

20. August 1931.

# Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

**64. Beilage-Band.**

**Abteilung A.**

Mineralogie und Petrographie.

**Festband Reinhard Brauns**

unter der Redaktion

von

**H. Schneiderhöhn.**

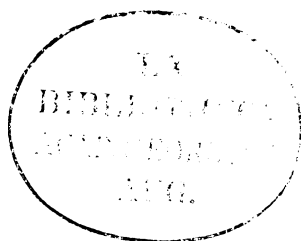
Mit einem Bildnis, XLVI Tafeln, 124 Textabbildungen, 3 Diagrammen,  
zahlreichen Tabellen und 4 Textbeilagen.



STUTTGART 1931

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung  
(Erwin Nägele) G. m. b. H.





**NEUES JAHRBUCH**  
**FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE**  
**UND PALÄONTOLOGIE**

**ABHANDLUNGEN**

**64. BEILAGE-BAND**

**ABTEILUNG A**

**MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE**

**MIT EINEM BILDNIS**  
**XLVI TAFELN, 124 TEXTABBILDUNGEN, 3 DIAGRAMMEN,**  
**ZAHLEICHEN TABELLEN UND 3 TEXTBEILAGEN**



**STUTTGART 1931**  
**E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
**(ERWIN NÄGELE) G. M. B. H.**

**FESTBAND**  
**REINHARD BRAUNS**

**ZUM 70. GEBURTSTAGE**

**(20. AUGUST 1931)**

**GEWIDMET**

**VON**

**SEINEN SCHÜLERN UND FREUNDEN**  
**SOWIE DEM VERLAG**

**UNTER DER REDAKTION**

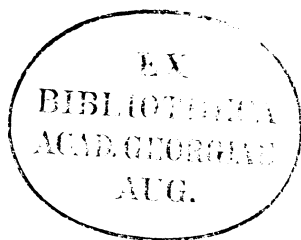
**VON**

**H. SCHNEIDERHÖHN**



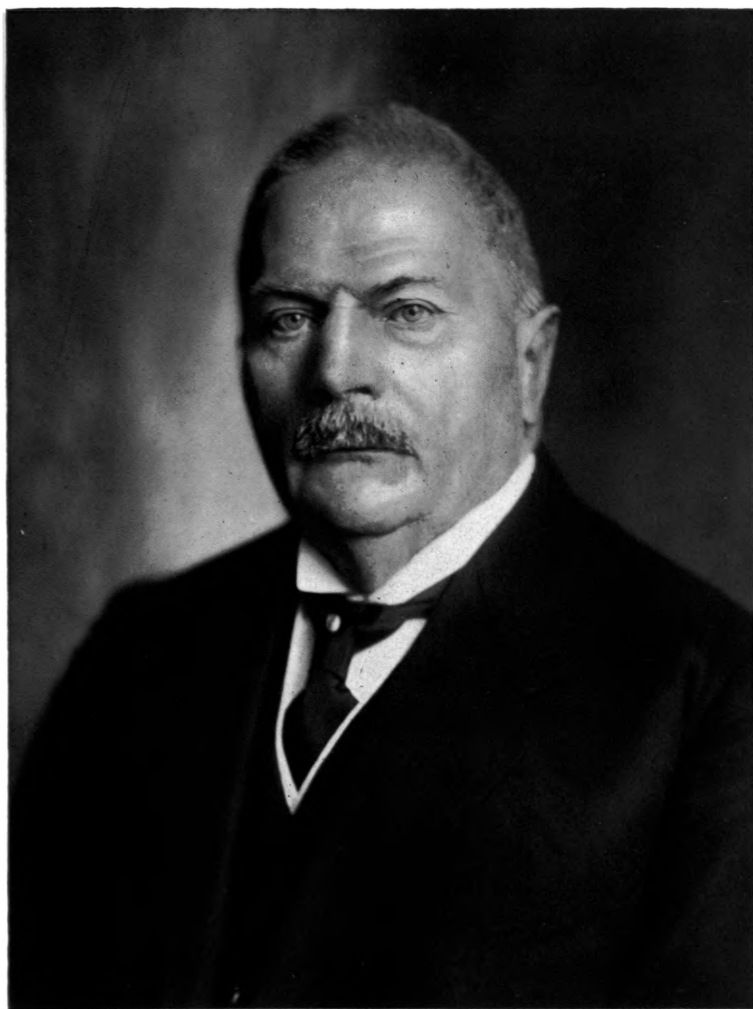
**STUTT GART 1931**  
**E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
**(ERWIN NÄGELE) G. M. B. H.**

Alle Rechte, auch das der Übersetzung, vorbehalten  
Printed in Germany



Druck von Ernst Klett, Stuttgart





Reinhard Brauns.



## Reinhard Brauns als Mineraloge und Petrograph.

Am 20. August 1931 vollendet Reinhard Brauns sein 70. Lebensjahr, für Kollegen, Schüler und Freunde Anlaß genug zur Rückschau auf Anfang und Gestaltung des Weges, den dieser Forscher im Dienst der mineralogischen Wissenschaft gegangen ist, Anlaß auch zur zusammenfassenden Betrachtung der Ziele, denen die stattliche Zahl wissenschaftlicher Arbeiten gegolten hat, Anlaß endlich zur Würdigung der Leistungen, die die Mineralogie in fast allen ihren Teilen diesem Gelehrten verdankt.

Schon des Gymnasiasten Neigung galt der Mineralogie, und ein freundliches Geschick fügte es, daß hier Professor W. Dunker, ein Freund und weitläufiger Verwandter der Eltern, und A. v. Koenen ihm die ersten Führer waren, Dunker beim Sammeln von Mineralien, Koenen auf geologischen Exkursionen in Marburgs Umgebung. Eine Fußgelenkentzündung im Herbst 1877, wohl eine Folge von Überanstrengung auf Exkursionen, zwang Brauns, das Gymnasium zu verlassen und 5 Jahre lang Gipsverband zu tragen. Noch in den ersten Semestern sehen wir den Studenten mit Krücke und Stock in die Vorlesungen gehen, in dem bergigen Marburg gewiß gar oft ein mühevoller Gang. So schmerzlich dieses Mißgeschick den Jüngling aber auch treffen mußte, seine Begeisterung für die Mineralogie vermochte es nicht zu lähmen, ja die unfreiwillige Muße widmete er nun fast ausschließlich der Beschäftigung mit den Mineralien.

Im Herbst 1881 folgte Friedrich Klocke einem Ruf nach Marburg. Mit ihm hielten Mikroskop, Polarisationsinstrument und Goniometer in das Marburger Institut ihren Einzug und wurden unter der Leitung des anregenden Lehrers eine Quelle neuer Aufgaben und Ziele für den eifrigen Schüler. Schon im 2. Semester geht Brauns auf Anregung Klocke's an die Bearbeitung einer von der Philosophischen Fakultät

## VI

gestellten Preisaufgabe, in der eine Untersuchung darüber gefordert wurde, ob der optischen Anomalie gewisser Verbindungen eine geometrische ihrer Kristallformen entspreche. Der Bearbeitung, in der Brauns zur Verneinung einer solchen Beziehung für das untersuchte Material gelangte, wurde der Preis zuerkannt (1883). Zu gleicher Zeit, am Ende seines 3. Semesters, wurde Brauns planmäßiger Assistent am Mineralogischen Institut der Universität Marburg, nachdem er schon im Semester zuvor den beurlaubten Assistenten Dr. Chelius vertreten hatte.

So hatte Brauns, angeregt durch Klocke, sein erstes Arbeitsgebiet gefunden: die optischen Anomalien der Kristalle. Schon bei Bearbeitung jener Preisaufgabe ging er der Frage nach, warum die Kristalle einer Substanz (etwa Bleinitrat) teils einfachbrechend, teils doppelbrechend seien, und seine erste Veröffentlichung (1883) gilt diesem Problem mit dem Ergebnis, daß die Doppelbrechung auf isomorphe Beimischungen zurückzuführen sei.

Für Klocke sollte die Freude über diese Arbeit seines Schülers die letzte Freude an wissenschaftlicher Arbeit sein: er erkrankte bald und starb im Sommer 1884. In Vertretung von Klocke hat dann Brauns seine ersten Vorlesungen und Übungen abgehalten. Das selbstgestellte Thema seiner Doktorarbeit (2) mußte er, ganz auf sich allein angewiesen, bearbeiten. Eine Assistentenstelle in Göttingen, die C. Klein ihm anbot, nahm Brauns nicht an: er konnte sich nicht entschließen, das vertraute Marburger Pflaster zu verlassen.

Die weiteren Arbeiten auf dem Gebiet der optischen Anomalien sind zusammengefaßt in der Bearbeitung einer von der Fürstlich Jablonowski'schen Gesellschaft zu Leipzig durch F. Zirkel gestellten Preisaufgabe. Die bekannte, 1891 erschienene und bis heute noch nicht überholte Arbeit wurde mit dem Preis gekrönt. Durch sie fanden bis dahin bestehende Meinungsverschiedenheiten im wesentlichen einen Ausgleich, und das vom Verfasser als Motto gewählte Goethe-Wort

„Wo Parteien entstehen, hält jeder sich hüben und drüben,  
Viele Jahre vergehn, eh' sie die Mitte vereint“

hat sich auch hier als wahr erwiesen.

Ein zweites Arbeitsgebiet wurden für Brauns die Diabasgesteine im Gebiet der oberen Lahn und Dill. Ende der achtziger Jahre war die Bahn Marburg—Laasphe erbaut und das Gebiet leicht zugänglich geworden. Die Reihe hierher gehöriger Arbeiten wird 1887 eröffnet mit der als Habilitationsschrift eingereichten Untersuchung des Paläopikrits und seiner Serpentin-Neubildungen. Seine 1895 erfolgte Berufung nach Gießen veranlaßte ihn, sich erneut mit dem Gegenstand zu beschäftigen. Auf vielen Wanderungen im Lahn- und Dillgebiet und im Hessischen Hinterland sammelte Brauns unermüdlich Material, und zahlreiche Veröffentlichungen geben hiervon im einzelnen Kenntnis. Nach Unterstützung dieser Arbeiten durch die Preußische Akademie der Wissenschaften konnten Analysen der Diabasgesteine ausgeführt und die Untersuchungen, an denen sich auch Brauns' Gießener Schüler Doermer, Heineck und Reuning mit Erfolg beteiligten, auf eine breitere Grundlage gestellt werden mit dem Ergebnis, daß für eine Reihe dieser Diabase deren essexitische Natur nachgewiesen werden konnte.

Von den optischen Anomalien wurde Brauns durch die polymorphen Stoffe zu chemischen und physikalisch-chemischen Arbeiten geführt. Eine umfassende Behandlung dieses Arbeitsgebiets brachte dann die 1896 erschienene „Chemische Mineralogie“. In diesem Werk ist mit Erfolg der Versuch unternommen, die lebhaft entwickelte Entwicklung der physikalischen Chemie in den achtziger und neunziger Jahren der Mineralogie dienstbar zu machen, und damit der erste wichtige Schritt getan auf dem Wege, der sich in naher Zukunft für das tiefere Verständnis der Mineralien, ihrer Bildung und Umbildung und für den Fortschritt der Mineralogie als so überaus fruchtbar erweisen sollte. Eine der ersten Vorlesungen als Privatdozent in Marburg hatte übrigens schon die chemische Mineralogie zum Gegenstand, und auch nach 1896 folgten Abhandlungen aus diesem Gebiet. Es sei besonders betont, daß dieses Werk bis weit in die Geologie fruchtbringend gewirkt hat und lange Zeit als einzige Zusammenstellung auf dem Gebiete der chemischen Geologie benutzt werden mußte.

Gleichfalls eine der ersten Vorlesungen von Brauns galt den Edelsteinen. Schon im Jahr 1883 hatte er Oberstein

## VIII

besucht. Die auf zahlreichen späteren Besuchen in Idar und Oberstein gesammelten Beobachtungen und Erfahrungen fanden in dem Kapitel „Edelsteine“ in dem Buch „Das Mineralreich“ Verwertung. Aber auch in späterer Zeit stoßen wir auf zahlreiche Arbeiten über Schmucksteine und synthetische Edelsteine. Brauns selbst besitzt eine ausgezeichnete Sammlung synthetischer Edelsteine, und wer je Gelegenheit hatte, ihn über dieses Gebiet sprechen zu hören, der weiß, wie sehr seine Liebe noch heute dem Studium der Edelsteine gehört.

Als Privatdozent hatte Brauns wiederholt ein Repetitorium der Mineralogie gehalten. Diesem und den großen Vorlesungen in Karlsruhe, Gießen, Kiel und Bonn ist die kleine, in der Sammlung Göschen erschienene „Mineralogie“ entsprungen, die seit ihrem ersten Erscheinen 6 Auflagen und mindestens ebenso viele Neudrucke erlebt und in mehr als 100 000 Exemplaren Verbreitung gefunden hat. Selbst ein hervorragender Mineralkenner, hat Brauns von 1886 ab zahlreiche Untersuchungen über einzelne Mineralien veröffentlicht und damit manch wertvollen Beitrag zur Physiographie und Topologie der Mineralien geliefert.

