756
35	1	31.1436	0.7406
1	1	31.0948	0.0488
0,25	1	31.0871	0.0077

Wir sehen aus den Tabellen, dass der Kalkspat (an den Rhomboederflächen und den bei der Lösung gebildeten Präerosionsflächen und Ätzfigurenflächen) von einer Säure, welche weniger als 5 % HCl enthält, verhältnismässig schwach angegriffen wird und die Einwirkung der Säure wird, wenn man sie verdünnt, verhältnismässig noch viel mehr abgeschwächt, so dass z. B. von einem Ätzmittel, das $\frac{1}{10}$ Vol. 25-prozentiger Säure enthält, in zehn Minuten viel weniger gelöst wird, als in einer Minute von einer $\frac{1}{4}$ Vol. 25-prozentiger Säure enthaltenden Lösung. Wenn man aber

stärkere Lösungen (über 6,5 % HCl enthaltend) anwendet, so ist das Verhältnis umgekehrt.¹⁾ Eine doppelt so starke Säure löst alsdann nicht doppelt so viel als eine schwächere Säure in derselben Zeit, sondern viel weniger und wenn man konzentrierte Säuren (über 25 % HCl enthaltend) anwendet, nimmt die Geschwindigkeit mit der Konzentration sogar ab. Eine 36-prozentige Salzsäure löst nur etwa $\frac{4}{5}$ so viel, als eine 25-prozentige in derselben Zeit. Damit steht die Beobachtung v. EBNER'S²⁾, dass das trockne Chlorwasserstoffgas auf Kalkspat nicht einwirkt, im Einklang.

Nach der ARRHENIUS'schen Dissociationstheorie der elektrisch leitenden Lösungen ist der Chlorwasserstoff, wenn in Wasser gelöst, zum grossen Teil in seine Ionen H und Cl gespalten. Wenn die Lösung verdünnt ist, so ist die Dissociation eine fast vollständige, in konzentrierter Lösung ist aber je nach der Konzentration stets mehr oder weniger nicht dissociierter Chlorwasserstoff vorhanden. Es mögen nur die freien Ionen sein, welche auf die Kalkspatmolekel reagieren. Hieraus wird es erklärlich, dass die konzentrierten Salzsäurelösungen verhältnismässig schwächer einwirken als die verdünnten, denn in diesen ist immer eine verhältnismässig grössere Quantität HCl in ihren Ionen gespalten, als in jenen. Man kann hieraus schliessen, dass bei der Anwendung von starker Salzsäure der Kalkspat in jedem Moment nicht nur von Ionen H und Cl, sondern auch von Molekeln HCl umgeben ist. Wenn die Cl-Ionen verbraucht sind, indem sie in Relation zu Ca-Ionen getreten sind, werden diese HCl-Molekel ihrerseits in ihre Ionen gespalten. Die Lösung kann demnach von der Diffusion der HCl-Molekel ziemlich ungehindert fortschreiten. Bei der Ätzung eines Kalkspatcylinders mit starker Säure schreitet die Lösung daher hauptsächlich nach denjenigen Richtungen fort, welche den geringsten Widerstand darbieten. Beim Ätzen mit schwacher Säure wird die Ätzung durch

¹⁾ Dies stimmt mit den Angaben SPRING'S nicht überein.

²⁾ Die Lösungsflächen des Kalkspates und des Aragonites. Sitzungsab. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd 91, Abth. 2, März 1885, 10.

die Langsamkeit der Diffusion sehr gehemmt, die in allen Richtungen um den Cylinder hervortritt und sich geltend macht. Wenn einmal die Lösung in denjenigen Richtungen, welche den geringsten Widerstand darbieten, einen kleinen Vorsprung bekommen hat, so wird dieselbe bald verringert, weil die Cl-Ionen dann einen längeren Weg zurücklegen müssen, und umgekehrt, wenn an einer Stelle eine Kante gebildet wird, so wird dieselbe wieder verhältnismässig leicht gelöst, weil sie in die Flüssigkeit länger hinausragt und die Cl-Ionen einen verhältnismässig kurzen Weg zurückzulegen haben. Da der Kalkspat in keiner Richtung unangreifbar ist, so wird sich bald an jedem Punkt rund um den Cylinder eine Art Gleichgewichtszustand bilden, der nicht nur von der relativen Leichtlöslichkeit des Kalkspates in verschiedenen Richtungen, sondern auch von der Diffusionsgeschwindigkeit der H- und Cl-Ionen in der Lösung abhängt. Der Einfluss des letzten Faktors wird bei grösseren Verdünnungen der Säure sehr vorherrschend.

Dass diese Lösungserscheinungen nicht so viel von der Lösungsgeschwindigkeit an und für sich, als von der Diffusion abhängen, geht aus folgenden Versuchen mit Essigsäure hervor.

