

## XV. Chemisch-mineralogische Notizen aus dem Radautale.

1. Greenockit, 2. Nephritoid, 3. Rhodonit, 4. Axinit, 5. Datolith, 6. Apophyllit, 7. Mesolith, 8. Orthit.

Von **J. Fromme** in Egehn.

(Mit 5 Textfiguren.)

Systematische Studien im Radautale haben mir im Laufe einiger Jahre wiederum eine Fülle neuer Forschungsergebnisse ergeben, die teils nur von lokalem, teils aber auch von allgemeinerem mineralogischen Interesse sind. Eine optische Prüfung des schönen Studienmaterials muß, so wünschenswert sie auch erscheinen mag, gegenwärtig unterbleiben, da ich sie in meinem Laboratorium nicht ausführen kann.

### I. Greenockit.

In dem großen Steinbruche am Radauberge, der Mündung des Lohnbaches gegenüber, fand ich das Mineral im Jahre 1902 auf Gängen, die erfüllt waren mit Kalkspat, Prehnit, Kupferkies, Bleiglanz und Blende. Der Prehnit ist strahligblättrig; der Kalkspat besteht aus spätigen Massen, die durch Biegung und Streifung ihrer Spaltflächen auf Druck hinweisen. Zwischen Kalkspatbruchstücken sind sehr dünnplattige schwärzlichgrüne chloritische Zeretzungsprodukte ausgeschieden, und hier findet sich als äußerst feiner, schön gelber Belag der Greenockit. Eine Probe wurde in ein enges Reagenzglas gebracht und mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure erwärmt. Es entwickelte sich Schwefelwasserstoff, der am Geruch kenntlich war und Bleipapier schwärzte. Eine genauere Identifizierung war bei der geringen Substanzmenge nicht möglich;

sie muß sich daher auf die merkwürdige Paragenese, die gelbe Farbe und den Schwefelnachweis stützen. Meines Wissens ist Greenockit vom Harze noch nicht bekannt geworden.

## 2. Nephritoid.

Nach Zimmermann<sup>1)</sup> findet sich „in etwa einen Zoll starken Lagen auf und zwischen Serpentin, doch sehr charakteristisch, in der Baste des Zellerfelder Forstes“ Nephrit (Luedecke<sup>2)</sup>) sagt, die Angabe beruhe wohl auf unvollkommenen Bestimmungsmethoden, anscheinend deshalb, weil seit 1834 nichts Näheres über das Vorkommen bekannt geworden ist. Mich führte das Studium der Faserminerale in unserem Gebiet auf die Entdeckung eines nephritähnlichen Minerals, welches vielleicht mit dem Zimmermannschen Nephrit identisch ist.

Im Forstorte Koleborn, an der Landstraße, welche vom Radautale nach dem Molkenhause führt, sieht man an der steilen, unbewachsenen Böschung des Weges südlich der Grottenklippe am verwitterten Gestein — hier steht Harzburgit und ihn durchsetzender grobkörniger Gabbro an — weiße Partien, welche den Anblick von Vogelmist gewähren. Es ist ein sehr zartes, zum Strahlstein gehöriges Fasermineral, welches parallel zu den Spaltwänden steht, mit Wasser ein milchähnliches Liquidum bildet und bei gelegentlichen Regengüssen an den Felswänden herabfließt. Die Fasern stehen im engsten Verbands mit dem von mir als „Nephritoid“ bezeichneten Minerale.

Dieser bildet von NW-SO streichende, unter zirka 90° einfallende Gänge in verwittertem Harzburgit. Es sind oft fußlange, zum Teil verbogene, dickschalige bis stengelige Massen mit wulstig-striemiger Oberfläche. Im Bruche glanzlos, schwach kantendurchscheinend, etwas fettig anzufühlen, dicht, von hell graugrüner Farbe und großer Zähigkeit. Möglichst frisches Material hatte nahezu die Härte 5...6; oft ist diese jedoch geringer, anscheinend infolge beginnender Zersetzung durch Wasseraufnahme. Die weißen Strahlsteinfasern bekleiden den Nephritoid hier und da auf seiner Oberfläche und treten auch zwischen seinen Absonderungsflächen auf. Da Übergänge vorhanden sind, so bilden die Fasern vielleicht ein Zerfaserungsprodukt des Nephritoid, entstanden durch Aufnahme von Wasser.

<sup>1)</sup> Zimmermann, Das Harzgeb. 1834, 174. — Ebenso Jasche, Kl. min. Schr. 1817, 63.

<sup>2)</sup> Luedecke, Min. des Harzes. 1896. pag. 517.

Bei muscheliger Absonderung wird der Nephritoid dem Serpentin oft ungemein ähnlich, doch ist er stets härter als dieser. Da nun an unserem Fundorte auch dunkelgrüner, derber und dickfaseriger Serpentin sowie auch Chrysotil vorkommen, so ist es ohne genauere Untersuchung in der Tat nicht immer leicht, zu entscheiden, welche Gattung vorliegt. Herr Prof. Luedecke war auf Grund einer Analyse von mir und einer mikroskopischen Untersuchung von ihm sowie nach den sonstigen Eigenschaften unseres Minerals geneigt, es dem Nephrit zuzurechnen. Er fand, daß es im Dünnschliffe aus unendlich feinen, parallel gelagerten Fäserchen bestehe und vollkommen homogen sei. Dieses kann ich bestätigen. Der Umstand aber, daß der eigentliche Nephrit verworrenfaserige Textur und damit ein bestimmtes Merkmal besitzt, veranlaßte mich, für unser Vorkommen den Namen Nephritoid zu wählen. Dieser Name bezieht sich also auf Strahlstein, der für das freie Auge kompakt, dicht, für die mikroskopische Betrachtung dagegen parallelfaserig erscheint. Chemisch verhält sich der Nephritoid wie die ihn begleitenden weißen Fasern: beide vor dem Lötrohr schwer zu schwarzen Kügelchen schmelzend, im Kölbchen Wasser gebend, durch Schwefelsäure nur teilweise zersetzbar, aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bestehend. Der zu einer Analyse ausgesuchte Nephritoid hatte das spezifische Gewicht 2·9862 bei 15° C.

## Analyse.

$\text{SiO}_2$	. . . . .	56·22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	0·51
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . . .	0·49
$\text{FeO}$	. . . . .	5·67
$\text{MnO}$	. . . . .	Spur
$\text{CaO}$	. . . . .	17·33
$\text{MgO}$	. . . . .	15·71
$\text{H}_2\text{O}$	. . . . .	2·95
Summe	. . . . .	98·88

Wenn alles Eisen als Oxydul genommen wird, so verhält sich  $\text{CaO}:\text{Mg} + \text{FeO}$  genau wie 2:3. Der Wassergehalt des Nephritoides

ist zum Teil wohl auf beginnende Zersetzung zurückzuführen. Über seine Bildung vermag ich nichts Sicheres zu sagen, möchte aber glauben, daß er ein Umwandlungsprodukt augitischer Minerale darstellt. Die oft muschelige und dickschalige Absonderung sowie die Krümmung der Massen ist sicher auf Druck zurückzuführen.

### 3. Rhodonit.

F. A. Römer<sup>1)</sup> berichtet schon 1850 über einen einmaligen Fund von Kiesel-mangan aus dem Gabbro des Radautales.

