Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 3 (1923)

Heft: 3-4

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

Autor: Jakob, Johann

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-5326

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitteilungen aus dem mineralchemischen Laboratorium
der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.

1. MITTEILUNG.

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

Von *Johann Jakob.*

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

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

1. Parsettensit: $4SiO_2 \cdot 3MnO \cdot 3H_2O \cdot 1H_2O$.

Dieses Mineral wurde bereits von F. P. Müller[2]) als „wasserhaltiges Mangansilikat" der Alp Err beschrieben. Die mitgeteilte „vorläufige" chemische Analyse war jedoch wenig vertrauenerweckend, so daß eine peinlich genaue chemische Untersuchung angezeigt war. Das vorliegende Untersuchungsmaterial stammt von der Alp Parsettens im Val d'Err, weshalb diesem Mineral obige Bezeichnung gegeben wurde. Die chemische Analyse einer möglichst reinen Probe ergab die folgenden Werte:

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

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

		Analyse I	Mol. %	a	b	c	d
	SiO_2	42,90	34,86	30,44	4,42		
	Al_2O_3	4,35	2,10		2,21		
	Fe_2O_3	0,35	0,11				
	MnO	34,43	23,78	22,83		0,28	3,95
	MgO	2,70	3,28				
	CaO	Spur	—				
	Na_2O	0,20	0,16		0,65		
	K_2O	0,94	0,49				
(+ 110°)	H_2O	9,66	26,27	22,83	3,44		
(— 110°)	H_2O	3,15	8,56	7,61	0,98		
	HCl	0,02	0,03				
	CO_2	0,25	0,28			0,28	
	V_2O_5	0,32	0,08			0,08	
		99,27	100,00				
5,71 % MnO = 6,36 % Mn_2O_3	O_2 =	0,65					
		99,92					

In bezug auf die Analysenmethode ist zu sagen, daß alle diese Komponenten direkt bestimmt wurden; die dreiwertigen Metalle wurden durch die Azetatmethode gefällt und Eisen hernach mit Natronlauge von der Tonerde getrennt. Es wurde ferner in quantitativem Sinne geprüft auf CuO, S, SO_3, F_2, As_2O_5 und P_2O_5, jedoch mit negativem Erfolg.[3]) Die Bestimmung des Wassers (— 110°) geschah in der Weise, daß eine abgewogene Menge Substanzpulver von etwa 1 gr während vier Stunden bei 100—110° getrocknet wurde. Nach weiteren vier Stunden wurde keine Gewichtsveränderung mehr konstatiert; es zeigt sich hier, wie auch bei den Analysen II und III, daß die Grenze zwischen leichtgebundenem und festgebundenem Wasser eine sehr scharfe ist. Die obigen Analysenwerte sind folgendermaßen zu interpretieren:

Kolonne b.

Tonerde und Ferrioxyd werden zusammengezogen und zu deren Absättigung die zweifache molekulare Menge SiO_2 reserviert (das Verhältnis, wie es in den Glimmern und im Kaolin auftritt); sie bilden mit den

[3]) Die Spuren von CuO in der Analyse F. P. Müller beruhen wohl auf einer Verwechslung des V_2O_5 mit CuO.

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

Kolonne a.

Diese Zahlenwerte geben die Zusammensetzung des Parsettensit im Verhältnis SiO_2 : MnO : H_2O : H_2O wie 4 : 3 : 3 : 1, ausgehend von dem restierenden SiO_2-Gehalt als Basis der Berechnung.

Kolonne c enthält Karbonat und beigemengtes V_2O_5.

Kolonne d.

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

Dem Mineral Parsettensit kommt somit folgende stöchiometrische Formel zu:

$$4\,SiO_2\ 3\,MnO\ 3\,H_2O\ 1\,H_2O$$

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

Allgemeine und optische Eigenschaften.

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

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

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

$\omega = 1{,}576$
$\varepsilon = 1{,}546$ Doppelbrechung = 0,030, optisch negativ.

Pleochroismus:

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

Gerade Auslöschung parallel der c-Achse.