Hierbei wurde zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem ersten mit Salzsäure geätzten Kalkspatrhomboeder und Essigsäuren von verschiedenen Verdünnungsgraden ermittelt. Diese Experimente wurden in derselben Weise ausgeführt, wie diejenigen mit Salzsäure. Die Resultate sind in der Tabelle auf der nächsten Seite wiedergegeben.

Die konz. Essigsäure¹⁾ greift den Kalkspat überhaupt nicht an, ebensowenig wie das Salzsäuregas. Erst beim Verdünnen mit Wasser tritt eine Reaktion ein, indem alsdann ein Teil der Molekel $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ in deren Ionen H und $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ gespalten wird. Die Dissociation ist jedoch bei mässiger Verdünnung eine ausserordentlich geringe im Vergleich mit der Dissociation des Chlorwasserstoffs bei einem äquivalenten Verdünnungsgrade. Beim fortgesetzten Verdünnen wächst die Dissocia-

¹⁾ Auch von v. EBNER beobachtet.

tion sehr beträchtlich, so dass eine Säure, welche nur etwa 5 % konz. Essigsäure enthält, am kräftigsten wirkt. Wenn man noch mehr verdünnt, wird zwar die absolute Stärke vermindert, mit Bezug auf den vorhandenen Gehalt an konz. Essigsäure wächst sie aber immerfort bis zu einem Gehalt von nur 0.1 % konz. Essigsäure. Von diesem Punkte ab scheint auch die relative Stärke abzunehmen.

Prozente konz. Essigsäure im Atzmittel.	Dauer der Atzung in Minuten.	Gewicht des Kalkspatrhomboiders nach der Atzung. g.	Gewichtsabnahme des Kalkspatrhomboiders. g.	Die Gewichtsabnahme auf 30 Minuten reduziert. g.
—	—	3.4219	—	—
100	60	3.4219	0.0000	0.0000
25	70	3.3471	0.0748	0.0321
50	30	3.3308	0.0163	0.0163
75	30	3.3256	0.0052	0.0052
15	30	3.2715	0.0541	0.0541
10	30	3.2157	0.0559	0.0558
5	30	3.1594	0.0563	0.0563
2.5	30	3.1140	0.0454	0.0454
1	30	3.0850	0.0290	0.0290
0.5	30	3.0674	0.0176	0.0176
0.25	30	3.0590	0.0084	0.0084
0.125	30	3.0549	0.0041	0.0041
0.25	60	3.0385	0.0164	0.0082
0.125	60	3.0307	0.0078	0.0039
0.05	240	3.0201	0.0106	0.0013
0.05	60	3.0169	0.0032	0.0016
0.02	300	3.0125	0.0044	0.00044
0.02	960	3.0008	0.0117	0.00037

Der Kalkspat wird nach obenstehender Tabelle von einer 25-proz. Essigsäurelösung nicht stärker angegriffen als von einer 0.25-proz. Salzsäurelösung (vergl. die Tabelle auf Seite 622). Wie ich oben gezeigt habe, treten bei der Anwendung einer so verdünnten Salzsäurelösung die verschiedenen Lösungswiderstände der verschiedenen Richtungen nicht hervor. Wenn nun dies auf der Langsamkeit der Reaktion beruhte, so würde dieselbe Er-

scheinung in der 25-proz. Essigsäurelösung zum Vorschein kommen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei parallel +R und +2R geschliffene Platten mit 25-proz. Essigsäure in derselben Weise behandelt wie die mit Salzsäure geätzten (Seite 619). Das Resultat war folgendes:

Fläche.	Gehalt des Ätzmittels an konz. Essigsäure.	Gewichtsabnahme in Milligramm per Minute und Quadratmillimeter.
+R	25 %	0.001
+2R	25 %	0.0031(?)

Der für die Fläche +2R gefundene Wert 0,0031 ist vielleicht nicht sehr genau und wahrscheinlich zu niedrig, denn diese Fläche wird beim Ätzen mit Essigsäure nicht gleichmässig abgetragen, wie bei der Anwendung von 15-proz. Salzsäure, sondern sehr rasch von einer unzähligen Menge tiefer und so dicht an einander gedrängter Ätzvertiefungen bedeckt, dass die dazwischenliegenden Erhabenheiten als s. g. Ätzhügel¹⁾ erscheinen. Diese sind von widerstandsfähigeren Flächen begrenzt und man bekommt daher allzu niedrige Werte, wenn man die Lösungsgeschwindigkeit misst, nachdem diese Ätzhügel gebildet worden sind. Um für die Fläche +2R so genau wie möglich gültige Werte zu bekommen, muss man daher die Fläche, welche natürlich fein poliert sein muss, sehr kurze Zeit ätzen und die Ätzung unterbrechen, bevor die Ätzhügel allzu stark entwickelt sind; dabei bekommt man aber, wenn man nicht eine ziemlich grosse Platte hat, sehr geringe Gewichts-differenzen, wodurch die Bestimmung etwas unsicher wird. Ich glaube jedenfalls, dass der angeführte Wert (0.0031) eher zu niedrig als zu hoch ausgefallen ist.