Ulrich führte eine Analyse aus, die folgendes Ergebnis hatte:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	44·07
MnO . . . . .	38·40
MgO . . . . .	4·85
FeO . . . . .	4·87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4·21
CO <sub>2</sub> . . . . .	2·34
H <sub>2</sub> O . . . . .	1·26
Summe . . . . .	100·00

Der Analyse hat offenbar sehr unreines Material zugrunde gelegen, da Tonerde, Kohlensäure und Wasser als fremde Bestandteile 7·81% ausmachen. Auffallender Weise weist die Analyse keinen Kalk auf.

Luedecke<sup>2)</sup> vermutet, daß das Kiesel-mangan in den vom Gabbro eingeschlossenen Kalken vorgekommen sei. Nach langer Pause, im Jahre 1903, wurde das Mineral im Köhlerloch am Schmalenberge in Form mandelförmiger, bis zu 30 *cm* großer roter Einschlüsse im Gabbro wiederum gefunden. Seitdem ist es hier öfter vorgekommen und steht gegenwärtig auch noch an. Eine feinkörnige dunkelgraue oft glimmerreiche Gabbrozone trennt die kapselartigen Rhodoniteinschlüsse vom mittelkörnigen, hier oft blutroten Granat führenden Gabbro. Beim Zerschlagen des Gesteins springt der Einschluß meist leicht heraus. Quer hindurch ziehen sich oft gabbroide

<sup>1)</sup> Neues Jahrbuch f. Min. 1850, pag. 683 (Analyse v. Ulrich).

<sup>2)</sup> Luedecke, Min. d. Harzes. 1896, pag. 511.

oder quarzige, granatführende Apophysen vom Gabbro her, wie dies ähnlich bei den Kalkeinschlüssen des Gabbros vorkommt, ein Beweis, daß der Rhodonit früher fest gewesen sein muß, als das umgebende Magma. Die Rhodoniteinschlüsse bilden ein völliges geologisches Analogon zu den Wollastoniteinschlüssen im Gabbro des Radautales; sie sind wahrscheinlich auf Kieselmangan und Manganspat zurückzuführen, welche nach Klockmann<sup>1)</sup> (1895) zum Beispiel in der Gegend von Lautenthal flötzartig innerhalb kulmischer Kieselchiefer vorkommen.

Der Rhodonit ist fein- bis grobkörnig — die Krystalloide werden bis zu 2 *cm* lang — und zeigt nur sehr selten, nämlich da, wo er an Kalkspat grenzt, vereinzelte Krystallflächen; er ist von prachtvoll rosenroter, rötlichgrauer oder rötlichbrauner Farbe und auf den Spaltflächen glasglänzend; seine Begleiter sind Quarz, honiggelber und blutroter manganhaltiger Granat, Schörl, Magnetkies, Eisenkies und (jedenfalls primärer) Kalk. Auf Klüften ist er öfter zersetzt und bildet dann schwarze Pseudomorphosen.  $H = 5 \dots 6$ . An dünnen Kanten schmilzt er zu braunem Glase; mit Soda und Salpeter liefert er eine grüne Schmelze. Die Gewinnung reinen, einheitlichen Analysenmaterials gelang leicht. Mit heißer verdünnter Salzsäure wurden die Karbonate entfernt. Das spezifische Gewicht betrug 3.3868 bei 15° C.

Eine Analyse gab folgendes Resultat:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	48.24	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.46	
MnO . . . . .	33.41	} äq. 56.54 MnO
FeO . . . . .	0.95	
CaO . . . . .	14.18	
MgO . . . . .	2.42	
Summe . . . . .	99.66	

Unter Vernachlässigung der kleinen Menge Tonerde ergibt sich das Molekularverhältnis der Kieselsäure zu den Oxyden 0.798 : 0.796, also fast genau 1 : 1.

Unser Rhodonit ist ein kalkreicher Rhodonit. Es ist anzunehmen, daß der Kalkgehalt wechselt.

<sup>1)</sup> Luedcke, Min. d. Harzes. 1896, pag. 335.

#### 4. Axinit.

Im Jahre 1883 beobachtete Luedecke<sup>1)</sup> in den im Gabbro eingeschlossenen metamorphosierten Kalken rotbraunen Axinit mit Augit, Wollastonit und Granat. Ein neues, in chemischer Hinsicht sehr merkwürdiges Axinitvorkommen konstatierte ich im Jahre 1902 im Pegmatit des Köhlerlochs am Schmalenberge. Als weitere Borsilikate kommen hier im Pegmatit, wie schon länger bekannt. Turmalin und im Gabbro selbst Datolith vor.<sup>2)</sup> Der Axinit bildet dünnblättrige krystallinische Füllungen im Pegmatit und läuft in kleinen Hohlräumen in zarte Kryställchen aus, die den Habitus von Axinitkrystallen deutlich erkennen lassen.<sup>3)</sup> Die Farbe ist hell grünlichgrau, stellenweise bläulich, selten ins Bräunliche, der Glanz glasartig, sehr lebhaft. An sich ist das Mineral vollkommen frisch, doch sind nicht selten gerade die Krystalle mit etwas Eisenhydroxyd überzogen. Begleiter sind Quarz, Prehuit und Delessitkügelchen, die von jenen Mineralen und auch vom Axinit hie und da eingeschlossen werden. Zum Vergleich liegen mir vor Axinit von Treseburg, Heinrichsburg, Pferdekopf am Harz, St. Andreasberg, Thum, Striegau, Maderaner Tal, Scopi, Bourg d'Oisans, Pic d'Arbizon (Hts. Pyren.), Kongsberg (dunkelfarbig), Cornwall, Dookie (Victoria, Austral.), Obira Mine, Berkutskaja Gora, Bonsal (San Diego, Kalif.) und Colebrook Mine (Tasmania), die sich schon äußerlich, meist durch violette oder braune Farbentöne sehr erheblich von unserem Vorkommen unterscheiden. Auch die Axinite, hellgelb, dunkelgelb und pfirsichblütrot von Franklin Furnace, hell rauchgrau und durchsichtig von Kongsberg unterscheiden sich äußerlich sehr von unserem Vorkommen.<sup>4)</sup> Härte = 6·5 . . . 7. Vor dem Lötrohre schmilzt unser Axinit unter Aufblähen und Blasenwerfen leicht zu einem blasigen, schwarzbraunen Glase. Mit Borax gibt er im Oxydationsfeuer eine rotbraune, zum Teil auch eine violette Perle, was auf Mangan und

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Nat. Bd. LXII, pag. 1, und Luedecke, Min. d. Harzes. 1896, pag. 462 etc.

<sup>2)</sup> J. Fromme, X. Jahresber. d. Ver. f. Nat. Braunschweig 1897, pag. 145 u. 170.

<sup>3)</sup> Die besten Krystalle habe ich Herrn Prof. Luedecke, Halle, zur Messung übergeben.

<sup>4)</sup> Den größten Teil der zum Vergleich herangezogenen Axinitvorkommen lieferten die Herren Dr. Krantz, Bonn, Jul. Böhm, Wien, A. Otto, Wien, und die K. S. Mineralienniederlage in Freiberg i. Sa.

Eisen hinweist. Mit Kaliumbisulfat und Flußspat liefert er am Platinöhr eine grüne Flammenreaktion auf Bor; mit Soda und Salpeter auf Platinblech eine tiefgrüne Manganschmelze. Es konnte leicht vollkommen gleichmäßiges und reines Untersuchungsmaterial gewonnen werden, da der Axinit sich sehr leicht zerblättern ließ. Das spezifische Gewicht betrug 3.3129 bei 15° C.

