

klären, den man auch künstlich nachmachen kann. Legt man ein Spaltstück blauen Steinsalzes in Wasser, so bemerkt man nach längerer Zeit ein Zurücktreten des Farbstoffes resp. Eintritt von Farblosigkeit in der obersten Schicht<sup>1</sup>.

Einen deutlichen Hinweis auf das Agens, das die Färbung bewirkt hat, haben wir in der sehr wichtigen Entdeckung PRECHTS'<sup>2</sup> vor uns, der nachgewiesen hat, daß in den Staßfurter Salzablagerungen Radiumemanationen eine große Rolle spielen.

Bereits SIEDENTOPF<sup>3</sup> hatte auf die Möglichkeit, daß Radium die Ausscheidung des freien Alkalimetalls im natürlichen blauen Steinsalz bewirkt hat, hingewiesen.

Als SIEDENTOPF's Arbeit erschien, hielt ich diese Hypothese für bloße Spekulation. Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß die Ansicht des Physikers ganz begründet war!

Daß das Vorkommen des blauen Salzes an die Kluftausfüllungen gebunden ist, erklärt sich leicht dadurch, daß die Emanationen ihre Wirksamkeit hier unschwerer entwickeln können als im massigen Salz.

Noch auf eines möchte ich hier das Augenmerk lenken: Es war eine der letzten Ideen des unsterblichen BERTHELOT<sup>4</sup>, daß die Färbung des Amethysts und der Fluorite durch radioaktive Strahlung im Erdinnern zustande gekommen sei.

Ich glaube, daß dieser geniale Ausblick sich noch verallgemeinern läßt; es ist doch merkwürdig, daß blaue und violette Färbungen im Mineralreich auf die Vorkommen ganz bestimmter Lagerstätten beschränkt sind: Fluorit, Amethyst, blaugrüner Baryt, blauer Cölestin, violetter Calcit (z. B. Joplin) kommen auf Erzgängen vor. Der am tiefsten violett gefärbte Fluorit, der sogenannten Stinkflußspat, findet sich sogar stets mit Uranmineralen vergesellschaftet. Pleochroitischer blaugrüner Baryt tritt als junger Thermalabsatz neben violetter Fluorit in der radioaktiven Therme von Teplitz auf.

Schön violetter Aragonit ist als Mandelmineral in Basalten häufig angetroffen worden.

<sup>1</sup> Vergl. FR. FOCKE und J. BRUCKMOSER, l. c. p. 59.

<sup>2</sup> PRECHT, Studien über radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken und über den Zusammenhang von Erdwärme und Radiumwärme (Vortrag). Bericht über den IV. deutschen Kalitag in Nordhausen (9.—10. Mai 1908) Zeitschr. f. anorg. Chemie. 21. 1908. p. 1651 ff.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> BERTHELOT: Synthèse du Quartz améthyste; recherches sur la structure naturelle ou artificielle de quelques pierres précieuses sous les influences radioactives. Compt. rend. 143. (1906.) p. 477—488.

Vergl. auch die hochwichtigen Untersuchungen von C. DOELTER, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Math.-nat. Kl. 117. Abt. I. Juni 1908.

In den Pegmatitgängen der granitischen Gesteine und auf den verwandten Zinnerzlagerstätten findet sich bunter, oft violetter Fluorapatit (Elba, Ehrenfriedersdorf), sehr dunkle Fluorite, bisweilen violetter Topas. Auch der violette, durchsichtige Spodumen (Kunzit) aus Nordamerika gehört dieser Paragenese an.

Von den deutschen Salzlagerstätten sind neben blauem Steinsalz noch folgende blau oder violett gefärbte Salze nachgewiesen worden: Anhydrit, Kainit, Schönit, Langbeinit.

Bei den meisten Mineralen (z. B. Fluorit) dürfte wie beim Steinsalz die Färbung durch Ausscheidung eines Konstituenten der Verbindung bedingt sein, seltener durch die Ausscheidung eines fremden beigemengten Stoffes (Amethyst).

Die Arbeit von PRINZ zwingt mich, schon jetzt mit meinen Beobachtungen und Ansichten an die Öffentlichkeit zu treten, obwohl ich früher die Absicht hatte, sie erst in der vom „Verbande für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten“ (dem ich anzugehören die Ehre habe) subventionierten Arbeit „Über die Farbe der Kalisalze“ bekanntzugeben.

Dem geschätzten Verbande spreche ich bereits hier meinen innigsten Dank für die mir in liberaler Weise gewährte Subvention aus.