Wir dürften daher aus den für die zwei Flächen +R und +2R mit 25-proz. Essigsäure gefundenen Werten, wenn wir dieselben mit den bei der 15-proz. Salzsäure erhaltenen vergleichen, schliessen, dass die Geschwindigkeit an und für sich nicht so viel bedeutet.

¹⁾ Vergl. die Abhandlungen von BECKE in TSCHERM. Min. Petr. Mitth. Bd 5—8.

Ich habe auch die Wirkungen der Essigsäure an Cylindern von Kalkspat geprüft, die ganz so wie die früher erwähnten Cylinder orientiert waren.

Ein solcher Cylinder, der im Diameter 4.33 mm mass, wurde mit 25-proz. Essigsäure 20 Stunden geätzt. Dabei veränderte er seine Form (grösster Diameter 3 mm, kleinster 2.66 mm) sehr beträchtlich, wegen der reichlichen Bildung von Ätzhügeln entstanden aber keine so deutlichen Lösungsflächen wie bei der Anwendung von starker Salzsäure. Die ziemlich scharfen Ecken der Flächen $+2R : +\frac{1}{3}R$ und $-R : \infty R$ traten indessen äusserst scharf hervor. In einer 25-proz. Essigsäurelösung kommen folglich die verschiedenen Lösungswiderstände in ungleichen Richtungen sehr deutlich zum Vorschein, obgleich diese Säure nicht rascher wirkt als eine 0.25-proz. Salzsäurelösung, bei welcher diese Verschiedenheiten von der Diffusion ganz ausgeglichen werden.

Endlich habe ich auch einen ähnlichen Versuch mit einer sehr verdünnten Essigsäure angestellt, indem ich einen Cylinder (8.67 mm im Diameter) zwei Wochen lang mit 0.2-proz. Essigsäure behandelte. Dabei nahm der Diameter bis zu 5.22—5.11 mm ab. Die cylindrische Form war nicht so beibehalten wie bei dem ersten Versuch mit verdünnter Salzsäure (Fig. 1), die Umgestaltung derselben war aber lange nicht so ausgeprägt wie bei dem mit 25-proz. Säure behandelten Cylinder. Die Bildung von Ätzhügeln war auch deutlich, obgleich nicht so auffallend wie an diesem Cylinder. In der 0.2-proz. Essigsäure wird das Lösen folglich von der Diffusion nicht so gehindert wie in einer ebenso verdünnten Salzsäure. Dies beruht natürlich darauf, dass in der Essigsäurelösung, so verdünnt sie auch ist, nur noch ein verhältnismässig geringer Teil der Molekel $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ in deren Ionen gespalten ist.

Obleich nun das Verhältnis zwischen den Lösungskoeffizienten der verschiedenen Richtungen, wenn man einigermaßen konzentrierte Säuren anwendet, von der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig zu sein scheint, so ist es doch eine andere Erscheinung,

welche auf dieser Geschwindigkeit selbst beruht. Es ist dies die Bildung von den s. g. Ätzhügeln an den Lösungsflächen. Diese entstehen äusserst leicht an den Lösungsflächen des Kalkspates, wenn man nicht allzu verdünnte Essigsäure anwendet; mit starker Salzsäure erhält man aber Lösungsflächen, die an Glanz den Ätzflächen nicht viel nachstehen. Der Dolomit, der selbst in Salzsäure sich sehr langsam löst, bekommt dagegen — nach einer vorläufigen Prüfung — auch mit Salzsäure sehr matte und mit Ätzhügeln versehene Lösungsflächen.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) *Wenn man den Kalkspat mit Säuren ätzt, so kommen die verschiedenen Lösungswiderstände in den verschiedenen Richtungen nur dann deutlich zum Vorschein, wenn die Säurelösung so konzentriert ist, dass sie eine beträchtliche Menge in ihre Ionen nicht gespaltene Säuremolekel enthält.*

2) *Wenn die Säure sehr rasch wirkt, wird die ursprüngliche Gestalt dabei verändert, indem senkrecht zu den Richtungen leichtester Löslichkeit ziemlich ebene neue Flächen, s. g. Corrosionsflächen oder Lösungsflächen, entstehen.*