Mit dem Laacher Seegebiet kam Brauns zuerst durch die bei Görzhausen gefundenen Bimssteine (5) in Berührung. Aber wie intensiv ihn gerade dieses Gebiet später einmal beschäftigen sollte, ahnte er wohl kaum, als er es 1885 zum erstenmal durchwanderte. Seit Übernahme des Lehrstuhls an der Universität Bonn (1907) widmete Brauns 15 Jahre der Sammlung jener Mineralien und Gesteine, die als Auswürflinge das Laacher Becken erfüllen, so daß seine Untersuchungen sich auf ein Material von einzigartiger Vollständigkeit gründen konnten. Eine große Zahl petrologisch wichtiger Abhandlungen sowie Tafelwerke mit hervorragenden Mikroaufnahmen sind das Ergebnis dieser Untersuchungen, die uns nicht allein mit den Gesteinen des tieferen Untergrundes vertraut machen in ihrer geradezu erstaunlichen Mannigfaltigkeit, sondern darüber hinaus wertvolle Beobachtungen beibringen über die Umbildung und Neubildung vieler Mineralien unter dem Einfluß von pyrometamorphen Prozessen und von Stoffwanderungen. Diese Arbeiten von Brauns und seinen

Schülern rücken das Laacher Seegebiet in die Reihe der am besten erforschten Eruptivgebiete unseres Kontinents. Wie nah dieser schöne Flecken deutscher Erde auch dem Herzen Brauns' steht, das zeigen die an einen weiteren Leserkreis gerichteten heimatkundlichen Veröffentlichungen, das verspürten aber noch unmittelbarer alle diejenigen, die ihm auf einer seiner zahlreichen geologischen Exkursionen durch dieses Gebiet folgen durften. Ausdrücklich erinnert sei hier an die Exkursion, die der Fünfundsechzigjährige in voller Frische und jugendlicher Begeisterung anlässlich der 12. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1926 führte. Dankbar gedenken jener lehrreichen Tage alle Fachgenossen, die das Vorrecht hatten, sich dieser Führung anzuvertrauen. — Die Forschungen in dem Laacher See-Gebiet sind ebenso wie die Diabasarbeiten nicht ohne engste Berührung mit der Geologie durchgeführt worden. Daß Brauns aber auch bei Exkursionen mit seinen Schülern immer das Gesamtgebiet von Mineralogie und Geologie zu fördern suchte, davon erzählen heute noch die Schüler an seinen verschiedensten Lehrstätten.

Gemeinsam mit Fr. Berwerth und G. Linck hat R. Brauns im April 1908 den Aufruf zur Begründung einer Deutschen Mineralogischen Gesellschaft unterzeichnet, deren Vorsitzender er dann 1921 bis 1924 gewesen ist, und als deren Vertreter er bis 1922 in dem Deutschen Ausschuß für mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterricht an der Neugestaltung der Vorschriften über die Prüfungsordnung mitgewirkt hat.

Nach dem Ableben von Max Bauer im Jahre 1917 trat Brauns in die Redaktion des Neuen Jahrbuches für Mineralogie, Geologie und Paläontologie und des Centralblattes für Mineralogie etc. ein. Zunächst wirkte er nur als Mitredakteur, übernahm dann aber 1921 nach dem Tode von Th. Liebisch die Gesamtedaktion. Wie unermüdlich er seine Kräfte dieser nicht immer dankbaren Arbeit zur Verfügung gestellt hat und heute noch stellt, vermögen die der Redaktion Fernerstehenden kaum zu beurteilen. Peinlichste Ordnung, rascheste Erledigung der Eingänge, genaue Beobachtung aller das N. Jb. und CBl. betreffenden

Vorgänge, das sinngemäße Einfügen von Neuordnungen machen gerade seine Tätigkeit als Hauptschriftleiter dieser so umfangreichen Zeitschriftenreihen so vorbildlich, daß wir ihn noch recht lange an dieser Stelle tätig sehen möchten! — In diesem Zusammenhange ist auch der so umfangreichen referierenden Tätigkeit von Brauns zu gedenken. Auch sie ist so musterhaft, knapp, klar die Hauptdaten zusammenfassend, immer wieder mit treffenden kritischen Bemerkungen durchflochten, daß man sich wundert, wie Brauns daneben noch seine umfangreichen eigenen Untersuchungen durchführen und in zahlreichen Arbeiten niederlegen konnte.

Gedacht werden muß hier auch der verdienstvollen Bemühungen, die Brauns der Erhaltung der „Sammlung Seligmann“ im letzten Jahrzehnt widmete. Nachdem Gustav Seligmann seine Absicht, die Sammlung der Universität Bonn zu vermachen, infolge seines unerwarteten Todes im Jahre 1920 nicht zur Ausführung bringen konnte, bemühte sich Brauns zunächst um die Erwerbung der Sammlung für Bonn. Dieses Ziel konnte infolge der Ungunst der Zeiten nicht erreicht werden. Dagegen ist es Brauns schließlich gelungen, Geheimrat Dr. C. Bosch für die Erwerbung dieser einzigartigen Sammlung zu gewinnen und so deren Erhaltung für Deutschland zu sichern. Die Sammlung ist jetzt in Heidelberg im Hause des Eigentümers aufgestellt und steht erfreulicherweise nach wie vor für wissenschaftliche Arbeiten zur Verfügung (154). Die deutschen Mineralogen aber sind Reinhard Brauns für seine nie erlahmenden Bemühungen in dieser Angelegenheit dankbar und freuen sich mit ihm des Erfolges.

E. Kaiser. E. Lehmann. H. Schneiderhöhn. O. Weigel.

### Wissenschaftliche Laufbahn und Ehrungen.

- 1881—1884. Studium in Marburg.
1885. 17. Febr. Doktordiplom.
1887. April. Habilitation an der Universität Marburg.
1894. 1. April. Ordentlicher Professor für Mineralogie und Geologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe.
1895. 1. April. Ordentlicher Professor für Mineralogie und Geologie an der Universität Gießen.
1904. 1. Okt. Ordentlicher Professor für Mineralogie und Geologie an der Universität Kiel.
1907. 1. April. Ordentlicher Professor für Mineralogie und Petrographie an der Universität Bonn.
1907. Oktober. Honorarprofessor an der Landwirtschaftlichen Akademie, später Landwirtschaftlichen Hochschule Bonn-Poppelsdorf, bis Oktober 1929.
1909. Juni. Berufung an die Universität Leipzig abgelehnt.
1909. August. Ernennung zum Geheimen Bergrat.
1917. „ Korrespondierendes Mitglied der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt.
1921. August. Ehrenmitglied des Naturwissenschaftlichen Vereins Koblenz.
1926. „ Mitglied der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch Deutschen Akademie der Naturforscher zu Halle.
1926. „ Ehrenmitglied der Mineralogical Society of London.
1927. „ Auswärtiges Mitglied der Norwegischen Akademie der Wissenschaften, Oslo.
1929. „ Ehrenmitglied der American Society of Mineralogy.
-

## Veröffentlichungen.

### I. Selbständig erschienene Werke.

1. Die optischen Anomalien der Kristalle. Mit 6 Tafeln. Leipzig 1891. S. Hirzel. Als Preisschrift gekrönt und herausgegeben von der Fürstlich Jablonowski'schen Gesellschaft.
  2. Mineralogie. Mit 130 Abbildungen. Sammlung Göschel. 1. Aufl. 1893. 6. Aufl. 1929. Etwa ebenso viele Neudrucke.
  3. Chemische Mineralogie. Leipzig 1896. Chr. Tauchnitz. Russische Übersetzung von F. Loewinson-Lessing. 1904.
  4. Anleitung zum Bestimmen von Mineralien. Von der 4. Aufl. 1898 an bis zum Neudruck der 8. Aufl. 1930. Gießen, Verlag Töpelmann.
  5. Das Mineralreich. Mit 73 Farbentafeln, 14 Lichtdrucktafeln und 4 Kunst-  
drucktafeln. Stuttgart 1903. Unveränderter Neudruck EBLingen und  
München 1923. I. F. Schreiber.  
Italienische Ausgabe, besorgt von Ettore Artini, Mailand 1905.  
Russische Ausgabe. St. Petersburg 1906.  
Tschechische Ausgabe. Prag 1906.  
Englische Ausgabe, besorgt von L. J. Spencer, London 1912.
  6. Die kristallinen Schiefer des Laacher Seegebietes und ihre Umbildung  
zu Sanidinit. Mit 18 Tafeln Mikrophotographien. Stuttgart 1911.  
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
  7. Vulkane und Erdbeben. Mit 74 Abbildungen im Text und 6 Tafeln.  
Leipzig 1913. Quelle u. Meyer.
  8. Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete mit besonderer  
Berücksichtigung ihrer Bildung und Umbildung. Mit 160 Mikro-  
photographien auf 40 Tafeln, 3 Porträts und 32 Figuren im Text.  
Stuttgart 1922. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
  9. Flüssige Kristalle und Lebewesen. 170 Referate aus dem N. Jb. und  
CBL. f. Min., Geol. und Pal. Mit einer Einführung dazu zusammen-  
gestellt von R. Brauns. Mit einem Bildnis von Otto Lehmann.  
Stuttgart 1931. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
-



## II. Abhandlungen, Mitteilungen und Vorträge in Zeitschriften und Zeitungen.

Abkürzungen: N. Jb. = Neues Jahrbuch für Mineralogie  
 CBl. f. Min. = Centralblatt für Mineralogie  
 Z. g. G. = Zeitschrift d. Deutschen geolog. Gesellschaft  
 N. V. = Verhandlungen d. Naturhist. Vereins der  
 preußischen Rheinlande und Westfalen.

1883.

1. Über die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär kristallisierenden Salze. N. Jb. 1883. II. 102—111.

1885.

2. Einige Beobachtungen und Bemerkungen zur Beurteilung optisch anomaler Kristalle. N. Jb. 1885. I. 96—118. Inaugural-Dissertation. Marburg 1885.

1886.

3. Ein Beitrag zur Kenntnis der Strukturflächen des Sylvin. N. Jb. 1886. I. 224—233.
4. Manganit von Oberstein an der Nahe. N. Jb. 1886. I. 252.
5. Bimssteine auf primärer Lagerstätte von Görzhausen bei Marburg. Z. g. G. 1886. 234—236.
6. Über die Verwendbarkeit des Methylenjodids bei petrographischen und optischen Untersuchungsmethoden. N. Jb. 1886. II. 72—78.

1887.

7. Studien über den Paläopikrit von Amelose bei Biedenkopf und dessen Umwandlungsprodukte. N. Jb. Beil.-Bd. V. 275—329.
8. Zur Frage der optischen Anomalien. N. Jb. 1887. I. 47—57.
9. Über Winkelschwankungen isotroper und doppelbrechender regulärer Kristalle. N. Jb. 1887. I. 138—146.
10. Was wissen wir über die Ursachen der optischen Anomalien? Vortrag zum Zweck der Habilitation am 1. März vor der philosophischen Fakultät der Universität Marburg gehalten; mit Erweiterungen. N. V. 1887. 510—537.
11. Über die Bedeutung der Morphotropie für die Mineralogie. Sitzgsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg. 16. August 1887.

1888.

12. Eine einfache Methode, Methylenjodid zu klären. N. Jb. 1888. I. 213—214.
13. Mineralien und Gesteine aus dem hessischen Hinterlande. 1. Paläopikrit, Webskyit und Granat von Bottenhorn. 2. Pseudomorphose von Kalkspat nach Olivin und Chrysotil. Z. g. G. 1888. 465—482.

1889.

14. Mit Bauer: Beitrag zur Kenntnis der kristallographischen und pyroelektrischen Verhältnisse des Kieselzinkerzes. I. Kristallographische Verhältnisse von R. Brauns. S. 1—9. II. Die Verhältnisse d. Pyroelektrizität von M. Bauer. S. 10—28. N. Jb. 1889. I. 1—28.
15. Über Ätzfiguren an Steinsalz und Sylvin. Zwillingstreifung bei Steinsalz. N. Jb. 1889. I. 113—129.
16. Mineralien und Gesteine aus dem Hessischen Hinterland. II. 3. Diabas mit geflossener Oberfläche (Strick- oder Gekröselava) von Quotshausen. 4. Diabasglas und Variolit als randliche Ausbildungsform zweier übereinander geflossener Diabasströme von Homertshausen. 5. Systematik der Diabas-, Melaphyr- und Basaltgesteine. Z. g. G. **41**. 1889. 491—544.

1890.

17. Über die Entstehung der sog. Rutschflächen im bunten Sandstein der Umgebung von Marburg. I. N. Jb. 1890. I. 97. II. N. Jb. 1890. II. 190—191.

1891.

18. Noch einmal über die „Spiegel“ im Buntsandstein der Gegend von Marburg. N. Jb. 1891. I. 268—269.
19. Kristallographisch-optische Beobachtungen an Chlor- und Bromzimmtaldehyd. N. Jb. 1891. II. 12—20.