Die chemische Zusammensetzung ist unter I angegeben. Rechnen wir die Analyse, wie unter II und III geschehen, um, so führt sie fast genau auf die Formel  $\text{HMgCa}_2\text{BAI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$  (IV), die einem Magnesiumaxinit, wann ich so sagen darf, entspricht. Nimmt man den Magnesiumaxinit als den Grundtypus an, so erscheint unser Axinit als ein verhältnismäßig reiner Manganaxinit, dem die Formel  $\text{HMnCa}_2\text{BAI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$  zukommt (V). In ihm sind nur noch kleine Mengen Mn durch Mg, Ca durch Fe, Al durch Fe ersetzt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Experiment	Umgerechnet	Reduziert auf 100	Theoret. Zus. nach der Formel $\text{HMgCa}_2\text{BAI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$	Theoret. Zus. nach der Formel $\text{HMnCa}_2\text{BAI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$
$\text{SiO}_2$	41.73	41.73	44.05	44.71	42.32
$\text{B}_2\text{O}_3$	6.30	6.30	6.65	6.48	6.13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.08	} äq. $\text{Al}_2\text{O}_3$	18.28	18.91	17.90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.87				
$\text{FeO}$	1.35	} äq. $\text{CaO}$	19.71	20.76	19.64
$\text{CaO}$	18.65				
$\text{MnO}$	11.54	} äq. $\text{MgO}$	7.27	7.47	MnO 12.43
$\text{MgO}$	0.34				
$\text{H}_2\text{O}$	1.81	1.81	1.91	1.67	1.58
Summe	100.67	94.73	99.99	100.00	100.00

Axinite mit hohem Mangan Gehalt sind bereits bekannt. Der gelbe von Franklin Furnace enthält zirka 13.5, der bräunliche oder grünliche von Guadalcázar zirka 9.5%  $\text{MnO}$ .<sup>1)</sup>

Die Zusammensetzung des Radautaler Manganaxinit spricht für die allgemeine Formel  $\text{H}\overset{\text{Mn}}{\text{R}}\overset{\text{Mg}}{\text{R}}_2\text{BAI}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$ , welche Rammelsberg<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> F. A. Genth, Am. Sc. **41**, 394, 396.

<sup>2)</sup> Rmbg. Zeitschr. G. Ges., **21**, 689, 1869.

in ähnlicher Form aus seinen Analysen des Axinit von Bourg d'Oisans berechnete. Diese Formel, in welcher der Wassergehalt des Minerals zum Ausdruck kommt, hat Tschermak<sup>1)</sup> in seinem Lehrbuche (1905) beibehalten. W. E. Ford<sup>2)</sup> analysierte den A. von Bourg d'Oisans und von Obira; er schreibt die Formel  $\text{Si}_8\text{B}_2\text{O}_{32}\text{Al}_4\text{Ca}_7$ , weil das Wasser nie in solcher Menge vorhanden sei, um der Rammelsberg'schen Formel zu genügen. Zirkel<sup>3)</sup> wie auch Groth<sup>4)</sup> haben sich für die Fordsche Formel entschieden. Die Formeln von Whitfield<sup>5)</sup> und von Luedecke<sup>6)</sup> weichen stark ab.

### 5. Datolith.

Im Herbst 1896 fand ich im Steinbruche Kunstmannstal im Gabbro des Schmalenberges trumförmig körnigen Datolith.<sup>7)</sup> Mein Freund, Herr Apotheker Schwikkard, bestimmte damals, meinen Angaben gemäß, in diesem Mineral Kieselsäure, Tonerde und Kalk quantitativ, während ich die Wasserbestimmung ausführte. Von dem seinerzeit sehr sorgfältig ausgesuchten Analysenmaterial hatte ich den nicht verbrauchten Rest aufgehoben, so daß es mir jetzt möglich war, die Analyse durch eine Borsäurebestimmung zu ergänzen. Der Übersicht wegen gebe ich hier alle früheren Untersuchungsergebnisse wieder. Spezifisches Gewicht bei 15° C 2·950 . . . 2·952.

#### Analysen:

	I.	II.	III. Mittel, mit Best. von $\text{B}_2\text{O}_3$	IV. Mittel, mit Umrechn. von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $\text{B}_2\text{O}_3$	Theorie
$\text{SiO}_2$ . .	37·62	37·68	37·65	37·65	37·66
$\text{B}_2\text{O}_3$ . .			20·79	} äq. $\text{B}_2\text{O}_3$	21·80
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . .	1·22	1·14	1·18		
$\text{CaO}$ . .	34·72	35·10	34·91	34·91	34·92
$\text{H}_2\text{O}$ . .	5·89	5·92	5·90	5·90	5·61
			100·43	100·06	99·99

<sup>1)</sup> Lehrb. d. Min. von G. Tschermak. 1905, pag. 561.

<sup>2)</sup> W. E. Ford, Groth'sche Zeitschr. für Kryst. Bd. 38, 1904, pag. 82—88.

<sup>3)</sup> Elem. der Min. 1907, pag. 663. — Hier muß es freilich nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Geh. Rat Zirkel statt  $(\text{SiO}_4)_2$   $(\text{SiO}_4)_8$  heißen. Es ist dort ein Druckfehler unterlaufen, der sich übrigens schon bei Ford findet.

<sup>4)</sup> Chem. Kryst. Bd. II, pag. 742.

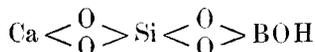
<sup>5)</sup> Americ. Journ. of Sc. **34**, 286, 1887.

<sup>6)</sup> Luedecke, Zeitschr. f. Nat. Bd. 62, pag. 1, 1889.

<sup>7)</sup> J. Fromme, X. Jahresber. d. V. f. Nat. Braunschweig 1897, pag. 145 u. 170.

Ich hatte seinerzeit darauf hingewiesen, daß es bei der Reinheit des Untersuchungsmaterials und bei der Übereinstimmung der Analysen I und II nahe liege, eine partielle Substitution der Borsäure durch Tonerde anzunehmen. Jetzt, nachdem eine direkte Borsäurebestimmung vorliegt, erfährt diese Annahme eine wesentliche Stütze, denn die unter IV angeführten Zahlen nähern sich der Theorie dermaßen, daß zu der gegenteiligen Annahme kein Grund mehr vorliegt.

Dem Datolith wird die Strukturformel



zugeschrieben; unser Datolith würde demnach das hypothetische Silikat



## 6. Apophyllit.

Das auffallend niedrige spezifische Gewicht, welches Rammelsberg<sup>1)</sup> vom Harzburger Apophyllit angibt und verschiedene Autoren als Ausnahme verzeichnen, wurde schon von Luedecke<sup>2)</sup> angezweifelt. Eine Nachprüfung an selbstgesammelten, frischen Krystallen belehrte mich, daß Luedeckes Zweifel berechtigt waren. Nun hatten Friedel und Pisani<sup>3)</sup> und später Luedecke<sup>4)</sup> im Apophyllit von Andreasberg, beziehungsweise vom Radautale inzwischen auch Ammoniak nachgewiesen, welches Rammelsberg in seiner Analyse nicht angibt. Eine daraufhin von mir vorgenommene Analyse weicht so erheblich von der Rammelsbergschen<sup>1)</sup> ab, daß ich anfangs glaubte, mein Analysenmaterial sei unrein gewesen, doch soll im folgenden gezeigt werden, daß zu dieser Annahme durchaus kein Grund vorliegt, vielmehr die neue Analyse in der Tat die Zusammensetzung des Radautaler Apophyllits richtig wiedergibt und fast genau auf die Formel  $4(\text{Ca}_2\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{11})\text{K}_2\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{11}$  führt, in welcher u. a. noch ein geringer Ersatz von OH durch F in Betracht kommt.