3) *Wenn die Säure, obgleich nicht allzu verdünnt, dennoch langsam wirkt, so wird wohl die ursprüngliche Gestalt in hauptsächlich derselben Weise verändert; die Bildung der Lösungsflächen wird aber durch die Ätzhügelbildung ganz verdeckt.*

4) *Wenn die Säure so verdünnt ist, dass sie hauptsächlich nur freie Ionen enthält, so kommen die verschiedenen Lösungswiderstände der verschiedenen Richtungen wegen der abschwächenden Wirkungen der Diffusion nicht deutlich zum Vorschein.*

Die Diffusion wirkt so ein, dass sie die ursprüngliche Form in eine sphärische zu verwandeln strebt. Daher greift die Lösung in diesem Falle bei den Krystallen vorzugsweise die Kanten und Ecken an.

Diese Sätze dürften sicherlich eine für Krystalle ziemlich allgemeine Bedeutung haben, wenigstens wenn es solche Ätzmittel

gilt, welche s. g. Elektrolyte sind. Sie dürften dennach sowohl für Säuren als für Basen gültig sein.

Wenn wir nun zuletzt zu dem Ausgangspunkt, den Kernen der Pseudomorphosen (Seite 617), zurückkehren, so erscheint es jetzt verständlicher, dass die Kerne so oft entweder ganz unregelmässig begrenzt sind oder hauptsächlich dieselbe Form wie die ursprünglichen Krystalle zeigen.

Es ist zunächst offenbar, dass wenn das Mineral, welches umgewandelt wird, in dichtem Gestein eingeschlossen ist und die Lösungen, welche die Umwandlung hervorrufen, nur durch schmale, das Gestein durchsetzende Sprünge zum Mineral gelangen können, so wird das Fortschreiten der Umwandlung hauptsächlich von der Lage dieser Sprünge beeinflusst, wenn die Lösungen nicht sehr konzentriert und ausserdem ziemlich langsam wirkend sind, was aber nur selten der Fall sein dürfte. Dass die Formen der Pseudomorphosenkerne unter solchen Umständen unregelmässig und von den verschiedenen Lösungsverhältnissen der verschiedenen Richtungen des umgewandelten Minerals ganz unabhängig werden können, ist leicht zu verstehen.

Da aber die Lösungen, welche die natürlichen Mineralumwandlungen hervorgerufen haben, wohl im allgemeinen den wirksamen Stoff nur in ziemlich geringen Mengen enthalten, so ist es daraus nach der obenstehenden Untersuchung auch erklärlich, dass die Kerne der in den Drusenräumen vorkommenden Pseudomorphosen so oft fast denselben Habitus aufweisen, wie das ursprüngliche Mineral, obgleich die verschiedenen Lösungswiderstände des Minerals in ungleichen Richtungen vielleicht zu einer ganz anderen Form geleitet haben würden, wenn sie von der Diffusion ungehindert zur Geltung gelangt wären. Wenn aber die Lösung mehr konzentriert war, so ist wohl meistens kein Kern zurückgelassen.

Die Umwandlung des Rhodonit in Karyopilit bei Harstigen hat aber wahrscheinlich aus einer ziemlich konzentrierten Lösung

stattgefunden. Weil die Lösungsflächen der Rhodonitkerne ziemlich glatt und nur in geringem Masse von Ätzhügeln bedeckt sind, dürfte wohl auch diese Umwandlung nicht allzu langsam fortgeschritten sein. Hiergegen würde man vielleicht einwenden können, dass das Auftreten von konzentrierteren ätzenden Lösungen in den schmalen und engen Drusenräumen, wo die Karyopilitpseudomorphosen vorkommen, recht unwahrscheinlich ist, und dass, wenn solche in dieselben gelangen, konnten, es ganz unerklärlich ist, wie nur so wenig Ätzmittel hervordrang, dass die Umwandlung, so oft unvollständig blieb und grosse Reste des ursprünglichen Minerals zurückgelassen wurden. Es ist mir daher wahrscheinlicher, dass die Umwandlung nicht durch das plötzliche Auftreten von ätzenden Lösungen, sondern vielmehr durch eine ziemlich plötzliche Temperaturveränderung veranlasst wurde, während die ätzende Lösung, die wohl keine merkwürdige Zusammensetzung haben musste, in den Drusenräumen schon vorhanden war, aber erst durch die Temperaturveränderung wirksam wurde. Dass unter solchen Umständen die Umwandlung bisweilen unvollständig blieb, erklärt sich leicht aus der geringen Quantität der Ätzlösung.