1892.

20. Die optischen Anomalien der Kristalle. N. Jb. 1892. I. 198—209.
21. Hauyn in den Bimssanden der Umgegend von Marburg. Z. g. G. 1892. 149—150.
22. Eine Bemerkung zur Abhandlung von E. Mallard: Sur le grenat Pyrénéite. N. Jb. 1892. I. 217—219.
23. Mit I. W. Retgers: Zur Isomorphiefrage in der Dolomitreihe. N. Jb. 1892. I. 210—216.
24. Über das Verhalten der Titansäure gegen Phosphorsalz vor dem Lötrohr. N. Jb. 1892. II. 237—238.
25. Albit, Analcim, Natrolith, Prehnit und Kalkspat, Verwitterungsprodukte eines Diabases von Friedensdorf bei Marburg. N. Jb. 1892. II. 1—24.

1893.

26. Mit F. Graeff: Zur Kenntnis des Vorkommens körniger Eruptivgesteine bei Cingolina in den Euganeen bei Padua. N. Jb. 1893. I. 124—133.

1894.

27. Betrachtung über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-Chlorit- und Glimmergruppe. N. Jb. 1894. I. 205—244.
28. Über Nachbildung von Anhydrit. N. Jb. 1894. II. 257—264.

1895.

29. Über die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin. Zs. f. anorgan. Chemie. **8**. 1895. 348—351.
30. Einige Bemerkungen zu dem von Herrn Ben Saude gegebenen Beitrag zu einer Theorie der optischen Anomalien der regulären Kristalle. N. Jb. 1895. II. 133—143.

1896.

31. Über Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkt von Mineralien, ihrer Zonenstruktur und Ausscheidungsfolge in Ergußgesteinen. Temperatur der Laven. Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitt. XVII. 1897. 485—491.
32. Die optischen Anomalien der Mischkristalle von chlor- und bromsaurem Natron. Berichte d. Oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilk. zu Gießen. 1896.
33. Nachruf auf A. Streng. Leopoldina 1898.

1897.

34. Über Polymorphie und die optischen Anomalien von chlor- und bromsaurem Natron. N. Jb. 1898. I. 40—59.
35. Eine mikrochemische Reaktion auf Salpetersäure. N. Jb. 1897. I. 73.
36. Neue verdeckt liegende Kreuzprismenbewegung der Mikroskoptische. Zs. f. wissensch. Mikroskopie u. f. mikroskop. Technik. **14**. 1897. 11—13.

1898.

37. Ein neues Kontaktgestein aus dem Kaiserstuhl. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilk. 1898.
38. Diopsid (Salit) als Verwitterungsprodukt im Paläopikrit von Medenbach bei Herborn. N. Jb. 1898. II. 79—88. Mit 2 Tafeln Mikrophotographien.

1899.

39. Ein neues Kontaktgestein aus dem Kaiserstuhl. N. Jb. 1899. I. 79—92. Mit 2 Tafeln Mikrophotographien.
40. Beobachtungen über die Kristallisation des Schwefels aus seinem Schmelzfluß. N. Jb. Beil.-Bd. XIII. 39—89. Mit 7 Tafeln Mikrophotographien.

1901.

41. Über das Verhältnis von Conchit zu Aragonit. CBl. f. Min. 1901. 134—135.

1902.

42. Ungewöhnlich lange Beständigkeit einiger Schwefelmodifikationen. CBl. f. Min. 1902. 7—9.

1903.

43. Asche des Vulkans Santa Maria in Guatemala. CBl. f. Min. 1903. 132—134.
44. Über die Asche des Vulkans Santa Maria in Guatemala. CBl. f. Min. 1903. 290.
45. Projektionsapparat für den mineralogischen Unterricht. N. Jb. 1903. II. 1—10.

1904.

46. Der oberdevonische Pikrit und die aus ihm hervorgegangenen Neubildungen. N. Jb. Beil.-Bd. XVIII. 285—334. Mit 8 Tafeln.
47. Geschichte des mineralogischen Unterrichts an der Universität Gießen. Rektoratsrede 1904.

1905.

48. Zirkon aus Tasmanien. CBl. f. Min. 1905. 483—485.
49. Saphir aus Australien. Ungewöhnlich großer Kristall von Saphir und Rubin. CBl. f. Min. 1905. 588—592.
50. Ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen prismatischen Schwefels. CBl. f. Min. 1905. 678.
51. Über Neubildung von Schwefelkies. CBl. f. Min. 1905. 714—716.
52. Der oberdevonische Deckdiabas, Diabasbomben, Schalstein und Eisenerz. N. Jb. Beil.-Bd. XXI. 302—324. Mit 7 Tafeln.
53. Die zur Diabasgruppe gehörenden Gesteine des Rheinischen Schiefergebirges. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1905. XXX. 630—638.

1906.

54. Vesuviasche an der Ostsee. CBl. f. Min. 1906. 321—327.
55. Warum sind Zinngeräte aus der Bronzezeit selten? Aus der Natur. I. 1906. H. 24.
56. Saphir von Ceylon und von Australien. N. Jb. 1906. I. 41—51. Mit 1 Tafel.
57. Über Eisenkiesel von Warstein in Westfalen. N. Jb. Beil.-Bd. XXI. 447—467. Mit 7 Tafeln.

1907.

58. Lichtschein bei Granat, Zirkon und Saphir. N. Jb. 1907. I. 13—20. Mit 2 Tafeln.
59. Junge und alte Vulkane in Deutschland. Aus der Natur. II. 1907. H. 19.

1908.

60. Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte. CBl. f. Min. 1908. 97—104.
61. Gediegenes Kupfer und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte. CBl. f. Min. 1908. 705—709.
62. Die Färbung der Mineralien und ihre wahrscheinlichen Ursachen. Aus der Natur. III. H. 24.

1909.

63. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der devonischen Eruptivgesteine im Gebiete der Lahn und Dill. I. Die Eruptivgesteine des Mitteldevons. N. Jb. Beil.-Bd. XXVII. 261—325.
64. Über Pyromorphit, insbesondere aus der Umgebung von Rheinbreitbach. Cbl. f. Min. 1909. 257—264.
65. Sanidin vom Leilenkopf bei Niederlützingen. N. Jb. 1909. I. 43—59.
66. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der devonischen Eruptivgesteine im Gebiete der Lahn und Dill. II. Die Eruptivgesteine des Oberdevons. N. Jb. 1909. Beil.-Bd. XXVIII. 379—420.
67. Die Brechungsexponenten einiger künstlicher Edelsteine. Cbl. f. Min. 1909. 673—677.
68. Der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung von Sanidin, Zirkon und Quarz. Kristallform des Zirkons aus Sanidinit vom Laacher See. Cbl. f. Min. 1909. 721—728.
69. Künstliche Edelsteine. Aus der Natur. IV. 647—655.
70. Künstliche Edelsteine. II. Aus der Natur. V. 51—53.
71. Künstliche Edelsteine III. Aus der Natur V. 475—476.
72. Neue Beobachtungen über die Ausbruchstellen der Bimssteine und die Beschaffenheit des tieferen Untergrundes im Laacher Seegebiet. Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk. v. 8. XII. 1909.

1910.

73. Künstliche Edelsteine und der Edelsteinhandel. 4. Mitteilung. Aus der Natur. VI. 481—489 u. 534—541.
74. Bemerkung über den Nephrit im Harz. Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk. v. 11. VII. 1910.

1911.

75. Über Laacher Trachyt und Sanidinit. Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk. v. 16. I. 1911.
76. Die Vorschriften der Prüfungsordnungen für Mineralogie mit Geologie, Chemie und verwandte Fächer und die Vorschläge der Unterrichtskommission. Fortschr. d. Min. Bd. I. 3—20.
77. Die Ursache der Färbung dilut gefärbter Mineralien und der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung. Fortschr. d. Min. I. 129—140.
78. Die Änderung des optischen Achsenwinkels in Gips bei höherer Temperatur. Cbl. f. Min. 1911. 401—405.
79. Eine Bemerkung zu der Mitteilung von O. Mügge über einen Eisenkiesel von Suttrop bei Warstein. Cbl. f. Min. 1911. 465—466.
80. Zwei Generationen von Andalusit in kristallinen Schiefen aus dem Laacher Seegebiet. N. Jb. 1911. II. 1—10. Mit 2 Tafeln.
81. Ein großer Uranpecherzkristall aus Deutsch-Ostafrika. Cbl. f. Min. 1911. 689—690.

## XVIII

82. Andalusitführende Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet und ihre Umwandlung durch Dynamometamorphose und Pyrometamorphose. *Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte. Karlsruhe* 1911. II. 1. Sitzg. v. 26. Sept.
83. Über eine natürliche Bildungsweise von Korund. *Aus der Natur*. VII. 1911. 513—523. Mit 7 Abbildungen.

1912.

84. Vorträge in der Niederrheinischen Gesellschaft v. 15. I. 1912: Ungewöhnlich niedriges spez. Gewicht bei Quarz. *Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk.* 1913. 2—3.
85. Anwendung des spezifischen Gewichts bei Untersuchung von Schmirgel.
86. Amethyst-Quarzkristall aus der Provinz Coyaz in Brasilien. *Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk.* 1913. 3—4.
87. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für mathem.-naturwissenschaftlichen Unterricht im Jahre 1911. *Fortschr. f. Min.* Bd. II. 4—8.
88. Feueropal von Simav in Kleinasien. *Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk.* Bonn 1913. 2.
89. Ferdinand Zirkel †. *CBl. f. Min.* 1912. 513—521.
90. Die chemische Zusammensetzung granatführender kristalliner Schiefer. Cordieritgesteine und Sanidinite aus dem Laacher Seegebiet. Ein Beitrag zur Lehre der Metamorphose. Mit 2 Tafeln. *N. Jb. Beil.-Bd. XXXIV.* 1912. 85—175.

1913.

91. Cancrinit- und nephelinführende Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet. *N. Jb. Beil.-Bd. XXXV.* 1913. 119—220. Mit 9 Tafeln.
92. Farben der Mineralien. *Handwörterbuch d. Naturwissenschaften.* III. Bd.
93. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für mathem.-naturwiss. Unterricht im Jahre 1912. *Fortschr. d. Min.* Bd. III. 1913. 5—10.
94. Das Vorkommen von Eisensulfiden in den Basalten des Niederrheins im Lichte der neuesten aus dem Carnegie-Institut hervorgegangenen Untersuchungen von Allen, Crenshaw u. Johnston. *Sitzgsber. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk.* v. 2. VI. 1913.
95. Absorptionserscheinungen des Trasses. *Sitzgsb. d. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilk.* v. 2. VI. 1913.
96. Künstliche Schmucksteine. *Handwörterbuch d. Naturwissenschaften.* VIII. Bd.

1914.

97. Flüssige Kristalle. *Handwörterbuch d. Naturwissenschaften.* V. Bd.
98. Hugo Laspeyres. Nekrolog in der *Universitätschronik.*
99. Skapolithführende Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet. *N. Jb. Beil.-Bd. XXXIX.* Festband Bauer, 79—125. Mit 2 Tafeln.

1915.

100. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für mathematurwissenschaftlichen Unterricht in den Jahren 1913/14. Fortschr. d. Min. Bd. V. 1—16.

1916.

101. Über den Apatit aus dem Laacher Seegebiet. Sulfatapatit und Carbonatapatit. N. Jb. Beil.-Bd. XLI. 1916. 60—92. Mit Tafel III.
102. Der Laacher Trachyt und seine Beziehung zu anderen Gesteinen des Laacher Seegebietes. N. Jb. Beil.-Bd. XLIV. 1916. 420—502. Mit Tafel 13 u. 14.

1917.

103. Neue skapolithführende Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet. Die Brechungsexponenten des Sulfatskapoliths. N. Jb. 1917. I. 9—44. Mit Tafel II u. III.
104. Über aufgewachsene Karlsbader Zwillinge von Sanidin vom Laacher See. N. Jb. 1917. II. 45—49. Mit Tafel IV.

1918.

105. Nachruf auf Max Bauer. CBl. f. Min. 1918. 73—84.
106. Das Schicksal des Meteoreisens von Obernkirchen. CBl. f. Min. 1918. 325—328.
107. Der erste aus der Rheinprovinz bekannt gewordene Meteorstein. Köln. Zeitg. v. 24. Dez. 1918. Nr. 1174.

1919.

108. Nekrolog auf H. Uhlig. CBl. f. Min. 1919. 63—64 und Chronik der Universität Bonn.
109. Einige bemerkenswerte Auswürflinge und Einschlüsse aus dem nieder-rheinischen Vulkangebiet. CBl. f. Min. 1919. 1—14.
110. Einige Mitteilungen über Quarz. N. Jb. 1919. 29—50. Mit Tafel II und III.
111. Geschichte des Mineralogischen Instituts und Museums der Universität Bonn. Die Naturwissenschaften. 1919. 555—559.
112. Ein bei Forsbach, Bezirk Köln gefallener Meteorstein. N. V. 75. 1918. Bonn 1919. Mit 2 Tafeln.

1920.