#### Nachtrag während der Korrektur.

Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. DOELTER wird gelblicher Baryt durch Radium blau gefärbt. Außerdem teilte mir Herr Prof. DOELTER liebenswürdigerweise mit, daß er bezüglich der Färbung von Fluorit und anderen Mineralen eine ähnliche Ansicht in seiner am 10. Dez. 1908 der Wiener Akademie der Wissenschaften vorgelegten Mitteilung ausgesprochen hat.

#### Samsonit, ein manganhaltiges Silbermineral von St. Andreasberg im Harz.

Von Kgl. Berginspektor Werner-St. Andreasberg und Dr. Fraatz-Clausthal.

Auf dem Samsoner Gange der Silbererzgruben zu St. Andreasberg im Harz ist ein bisher unbekanntes Silbermineral gefunden von der Zusammensetzung  $2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{MnS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Nach dem Gange, auf welchem der Fund gemacht wurde, und dem gleichnamigen Schachte, hat es den Namen Samsonit erhalten.

Das Mineral fand sich in der 29. Firste bei einer Teufe von etwa 550 m. Die Firste wurde seit Ende der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in einer Erzzone, welche etwa 300—400 m östlich des Schachtes Samson liegt, sehr intensiv abgebaut, wobei viel Pyrargyrit, z. T. in schönen Kristallen, mit Bleiglanz ge-

wonnen wurde, während von dem primären Silbererz, dem Antimon-silber<sup>1</sup>, nur noch Spuren gefunden wurden. Die Entstehung der Erzzone ist auf den Einfluß kalkhaltigen Nebengesteins zurückzuführen. In tieferen Horizonten enthielt sie mehr unzersetztes Antimon-silber und weniger Rotgültig.

In der 29. Firste ist der Gang in dieser Erzzone gewöhnlich 0,8—1,2 m mächtig. Die Gangauffüllung ist ziemlich symmetrisch angeordnet und besteht an den beiden Salbändern aus älterem, mehr oder weniger schmutzig gefärbtem Kalkspat und in der Mitte aus Quarz, jüngerem Kalkspat z. T. in schönen Kristallen, Bleiglanz und Rotgültig. Der mittlere Teil ist vielfach zersetzt, der Kalkspat teilweise wieder weggelaugt und der Quarz in sandiger oder zerhackter Form zurückgeblieben. Das früher vorhanden gewesene Antimon-silber ist dabei fast ganz in Rotgültig umgewandelt.

In einer Höhe von 20—30 m über der 29. Strecke war der Gang im östlichen Teile der Erzzone auf eine Länge von 40 m völlig verdrückt. Östlich davon war die Gangauffüllung ungewöhnlich. Es fand sich auf eine Länge und Höhe von je etwa 8 m als Gangart neben Kalkspat und Quarz auch Anhydrit und Gips, welche in einer Stärke bis zu 50 cm in der Mitte des Ganges lagen, mit Bleiglanzfitterchen durchsetzt waren und zersetzten Quarz und Kalkspat umschlossen. Sie sind durch Einwirkung schwefelsaurer Lösungen auf Kalkspat entstanden.

Etwa 2 m über dem Gips fand sich eine ca. 20 cm lange und in der Mitte 1 cm starke Linse von Antimon-silber z. T. in Kristallen in dichtem weißen Kalkspat. Dasselbe war nur wenig in Rotgültig umgewandelt.

Einige Meter östlich von diesem Funde wurde eine kleine Druse aufgeschlossen, in welcher in zerhacktem Quarz monokline Kristalle von stahlschwarzer Farbe mit Pyrargyritkristallen saßen. Daneben kamen etwas Bleiglanz, sowie Spuren von Fahlerz und Kupferkies und einige winzige Silberkieskristalle vor. Es wurden etwa 60 Stücke von dem stahlschwarzen Mineral gewonnen. An einem derselben befand sich eine Spur von zerfressenem Antimon-silber.

5 m über dieser Druse fand sich noch eine zweite, in welcher gleichartige monokline Kristalle, jedoch ohne Pyrargyrit, auf zerfressenem Quarz und Kalkspatzacken saßen. Aus derselben wurden etwa 20 Stücke gewonnen. An einem derselben sitzt eine Gruppe der monoklinen Kristalle auf einer erbsengroßen Masse von Pyrolusit. Die Kalkspatzacken sind im Innern weiß gefärbt und von einer bläulichschwarzen, dünnen Lage umkrustet, auf die noch ein dünner, wasserheller Überzug von Kalkspat folgt.