Wie die Einzelheiten dieses Umwandlungsprozesses und wie gross die Verschiedenheiten der Lösungswiderstände, welche der Rhodonit dem umwandelnden Lösungsmittel entgegengesetzt hat, auch gewesen sein mögen, so viel scheint doch sicher, dass *die Umwandlung von der Diffusion ganz ungehindert fortgeschritten ist*. Das Entstehen und Zurückbleiben der scharfen Kanten, welche durch die parallel $b = (110)$ verlaufende Spaltbarkeit abgestumpft sind, würde sonst unerklärlich sein. Die sehr verdünnten Ätzlösungen, bei deren Wirkungen die Diffusion eine hervorragende Rolle spielt, wirken nämlich gerade so ein, dass sie die Kanten und Ecken und zwar vorzugsweise die scharfen Kanten und die spitzen Ecken, von den Lösungsverhältnissen in verschiedenen Richtungen ziemlich unabhängig, abnagen. Die Bildung von s. g. Prärosionsflächen ist somit für das Ätzen mit verdünnteren Ätzmitteln charakteristisch.

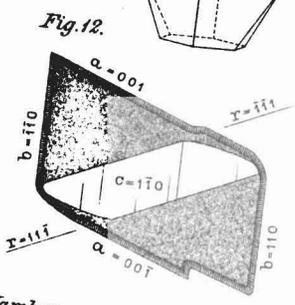
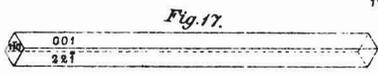
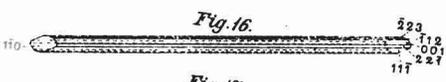
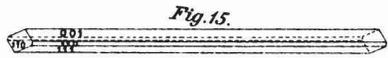
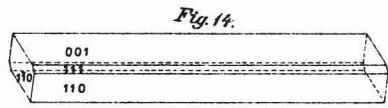
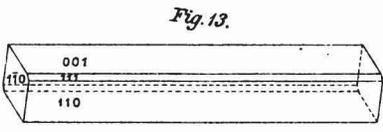
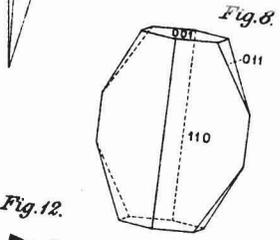
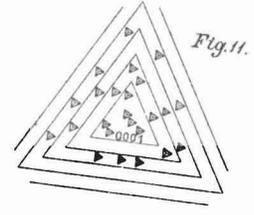
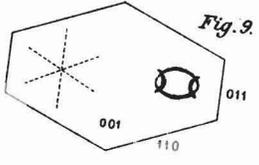
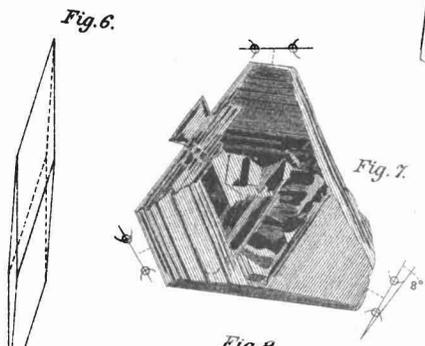
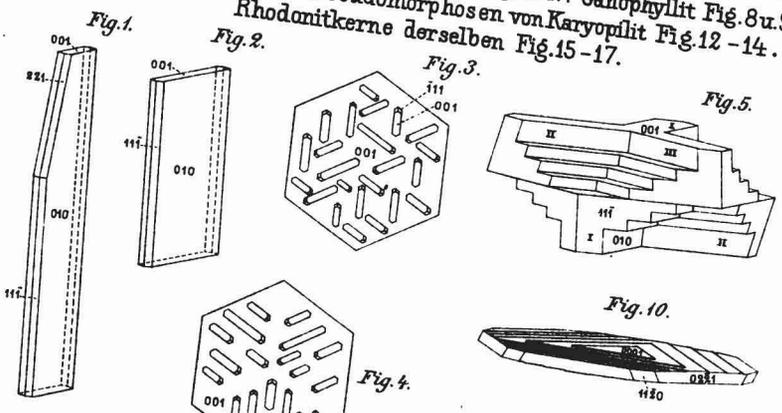
Ein recht typisches Beispiel des Resultats einer natürlichen Ätzung, bei welcher die Diffusion sich offenbar ebenso viel als die Lösungseigenschaften des Minerals geltend gemacht hat, stellen die von W. PETERSSON ¹⁾ beschriebenen Beryllkrystalle von Mursinsk dar. Die verschiedenen Flächen dieser Krystalle sind zwar je nach dem Widerstand, welchen sie dem Ätzmittel geleistet haben, verschieden stark angegriffen. Die Diffusion hat sich aber auch in hohem Grade geltend gemacht, indem fast alle Kanten und Ecken von ihrer Lage ganz unabhängig, durch Prärosionsflächen abgestumpft sind. Äusserst charakteristisch ist in dieser Hinsicht der Krystall N:o 4²⁾, der offenbar in dem Drusenraum so angewachsen ist, dass die Spitze ziemlich frei hinausragt; deshalb ist die Spitze dieses Krystalls auch weit mehr angegriffen, als der untere Teil; der Krystall hat demnach eine deutlich konische Form bekommen, die sicherlich in den Lösungseigenschaften des Minerals nicht begründet, sondern als eine *Diffusionserscheinung* aufzufassen ist.