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. 77, pag. 236. 1849: Berg- u. Hüttenmänn. Ztg., pag. 219, 1850.

<sup>2)</sup> Luedecke, Min. des Harzes. 1896, pag. 573.

<sup>3)</sup> Friedel u. Pisani, Bull. de la soc. franç. de Min. 1894, pag. 145.

<sup>4)</sup> Luedecke, l. c., pag. 572.

Die untersuchten zirka  $5\text{ mm}$  und darüber langen Krystalle kamen in Begleitung von Prehnit, Kalkspat und Quarz im Pegmatit des Schmalenberges vor. Meist bestanden sie aus der Kombination  $P. \infty P \infty . OP$ ; an einigen Krystallen trat das basische Pinakoid stark hervor, an anderen fehlte es. Ditetragonale Prismen waren häutig. Die größeren Krystalle wurden für sich isoliert, die kleineren in folgender Weise frei von den Begleitmineralen erhalten. Sie wurden in Bromoform eingetragen. Hierin sank der Prehnit unter, während Kalkspat, Quarz und Apophyllit schwammen. Nach Abtrennung des Prehnits wurde das Bromoform soweit mit Chloroform verdünnt, daß Kalkspat und Quarz untersanken und nur noch der Apophyllit schwamm.<sup>1)</sup> Dieser wurde mit Alkohol und schließlich mit Wasser gewaschen und so vollkommen rein erhalten.

Ich prüfte nun eine Probe des Apophyllit auf Ammoniak, um mich von der Richtigkeit der Angaben Friedels und Pisanis und Luedeckes zu überzeugen. Tatsächlich entweicht aus dem in einem Kölbchen geglühten Mineral soviel Ammoniak, daß angefeuchtetes rotes Lackmuspapier sofort gebläut wird. Luedecke gewann das Ammoniak durch Destillation und stellte Platinsalmiak damit her. Der Ammoniaknachweis gelang mir weiter in folgender Weise. Ich digerierte eine Probe des fein gepulverten Apophyllit mit etwa  $8\text{ cm}^3$  destillierten Wassers in einem verschlossenen Glase, filtrierte durch ein zuvor ausgewaschenes Filter und fügte dem Filtrat zirka  $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$  Nesslerisches Reagens zu. Zum Vergleich wurde ein gleich großer Raumteil destillierten Wassers mit demselben Reagens versetzt. Beim Nebeneinanderhalten beider Proben über einer weißen Glasplatte trat im Filtrat deutlich eine Gelbfärbung, von Ammoniak herrührend, hervor.

Noch einfacher gestaltet sich der Ammoniaknachweis, wenn man etwas Apophyllitpulver in einer Porzellanschale mit Nesslerischem Reagens durchfeuchtet; es tritt dann auch schon Gelbfärbung ein, während beim Durchfeuchten einer neuen Probe mit Wasser keine Gelbfärbung eintritt.

Hier mögen nun die Untersuchungsergebnisse von Rammelsberg eingeschaltet werden.

<sup>1)</sup> Die spezifischen Gewichte der in Frage kommenden Stoffe sind folgende: Chloroform = 1.48, Apophyllit = 2.3638 (Fr.), Quarz = 2.5—2.8, Kalkspat = 2.6—2.8, Bromoform = 2.83, Prehnit = 2.9249 (Fr.).

Spezifisches Gewicht = 1.96.	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	52.69
CaO . . . . .	25.52
K <sub>2</sub> O . . . . .	4.75
H <sub>2</sub> O . . . . .	16.73
F . . . . .	0.46
Summe . . . . .	100.15

Das spezifische Gewicht fand ich an meinem Material zu 2.3638 bei 15° C, ein Wert, der entgegen Rammelsberg ein ganz normaler ist.

Das gepulverte Analysenmaterial wurde einige Stunden über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und blieb dann im Gewicht konstant. Durch HCl schied es keine flockige oder schleimige, sondern pulverige Kieselsäure ab.

	Analyse (Fromme)		Theorie, entsprechend 4(Ca <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> )K <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> ohne Rücksicht auf wenig F
SiO <sub>2</sub>	= 52.15 . . . . .		52.15
F	= 0.29 <sup>1)</sup>		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 0.02		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 1.78		
CaO	= 24.16	} äq. CaO = 24.49 . . . . .	25.83
MgO	= 0.24		
K <sub>2</sub> O	= 4.02	} äq. K <sub>2</sub> O = 5.48 . . . . .	5.43
Na <sub>2</sub> O	= 0.73		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	= 0.19		
H <sub>2</sub> O	= 16.57 . . . . .		16.58
Summe	. 100.15		99.99

Höchst merkwürdig ist der Gehalt unseres Apophyllits an Tonerde. Ich glaubte zunächst, sie rührte von verunreinigendem Prehnit

<sup>1)</sup> Wenn Fluor die Gruppe OH vertritt, so werden die Analysenzahlen nicht wesentlich verändert; es kann gerade dann und wegen seiner geringen Menge bei der Formelberechnung vernachlässigt werden.

her. Ein Gehalt von 1.78%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hätte jedoch einem Gehalt von zirka 7% Prehnit entsprechen, der bei der offensichtlichen Reinheit des Analysenmaterials sehr befremdlich erschienen wäre und auch den Wasser- und Kieselsäuregehalt des Apophyllit wesentlich hätte herabziehen müssen. Auch beachte man die große Differenz zwischen den spezifischen Gewichten des Prehnit und des Apophyllit.<sup>1)</sup> Um nun alle Zweifel zu beseitigen, daß die Tonerde wirklich im Apophyllit enthalten ist, behandelte ich das Pulver eines klaren Krystalls von 0.15 g Gewicht in einer Platinschale mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und überschüssiger, völlig flüchtiger Flußsäure, verdampfte, löste den Rückstand in einigen Tropfen Salzsäure, verdünnte mit zirka 8  $\text{cm}^3$  Wasser und filtrierte. Das Filtrat wurde nun mit etwas Salmiaklösung versetzt und mit Ammoniak schwach übersättigt. Ich ließ das Gemisch sechs Tage lang sedimentieren und goß die überstehende, absolut klare Flüssigkeit bis auf 2  $\text{cm}^3$  vorsichtig ab. Der geringe Bodensatz war flockig und zum Teil körnig. Der körnige Teil des Sediments mußte aus Calciumkarbonat bestehen, welches in der alkalischen kalziumsulfathaltigen Lösung durch Vermittlung der Luftkohlendioxid entstanden war. Ich säuerte tropfenweise mit Salzsäure an, worauf tatsächlich Kohlendioxid entwickelt und die Lösung klar wurde. Hierauf kochte ich auf und übersättigte wieder schwach mit Ammoniak: es fielen nunmehr reine Tonerdeflocken aus. Weiter wies ich in 0.5 g Apophyllitkrystallen, die auf Quarz(!) gesessen hatten und zum Überfluß noch mit Bromoform und Chloroform behandelt worden waren, nach dem gewöhnlichen analytischen Gange  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach. Der Harzburger Apophyllit enthält somit unzweifelhaft Tonerde!