<sup>1</sup> Vergl. WERNER, Die Gangverhältnisse von St. Andreasberg. „Der Bergbau“. XXI. No. 47. 1908.

Sowohl in dieser Druse wie in einer anschließenden größeren wurden Apophyllitkristalle gefunden. Sie sind jünger als die monoklinen Kristalle, da sie sie z. T. umschließen. In ihrer unmittelbaren Nähe waren sie wasserhell, in einiger Entfernung jedoch rosa gefärbt. Ihre Form ist von der für St. Andreasberg typischen sehr verschieden. Während bei der letzteren Pyramide und Prisma vorherrschen, sind diese nach der Basis plattenförmig ausgebildet. In der Mitte der Basis befindet sich bei den meisten Kristallen eine Vertiefung, von der aus sie sich nach außen rosettenartig verdicken. Wahrscheinlich ist diese Ausbildung auf den Ein-schluß eines Quarzkörnchens zurückzuführen.

Ich hielt die rot durchscheinenden Kristalle anfänglich für Miargyrit, wurde jedoch von Herrn Professor BERGEAT-Clausthal und darauf auch von Herrn Professor KOLBECK-Freiberg i. S. darauf aufmerksam gemacht, daß das Mineral voraussichtlich kein Miargyrit sei. Eine darauf auf meine Veranlassung im Königlichen Betriebslaboratorium zu Clausthal vorgenommene Analyse bestätigte diese Annahme.

Über die Analyse sagt Herr Dr. FRAATZ-Clausthal: „Zur Bestimmung der Metalle und des Schwefels standen je nur ca. 0,5 g Substanz zur Verfügung. Von einer qualitativen Vorprüfung wurde infolgedessen abgesehen und sofort der quantitative Gang, wie im folgenden skizziert, beschriftet.“

Die feingeriebene, bei 100° getrocknete Substanz wurde in der Wärme mit weinsäurehaltiger Salpetersäure behandelt. Ein verbleibender, sehr geringer Rückstand wurde abfiltriert und mit weinsäure- und salpetersäurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde durch Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und dann nochmals mit weinsäurehaltiger Salpetersäure behandelt, wobei nur Spuren von Kieselsäure hinterblieben. Aus den vereinigten Filtraten wurde das Silber mit Salzsäure gefällt und das Chlorsilber nach vollständiger Abscheidung mit weinsäure- und salzsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und gewogen. Der aus dem Filtrate mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wurde mit Schwefelnatrium in gewohnter Weise getrennt. Das Schwefelantimon wurde durch Natrium-superoxyd von eventuell vorhandenen Arsenspuren getrennt, der Niederschlag von antimon-saurem Natrium durch weinsäurehaltige Salzsäure gelöst und aus der Lösung Antimon-sulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelantimon wurde in frisch bereitetem Schwefelammonium gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Das beim Behandeln mit Schwefelnatrium zurückgebliebene Schwefelkupfer wurde ebenfalls wieder gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem ersten Schwefelwasserstofffiltrate wurden Eisen und Mangan unter Luftabschluß durch Ammoniak und Schwefelammonium ausgeschieden.

Aus der Fällung trennte man das Eisen durch Natriumacetat ab und fällte aus dem Filtrate das Mangan mit kohlensaurem Natron. Im Schwefelammoniumfiltrate wurden die geringen Mengen Kalk und Magnesia in üblicher Weise getrennt.

Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Schmelzen der Substanz mit Natriumnitrat und -carbonat.

Ag . . . . .	45,95
Sb . . . . .	26,33
Mn . . . . .	5,86
S . . . . .	20,55
Cu . . . . .	0,18
Fe . . . . .	0,22
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	0,41
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	0,46
Pb . . . . .	} Spuren
As . . . . .	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	
	99,86

Hiernach berechnet sich die Formel wie folgt:

	Wesentliche Bestandteile	ber. für 100 Teile	Verhältniszahlen
Ag . . . . .	45,95	46,61	4,00
Sb . . . . .	26,33	26,71	2,05
Mn . . . . .	5,86	5,94	1,00
S . . . . .	20,45	20,74	5,99
	98,59	100,00	

Mithin ist die Formel  $Sb_2S_6Ag_4Mn$  oder  $Sb_2S_3 \cdot 2Ag_2S \cdot MnS$ .