Obenstehende Untersuchungen sind am mineralogischen Institut der Hochschule zu Stockholm ausgeführt.

¹⁾ Bih. t. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd 15, Afd. II, Nr 1.

²⁾ In Fig. 2 Taf. 1 l. c. abgebildet.

Manganophyll Fig. 1-5. Manganchlorit Fig. 6u7. Ganophyllit Fig. 8u9.
 Pyrophanit Fig. 10u11. Pseudomorphosen von Karyophyllit Fig. 12-14.
 Rhodanitkerne derselben Fig. 15-17.



A. Hamberg gez.

Manganophyll Fig. 1. Karyophyllpseudomorphosen mit Rhodonitkernen Fig. 2-6.

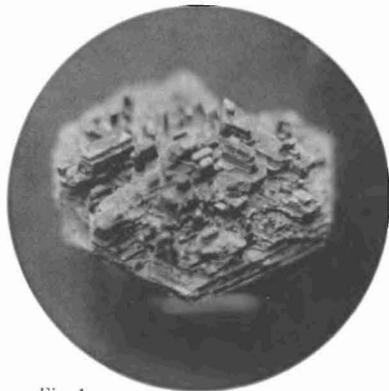


Fig. 1.



Fig. 2.

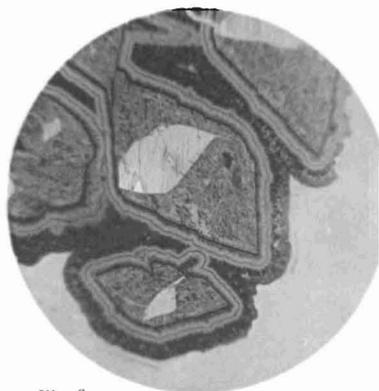


Fig. 3.

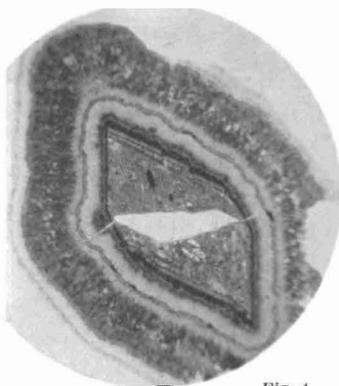


Fig. 4.

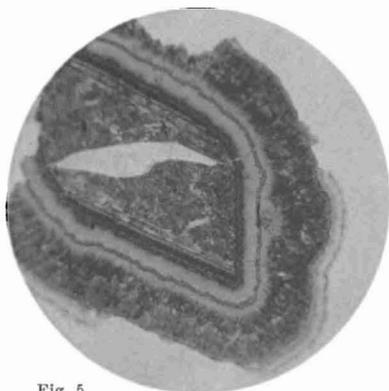


Fig. 5.



Fig. 6.

A. Hamberg phot.

Lichtdruck von V. Wolfenstein, Stockholm.

Resumé

af Mineralogische Studien 7—13.

7. *Manganofyll från Harstigsgrufvan.*

Manganofyllen förekommer i Harstigsgrufvan dels såsom temligen stora och tjocka, sexkantiga taflor, dels äfven i mycket små kristaller af den habitus, som fig. 1 och 2, taf. 13, visa. Ofta uppträda dessa sista anväxta på de stora tafvelformiga kristallerna och äro då alltid regelbundet orienterade på de samma — vanligen i tre olika riktningar såsom fig. 3 och 4, taf. 13, visa. Fig. 1 på taf. 14 är en ljustrycksbild i 9 gångers förstoring af den öfre delen af en tafvelformig kristall, på hvilken små individer af den andra typen äro anväxta i regelbunden orientering.

Med afseende på sina optiska egenskaper visar manganofyllen bland annat ganska egendomliga absorptionsförhållanden i snitt vinkelrätt mot basis. De ljusa, manganfattiga manganofyllerna hafva absorptionsförhållanden, som äro diametralt motsatta biotitens, medan de mycket mörka, manganrika manganofyllerna visa den starkaste ljusabsorptionen i samma riktningar som biotiten. I öfverensstämmelse härmed finnas äfven manganofyller af en viss medelsammansättning, hos hvilka ljusabsorptionen är lika i alla riktningar.