Wenn wir nun in unserer Analyse Ammon und Natron auf Kali unrechnen, die Magnesia auf Kalk, so ergibt sich eine derartige Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, daß man fast nicht umhin kann, anzunehmen, die Tonerde partizipiere wenigstens teilweise an der Konstitution und trete für eine kleine Menge Kalk ein. Um diese Frage zu entscheiden, bedarf es vergleichender Untersuchungen mit anderen Vorkommnissen. Wahrscheinlich gelangt man auf diesem Wege zu einer definitiven Formel.

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 1 pag. 314.

### 7. Mesolith.

Im Hornfels des Riesenbachtals, einem Seitental des Radautales, ist nach F. A. Römer<sup>1)</sup> und Ulrich<sup>2)</sup> Natrolith in Gestalt schneeweißer, äußerst zarter Fasern vorgekommen, doch ist das Vorkommen seit langem erschöpft. Eine genauere Untersuchung scheint nicht erfolgt zu sein, und so muß es als ungewiß bezeichnet werden, ob wirklich reiner Natrolith oder Mesolith vorgelegen hat. Im Jahre 1905 fand Herr Bergassessor Sieburg, damals Studiosus an der Clausthaler Bergakademie, einen weißen Faserzeolith im nördlichen Teile des Bruches Kunstmannstal am Schmalenberge, und zwar dort, wo Desmin, Laumontit, Analcim, Apophyllit, weißer und brauner (quellsatzsäurehaltiger) Kalkspat, ferner würflicher Eisenkies in völlig verwittertem Gestein vorkommen. Herrn Sieburg verdanke ich eine Probe des neuen Fundes zu analytischen Zwecken. Im Jahre 1908 konnte ich an Ort und Stelle reichliches Untersuchungsmaterial selbst sammeln. Der Zeolith stellt chemisch einen Mesolith dar. Er bildet  $\frac{1}{2}$  bis 2 cm breite feinfaserige Spaltausfüllungen von schneeweißer Farbe und seidenartigem Glanze.  $H=5 \dots 5 \cdot 5$ . Vor dem Lötrohr wurde er trübe und schmolz ohne Aufblähen und Krümmen zu einem blasigen Glase, wobei er die Flamme gelb färbte (Na). Das Pulver gab im Kölbchen Wasser. Durch heiße Salzsäure war es unter Gallertbildung fast augenblicklich zersetzbar; auch durch Oxalsäurelösung wurde es schnell zersetzt, wobei indessen die Lösung infolge der Bildung kleiner Mengen Kalziumoxalat getrübt wurde.

Das spezifische Gewicht betrug 2·2789 bei 15°C.

Das Analysenmaterial wurde einige Stunden über Chlorkalzium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es 0·15% Feuchtigkeit verlor.

Die chemische Zusammensetzung steht unter I; unter II steht die theoretische Zusammensetzung des Mischungsverhältnisses von 1 Molgew. Skolezitsubstanz und 1·61 Molgew. Natrolithsubstanz. Unser Mesolith entspricht diesem Verhältnis am besten, doch scheint das Analysenmaterial nicht ganz einheitlich gewesen zu sein, da die Basen eine Kleinigkeit überwiegen.

<sup>1)</sup> F. A. Römer, N. Jahrb. f. Min. 1848, pag. 687.

<sup>2)</sup> Ulrich, Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 16, pag. 233.

	II.			
	I. Experiment	Theoretische Zus. einer Mischung von 1 Skolezit mit 1·61 Natrolithsubst.	Skolezit (Theorie)	Natrolith (Theorie)
SiO <sub>2</sub> . . . . .	45·63	46·93	46·05	47·49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	26·60	26·47	25·97	26·79
CaO . . . . .	5·20	5·57	14·25	—
MgO . . . . .	0·40			
K <sub>2</sub> O . . . . .	0·90	9·92	—	16·28
Na <sub>2</sub> O . . . . .	9·67			
H <sub>2</sub> O . . . . .	11·95	11·11	13·73	9·44
Summe . . . . .	100·35	100·00	100·00	100·00

Wie im Apophyllit, so ist auch in diesem Zeolith der Gehalt an Magnesia bemerkenswert.

### 8. Orthit.

Schon im Jahre 1862 berichtet Fuchs<sup>1)</sup> über Orthit aus einem Granitgänge des Radautaales. Später sammelte Ulrich mehrere Krystalle, die G. v. Rath<sup>2)</sup> bestimmte; einer dieser Krystalle maß 6 mm. Bezüglich des Vorkommens sagt v. Rath: „Begleiter des Gadolinites in den Granitgängen des Radautaales, welche den Hypersthenit des oberen großen Steinbruchs durchsetzen.“ Dieser Steinbruch ist offenbar das Köhlerloch am Schmalenberge. Weiter sagt er: „auf- und ein gewachsen in einem Gemenge von Feldspat, Oligoklas, Quarz, Kalkspat, zu denen zuweilen in langen schmalen Blättchen auch Glimmer sich gesellt.“ Luedecke<sup>3)</sup> erwähnt 1884 dasselbe Vorkommen im Steinbruche am Bärenstein, womit aber das daneben liegende Köhlerloch gemeint war.<sup>4)</sup> Hintze<sup>5)</sup> hält das Orthitvorkommen für Gadolinit trotz der Feststellungen v. Raths und Luedekes.<sup>6)</sup> Dieser analysierte einen zuvor krystallographisch identifizierten Zwillingkrystall und

<sup>1)</sup> Fuchs, N. Jahrb. für Min. 1862, pag. 912.

<sup>2)</sup> G. v. Rath, Poggend. Ann. 1871, Bd. 144, pag. 579.

<sup>3)</sup> Luedecke, Zeitschr. f. Nat. 1884. Bd. 57, pag. 678.

<sup>4)</sup> Vgl. J. Fromme in XII. Jahresber. d. Ver. f. Nat. Braunschweig 1902, pag. 70.

<sup>5)</sup> Hintze, Handb. d. Min. II, pag. 193.

<sup>6)</sup> Luedecke, Min. d. Harzes. 1896, pag. 445.

wies auf die irrige Angabe Hintzes hin. 1893 wurde nun im Köhlerloch wieder ein (aufgewachsener) Orthit gleichzeitig mit hier außerordentlich seltenem (aufgewachsenen) Gadolinit gefunden, und seit 1896 hat Verfasser<sup>1)</sup> eine große Serie deutlicher, zum Teil sehr schöner Orthitkrystalle gesammelt, von denen der größte  $2\frac{1}{2}$  cm lang ist. Nach umfangreichem Belegmaterial ist Orthit ein ständiger akzessorischer Gemengteil der hier anstehenden Pegmatite und keineswegs eine Rarität. Weit aus die beste Fundstelle ist aber das Köhlerloch. Merkwürdigerweise geben manche Lehrbücher das Vorkommen von Gadolinit im Radautale an, während sie das von Orthit verschweigen, beziehungsweise gar negieren.

Fig. 1.

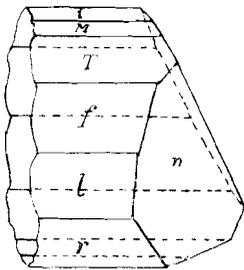
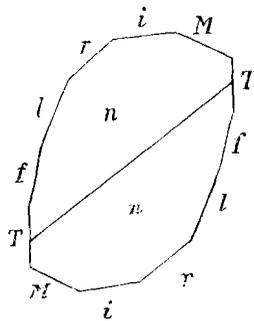


Fig. 2.