Es liegt also ein bisher unbekanntes, durch einen Mangan-gehalt charakterisiertes Mineral vor, das chemisch als ein neutrales Silbersulfantimonit aufzufassen ist, in dem ein Atom Silber durch die äquivalente Menge Mangan ersetzt ist, und das somit dem Pyrargyrit, nicht aber dem Miargyrit nahesteht.“

Wegen des Mangangehaltes des Samsonits vermutete ich, daß die Rosafärbung des Apophyllits und die blauschwarze des Kalkspats auch auf einen solchen zurückzuführen sei. Ich übersandte daher dem Kgl. Betriebslaboratorium zu Clausthal auch Proben dieser Mineralien mit der Bitte, sie qualitativ auf einen Mangan-gehalt zu untersuchen. Über die Untersuchung sagt Herr Dr. FRAATZ: „Der rosa Apophyllit verlor beim Behandeln mit heißer Essigsäure seine Rosafarbe und die Lösung enthielt viel Mangan und wenig Eisen. Der grauschwarz gefärbte Kalkspat wurde ebenfalls beim Behandeln mit Essigsäure weiß und die Lösung enthielt viel Mangan und viel Eisen.“

Als primäre Mineralien waren anfangs an der Fundstelle vorhandenen Kalkspat und Quarz als Gangarten und Antimonsilber, ein Manganoxyd, sowie Bleiglanz, Fahlerz und Kupferkies als Erze. Sie haben sich aus Tiefenlösungen ausgeschieden, deren Aufsteigen wahrscheinlich als letzte Phase des Aufbruchs des Brockengranits anzusprechen ist. Durch spätere Tiefenlösungen ist infolge der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Antimonsilber und das Manganoxyd der Samsonit entstanden. Nach völliger Umwandlung des freiliegenden Manganoxydes in der unteren Druse entstand durch alleinige Umwandlung des Antimonsilbers, Silberkies und Pyrargyrit. Dieselben sind, da sie den Samsonit teilweise umwachsen, oder auf ihm aufsitzen, jünger als dieser. Welches von diesen beiden Mineralien das ältere ist, läßt sich an den aus diesem Funde stammenden Stücken nicht erkennen. In der oberen Druse konnten Silberkies und Pyrargyrit nicht entstehen, da hier mehr freiliegendes Manganoxyd vorhanden war, als zur Umwandlung des Antimonsilbers in Samsonit erforderlich war. In diese Druse drangen später Lösungen, die auf Klüften im Nebengestein zirkulierten und Bestandteile des kalkhaltigen Nebengesteins aufgelöst hatten. Sie lösten das noch vorhandene freiliegende Manganoxyd auf und ließen Apophyllit zur Ausscheidung gelangen, welcher durch Aufnahme des Mangans die Rosafärbung erhielt. In unmittelbarer Nähe des Samsonits wird Manganoxyd nur noch wenig vorhanden gewesen sein und darauf ist es wohl zurückzuführen, daß der Apophyllit daselbst nur wenig oder gar nicht gefärbt ist. Das oben erwähnte Stück Pyrolusit konnte durch die Lösungen nicht mehr in Mitleidenschaft gezogen werden, da es von Samsonitkristallen völlig umkrustet war. Auf einigen der Apophyllitkristalle befindet sich ein leichter Anflug von Realgar, welches als jüngste Bildung aus der Umwandlung von Arsenkies oder Scherbenkobalt hervorgegangen ist.

In der unteren Druse waren die Samsonitkristalle größtenteils nicht mit Endflächen ausgebildet, da sie mit beiden Enden auf den die Druse anfüllenden lockeren Quarzmassen aufgewachsen waren. Aus ihr stammt jedoch ein prächtiges, aus Kalkspat und Quarz bestehendes Stück, auf dessen Vorderseite der größte gefundene Samsonitkristall sitzt. Er hat eine Länge von 3 cm und eine Stärke von 4 mm. Auf der Rückseite befindet sich eine strahlenförmige Gruppe von bis  $2\frac{1}{2}$  cm langen und  $2\frac{1}{2}$  mm starken Kristallen. Außerdem ist das Stück von Pyrargyritkristallen bedeckt, die eine Länge bis zu 2 cm haben. Auch stammt aus dieser Druse ein Kristall von  $2\frac{1}{2}$  cm Länge und 6 mm Stärke, an dessen freiem Ende ein schöner, beiderseits ausgebildeter Pyrargyritkristall von 1 cm Länge aufgewachsen ist. In der oberen Druse waren die Kristalle durchweg kleiner, jedoch fast sämtlich mit Endflächen versehen.