Manganofyllens sammansättning är mycket variabel liksom biotitens. Egentligen består manganofyllen af flere, hvarandra i hvilka proportioner som helst ersättande, sinsemellan isomorfa blandningsled, hvilkas sammansättning emellertid icke är bekant. Det föreligger för närvarande 4 manganofyllanalyser, hvilka alla äro anförda å sid. 575. Några enklare formler kunna af dem knappast beräknas.

Manganofyllernas vattenhalt är temligen fast bunden och bortgår till största delen först vid temligen hög temperatur (jmför den öfversta tabellen på sid. 578).

8. *En manganhaltig klorit från Harstigen.*

I Harstigsgrufvan förekommer jemte den manganhaltiga glimmern (manganofyllen) äfven manganhaltig klorit. Mangan-kloriten uppträder der i ungefär samma slags bergart som manganvesuvianen. Mangankloriten är till färgen i tunnare spaltfjäll ljusst rödaktig. En analys af densamma återfinnes på sid. 580.

Kristallerna äro begränsade af en mycket hög romboederform (fig. 6, taf. 13). Denna kloritart är således närmast att uppfatta såsom en manganhaltig pennin. Vid närmare granskning visa sig kristallerna mimetiska. Ett spaltfjäll visar under mikroskop mellan korsade nicols ungefär den uppbyggning, som fig. 7, taf. 13, framställer. Sannolikt äro de småindivider, som sammansätta manganpenninens kristaller, att betrakta såsom manganklinoklor, liksom den vanliga penninen torde kunna anses såsom en tvillingkomplex af klinoklorindivider.

9. *Ganofyllit, en manganzeolit, från Harstigen.*

Ganofylliten är brun till färgen, ungefär såsom vanlig Långbanaschefferit. Den har en utmärkt god genomgångsriktning. Genomgångsytona äro vackert perlemorglänsande. Hårdheten något större än flusspatens. Sp. v. = 2.84. Mineralet sönderdelas af syror mycket lätt, om det ej förut blifvit glödgadt. Kristallerna äro monosymmetriska och hafva det utseende, som fig. 8, taf. 13, visar. Spaltfjällen visa en vacker tvåaxig axelbild i konvergent polariseradt ljus.

Ganofyllitens sammansättning ses af tabellen på sid. 590 och tyckes motsvara den kemiska formeln $8 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{MnO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, hvilken nära öfverensstämmer med analysernas resultat.

Ganofyllitens vattenhalt är mycket svagt bunden. Vid uppvärmning eller vid förvaring i torr luft afgifver det därför mycket lätt vatten, hvilket emellertid åter upptages, om mineralet får vara i beröring med luft af vanlig temperatur och vanlig fuktighetsgrad. Med afseende på vattenhalten förhåller sig ganofylliten ungefär på samma sätt som de flesta zeolitmineral. Som den äfven visar andra likheter med zeoliterna, så torde den

lämpligen kunna betecknas såsom en manganzeolit. Ganofylliten är emellertid icke isomorf med något förut känt zeolitmineral.

10. *Pyrofanit från Harstigen.*

Pyrofaniten är anträffad tillsammans med ganofyllit. Den förekommer i tunna tafloer eller hinner uti kalkspatfylda sprickor. Pyrofanittafloerna äro genomskinliga med blodröd färg, starkt metallglänsande samt visa ofta en karakteristisk trekantig streckning (fig. 10, taf. 13). Sp. v. = 4.54. Hårdheten = apatitens.

Ljusbrytningen är mycket stark, starkare än hos diamant.

Kristallerna, som äro mycket sällsynta, visa sig tillhöra det hexagonala systemets romboedrisk-tetartoedriska afdelning. Axelförhållandet står mycket nära jernglansens och titanjernets. Pyrofaniten är derföre isomorf med dessa mineral.

Pyrofaniten har äfven en sammansättning, som är fullkomligt analog med titanjernets. Såsom den på sid. 603 anförda analysen visar, är pyrofanitens formel $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$, motsvarar således ett titanjern, hvars jernoxidul blifvit ersatt af manganoxidul.

11. *Om titanjern-jernglansgruppen.*

Angående titanjernets kemiska konstitution hafva sedan lång tid tillbaka olika meningar rådt. Somliga forskare hafva uppfattat det såsom ett jernoxidultitanat, andra såsom en isomorf blandning af jernoxid och titanoxid.