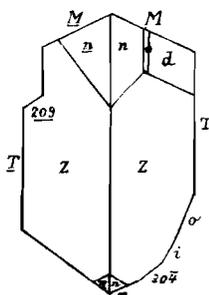
Der Orthit bildet meist in Quarz oder in Feldspat, selten in Prehnit eingewachsene, ausnahmsweise aufgewachsene Krystalle, Körner oder im Gestein verteilte, zirka 1 cm lange und längere Nadeln; einmal fand ich auch 3 cm lange zu Büscheln aggregierte stengelige Massen. Sehr häufig ist das Mineral von einem braunen Hof umgeben oder es bildet Sonnen, ähnlich dem Turmalin. Spaltbarkeit sehr gering, einmal nach  $\infty P \infty$  beobachtet. Bruch muschelig. H. 5.5.  $\blacktriangle$  6. Farbe pechschwarz, bei eintretender Verwitterung bräunlich. Die sonstigen physikalischen Eigenschaften vgl. Luedecke, M. d. H. 1896. G. v. Rath konstatierte an dem Ulrichschen Krystall folgende Flächen:  $T \infty P \infty$ ,  $f \infty P \infty$ ,  $l \infty P \infty$ ,  $r \infty P \infty$ ,  $i \infty P \infty$ ,  $MOP$ ,  $n P$ . Fig. 1, nach v. Rath. — Fig. 2 (v. R.) stellt denselben Krystall in einer Projektion auf die Symmetrieebene dar.

<sup>1)</sup> J. Fromme, X. Jahresber. d. Ver. f. Nat. Braunschweig 1897, pag. 121 und Ebenda XII, pag. 70.

Luedeckes Krystall hatte zirka 1·2 cm Durchmesser und stellte einen Zwilling nach  $\infty P \overline{\infty}$  dar; er war noch flächenreicher:  $T \infty P \infty \cdot MOP \cdot z \infty P \cdot r P \overline{\infty} \cdot n P \cdot \frac{3}{4} P \overline{\infty} \cdot i \frac{1}{2} P \overline{\infty} \cdot \sigma \frac{1}{3} P \infty \cdot \dots \frac{2}{9} P \overline{\infty} \cdot o P \infty \cdot d - P$

Die zu dieser Formel von Luedecke entworfene, in Fig. 3 repro-

Fig. 3.



duzierte Zeichnung<sup>1)</sup>, welche ebenfalls auf die Symmetrieebene projiziert ist, entspricht hinsichtlich der Orthodomen  $\sigma$ ,  $i$ ,  $30\overline{4}$ ,  $r$  nicht der Formel, da die ersten drei Domen nicht steiler sein können als  $r$ , wie es die Zeichnung angibt.

Fig. 4.

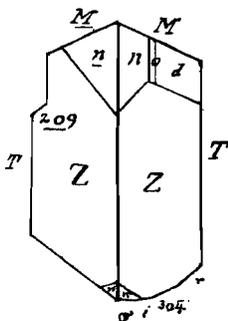


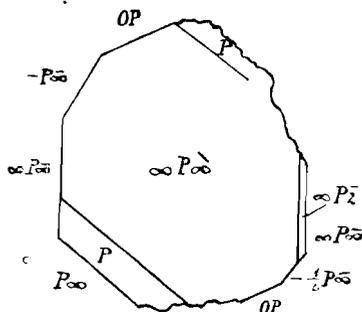
Fig. 4 ist von mir entworfen und gibt denselben Krystall wieder, jedoch sind die bezüglichen Orthodomen der Formel entsprechend eingezeichnet.

<sup>1)</sup> Luedecke, Min. d. Harzes, 1896. Tafel XXVI, 2.

Da die fraglichen Flächen hier wirklich vorkommen, so dürfte nur ein Versehen bei Luedeckes Zeichnung vorliegen.

An meinen Krystallen konnte ich fast alle genannten Flächen durch Messung wiedererkennen und noch vier weitere sicherstellen:  $\infty P \bar{2}$ ,  $\infty P \infty$ ,  $-\frac{1}{2} P \infty$  und  $-P \infty$ . Vgl. Komb. 13 und Fig. 5.

Fig. 5.



$-\frac{1}{2} P \infty : OP$  gem.  $157\frac{1}{2}^\circ$ , her.  $157^\circ 23\frac{1}{3}'$  (Dana).

$-P \infty : OP$  „  $145^\circ$ , „  $145^\circ 7'$  „ „

$\infty P \infty$  scheint für Orthit neu zu sein. Als unsicher erwähne ich:

$-\frac{1}{3} P \infty$ ,  $\frac{1}{4} P \infty$ ,  $\frac{1}{2} P \infty$ .

Schließlich kommen noch mehrere klein, beziehungsweise undeutlich ausgebildete Pyramiden in Betracht, deren Bestimmung mir nicht möglich war.

Die Krystalle sind nach der Orthodiagonalen gestreckt und oft primatisch. Häufiger ist jedoch die tafelige Ausbildung nach  $\infty P \infty$ . Nicht selten treten sonst untergeordnete Flächen stark hervor und bewirken dadurch ein fremdartiges Aussehen der Krystalle. Komb. 7 und 8.

Meine Krystalle zeigen folgende Kombinationen:

1.  $\infty P \infty . P \infty . OP$ , tafelig, Pyramiden abgebrochen. Steinbruch Köhlerloch. 1900.

2.  $\infty P \infty . P \infty . OP . 2 P \infty . \frac{1}{2} P \infty . P$ ; dazu ein sehr schmales Doma zwischen  $\frac{1}{2} P \infty$  und  $OP$ , tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1906.

3.  $\infty P \bar{\infty} . OP . P \infty$  im Gleichgewicht, prismatisch, Pyramiden unentwickelt. Steinbruch Köhlerloch. 1896.

4.  $\infty P \infty . OP . P \bar{\infty} . - P \bar{\infty}$ , prismatisch, in Prehnit eingewachsen. Steinbruch Kunstmannstal. 1902.

5.  $\infty P \infty . OP . P \infty . P$  im Gleichgewicht. Steinbruch Köhlerloch. 1902.

6.  $\infty P \infty . OP . P \infty . 2 P \bar{\infty} . P$ , tafelig, mit kl. grünl. Granaten ( $\infty O$ ). Steinbruch Köhlerloch. 1899.

7.  $\infty P \infty . \frac{1}{2} P \infty$  (groß).  $OP . 2 P \infty . \frac{1}{4} P \infty ? P ?$  tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1906.

8.  $\infty P \bar{\infty} . OP . \frac{3}{4} P \infty$  (groß).  $- P \bar{\infty} . - \frac{1}{3} P \bar{\infty} ? P \bar{\infty} . 2 P \infty$ , tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1906.

9.  $\infty P \infty . OP . \frac{1}{3} P \bar{\infty} . \frac{1}{2} P \infty . - P \bar{\infty} . P \bar{\infty} . P . \infty P$ , tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1899.

10.  $\infty P \infty . 2 P \bar{\infty} . P \infty . OP . \infty P . P$ , tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1906.

11.  $\infty P \infty . 2 P \bar{\infty} . P \bar{\infty} . OP . \frac{3}{4} P \bar{\infty} ? P$ , tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1906.