113. Die in Deutschland nachweisbaren Reste des unveränderten Bitburger Eisens. CBl. f. Min. 1920. 1—9.
114. Die Vorschriften der neuen Prüfungsordnungen für Mineralogie und Geologie und verwandte Fächer. Fortschr. d. Min. Bd. VI. 1920. 1—14.
115. Der Rheinische Trass und andere Tuffsteine aus dem Laacher Seegebiet mit besonderer Berücksichtigung seiner chemischen und mineralogischen Zusammensetzung und seiner Verwendung. Der Bauingenieur. I. Jahrg. Juni u. Juli 1920.
116. Nachruf auf G. Seligmann. CBl. f. Min. 1920. 366—368.

1921.

117. Die phonolithischen Gesteine des Laacher Seegebietes und ihre Beziehungen zu anderen Gesteinen dieses Gebietes. N. Jb. Beil.-Bd. XLVI. 1921. 1—116. Mit Tafel I.
118. Die Entstehung des Siebengebirges in dem von Stürtz besorgten Führer.
119. Bildung und Beständigkeit von Modifikationen polymorpher Körper unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur. CBl. f. Min. 1921. 225 bis 229.

1922.

120. Der Rheinische Trass und der Ettringer Tuffstein. Eine Entgegnung. Der Bauingenieur, Mai 1922.
121. Die Entstehung des Laacher Sees, auf einer Tageswanderung besprochen. Rheinische Heimatbücher H. 5. Am Laacher See. Bonn 1922.

1923.

122. Injizierte metamorphe Schiefer aus dem Laacher Seegebiet. CBl. f. Min. 1923. 449—463.

1924.

123. Mit Adele Brauns: Die chemische Zusammensetzung von Harringtonit. CBl. f. Min. 1924. 545—548.
124. Desgl.: Ein Kalkzeolith aus der Gruppe der Glimmerzeolithe vom Schellkopf bei Brenk (oberes Brohltal). CBl. f. Min. 1924. 549—551.
125. Alfred Bergeat †. CBl. f. Min. 1924. 705—711.

1925.

126. Ein Quarzwilling nach  $\xi$ , Rutil und Topas vom Bom Jesus dos Meiras, Provinz Bahia, Brasilien. CBl. f. Min. 1925. A. 65—69.
127. Mit Adele Brauns: Ein Carbonatit aus dem Laacher Seegebiet. CBl. f. Min. 1925. A. 97—101.
128. Zur Erhaltung des Laacher Sees. Köln. Zeitung.

1926.

129. Primärer Calcit in Tiefengesteinen oder Verdrängung der Silikate durch Calcit? CBl. f. Min. 1926. A. 1—8.
130. Mit Adele Brauns: Sillimanit, nicht Mullit, in den Gesteinen der Niederrheinischen Vulkangebiete. CBl. f. Min. 1926. A. 9—14.
131. Die Bedeutung des Laacher Sees in mineralogischer und geologischer Hinsicht. „Aus Natur und Heimat“. Bonn 1926. 15—41.
132. Die Brechungsexponenten des synthetischen grünen Korundes. CBl. f. Min. 1926. A. 233—234.
133. Mit Adele Brauns: Tropfsteine aus dem Botanischen Garten der Universität Bonn. CBl. f. Min. 1926. A. 234—236.
134. Desgl.: Über die Kalkeinschlüsse in der Basaltlava von Mayen. CBl. f. Min. 1926. A. 237—239.
135. Die Meteoritensammlung der Universität Bonn. N. V. 1926. 83, 160—188.



1927.

136. Die Brechungsexponenten des synthetischen hellblauen Spinells. CBl. f. Min. 1927. A. 265—267.
137. Bericht über die Exkursionen anlässlich der 12. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1926 zu Duisburg. Fortschr. d. Min. Bd. XI. 285—288.

1928.

138. Die chemische Zusammensetzung von Augit und Biotit je aus tephritischer Lava und aus Laacher Trachyt. N. Jb. Beil.-Bd. LVII. Festband Mügge. 131—138.
139. Die chemische Zusammensetzung der Basaltlaven des Laacher Seegebietes. N. Jb. Beil.-Bd. LVI. 468—498.
140. Die bautechnisch verwertbaren Gesteinsarten des Laacher Seegebietes. Steinbruch und Sandgrube. 1928. Nr. 19—21.
141. Friedrich August Streng, Mineraloge und Geologe, 1830—1897. Hessische Biographien. Bd. III. Liefg. 1. 1928.
142. Namen und Bezeichnung der Natursteine, der synthetischen Steine und der Imitationen. Vortrag, 19. September 1928. Idar. Das Fachblatt, Mitteilungen des Reichsverbandes deutscher Juweliere, Gold- und Silberschmiede. Jahrg. 21. H. 21.
143. Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn.  
 I. Die Bezeichnung verschiedener Kristallarten eines polymorphen Stoffes.  
 II. Zirkon von Mongka in Hinterindien.  
 III. Chalkographische Untersuchung von zwei Wismuterzen aus Sachsen.  
 IV. Beobachtungen an Schmelzbasalt.  
 CBl. f. Min. 1928. A. 341—351.

1929.

144. Über „Transvaal-Jade“ und andere „Jade“. Deutsche Goldschmiedezeitung 1929. 32. Jahrg. Nr. 3. 30—31.
145. Noch einmal über „Jade“. Deutsche Goldschmiedezeitung 1929. Nr. 13.
146. Über Aventurin. Deutsche Goldschmiedezeitung 1929. Nr. 29.
147. Über Nephrit, Jade und Jadeit. Mitteilg. d. Ver. Deutsch. Schmucksteinfreunde, E. V. Krefeld 1929. Nr. 23.
148. Die Bestimmung der Schmucksteine nach ihrer Dichte. Deutsche Goldschmiedezeitung 1929. Nr. 43.
149. Einige Beispiele für zyklische Zwillingsbildungen. CBl. f. Min. 1929. A. 357—366.
150. Die Entstehung des Laacher Sees und die Ausbruchsstellen der weißen Bimssteine und des Trasses. CBl. f. Min. 1929. B. 593—601.

1930.

151. Die Mineralien der Grube Ferdinand bei Oberscheld (Dillkreis), insbesondere über Kupferpecherz. CBl. f. Min. 1930. A. 4—14.
152. Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet und ihre wissenschaftliche Bedeutung. Kohlensäurequellen in diesem Gebiet. Steinbruch und Sandgrube. XXIX. Jahrg. Nr. 11. 15. April 1930. Halle.
153. Der Vulkan Rodderberg bei Mehlem. Nachrichtenblatt für rheinische Heimatpflege. 2. Jahrg. 1930.
154. Die Sammlung Seligmann. CBl. f. Min. 1930. A. 318—319.
155. Einige Bemerkungen zu dem in Litauen niedergefallenen Meteoriten. CBl. f. Min. A. 1930. 401—407.

1931.

156. Die chemische Zusammensetzung und der Mineralbestand der Eukrite. CBl. f. Min. 1931. A. 18—23.
  157. Karl Busz †. CBl. f. Min. 1931. A. 57—61.
  158. Zur künstlichen Herstellung von Diamant. CBl. f. Min. 1931. A. 218—219.
  159. Flüssige Kristalle und Lebewesen. CBl. f. Min. 1931. A. 256.
-

## Inhalt.

	Seite
Reinhard Brauns als Mineraloge und Petrograph . . . . .	V—XXII

### Kristallographie und Kristallstruktur.

Leonhardt, J.: Über röntgenoptische Anomalien der Kristalle. (Mit Tafel I, 2 Textabbildungen und 1 Tabelle) . . . . .	1— 18
Goldschmidt, Victor: Binder bei regelmäßigen Verwach- sungen. (Mit 3 Textabbildungen) . . . . .	19— 26
Himmel, Hans und Mary W. Porter: Kristallographische Studien an künstlichem Zinnerz. (Mit Tafel II und 4 Textabbildungen) . . . . .	27— 34
Rösch, Siegfried: Über Feinstrukturen im Reflexbild. (Mit Tafel III—VI). . . . .	35— 46

### Kristallphysik.

Ernst, E.: Zur Bestimmung des optischen Charakters doppel- brechender Kristalle im konvergenten polarisierten Licht. (Mit 5 Textabbildungen) . . . . .	47— 66
Himmel, Hans: Optische Bestimmungen an Zinnstein. (Mit Mit 3 Tabellen) . . . . .	67— 70
Beger, P. J.: Optische Messungen am Titanaugit des Löbauer Berges. (Mit Tafel VII, 3 Textabbildungen, mehreren Tabellen und 3 Diagrammen) . . . . .	71—106
Koenigsberger, J.: Reflexion senkrecht zu Flächen optisch einachsiger und rhombischer, stark absorbierender Kri- stalle . . . . .	107—122
Berek, M.: Die Schnittkurven der komplexen Indikatrix ab- sorbierender Kristalle mit ihren reellen Symmetrieebenen. (Mit 3 Textabbildungen) . . . . .	123—136
Cissarz, Arnold: Optische Messungen an Antimonglanz. (Mit 2 Textabbildungen und 1 Tabellenbeilage) . . . . .	137—162
Mügge, O. und F. Heide: Einfache Schiebungen am Anorthit. (Mit Tafel VIII und 6 Textabbildungen) . . . . .	163—170
Rinne, Friedrich: Zur Frage der natürlichen mechanischen Deformation von Steinsalzkristallen. (Mit Tafel IX und X, sowie 8 Textabbildungen) . . . . .	171—186

**Mineral- und Kristallchemie.**

Philipsborn, H. v.: Über komplexe Carbonspäte. (Mit 2 Textabbildungen und 4 Tabellen) . . . . .	187—196
Jung, H.: Über „molybdänhaltigen Stolzit“ von Zinnwald i. Sa. (Mit Tafel XI und 5 Tabellen) . . . . .	197—216
Barth, Tom. F. W.: Pyroxen von Hiva Oa, Marquesas-Inseln und die Formel titanhaltiger Augite . . . . .	217—224
Goßner, B.: Über die chemische Zusammensetzung in der Granatgruppe . . . . .	225—234
Machatschki, F.: Über den Steenstrupin. (Mit 2 Tabellen)	235—250
Schiebold, E.: Über die Isomorphie der Feldspatminerale. (Mit 15 Textabbildungen, 11 Tabellen und 1 Tabellenbeilage) . . . . .	251—320

**Physikalisch-chemische Mineralogie.**

Weigel, O. und F. Kayßer: Über die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten im elektrischen Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann. (Mit Tafel XII, 4 Textabbildungen und 7 Tabellen) . . . . .	321—396
---	---------

**Spezielle Mineralogie.**

Ehrenberg, H.: Der Aufbau der Schalenblenden der Aachener Bleizinkerzlagertstätten und der Einfluß ihres Eisenhaltiges auf die Mineralbildung. Zugleich ein Beitrag zur mikroskopischen Diagnose von Wurtzit und Zinkblende. (Mit 8 Figuren auf Tafel XIII—XVI) . . . . .	397—422
Rimann, Eberhard: Über ein bemerkenswertes Vorkommen von Anatas, Zirkon und einem Vanadinniobat aus Nordbrasilien. (Beiträge zur Mineralogie von Brasilien Nr. 2)	423—436
Obenauer, Kurt: Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn. 80. Über die Aragonite aus Drusenräumen niederrheinischer Basalte. (Mit 2 Textabbildungen und 1 Textbeilage) . . . . .	437—442
Chudoba, Karl: Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn. 79. Über die Feldspäte der „Sanidinite“ aus dem Laacher Seegebiet. (Mit 7 Textabbildungen und 3 Tabellen) . . . . .	443—476
Mauritz, B.: Die Zeolithminerale der Basalte des Plattenseegebietes in Ungarn. (Mit 16 Textabbildungen) . . . . .	477—494
Schwarzmann, Max: Datolith vom Urenkopf bei Haslach (Kinzigtal). (Mit 4 Textabbildungen und 1 Tabelle) . . . . .	495—504

**Petrographie.**

Johannsen, Albert: The average chemical compositions of various rock-types. (With 2 figures and 5 tables) . . . . .	505—516
---	---------

Ahrens, Wilhelm: Altersfolge und Kennzeichnung der verschiedenen Trachyttuffe des Laacher Seegebietes. (Mit 1 Textabbildung) . . . . .	517—548
Lehmann, E.: Beiträge zur Kenntnis der varistischen Gesteins- und Mineralprovinz im Lahn-Dillgebiet. (Mit Tafel XVII—XXII und 8 Textabbildungen) . . . . .	549—592
Klemm, G.: Über den Hornblendebasalt von Mitlechtern im Odenwald. (Mit Tafel XXIII) . . . . .	593—602
Erdmannsdörffer, O. H.: Zur Petrographie des Silvretta-kristallins. (Mit 4 Textabbildungen) . . . . .	603—614
Streckeisen, A.: Über das Nephelinsyenitmassiv von Ditro (Rumänien). (Mit 2 Textabbildungen und 1 geologischen Skizze (Tafel XXIV) . . . . .	615—628
Bernauer, F.: Zur Kenntnis der Brotkrustenhomben von Vulcano. (Mit Tafel XXV—XXVII, 5 Textabbildungen und 2 Tabellen) . . . . .	629—648
Tschirwinsky, Peter: Obsidian aus Karatschai- und Kabarda-Balkarien-Autonomgebieten im nördlichen Kaukasus. (Mit Tafel XXVIII) . . . . .	649—662