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

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

$$\left[Fe(SiO_6SiO_2)_4\right] \begin{matrix} Fe_8(Mn) \\ (HCl)_2Fe \\ H_{12} \end{matrix}$$

Pyrosmalith.

$$\left[Mn(SiO_6SiO_2)_4\right] \begin{matrix} Mn_8 \\ (HCl)_2Mn \\ H_{12} \end{matrix}$$

Friedelit.

$$\left[Mg(SiO_6SiO_2)_4\right] \begin{matrix} Mg_8(Pb) \\ (H_2O)_2Mg \\ H_{12} \end{matrix}$$

Molybdophyllit.

$$\left[Mn(SiO_5SiO_2)_4\right] \begin{matrix} Mn_4 \\ (H_2O)_2Mn \\ H_{12} \end{matrix}$$

Parsettensit.

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

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

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

$$\left[Mn(SiO_6SiO_2)_4\right]\begin{matrix}Mn_8\\(H_2O)_2Mn\\H_{12}\end{matrix} \rightleftarrows \left[Mn(SiO_5SiO_2)_4\right]\begin{matrix}Mn_4\\(H_2O)_2Mn\\H_{12}\end{matrix} + 4\,MnO$$

Chlorfreier Friedelit. Parsettensit.

2. Errit: $8\,SiO_2 \cdot 7\,MnO \cdot 5\,H_2O \cdot 4\,H_2O$.

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

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

Analyse II.

Das betreffende Handstück zeigt Errit vergesellschaftet mit Rosenquarz und Milchquarz.

---

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

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

		Gewichts %	Mol. %	a	b	c	d
	SiO_2	41,20	33,49	4,34	29,15	29,15	
	Al_2O_3	4,44	2,13	2,17			
	Fe_2O_3	0,12	0,04				
	MnO	35,83	24,76		27,67	25,50	2,17
	MgO	2,05	2,49				
	CaO	1,20	1,05	0,63			
	Na_2O	0,14	0,11	0,75			
	K_2O	1,23	0,64				
(+110°)	H_2O	8,25	22,44	3,59	18,85	18,21	
(—110°)	H_2O	4,65	12,66		12,66	14,57	
	P_2O_5	0,56	0,19	0,19			
		99,67	100,00				
3,14 % MnO = 3,49 % Mn_2O_3	O_2 =	0,35					
		100,02					

Die Analysenwerte sind im selben Sinne zu verrechnen wie bei der Analyse I. Tonerde plus Ferrioxyd werden zu Alumosilikaten abgesättigt und das restierende SiO_2 als Basis der Formelberechnung benutzt. P_2O_5 wird als Apatit eliminiert.

Kolonne a umfaßt die Verunreinigungen, Alumosilikate und Apatit.

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

Kolonne c. Die Mol.-Werte, die der Formel $8\,SiO_2 . 7\,MnO . 5\,H_2O . 4\,H_2O$ entsprechen, basierend auf den SiO_2-Betrag.

Kolonne d enthält das überschüssige MnO, welches in Gewichtsprozent Mn_2O_3 umgerechnet eine Sauerstoffzunahme von 0,35 % bedingt.

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

Analyse III.

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

		Gewichts %	Mol. %	a	b	c	d
	SiO_2	38,60	32,80	4,22	28,58	28,58	
	Al_2O_3	3,57	1,79	2,11			
	Fe_2O_3	1,01	0,32				
	MnO	30,88	22,30		26,58	25,00	1,58
	MgO	3,37	4,28				
	CaO	0,00	0,00				
	Na_2O	0,00	0,00				
	K_2O	1,10	0,60	0,60			
(+ 110°)	H_2O	8,28	23,55	3,62	19,93	17,86	
(— 110°)	H_2O	3,65	10,38		10,38	14,29	
	SO_3	3,11	1,99	1,99			
	BaO	5,95	1,99	1,99			
		99,52	100,00				
2,18 % MnO = 2,43 % Mn_2O_3	O_2 =	0,25					
		99,77					

Es wurde ferner geprüft bei Analyse II auf V_2O_5, As_2O_5 und HCl, bei Analyse III auf V_2O_5, As_2O_5, P_2O_5 und HCl, in beiden Fällen jedoch mit negativem Resultat.

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

$$8\,SiO_2\ 7\,MnO\ 5\,H_2O\ 4\,H_2O,$$

wobei $4\,H_2O$ lockerer gebunden sind als die übrigen $5\,H_2O$.

Allgemeine und optische Eigenschaften.

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

Die Brechungsindices wurden nach der Immersionsmethode bestimmt:

$\omega = 1{,}575$
$\varepsilon = 1{,}547$ Doppelbrechung = 0,028, optisch negativ.

Auch dieses Mineral zeigt deutliche Anzeichen von Zweiachsigkeit.