Pyrofaniten, som är isomorf med titanjernet, kan emellertid endast uppfattas såsom ett manganoxidultitanat och icke såsom en blandning af sesquioxider. Katapleiten, som äfven är isomorf med titanjernet, kan lika litet som pyrofaniten betraktas såsom någon blandning af sesquioxider. Nu är det visserligen sant, att titanjernet äfven är isomorft med jernglans och korund, hvilka uppenbarligen måste uppfattas såsom sesquioxider, men titanjernet visar i sjelfva verket en ännu större öfverenstämmelse med pyrofaniten och katapleiten, emedan dessa båda mineral, liksom titanjernet, äro romboedrisk-tetartoedriska, under det att jernglans och korund äro romboedrisk-hemiedriska. Det är derföre och af andra skäl sannolikast, att titanjernet är ett jernoxidulmetatitanat.

Titanjern-jernglansgruppen sönderfaller derföre också i två underafdelningar (jempför tabellen på sid. 608), af hvilka den ena utgöres af romboedrisk-hemiedriskt kristalliserande sesqvioider, den andra omfattar metatitanater och dermed analoga föreningar, som tillhöra den romboedrisk-tetartoedrisk formgruppen i det hexagonala systemet.

12. *Om rodonitkristallernas habitusförändring vid omvandlingen till karyopilit.*

I Harstigsgruftan förekommer mineralet karyopilit mycket allmänt i pseudomorfoser efter rodonit. Dessa hafva en form, som fig. 13 och 14, taf. 13, visa. Mycket ofta innesluta dessa pseudomorfoser friska kärnor af rodonit, hvilka emellertid, såsom fig. 15—17, taf. 13, visa, hafva en helt annan form. Särdeles karakteristiskt framträder olikheten mellan kärnans och den ursprungliga kristallens (= pseudomorfosens) former i tvärsnitt vinkelrätt mot pseudomorfosernas längdriktning. Sådana tvärsnitt äro framställda i fig. 12 på taf. 13 och fig. 2—6, taf. 14.

På grund af olikheten i kärnans och pseudomorfosens former kan man draga den slutsatsen, att omvandlingen af den ursprungliga rodonitkristallen försiggått med mycket olika hastighet i olika riktningar. Dylika fenomen äro förut ej iakttagna på naturliga pseudomorfoser, deremot är det bekant, att vid lösning eller etsning af kristaller olika ytor angripas olika starkt.

13. *Om det inflytande, som etsmedlets koncentration utöfvar på resultatet af en kristalls etsning.*

Vid etsning af kalkspatcylindrar (i tvärsnitt framställda på fig. 1—3, sid. 619) med saltsyra visade det sig, att om man använde mycket svag syra, så försiggick lösningen med ungefär lika hastighet i olika riktningar (fig. 1), under det att vid stark etsning detta ej var förhållandet, utan cylinderns yta öfvergick snart i en kombination af temligen jemna ytor (fig. 2 och 3), efter hvilka lösningen sedermera skedde.

Vid etsförsök med kalkspatplattor, slipade parallelt vissa riktningar (+ R och + 2R), visade sig, att de på samma yt- och tidsenhet aftogo ungefär lika mycket i vigt oberoende af orien-

teringen, om man använde mycket utspädd saltsyra; men om man begagnade 15-procentig saltsyra, löste sig på de parallelt + 2R slipade plattorna ungefär 4 gånger så mycket som på de parallelt + R slipade.

Vid undersökning af den hastighet, med hvilken saltsyrelösningar af olika utspädningsgrad angripa kalkspat, visade det sig att de koncentrerade lösningarne löste *jemförelsevis* mindre än de utspädda på samma tid. Häraf kan man draga den slutsatsen, att reaktionen vid mera koncentrerade syror kan försiggå mera oberoende af diffusionen och lättare kan följa de riktningar, som göra minst motstånd, under det att om syran är mycket utspädd, diffusionens långsamhet hindrar lösningen att försiggå synnerligen fortare i de riktningar, som erbjuda det minsta motståndet, än i alla andra riktningar.

Några liknande etsförsök med ättiksyra, som löser kalkspat mycket långsamt, hafva, vid jemförelse med ofvanstående med saltsyra gjorda försök, visat, att det icke är reaktionens hastighet i och för sig, utan syrans koncentration och i synnerhet dess halt af i sina ioner icke spaltade syremolekyler, som har det afgörande inflytandet på om kristallens olika lösningsförhållanden i olika riktningar vid etsningen skola framträda eller icke.

Såsom ett korollarium häraf skulle man kunna framställa den förmodan, att den i nr 12 beskrifna rodonitomvandlingen, i motsats till hvad vid pseudomorfofsbildning oftast torde vara fallet, har föränledts af ett jemförelsevis koncentreradt etsmedel, efter som den olika lösligheten i olika riktningar framträdtt så tydligt.

Vid etsning med utspädda etsmedel, der diffusionen spelar en framstående roll, sker inverkan i allmänhet så, att utstående kanter och hörn blifva jemförelsevis mycket angripna, oberoende af kristallens lösningsförhållanden i olika riktningar.