#### Geochemie und Minerallagerstätten.

Fersmann, A.: Geochemische Diagramme. (Mit 5 Textabbildungen). . . . .	663—680
Ramdohr, Paul: Zinkblende als Einschluß in Basalt. (Mit Tafel XXIX) . . . . .	681—690
Frebold, Georg: Über eine bemerkenswerte Paragenese von Brauneisen, Magnetkies und Pyrit mit Bitumen in Schichten der Unteren Kreide von Ahlem bei Hannover. (Mit 1 Textabbildung) . . . . .	691—700
Schneiderhöhn, H.: Mineralbestand und Gefüge der Manganerze von Postmasburg, Griqualand-West, Südafrika. (Mit 17 Figuren auf Tafel XXX—XXXVIII) . . . . .	701—726
Kaiser, Erich: Zur Frage der Entstehung der Manganerzlagertstätten von Postmasburg in Griqualand-West, Südafrika. (Mit 1 Textabbildung) . . . . .	727—738

#### Regionales.

Schottler, W.: Die Bedeutung der Spalten für den Aufbau des vulkanischen Vogelsberges und seine Ausgestaltung als Schollengebirge. (Mit 1 Karte im Maßstab 1 : 100 000 [Tafel XXXIX]) . . . . .	739—758
Hibsch, J. E.: Über Nachwirkungen des tertiären Vulkanismus und artesische Brunnen in Nordböhmen. (Mit 1 Textabbildung und 4 Tabellen) . . . . .	759—774

Reuning, E.: Der Ursprung der Küstendiamanten Süd- und Südwestafrikas. (Mit 1 Karte [Tafel XI], Tafel XII bis XLIV und 5 Textabbildungen) . . . . . 775—828

**Experimentelle Geologie.**

Cloos, Hans: Einige Versuche zur Granittektonik. (Mit 6 Figuren auf Tafel XLV—XLVI) . . . . . 829—836

**Mineralogische Sammlungen.**

Heineck, Friedrich: Die mineralogische Schausammlung des Naturhistorischen Museums in Wiesbaden. Eine Methodik zur Ausgestaltung der mineralogischen Schausammlungen öffentlicher Museen. (Mit 3 Textabbildungen) . 837—850

# Über röntgenoptische Anomalien der Kristalle.

Von

J. LEONHARDT in Kiel.

Mit Tafel I, 2 Textabbildungen und 1 Tabelle.

I. Als röntgenoptische Anomalien der Kristalle bezeichnen wir die geometrischen und physikalischen Abweichungen des Interferenzbildes, soweit sie durch Kristalleigenschaften verursacht sind, die in Widerspruch stehen mit der Homogenitätsbedingung für das ganze Kristallstück und für die betreffende Kristallart.

Damit ist alles ausgeschaltet, was durch die benutzte Apparatur, sowie durch Gestalt und Größe des Objekts in die Abbildungsverhältnisse hineingetragen wird, z. B. konvergente oder divergente Strahlenführung, Größe und Form des Belichtungsflecks und der Einfluß dieser Faktoren auf die einzelnen Interferenzen. Compton-Effekt, Brechung, Totalreflexion und verwandte Erscheinungen gehören ebenfalls nicht zu den Anomalien. Dem Homogenitätsbegriff selbst soll mit Rücksicht auf das schwierige Mischkristallproblem eine sehr tolerante Fassung zugebilligt werden.

Es liegt nahe, der Analogie zwischen den röntgenoptischen Anomalien und den optischen Anomalien der Kristalle nachzugehen. Die optischen Anomalien, die ebenfalls auf außergewöhnliche Verhältnisse im Kristallbau zurückzuführen sind, haben vor nunmehr 40 Jahren eine gründliche zusammenfassende Bearbeitung gefunden durch R. Brauns (2), dessen Buch auch heute noch die Grundlage für alle Studien auf diesem interessanten und aufschlußreichen Beobachtungsfeld bildet. Die Untersuchung der röntgen-

optischen Anomalien steckt dagegen noch in den Anfängen. Es wäre deshalb verfrüht, jetzt schon an eine Systematisierung auf diesem Gebiet zu denken. Das wird uns aber nicht hindern, in geeigneten Fällen eine Parallelisierung der beiden Erscheinungsgruppen, der röntgenoptischen und der optischen Anomalien und ihrer Deutungen, anzustreben. Ein solches Vorgehen ist durch die Natur der Sache gerechtfertigt; man wird erwarten, daß in allen Fällen, in denen optische Anomalien auftreten, auch röntgenoptisch sich irgend etwas Anomales ereignet und umgekehrt. In dieser rein qualitativ gehaltenen Fassung wird das Streben nach Parallelisierung auf beiden Gebieten auch stets zulässig sein. Wichtig ist aber die aus theoretischen Gründen verständliche und durch die bisherigen Erfahrungen erhärtete Tatsache, daß die Empfindlichkeit, mit der der Kristall einerseits optisch, andererseits röntgenoptisch auf anomale Zustände reagiert, recht ungleichartig ist. Es ist durchaus nicht immer möglich, zu einer beobachteten optischen Anomalie das röntgenoptische Analogon zu finden (vgl. die Beobachtungen von F. Rinne (18) am Topas), ebenso wie umgekehrt in manchen Fällen röntgenoptisch Struktur-anomalien festgestellt werden können, die optisch nicht beobachtbar sind (vgl. hierzu die in Abschnitt II mitgeteilten neuen Beobachtungen). Gerade in dieser verschiedenartigen Empfindlichkeit dürfte nun aber für weiter gesteckte Ziele der besondere Wert einer sinngemäßen Verquickung beider Erscheinungsformen, die auf wesensgleiche Ursachen zurückzuführen sind, liegen. Ebenso wie in der Mikroskopie gilt es auf röntgenographischem Gebiet die Anomalien richtig zu erfassen und zu deuten, um dadurch die Vorstellungen über die zugrundeliegenden Strukturanomalien zu präzisieren.

Bisher leistete die Röntgenographie in der Kristallkunde in erster Linie Dienst für die Strukturforschung, d. h. für die Bestimmung normaler Strukturen. Für diesen Zweck ist nur störungsfreies Material geeignet und wird entsprechend ausgewählt. Darin liegt einer der wichtigsten Gründe dafür, daß die röntgenoptischen Anomalien noch wenig untersucht sind. Das wird sich erst ändern, wenn das Röntgeninterferenzbild mehr als bisher für Fragen des Kristallwachstums und der Kristallphysik, sowie für petrographische (namentlich auch



gefügeanalytische!) und lagerstättenkundliche Zwecke nutzbar gemacht wird.

Weitaus mehr als beim Mikroskopbild ist beim Studium röntgenoptischer Anomalien die genaue Kenntnis der jeweiligen Abbildungsverhältnisse erforderlich. Man muß wissen, wie in der benutzten Versuchsanordnung der ideale Kristall sich abbildet, um entscheiden zu können, welche Änderungen im Interferenzbild den Anomalien des Kristalls zuzuschreiben sind. Darüber hinaus sind häufig ganz bestimmte Abbildungsbedingungen zu realisieren, um die gesuchten Anomalien sichtbar zu machen. In solchen Lagen kommt man übrigens in der Regel mit einer von Fall zu Fall abgeänderten Versuchsanordnung weiter als durch Benutzung komplizierter „Universal“-Instrumente.

Außer neuen Beobachtungen führen wir in den folgenden Abschnitten auch einige charakteristische Fälle anomaler Interferenzbilder an, die in der Literatur, z. T. allerdings unter anderen Gesichtspunkten, bereits behandelt sind.

II. Wir wenden uns einem Beispiel zu, bei dem auf röntgenoptischem Wege Anomalien im Gitterbau sichtbar gemacht werden konnten, die ätztechnisch, mikroskopisch und reflexionsgoniometrisch, also mit der gewöhnlichen Optik und ihren Hilfsmethoden, nicht zu beobachten waren.

Untersuchungsmaterial waren Wolfram-Einkristalle in Gestalt von Pintschfäden mit einem Durchmesser von  $30 \mu$ . Der Abstand der Stoßstellen, also die Länge der einzelnen Kristalle, betrug im Durchschnitt etwa 5 cm. Es wurde versucht, mittels monochromatischer Abbildung Gitterstörungen sichtbar zu machen, die auf Grund von kristallphysikalischen Beobachtungen vermutet wurden. Die voraufgegangenen Erfahrungen hatten die Erwartung nahegelegt, daß im einzelnen Kristall homogene, gegeneinander etwas verlagerte Partien (Subindividuen) von solcher Größe anzutreffen wären, daß sie in den einzelnen Interferenzflecken der großen Kristalle einzeln sichtbar würden, eine Größenordnung, die dem „zu groben Pulver“ in der Debye-Scherrer-Aufnahme (Auftreten von Einzelpünktchen) entspricht. Da es sich also nicht darum handelte, der von P. P. Ewald als „Mosaik-

kristall“ bezeichneten Erscheinung, die in weit niedrigerer Größenordnung liegt [Darwin (5)], nachzugehen, mußte der Versuch anders angelegt werden, als ihn z. B. Mark (15) durchgeführt hat.

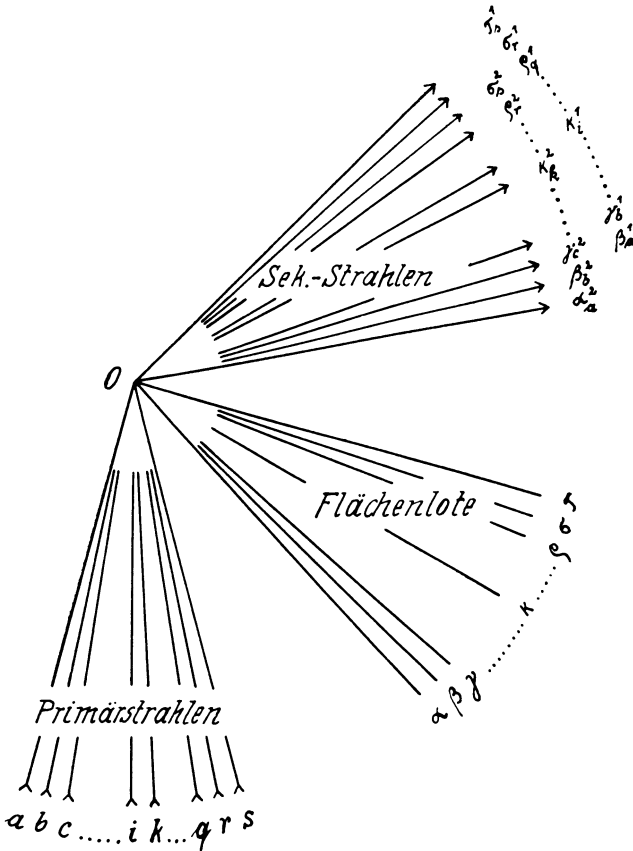


Fig. 1. Abbildungsgeometrie der Versuchsanordnung zur Untersuchung von Gitterstörungen mit monochromatischem Röntgenlicht.