Pleochroismus:

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

Zur Frage der Konstitution.

Die chemische Beziehung des Errit zum Parsettensit ergibt sich am besten aus folgender Gleichung:

$$\left[Mn(SiO_5SiO_2)_4\right]\begin{matrix}Mn_4\\(H_2O)_2Mn\\H_{12}\end{matrix} + Mn(OH)_2 \rightleftarrows \left[Mn(SiO_5SiO_2)_4\right]\begin{matrix}Mn_4\\[(H_2O)_2Mn]\\H_{10}\end{matrix}$$

Parsettensit. Errit.

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

3. Tinzenit: $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Mn_2O_3 \cdot 2CaO$.

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

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

[6]) Ob dasselbe vielleicht mit Zoisit verwechselt wurde?

Analyse IV von Falotta oberhalb Alp digl Plaz (Handstück von Prof. Dr. P. Arbenz).
Analyse V aus der Manganerzgrube Parsettens (Handstück von Dr. J. Cadisch).

	Analyse IV.			Analyse V.		
	Gewichts %	Mol. %		Gewichts %	Mol. %	
SiO_2	42,55	51,57	51,57	41,75	51,34	51,34
Al_2O_3	18,83	13,47		16,10	11,67	
Fe_2O_3	2,25	1,03	24,06	2,91	1,35	23,55
Mn_2O_3	20,65	9,56		22,40	10,53	
MgO	0,07	0,12		0,10	0,19	
CaO	13,82	18,00		14,67	19,38	
Na_2O	0,71	0,84	24,27	0,20	0,24	25,11
K_2O	0,43	0,34		0,36	0,28	
(+ 110°) H_2O	1,25	5,07		1,22	5,02	
(— 110°) H_2O	0,00	0,00		0,00	0,00	
	100,56	100,00		99,71	100,00	

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

$$2\,SiO_2 \,.\, R_2O_3 \,.\, RO.$$

Berücksichtigt man weiter, daß sich Mn_2O_3 plus Fe_2O_3 zu Tonerde verhalten wie 1 : 1 (speziell Analyse V), so ergibt sich die Formel:

$$4\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 \,.\, Mn_2O_3 \,.\, 2\,CaO.$$

Ein geringer Überschuß von SiO_2 rührt von mechanisch beigemengtem Quarz her.

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

$$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right] \begin{matrix} Al_2 \\ Mn_3 \\ Ca_3 \end{matrix} \qquad \text{Tinzenit.}$$

Allgemeine und optische Eigenschaften.

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

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

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

Brechungsindices:

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

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

4. Rhodonit: $SiO_2 \cdot MnO$ (calciumhaltig).

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

Analyse VI. Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

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

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

Dieser hellrosa-farbige Rhodonit zeigt keinen merkbaren Pleochroismus, er erscheint unter dem Mikroskop in allen Richtungen farblos. In bezug auf seinen Chemismus steht er einem von N. Sahlbom[7]) analysierten Manganaugit

46,49 SiO_2 0,84 FeO 43,60 MnO 0,90 MgO 7,18 CaO 0,41 Al_2O_3 = 99,42

sehr nahe.

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

Brechungsindices:

$n_\alpha = 1{,}721$

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

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

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

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

---

2. MITTEILUNG.

Zur Kenntnis der Ekmannit-Minerale I.

Von *Johann Jakob.*

Als Ekmannit bezeichnete L. J. Igelström[1]) wasserhaltige, mangan- und eisenreiche Silikate aus der Eisengrube Brunsjö, Grythyttan (Schweden). Die von diesem Forscher gegebenen fünf chemischen Analysen zeigen jedoch, daß es sich offensichtlich um verschiedene Mineraltypen handelt, zudem werden doch drei Varietäten als blättrig, eine als säulig-strahlig und wieder eine andere

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

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

als körnig derb unterschieden. A. Hamberg[2]) vermutete in den blättrigen Varietäten chlorfreie Verbindungen vom Pyrosmalithtypus, eine Auffassung, die in der Folge durch F. Zambonini,[3]) allerdings ohne stichhaltigen Grund, bestritten wurde.