12.  $\infty P \bar{\infty} . 2 P \infty . P \bar{\infty} . OP . \frac{3}{4} P \infty . \frac{1}{4} P \bar{\infty} ? P$ , tafelig. Steinbruch Köhlerloch. 1906.

13.  $\infty P \bar{\infty} . \infty P \bar{\infty} . - P \infty . OP . P . \infty P \bar{2} . - \frac{1}{2} P \infty$ , prismatisch. Fig. 5. Steinbruch Köhlerloch. 1899.

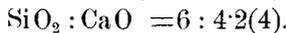
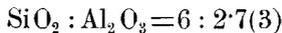
Kleine Splitter schmelzen schon in der Bunsenflamme und werden zum Teil auch rissig. V. d. L. unter Anschwellen, Kochen und Aufleuchten zu schwarzem Email schmelzend. Das Pulver des Emails wie des frischen Orthit scheidet, mit konzentrierter heißer Salzsäure behandelt, Kieselsäure ab und liefert eine gelbe Lösung.

Luedecke fand bei einer (unvollständigen) Analyse:  $SiO_2 = 29.05$ ,  $CaO = 5.67$ ,  $MgO = 0.52$ ,  $(CeDiLa)_2O_3 = 21.56$ ,  $(AlFeMn)_2O_3 = 29.29\%$ . Er konstatierte ferner qualitativ Beryllium und fand das spezifische Gewicht = 3.784 bei 20° C und 764.55 Barom.

Die von mir zur Untersuchung ausgewählten Krystalle waren von tafeligem Habitus und augenscheinlich frisch. Das spezifische Gewicht fand ich zu 3.7062 bei 15° C. Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	31·90	} äq.=24·50 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14·18	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5·35	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0·21	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11·23	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10·73 <sup>1)</sup>	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		
FeO . . . . .	11·67	} äq.=21·12 CaO
MnO . . . . .	Spur	
CaO . . . . .	8·88	
MgO . . . . .	0·31	
BeO . . . . .	0·42	
K <sub>2</sub> O . . . . .	1·19	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1·36	
H <sub>2</sub> O . . . . .	2·87	
Summe . . . . .	100·30	

Rechnet man die Analyse wie angegeben um, so verhält sich



Von einer Einbeziehung des Wassers in diese Rechnung wurde Abstand genommen, da zu seiner Bestimmung besondere Krystalle verwendet werden mußten, weil das Ausgangsmaterial nicht gereicht hatte.

Wenn nun auch die Verhältniszahlen von SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO nicht besonders genau auf die dem isomorphen Epidot entsprechende Formel H<sub>2</sub>O . 4CaO . 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 6SiO<sub>2</sub> stimmen, so ist das Resultat im allgemeinen doch als zufriedenstellend anzusehen. Das Verhältnis der Kieselsäure zu den Gesamtbasen ist mit 6 : 6·9 (7) ein recht befriedigendes. Augenscheinlich treten in diesem Orthit die dreiwertigen Elemente hinter den zweiwertigen etwas zurück. Von besonderem Interesse ist der Gehalt unseres Orthit an Yttrium und Beryllium;

<sup>1)</sup> Zur Umrechnung auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde der Durchschnitt der Atomgewichte von Nd, Pr und La zugrunde gelegt.

auf andere Elemente, zum Beispiel Thor, konnte leider nicht mehr geprüft werden.

### Analytische Erläuterungen.

Die Kieselsäure wurde bei allen Silikaten mit Flußsäure auf Reinheit geprüft. Ein immer nur sehr kleiner Rückstand wurde mit Ammonkarbonat gegläht, in Salzsäure gelöst und mit dem Filtrat von der Kieselsäure vereinigt.

Die Tonerde wurde stets zweimal gefällt und bei Gegenwart von Eisen, welches mit Kaliumpermanganat titriert wurde, durch Differenz bestimmt. Über die Eisenoxydulbestimmungen siehe Abteilung II dieser Arbeit, desgleichen über die Bestimmung der Borsäure.

Die Trennung des Mangans von der Tonerde und vom Eisen geschah durch das Ammoniakverfahren<sup>1)</sup> und wurde stets doppelt ausgeführt.

Zur Abscheidung des Mangans wurde das alte, von Murrmann<sup>2)</sup> verbesserte Schwefelammonverfahren (Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung) angewandt. Dieses Verfahren bewährte sich ganz vortrefflich. Das ausgewaschene Gemisch von Mangan- und Quecksilbersulfid wurde zunächst in einem Porzellantiegel geröstet, der hinterbliebene Rückstand ohne Mühe verlustlos in einen Platintiegel überführt und unter wiederholtem Bedecken mit Ammonkarbonat bis zur Gewichtskonstanz geröstet. Eine Behandlung mit Ammonkarbonat erscheint notwendig, da sich aus dem Mangansulfid keineswegs glatt  $Mn_3O_4$ , sondern wahrscheinlich Zwischenprodukte bilden, die erst bei hoher Temperatur zersetzt werden. Mit Ammonkarbonat tritt bald konstantes Gewicht ein.

Der Kalk wurde stets doppelt, zum Teil auch dreimal gefällt, auf Reinheit untersucht und als Oxyd gewogen.

Die Magnesia wurde in der Regel als Pyrophosphat nach H. Neubauer<sup>3)</sup>, dagegen bei Anwesenheit von Alkalien mit Hilfe von vollkommen flüchtigem Quecksilberoxyd als Oxyd bestimmt.

<sup>1)</sup> Koninck-Meinecke, Lehrb. der qual. u. quant. Chem. Anal. 1904. Bd. I, pag. 583.

<sup>2)</sup> Ebenda Bd. I, pag. 489.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie. 1896, pag. 435.

Bei den Alkalien kam ausschließlich das Platinverfahren zur Anwendung.

Das Wasser wurde bestimmt — soweit hinreichend Analysenmaterial vorhanden war — an den über Chlorkalzium von Feuchtigkeit befreiten Proben durch Glühen im Glasrohr mit vorgelegtem Chlorkalziumrohr, sodann aber auch durch Glühen der Proben im Platintiegel, beim Vorhandensein von Eisenoxydul unter geschmolzenem Borax und unter Überleiten von Kohlensäure.

Zu Axinit. Für die allgemeine Analyse wurde ein Gramm desselben in einer Platinschale geschmolzen und darauf in einer Porzellanschale mit Salzsäure unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe aufgeschlossen.

Zu Apophyllit. Derselbe verlor über Chlorkalzium nur eine ganz geringe Menge Feuchtigkeit (knapp 0.15%) und blieb dann im Gewicht konstant. Er wurde wegen des hohen Kalkgehaltes nicht mit Schwefelsäure, sondern wiederholt mit konzentrierter Salzsäure in einer Platinschale aufgeschlossen. Die Masse wurde bei 110° C anhaltend getrocknet. Ich nahm an, daß das Fluor, welches nach Friedel und Pisani<sup>1)</sup> in unserem Apophyllit nur in Spuren vorhanden sein soll und auch ist, durch die Massenwirkung der Salzsäure und das lange Trocknen als SiF<sub>4</sub> entweichen würde. Unter diesem Gesichtspunkte wurde eine geringfügige Korrektur an der Prozentzahl der Kieselsäure vorgenommen. Die gewogene Kieselsäure wurde mit Flußsäure auf Flüchtigkeit geprüft und der Rückstand wie oben angegeben weiter behandelt.