Die Geometrie der im Experiment realisierten Abbildungsverhältnisse ist aus Fig. 1 ersichtlich. Es liegt der in meiner Untersuchung über das Lauebild (12) durch die Angabe „fächerförmige Konvergenz, verschwindend kleiner Belichtungsleck“ (Typ VI) charakterisierte Fall vor, er ist nur durch die Verwendung monochromatischen Primärlichts ( $K_{\alpha}$ -Dublett) spezialisiert. Die Konstruktion gilt für einen bestimmten

Debye-Scherrer-Kreis, Bildebene der Fig. 1 ist die Äquatorebene des Films. Im Mittelpunkt O steht das Präparat, dessen Ausdehnung vernachlässigt ist. Ein Fächer von Primärstrahlen a, b, c . . . . . i, k . . . q, r, s, von denen jeder die beiden Wellenlängen  $\lambda_{a_1}$  und  $\lambda_{a_2}$  enthält, trifft in O das Präparat. Die Flächenlote  $\alpha, \beta, \gamma . . . . . \varkappa . . . . . \varphi, \sigma, \tau$  bezeichnen reflektierende Flächen gleichen Netzebenenabstandes. Die Breite des Debye-Scherrer-Kreises ist durch den Winkelabstand von  $\alpha_a^2$  bis  $\tau_s^1$  gegeben. Für das normale Debye-Scherrer-Diagramm wäre damit die Abbildung verdorben. Für den vorliegenden Zweck ist aber die starke Konvergenz des Primärstrahlenbündels (Divergenz der Sekundärstrahlen) besonders geeignet. Im Winkelraum  $\alpha_a^2 - \tau_s^1$  ist eine Anzahl punkto- oder strichförmiger Einzelreflexe zu erwarten, die von den Kristallteilen  $\alpha . . . . . \tau$  herrühren. Im allgemeinen liefert jedes Kriställchen zwei Reflexe, entsprechend den beiden Wellenlängen  $\lambda_{a_1}$  und  $\lambda_{a_2}$ , die immer im konstanten Abstand

$$\Delta = \Theta_2 - \Theta_1,$$

wo  $\Theta_2$  und  $\Theta_1$  die beiden Glanzwinkel, nebeneinander liegen. Das kommt in den Symbolen für die Sekundärstrahlen zum Ausdruck, z. B. bedeutet  $\beta_b^2$  die Reflexion des Primärstrahls b mit der Wellenlänge  $\lambda_{a_2}$  am Kristall  $\beta$ ,  $\beta_a^1$  die Reflexion des Primärstrahls a mit der Wellenlänge  $\lambda_{a_1}$  am Kristall  $\beta$ . Nur für die Grenzlagen gelten besondere Bedingungen. Um alle Möglichkeiten überblicken zu können, setzen wir fest, daß im Primärstrahlenbündel  $\times a, b . . . . . \times i, k . . . . . \Delta$ , im Bündel der Flächenlote  $\times \alpha, \beta . . . . . \times \sigma, \tau . . . \Delta$  ist, dann ergibt sich für das Sekundärstrahlenbündel folgendes: Alle Kriställchen im Raum  $\beta$  bis  $\sigma$ , die Grenzen eingeschlossen, reflektieren mit beiden Wellenlängen (vgl. den für den Kristall  $\varkappa$  gezeichneten Strahlengang), sie füllen das Innere des Debye-Scherrer-Kreises aus. Kristalle, die zwischen  $\beta$  und  $\alpha$  ( $\alpha$  eingeschlossen) liegen, können nur mit  $\lambda_{a_2}$  reflektieren, und zwar in dem Raum zwischen  $\alpha_a^2$  und  $\beta_b^2$ . Auf der anderen Seite des Debye-Scherrer-Kreises liegen von  $\sigma^1$  bis einschließlich  $\tau^1$  nur Reflexionen mit der Wellenlänge  $\lambda_{a_1}$ , die von den Kriställchen  $\sigma$  bis  $\tau$  herrühren.

Die Realisierung dieser Abbildungsverhältnisse im Experiment geschah in folgender Weise: Ein Metall-Ionenrohr

(nach Hadding, mit Cu-Antikathode) wurde bei einer bestimmten Spannung durch entsprechende Wahl des Abstandes Kathode-Antikathode so betrieben, daß ein stark ausgedehnter Fokus entstand. Dieser wurde durch eine kurze Blende mit senkrecht zur Kameraachse stehendem Spalt anvisiert<sup>1</sup>. Das Untersuchungsobjekt bestand aus einem Bündel von 140 Pintschfäden der erwähnten Art. Damit war erreicht, daß bei stillstehendem Präparat eine genügende Anzahl von Einzelreflexionen auf dem Film erschien, ohne daß andererseits Überdeckungen von Interferenzen, die von verschiedenen „Einkristallen“ herrührten, zu beobachten waren.

Der mit 2,865 cm Kammerradius aufgenommene Film wurde 10fach vergrößert. Übereinstimmend zeigten alle Reflexionen die gleichen Anomalien. Abb. 1 Taf. I gibt einen von einem einzelnen Kristall gelieferten (222)-Reflex wieder. Die  $K_{a_1}$ - und  $K_{a_2}$ -Komponente laufen unter genauer Einhaltung der Aufspaltungsbreite  $\Delta$  nebeneinander her. Der Interferenzfleck ist aber nicht geradlinig, sondern besteht aus einzelnen Stücken, die mit sprunghafter Richtungsänderung aneinandergereiht sind. Übrigens ist auch das Abreißen der einen bzw. anderen Komponente oben und unten angedeutet: der Reflex stand nicht im Äquator und lief von dem einen zum anderen Rande des Debye-Scherrer-Kreises.

Aus einer Anzahl der anomalen Reflexionsflecken wurde übereinstimmend festgestellt, daß die Wolframkristalle in den untersuchten Pintschfäden nicht in sich einheitlich orientierte Kristallindividuen darstellen, sondern aus durchschnittlich 150  $\mu$  langen, in sich homogenen Subindividuen bestehen, die mit Winkelsprüngen von 15 bis 20 Minuten aneinandergesetzt sind.

Nach der Vorgeschichte des Materials zu urteilen, konnten Deformationen der fertigen Kristalle nicht der Anlaß des gestörten Gitterbaues sein. Im vorliegenden Falle wird man es höchstwahrscheinlich mit Wachstumsanomalien zu tun haben. Sie können vielleicht verursacht sein durch die beson-

<sup>1</sup> Ich habe in anderem Zusammenhang auf dieses Verfahren bereits auf der Darmstädter Tagung im September 1929 in Form einer Diskussionsbemerkung aufmerksam gemacht; vgl.: Fortschritte d. Min. 14. 1929. 35. — CBl. f. Min. etc. 1929. A. 378. — Zeitschr. f. Krist. 73. 85.

deren Kristallisationsbedingungen bei der Darstellung der Pintschfäden.

Der Vergleich unserer Beobachtung mit den Vorstellungen, die man mit dem Begriff der „Lockerstellen“ im „Realkristall“ (A. Smekal) verbindet (oder Mosaikkristall, s. oben), drängt sich auf. Als Unterschied sei nochmals betont, daß wir es in unserem Falle mit sehr großen homogenen Kristallbereichen zu tun haben im Verhältnis zu den Gitterblöcken in der Smekal'schen Theorie; der Größenunterschied beträgt mehrere Zehnerpotenzen.

Eine in vieler Hinsicht mit unserer Beobachtung am Wolframkristall verwandte Erscheinung im Gebiet der optischen Anomalien ist die undulöse Auslöschung, die bekanntlich am Quarz am häufigsten beobachtet wird (vgl. Abb. 2, Taf. I). Mechanische Beanspruchung (Gebirgsdruck) ist hier der Anlaß für die Aufteilung des „Einkristalls“ in Partien, die gegeneinander verlagert sind. Die in vielen Fällen nicht sehr große Lagenstreuung wird häufig auch durch nachfolgende Rekristallisation nicht wesentlich vergrößert. Sander (20) hat solche „Überindividuen“ mit ihren Einzelkörnern mit dem U-Tisch vermessen. In schwierigen Fällen, z. B. bei opakem Material, wird das Röntgenbild helfen müssen. Um sehr kleine Lagensprünge zunächst überhaupt sichtbar zu machen, ist, wie in unserem Beispiel (Wolfram, mit Cu-K-Strahlung bestrahlt), der Bragg-Fall der Oberflächen-„Reflexion“ möglichst ideal darzustellen. Zur Erzielung optimaler Bedingungen wird häufig sehr weiches Licht zu wählen sein.

III. Das Beispiel des undulös auslöschenden Quarzes hat uns auf ein kristallographisches Gebiet geführt, auf dem schon verschiedentlich die Röntgenmethode eine Rolle gespielt hat, das Gebiet der Deformation. Wir wollen versuchen, mit wenigen Sätzen das prinzipiell Wichtige und das bisher Erreichte herauszuheben. Die Theorie unterscheidet zwischen homogener und inhomogener Deformation. Mit Recht ist schon verhältnismäßig früh das Auftreten des Röntgenstrahlenasterismus in der polychromatischen Abbildung als Anhaltspunkt für inhomogene Deformation aufgefaßt worden. Etwa in die Jahre 1922—1925 fallen die er-

höhten Anstrengungen verschiedener Forscher (Polanyi, Groß, Rinne, Leonhardt u. a.), präzise Vorstellungen herauszuarbeiten. Ausgehend von der elastisch gebogenen Kristallplatte (z. B. Glimmer) suchte man nach einem Modell für die überelastische Deformation. Man fand es schließlich in der seit den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts bekannten oder vielmehr bis zu ihrer Wiederentdeckung am Metallkristall (Zink) durch Polanyi (17) zu wenig bekannten Mügge'schen Biegegleitung. Im Anschluß an die Untersuchungen von Groß (8) über Verfestigung und Rekristallisation habe ich für übersichtlich geführte Experimente am Steinsalz den rechnerischen und konstruktiven Nachweis für die Zulässigkeit der Deutung der beobachteten Deformationen im Sinne der Mügge'schen Biegegleitung geführt (11): vgl. hierzu Taf. I Abb. 3. Damit war zunächst in dieser Richtung ein gewisser Abschluß erreicht.

Der homogenen Deformation ist in jener Periode wohl etwas zu wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden. Von 1927 ab sind dann nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander die ersten bewußt auf die homogene Deformation abzielenden Röntgenexperimente, die sich auf die Schiebung zur Zwillingsbildung bezogen, bekannt gegeben worden [J. Leonhardt (13) E. Schmid und G. Wassermann (22) u. a.]. Ich konnte auch damals schon über die von den anderen Autoren behandelten Einzelfälle hinaus zeigen, daß bei der Abbildung derartiger Zwillinge im Laue-Bild gesetzmäßig über das ganze Interferenzmuster verteilte Intensitätsänderungen der einzelnen (unverzerrten) Flecken auftreten, die gittertheoretisch ableitbar sind und die Grundlage für ein allgemein brauchbares Verfahren zur Bestimmung der Zwillings-elemente bilden. Eine überaus begrüßenswerte Geschlossenheit und Abrundung hat vor kurzem die Theorie der homogenen Deformation durch P. Niggli (16) erfahren. Niggli nimmt die von G. Friedel auch für die reine Translation (ohne Biegung) erhobene Forderung, daß Proportionalität zwischen Translationsbetrag und Abstand von der T-Fläche besteht, in seinen Ansatz auf. Das ist eine Bedingung, die man vorher [Reusch, Mügge, Liebisch, Wallerant, Johnsen; Lit. bei letzterem (10)] nur als für Schiebungen I. und II. Art gültig kannte.

Damit wäre allen Arten homogener Deformation gemeinsam, daß die Translationsgruppe oder (für Zwischenzustände) ein übergeordnetes Gitter erhalten bleibt bzw. in sich übergeführt wird.

Vom Röntgenbild wird man in Zukunft noch manche Aufklärung in der Deformationsfrage erwarten. Sicher ist, daß beide Deformationsarten, die homogene und die inhomogene, auftreten, und man wird zu entscheiden haben, unter welchen Bedingungen die eine oder die andere sich einstellt. Diese Entscheidung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil mit ihr gleichzeitig die Brücke geschlagen wird von der Gittertheorie zum physikalischen Geschehen bei der Deformation. Es ist nicht uninteressant, in diesem Zusammenhang festzustellen, daß das knackende, auf ruckartigen Ablauf deutende Geräusch, das häufig bei der Kristalldeformation hörbar wird, einerseits gedeutet worden ist als Beweis für inhomogene Deformation in Verbindung mit der Vorstellung von der „Blockierung der Gleitflächen“ (Ludwik) durch Inhomogenitätszonen, und daß dieselbe Erscheinung andererseits als Beweis für homogene Deformation angesehen worden ist. Auf alle Fälle steht das Röntgenexperiment hier noch vor schwierigen Aufgaben.

Für erste orientierende Einblicke in den Gitterbau zwecks Entscheidung der Frage, ob überhaupt Anomalien vorliegen oder nicht, ist das Röntgeninterferenzbild, namentlich das Lauephotogramm, schon häufiger benutzt worden. Verzerrte oder zerrissene Interferenzflecken sind zuverlässige Anhaltspunkte für gestörten Bau.

Versuche, die in manchen Fällen zu erwartende Änderung der Gitterkonstanten durch Deformation messend zu verfolgen, sind auf dem Gebiete der Werkstoffprüfung von Erfolg gewesen. W. P. Davey (6) beobachtete, daß kaltbearbeitete Metalle im Debye-Photogramm Linienverbreiterungen erkennen lassen, die nach Erhitzen des Materials wieder verschwinden. Diese Erscheinung deutete van Arkel (1) als Änderung der Gitterabstände und konnte zu zahlenmäßigen Angaben kommen, indem er hohe Interferenzordnungen mit einem Glanzwinkel nahe an  $90^\circ$  untersuchte, weil dort die Differenz  $\Delta = \theta_2 - \theta_1$  (die übrigens mit dem doppelten Betrag auf dem Film erscheint wegen der Abbildung kleinen Korns durch paralleles Licht) am größten wird. [Auf eine Reihe von

Abweichungen in den Interferenzbildern, deren Berücksichtigung gerade für die Werkstoffprüfung von Bedeutung ist und von denen einige auch als Anomalien in unserem Sinne angesehen werden können, ist in dem Büchlein von K. Becker (4) hingewiesen.] Übrigens konnte festgestellt werden, daß die Verformungsvorgänge auch auf das Intensitätsverhältnis (z. B. in den Ordnungen einer Fläche) der Debye-Scherrer-Ringe von Einfluß ist: vgl. J. Hengstenberg und H. Mark (9).