Zweck dieser und einer Anzahl weiterer Untersuchungen soll sein, durch äußerst genaue chemische Analysen den Chemismus dieser Minerale festzulegen, dieselben auch optisch zu charakterisieren, und über ihre chemische Struktur zu orientieren. Dr. Nils Zenzén, Riksmuseets Mineralogiska Afdelning, Stockholm, hatte die Freundlichkeit, mir das zu dieser ersten Arbeit nötige Material zu beschaffen, wofür ihm hierorts bestens gedankt sei. Über die Geologie genannter Lagerstätte orientiert eine kürzlich von Nils Sundius erschienene Arbeit.[2])

Die Probe, die dieser Untersuchung zugrunde liegt, kommt von der Grube Brunsjö, Grythytte Kirchspiel, sie stammt von Igelström selbst her; es ist dasselbe Material, das auch Nils Sundius untersuchte. Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

	Gewichts %	Mol. %	a	b	c
SiO_2	39,41	35,84		35,84	35,84
Al_2O_3	8,36	4,49		4,49	4,48
Fe_2O_3	14,06	4,83		4,48	4,48
FeO	13,54	10,33			
MnO	5,15	3,98		22,03	22,40
MgO	3,69	5,02			
CaO	4,51	4,42	2,42		
(+ 110°) H_2O	6,77	20,61		20,61	22,40
(— 110°) H_2O	2,65	8,06		8,06	8,96
CO_2	1,94	2,42	2,42		
	100,08	100,00			

Diese analytischen Daten sind wie folgt auszuwerten. CO_2 rührt von mechanisch beigemengtem Calcit her, die Kol. a enthält deshalb die auszuscheidende Menge Calcit. Kol. b repräsentiert den Chemismus des Minerals, wobei ein kleiner Überschuß an Fe_2O_3 äquivalent in FeO umgerechnet und mit den zweiwertigen Oxyden vereinigt wurde. Kol. c

[2]) Nils Sundius, Grythyttefältets geologi. Sveriges Geologiska Undersökning, Ser. C, No. 312, pag. 305 (1923).
[3]) C. Doelter, loc. cit.

enthält die theoretischen Werte, wie sie der stöchiometrischen Formel

$8\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 5\,(FeO, MnO, MgO, CaO) \cdot 5\,H_2O \cdot 2\,H_2O$

entsprechen. Aus diesem Vergleiche geht hervor, daß die untersuchte Probe ziemlich genau obiger Formel entspricht, wobei $2\,H_2O$ lockerer gebunden sind als die übrigen $5\,H_2O$.

Allgemeine und optische Eigenschaften.

Das untersuchte Mineral ist grobblättrig, etwas spröde und in verbogenem Zustande; seine Farbe ist pechschwarz mit ziemlich mattem Glanz. Spezifisches Gewicht 2,671. Das Mineral erscheint optisch einachsig, mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach der Basis. In Salzsäure ist es unter Abscheidung einer Kieselsäuregallerte löslich.

Brechungsindices: $\omega = 1{,}576 \pm 0{,}001$
$\varepsilon = 1{,}584$ optisch positiv.

Pleochroismus:
parallel c schwach gelblichgrün, in dicken Blättchen bis hellbraun.
parallel a schwarz, auch in den dünnsten Blättchen.

Zufolge der sehr starken Absorption des ordentlichen Strahles war die absolute optische Einachsigkeit nicht festzustellen, möglicherweise liegt auch hier, wie bei den Friedelitmineralen, eine schwache optische Zweiachsigkeit vor.

Über die chemische Konstitution.

Aus den gegebenen kristallographischen und chemischen Daten ergibt sich, daß dieses Mineral auch strukturell mit den Mineralen der Friedelit-Pyrosmalithgruppe in Beziehung gesetzt werden muß. Berücksichtigt man, daß $2\,H_2O$ bereits unterhalb 110° entweichen [1]) und deshalb als eingelagerte Wassermoleküle aufgefaßt werden müssen, so ergibt sich für die Strukturformel folgende Schreibweise:

$$\left[Fe(SiO_6SiO_2)_4 \right] \begin{matrix} Al_2Fe_2''' \\ Fe_3 \\ (H_2O)_2Fe \\ H_{10} \end{matrix}$$

[1]) F. Zambonini (l. c.) machte Entwässerungsversuche an Ekmannit von Brunsjö und betrachtete das unter 200° entweichende Wasser als nicht zur Konstitution gehörend. Diese Annahme dürfte aber wohl irrig sein; dieses unter 200° entweichende Wasser gehört so gut zur Konstitution, als etwa das Wasser in den Alaunen und Vitriolen zu deren Konstitution gehört.