Gewogen wurde . . . 52.16% SiO<sub>2</sub> (unrein)

Dazu für verflüchtigten

SiF<sub>4</sub> . . . . . 0.23% SiO<sub>2</sub> (berechnet aus 0.29% Fluor)

Summe . . . . . 52.39% SiO<sub>2</sub>

Ab für in HF unlös-

lichen Rückstand . . . 0.24%

Bleibt . . . . . 52.15% SiO<sub>2</sub> (rein)

Das Fluor wurde genau nach dem in Jannasch' „Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897“, pag. 267, angegebenen Verfahren in 1g

<sup>1)</sup> L. c.

Substanz bestimmt. Gewogen wurden 0·0059 Ca F<sub>2</sub>, dieses überführt in 0·0106 Ca SO<sub>4</sub>, berechnet 0·0103 Ca SO<sub>4</sub>. Bei der Überführung in Ca SO<sub>4</sub> wurde Glas geätzt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde 1 g Apophyllitpulver in einen Kolben gebracht, mit Wasser durchfeuchtet und mit 50 cm<sup>3</sup> konzentrierter ammoniakfreier Natronlauge der Destillation unterworfen. Vorgelegt wurden  $25 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ HCl}$ . Als Indikator diente Congo-

rot. Das überdestillierende Ammoniak neutralisierte  $0·6 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ HCl}$ , entsprechend 0·195% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O = 0·127% NH<sub>3</sub>. Ein Parallelversuch, ohne Apophyllit ausgeführt, ergab die völlige Abwesenheit von Ammoniak in der Lauge.

Zur Wasserbestimmung lag nur noch wenig Untersuchungsmaterial vor, so daß von einer direkten Bestimmung und Wägung Abstand genommen werden mußte; das Wasser konnte nur noch indirekt aus dem Glühverlust ermittelt werden, der immerhin schon in geringen Substanzmengen sicher und genau bestimmt werden kann. Es wurde selbstverständlich dabei in Betracht gezogen, daß Ammoniak und Fluor beim Glühen des Minerals entweichen, Fluor als Fluorsilizium. Der Glühverlust des wie angegeben getrockneten Minerals betrug

$$\begin{array}{l}
 17·09\% \\
 \text{Davon ab für NH}_3 = \frac{0·13\%}{16·96\%}, \text{ berechnet aus } 0·195\% \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{O.} \\
 \text{Davon ab für Si F}_4 = \frac{0·39\%}{16·57\%}, \text{ berechnet aus } 0·29\% \text{ F.} \\
 \text{Bleiben . . . } 16·57\% \text{ Wasser.}
 \end{array}$$

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Becke, Luedecke und Zirkel für freundliche Hinweise auf einige Punkte in dieser Arbeit auch hier meinen wärmsten Dank zu sagen.

## Analyse des Orthit.

Etwas mehr als 1 g mit Königswasser aufgeschlossen,  $\text{SiO}_2$  abgeschieden. —  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF verjagt. — Minimaler Rückstand mit  $\text{NaKCO}_3$  geschmolzen, ausgelaugt, in HCl gelöst, mit  $\text{NH}_3$  gefällt, Niederschlag vom Gewicht der  $\text{SiO}_2$  abgezogen, in HCl gelöst und mit der Hauptlösung vereinigt. — Diese Lösung zweimal mit  $\text{NH}_3$  in sehr geringem Überschuß gefällt.

### A. Niederschlag.

Hauptmenge der seltenen Erden (Y, Ce, Pr, Nd, La) und Al, Fe, Be.

In HCl gelöst, Säure verdampft, schwach saure Lösung mit etwas Kaliumazetat und überschüssigem Kaliumoxalat versetzt. einen Tag stehen gelassen.

#### Niederschlag (a)

Seltene Erden, mit Niederschlag b und c vereinigt, gegläht, gewogen. — In HCl gelöst, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, etwas verdünnt und stehen gelassen, mit körnigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit konzentrierter  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt.

#### Niederschlag

Ce	Pr	Nd	La
Mit konzentrierter $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung gewaschen, in HCl gelöst, mit Ammonoxalat und $\text{NH}_3$ gefällt, gewaschen, gegläht, in HCl gelöst, konzentriert mit überschüssigem KOH gefällt und kochend Cl eingeleitet.			

Niederschlag  
orangegeb

Ce
Geglüht, als $\text{CeO}_2$ gewogen.

#### Lösung

Pr	Nd	La
Mit $\text{NH}_3$ und Oxalsäure gefällt, gegläht, gewogen.		

#### Lösung

Y
Mit $\text{NH}_3$ gefällt, flockiger Niederschlag, körnig werdend, einen Tag stehen gelassen, abfiltriert, in HCl gelöst, mit Oxalsäure und $\text{NH}_3$ gefällt, gegläht, gewogen.

Identität:

In HCl gelöst, Weinsäure zugesetzt und mit  $\text{NH}_3$  übersättigt: weiße Fällung.

#### Lösung

Al	Fe	Be
Verdunstet, mit konzentrierter $\text{H}_2\text{SO}_4$ die Oxalsäure zerstört, verdünnt, mit $\text{KClO}_3$ und HCl behandelt. — Mit $\text{NH}_3$ gefällt und mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und etwas $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ kurze Zeit erwärmt.		

#### Niederschlag

Al	Fe
In HCl gelöst, mit $\text{KClO}_3$ behandelt, Lösung in zwei Hälften geteilt, $\frac{1}{2}$ mit $\text{NH}_3$ gefällt, Al + Fe zusammen gewogen.	

$\frac{1}{2}$  mit  $\text{NH}_3$  gefällt, Niederschlag in verdünnt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, mit Zn reduziert und mit  $\text{KMnO}_4$  titriert: Fe.

#### Lösung

Be
Eingedampft, mit $\text{HCl} + \text{KClO}_3$ behandelt, filtriert und mit $\text{NH}_3$ gefällt, gegläht, gewogen.

Identität:

In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, verdünnt, filtriert, mit  $\text{NH}_3$  gefällt, Niederschlag in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  klar löslich.

B. Lösung.

Kleine Mengen der seltenen Erden und Mn Ca Mg K Na  
 Mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällt.

**Niederschlag**  
 Seltene Erden, Mn Hg  
 Mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  gekocht, verdünnt und  
 filtriert.

**Lösung**  
 Seltene Erden Ca Mg K Na  
 Mit Ammoniak gefällt.

**Rückstand**  
 Hg

**Lösung**  
 Seltene Erden, Mn  
 Abgedampft, mit Wasser  
 aufgenommen, mit Oxal-  
 säure gefällt.

**Niederschlag (c)**  
 Seltene Erden  
 Mit Niederschlag (a)  
 vereinigt.

**Lösung**  
 Ca Mg K Na  
 Mit Ammonoxalat gefällt.

**Niederschlag (b)**  
 Seltene Erden  
 Mit Niederschlag (a)  
 vereinigt.

**Lösung**  
 Mn  
 Wurde hier nicht ge-  
 funden, sondern nur  
 in der mit einer Mine-  
 ralprobe angestellten  
 Manganschmelze  
 konstatiert.

**Niederschlag**  
 Ca

**Lösung**  
 Mg K Na  
 Ammonsalze verjagt, in ver-  
 dünnter  $\text{HCl}$  gelöst, abge-  
 dampft, mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$   
 behandelt.

**Rückstand**  
 Mg  
 Identität durch  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

**Lösung**  
 K Na  
 Mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$   
 getrennt.