IV. Die bei der Kristalldeformation erwähnte Erscheinung des Röntgenstrahlenasterismus ist charakteristisch für „Fehllagerungen“ von Kristallteilen und kann, der Größe dieser Orientierungsschwankungen entsprechend, in graduell verschiedenen Stufen auftreten. Die Ursache für diese Lagerstreuungen braucht nicht immer Deformation gewesen zu sein, sie können, soweit sie nicht primär sind wie die kleinen Störungen im Beispiel unter II, durch sekundäre Umwandlungen (Neukristallisation) hervorgerufen sein. Die Entscheidung ist, ganz ähnlich wie auf optischem Gebiet, in allen Fällen, in denen der Entwicklungsgang des Versuchsobjekts unbekannt oder selbst erst Ziel der Untersuchung ist, schwer zu treffen. Bei den Meteoriten (13) gelang es, unter Heranziehung von Parallelversuchen an künstlich dargestelltem Material einen sehr instruktiven Fall zu klären. Entgegen allen bisherigen mikroskopischen Beobachtungen stellte sich heraus, daß die in den Widmannstätten'schen Figuren angedeutete Grobstruktur einem früheren Entwicklungsstadium angehört und in Wirklichkeit nicht mehr vorhanden ist. Der Kamazit liegt nicht mehr als „Balken“ vor, sondern in Form von submikroskopisch kleinen Kriställchen, die nur nahezu gleichgerichtet sind. Wir haben Pseudomorphosen (Paramorphosen) vor uns, entstanden durch die Modifikationsumschläge  $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$  ... Eisen, wobei der Übergang immer durch Zerfall der alten Modifikation eingeleitet wird. Graduelle Unterschiede in diesem Prozeß konnten durch rechnerische Behandlung des Asterismusbildes verfolgt werden.

Im übrigen eröffnet die Tatsache, daß besonders auch bei der monochromatischen Abbildung die Leistungsfähigkeit durch Modifizierung der Versuchsanordnung für den jeweiligen Zweck



stark gesteigert werden kann, Aussichten auf erfolgreiche Anwendungen beim Studium „normaler“ und „anomalier“ Mischkristalle, der Vizinalflächen und verwandter Probleme.

V. Besondere Beachtung verdient die Zwillingsbildung, und zwar nicht nur die durch Deformation, sondern auch durch Wachstumseinflüsse verursachte. Man könnte nach unserer eingangs gegebenen Definition im Zweifel sein, ob Röntgenbilder von Zwillingen zu den Anomalien zu rechnen sind oder nicht. Aber schon ihre Bedeutung für den Deformationsprozeß forderte ihre Erwähnung. Außerdem ist der wohl theoretisch für einen verzwilligten Kristall immer denkbare Aufteilungsprozeß in zwei oder mehrere Individuen mit Hilfe der in der Praxis verfügbaren Methoden durchaus nicht immer möglich. In manchen Fällen wird sogar gerade das Röntgenbild berufen sein, feinelamellare Verzwilligungen überhaupt erst nachzuweisen. Dazu ist aber erforderlich, auch in solchen Fällen, in denen keinerlei andere Anhaltspunkte vorhanden sind, wie z. B. bei submikroskopisch feinen Zwillingsbildungen durch Wachstumsvorgänge, das Röntgenbild des Zwillings als anomal gegenüber dem Interferenzbild des einzelnen Kristalls zu erkennen und mit einem allgemein brauchbaren Verfahren das Zwillingsgesetz auf direktem Wege zu bestimmen. Die bisher an Einzelfällen mechanischer Zwillingsbildung gemachten Beobachtungen reichen dafür nicht aus.

Wir haben zu unterscheiden zwischen zwei Gruppen: Es gibt Zwillinge, in denen das Rationalitätsgesetz für beide Achsenkreuze gilt in der Weise, daß eine rationale Richtung in dem einen Individuum einer rationalen Richtung im andern Individuum entspricht, im allgemeinen aber natürlich mit anderem Flächen- bzw. Geradensymbol. Sie sind in hochsymmetrischen Kristallsystemen zu finden (im kubischen sind es alle überhaupt möglichen Lagen rationaler Zwillings-elemente). Zur zweiten Gruppe gehören alle übrigen Zwillings-gesetze, bei ihnen gilt also die erwähnte doppelte Rationalitäts-beziehung nicht. Sie treten in niedersymmetrischen Systemen auf. Im übrigen können bei ihnen die Zwillings-elemente selbst rational oder irrational sein.

Die für den Röntgenographen weitaus interessanteste, dabei aber auch schwierigste Art von Zwillingsbildung ist die der

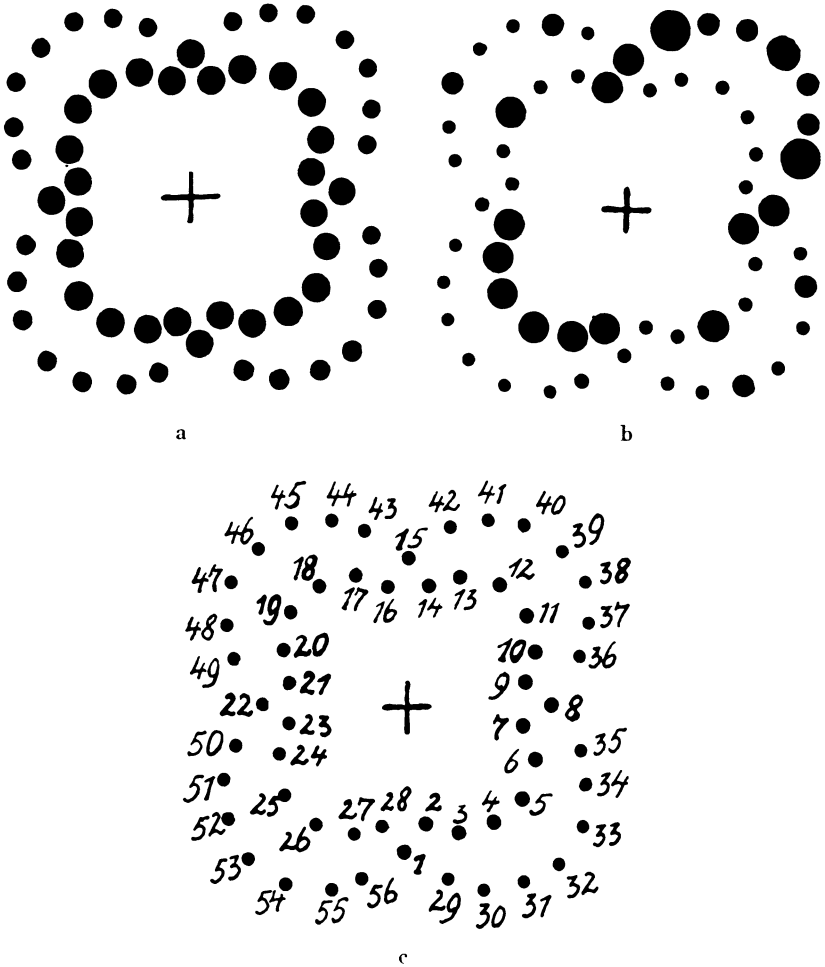


Fig. 2. Zwillung dritter Ordnung des  $Fe_3O_4$ -Gitters (211-Zwillingsfläche) im Lauephotogramm.

- a) Erstes Individuum, in Richtung  $[001]$  durchleuchtet.
- b) Zweites Individuum, in der entsprechenden Richtung  $[21\bar{2}]$  durchleuchtet.
- c) Skizze zur Bezeichnung der einander entsprechenden Reflexionen in Fig. 2 a und 2 b, sowie Tabelle 1.

ersten Gruppe. Ins Röntgenographische übertragen (speziell für das Lauephotogramm, das für den ersten Einblick am geeignetsten ist) bedeutet die doppelte Rationalitätsbedingung,

Tabelle 1. (Zur Erläuterung von Fig. 2 a—c.)  
 Bedeutung der Flächenlagen in den beiden Zwillingsindividuen :  
 Zwillung dritter Ordnung mit (211) als Zwillingsfläche.

Lfd. Nr. vgl. Fig. 2 c	Symbol im I. Ind., vgl. Fig. 2 a	Symbol im II. Ind., vgl. Fig. 2 b	Lfd. Nr. vgl. Fig. 2 c	Symbol im I. Ind., vgl. Fig. 2 a	Symbol im II. Ind., vgl. Fig. 2 b
1	501	7. 11. 8	29	411	8. 7. 7
2	611	10. 11. 11	30	732	17. 10. 13
3	521	11. 7. 10	31	321	3. 1. 2
4	431	4. 1. 3	32	552	19. 2. 11
5	341	13. 1. 8	33	231	10. 1. 5
6	251	14. 5. 7	34	372	7. 2. 3
7	161	5. 3. 2	35	141	11. 5. 4
8	051	4. 3. 1	36	141	1. 1. 0
9	161	13. 13. 2	37	372	5. 6. 1
10	251	10. 13. 1	38	231	2. 3. 1
11	341	7. 13. 4	39	552	1. 2. 1
12	431	4. 13. 7	40	321	1. 3. 2
13	521	1. 13. 10	41	732	1. 6. 5
14	611	2. 13. 13	42	411	0. 1. 1
15	501	1. 3. 4	43	411	4. 5. 11
16	611	2. 3. 5	44	732	3. 2. 7
17	521	7. 5. 14	45	321	5. 1. 10
18	431	8. 1. 13	46	552	11. 2. 19
19	341	3. 1. 4	47	231	2. 1. 3
20	251	10. 7. 11	48	372	13. 10. 17
21	161	11. 11. 10	49	141	7. 7. 8
22	051	8. 11. 7	50	141	5. 11. 4
23	161	3. 5. 2	51	372	7. 22. 5
24	251	2. 5. 1	52	231	2. 11. 1
25	341	1. 5. 0	53	552	1. 22. 1
26	431	0. 5. 1	54	321	1. 11. 2
27	521	1. 5. 2	55	732	5. 22. 7
28	611	2. 5. 3	56	411	4. 11. 5

daß beim Übergang von dem einen zum anderen Individuum unter Beibehaltung der Durchstrahlungsrichtung keine neuen Interferenzrichtungen, sondern nur andere Intensitäten auftreten. Etwa neu auftretende Interferenzflecke können nur an solchen Stellen liegen, an denen beim ersten Individuum ebenfalls eine Interferenz liegt, die nur wegen zu geringer Intensität nicht registriert ist. Fig. 2 a und 2 b geben eine

(etwas schematisierte) Nachzeichnung zweier Photogramme wieder zur Erläuterung folgenden Falls: Es lag das kubisch innenzentrierte Gitter einer einfachen Substanz (Eisen) vor; zwei Individuen waren verzwilligt mit (211) als Zwillingsfläche (Zwilling dritter Ordnung); der Primärstrahl durchsetzte das Individuum 1 in der Richtung [001], das Individuum 2 in der Richtung  $[21\bar{2}]$ . Die Indizes, die den einzelnen Flecken in den beiden Photogrammen zukommen, sind in Tabelle 1 einander gegenübergestellt. Die zugehörigen Transformationsgleichungen sind schon früher (14) angegeben worden. Die laufenden Nummern entsprechen der zur Erläuterung beigegebenen Skizze 2c. Denkt man sich die beiden Bilder aufeinandergelegt, was einer gleichzeitigen Durchstrahlung beider Individuen über die Zwillingsgrenze hinweg entspricht, so erhält jeder Punkt eine Intensität, die als Mittelwert aus den beiden Komponenten entsteht, vorausgesetzt natürlich, daß beide Individuen zu gleichen Teilen zur Geltung kommen. Man erkennt u. a. sofort, daß die *S y m m e t r i e* des Bildes 2 a, wenn wir dieses zum Ausgangspunkt wählen, beim Übergang zu 2 b, d. h. im Zwilling, erniedrigt ist; wie ohne weiteres zu erkennen ist, bleibt nur eine von den Nebensymmetrieebenen erhalten.

Eine ausführliche Darstellung aller einschlägigen Verhältnisse (gittergeometrische Grundlagen, allgemein anwendbares Röntgenverfahren, Folgerungen für eine Theorie des Wachstums von Zwillingskristallen) wird Gegenstand einer besonderen Abhandlung sein. Einige wichtige Gesichtspunkte seien hier angeführt. Verschiedenes davon ist in meinen früheren Mitteilungen (13) und (14), z. T. in anderer Fassung, gegeben.

Ohne Rücksicht auf die gegenseitigen Größenverhältnisse, auf Art der Verwachsung und der gegenseitigen Durchdringung der Zwillingsindividuen besteht die für die röntgenographische Praxis grundlegende Tatsache, daß das Übersetzungsverhältnis der Maschenweiten für eine bestimmte Flächenlage (regulär)

$$\sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{h'^2 + k'^2 + l'^2}}$$

einen für das einzelne Zwillingsgesetz charakteristischen Wert  $q$  hat ( $q =$  Ordnungszahl). Die Ordnungszahl mißt zu-

gleich den Raum, der beim Übergang von dem einen zum anderen Individuum über die Grenze die Rolle des primitiven Raums übernimmt, mit der Größe des ursprünglich primitiven Raums als Einheit [G. Friedel (7) und frühere Arbeiten desselben Autors]. Unsere Formulierung benutzt den Zusammenhang der Zahl  $q$  mit den Koeffizienten der Transformationsgleichungen der Kontinuumsgeometrie, zunächst für den einfachsten und praktisch wichtigsten Fall kubischer Symmetrie angegeben (14). Sie ist absichtlich allgemein und formal gehalten und zwingt uns nicht, von vornherein bestimmte Annahmen zu machen über die Art der Deckoperationen, die das Gitter des einen Individuums in das des anderen überführen (ob Spiegelung oder Gleitspiegelung etc.). Wir legen Netzebenen mit bestimmtem Verhältnis der Maschenweiten übereinander und lassen je nach den chemischen Bindungsverhältnissen oder Raumverhältnissen an den Zwillingsgrenzen Verschiebungen der Ebene in sich und damit des einen Gitters gegen das andere zu. Für unsere allgemeinere Auffassung scheinen auch schon neuere Beobachtungen zu sprechen, z. B. die über Staurolith mitgeteilten [Schiebold und Cardoso (21)], obwohl es sich dort allerdings um Zwillinge handelt, die zur zweiten der beiden genannten Gruppen gehören. Aber gerade in bezug auf die erwähnten Zusammenhänge dürfte diese zweite Gruppe mit der hier betrachteten ersten Gruppe von Zwillingen vergleichbar sein.

Für das Drehphotogramm bedeuten die erwähnten Gitterbeziehungen, daß bei der Wahl einer rationalen Richtung des einen Individuums als Drehachse im allgemeinen das zugehörige zweite Individuum Zwischenschichtlinien zwischen die Schichtlinien des ersten Individuums hineinreflektiert, und zwar so, daß sich aus der Polanyi'schen Schichtlinienbeziehung ein rationales Parameterverhältnis der beiden Systeme ergibt. Dieses Verhältnis führt wieder auf die Ordnungszahl. Von besonderer Bedeutung sind die bei jedem Zwillingsgesetz als Ausnahme gegenüber der obigen Beziehung vorhandenen Übersetzungsverhältnisse vom Wert 1 (Ebenen und Geraden); unter ihnen sind vielleicht solche Lagen zu suchen, die außer Zwillingsebene und Zwillings-

achse die Verwachsungsmöglichkeiten für die Zwillingseindividen liefern.

Auf einen Umstand, der die Lamellendicke betrifft, sei noch kurz hingewiesen. Je nach den physikalischen Verhältnissen (Absorption usw.) ist eine von Kristallart zu Kristallart wechselnde Minimaldicke des durchleuchteten Bezirks erforderlich, um überhaupt Interferenzen zu erzeugen. Das Röntgenbild summiert über alle Lamellen und erlaubt im allgemeinen nicht, Lamellen, deren Dicke unterhalb der erwähnten Grenze liegt, überhaupt irgendwie zu erkennen. Nur in besonders geeigneten Fällen könnten sorgfältige monochromatische Aufnahmen eine Entscheidung ermöglichen (Oberflächenreflexion). Die erwähnte untere Grenze der Beobachtbarkeit wird eine Rolle spielen in allen Fällen, in denen die Röntgenmethode in den Dienst von Überlegungen gestellt wird, wie sie Schmidt und Baier (19) auf Grund von optischen Erfahrungen angestellt haben. — Nicht uninteressant dürfte weiterhin folgende Tatsache sein: Läßt man die Zwillinglamellen feiner und feiner werden, dann kommt man schließlich in atomare Dimensionen. Das bedeutet, daß anomale Kristallstrukturen resultieren, die als Zwillingstrukturen einfacherer (im allgemeinen wohl höher symmetrischer) Baumotive aufzufassen sind. Derartige Strukturen gibt es (z. B. Carborundmodifikationen).

Was die Zwillinge der zweiten Gruppe betrifft, so sind sie in der Regel in der Abbildung ohne weiteres zu erkennen, weil wegen der Irrationalitätsbeziehung beim Übergang vom ersten zum zweiten Individuum neue Interferenzrichtungen auftreten müssen. Gewisse Schwierigkeiten bringen allerdings auch hier sehr feine Lamellen mit sich, wenn die geometrischen Abweichungen der beiden Interferenzbilder nur sehr gering sind. Die von T. Barth (3) angestellten Versuche zur Klärung der alten Streitfrage nach der Symmetrie von Orthoklas und Mikroklin wären hier zu nennen. Benutzt wurde das Lauebild, das allerdings zur Sichtbarmachung sehr kleiner Lagenunterschiede, auf die es hier in erster Linie ankommt, nicht auf die Intensitätsunterschiede, nicht sehr geeignet ist. Bevor man die Frage als geklärt ansieht, wird man wohl abwarten

müssen, was die Anwendung der monochromatischen Röntgenmethode in diesem Falle erbringen wird.

Kiel, Mineralogisch-petrographisches Institut und Museum der Universität. 14. Dezember 1930.

### Literatur.

1. A. E. van Arkel: *Physica*. **5**. 1925. 208.
  2. R. Brauns: Die optischen Anomalien der Kristalle. Preisschr. Fürstl. Jablon. Ges. Leipzig 1891.
  3. T. Barth: Symmetrie der Kalifeldspate. *Fortschr. Min.* **13**. 1929. 185.
  4. K. Becker: Röntgenographische Werkstoff-Prüfung. Braunschweig 1929. Sammlung Vieweg Nr. 97.
  5. C. G. Darwin: *Phil. Mag.* **27**. 1914. 675.
  6. W. P. Davey: *Gen. Electr. Rev.* **28**. 1925. 588.
  7. G. Friedel: *Leçons de cristallographie*. Paris 1926.
  8. R. Groß: Verfestigung und Rekristallisation. *Zeitschr. f. Metallkde.* **16**. 1924. 344.
  9. J. Hengstenberg und H. Mark: *Zs. f. Physik*. **61**. 1930. 435. — J. Hengstenberg: *Metallwirtsch.* **9**. 1930. 465.
  10. A. Johnsen: *Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr.* **11**. 1914. 226.
  11. J. Leonhardt: Die Deutung der Lauediagramme deformierter Kristalle. *Zeitschr. f. Krist.* **61**. 1925. 100.
  12. — Über den Einfluß von Divergenz und Konvergenz des Primärstrahls etc. *Zeitschr. f. Krist.* **63**. 1926. 478—495.
  13. — Die morphologischen und strukturellen Verhältnisse der Meteor-eisen im Zusammenhang mit ihrem Entwicklungsgang. *Fortschr. Min.* **12**. 1927. 54. — *N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd.* **58**. 153—212.
  14. — Koordinatentransformation und Zwillingsgesetze. *Fortschr. d. Min.* **14**. 1929. 49. — *Cbl. f. Min. etc.* 1929. A. 374. — *Zeitschr. f. Krist.* **73**. 86.
  15. H. Mark: Die Naturwissenschaft. **13**. 1925. 1042.
  16. P. Niggli: Geometrisches zur Theorie der Kristallschiebungen, Translationen und Zwillingsbildungen. *Zeitschr. f. Krist.* **71**. 1929. 413—451.
  17. M. Polanyi: Vortrag Bunsenges. 1921; vgl. z. B.: *Zs. f. Physik*. **8**. 1922. 184.
  18. F. Rinne: Bemerkungen über optische Anomalien, insbesondere des Brasilianer Topas. *Zeitschr. f. Krist.* **63**. 1926. 236—246.
  19. W. Schmidt und E. Baier: Versuche über die Kinetik der Änderung optischer Eigenschaften mit der Temperatur. *Zs. f. Krist.* **68**. 1928. 477—502.
- Brauns-Festband (N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 61. Abt. A).

20. B. Sander: Gefügekunde der Gesteine. Mit besonderer Berücksichtigung der Tektonite. Wien 1930.
21. Schiebold und Cardoso: Die Struktur des Stauroliths usw. Fortschr. d. Min. **14**. 1929. 69. — CBl. f. Min. etc. 1929. A. 386.
22. E. Schmid und G. Wassermann: Zs. f. Physik. **48**. 1928. 370.

### Erläuterung zu Taf. I.

- Abb. 1. 222-Reflexion an einem Wolframkristall, mit dem  $K_{\alpha}$ -Dublett von Kupfer aufgenommen mit 2,865 cm Kammerradius (10fach vergrößert). Geringe Lageabweichungen der einzelnen Kristallpartien. (Zu S. 6.)
- „ 2. Undulös auslöschender Quarz aus dem Quarzporphyr von Thal bei Eisenach. Vergleichbar mit der in Abb. 1 röntgenoptisch festgestellten Erscheinung. (Zu S. 7.) Vergr. 25  $\times$ .
- „ 3. Röntgenstrahlenasterismus an gebogenem Steinsalzstäbchen. (Zu S. 8.) Aus Lit. 11.



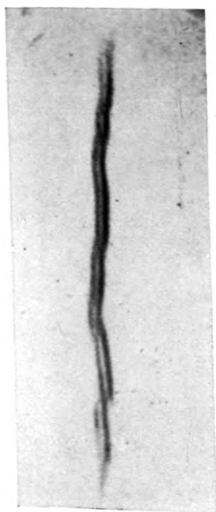


Abb. 1.



Abb. 2.

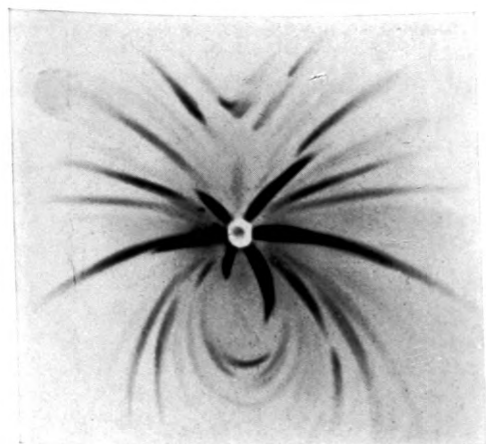


Abb. 3.



## Binder bei regelmäßigen Verwachsungen.

Von

VICTOR GOLDSCHMIDT (Heidelberg).

Mit 3 Textabbildungen.

Wir definierten:

Zwilling ist ein symmetrisches Kristallpaar<sup>1</sup>.

Zu den Zwillingen rechnet man gern die übrigen (nicht-symmetrischen) zweiachsigen Verwachsungen gleichartiger Kristalle. Tut man das, so teilen sich die Zwillinge in symmetrische und unsymmetrische. Dem Sprachgebrauch mehr entsprechend hält man den Namen Zwillinge nur für die symmetrischen Verwachsungen fest. Dann haben wir

Zweiachsige Verwachsung	{	Zwillinge (symmetrisch) Hetero-Zwillinge (unsymmetrisch)
-------------------------	---	---

Die symmetrischen zweiachsigen Verwachsungen nennt man auch Homo-Zwillinge im Gegensatz zu den Hetero-Zwillingen. Im folgenden sei unter Zwilling das symmetrische Kristallpaar verstanden.

Die Verknüpfung (Bindung) der Embryonalpartikel bei regelmäßiger Verwachsung geschieht, wie wir annehmen, durch Parallelrichten (Einrichten) von Partikel-Attraktionskräften (Vektorachsen) der beiden Embryonalpartikel von I und II (Bindeachsen) oder durch Einrichten von Kraftebenen (Bindeebenen).

Bindeachsen sind Flächennormalen, in erster Linie Normalen der Hauptflächen (Hauptknoten). Bindeebenen sind Zonenebenen, in erster Linie Hauptzonen der Kristallart. Wesentlich sind bei jeder Kristallart nur wenige Hauptknoten und Hauptzonen.

<sup>1</sup> V. Goldschmidt, Zs. Krist. 1898. 30. 254.

### Bindefläche und Bindeebene.

In der Sprache der Kristallographie hat sich der Gebrauch festgesetzt, den Projektionspunkt (Flächenpunkt, Knoten), sowie die Normale (Flächennormale) für die Fläche selbst zu setzen und umgekehrt.

Diese Vieldeutigkeit (solange sie nicht irreführt) ist von großem Wert<sup>2</sup>. Sie vereinfacht Sprache und Verständnis und faßt in ein Wort eine Anzahl verknüpfter Begriffe.

**Analogon.** Die Erde ist als Weltkörper (Planet) eine Kugel, die die Sonne umkreist. Sie ist zugleich der Boden, auf dem wir stehen, das Ackerland, das wir bebauen. Sie umfaßt geologisch: Berg und Tal, geographisch-politisch: Länder und Städte mit ihrer Geschichte, landwirtschaftlich: Feld, Wald und Wiesen. Das Wort „E r d e“ bedeutet für den Astronomen etwas anderes als für den Geologen, Politiker oder Landwirt. Aber das gemeinsame, dies alles verknüpfende Wort, ist von höchstem Wert.

Wir sprechen von Bindefläche und meinen die Flächennormale, den faktischen Binder. Wir sprechen von Bindezone und meinen die Zonenebene als bindende Kraftebene.

**Binder sind nur Kräfte (Vektoren) und Kraftebenen.**

Wir wollen im folgenden zeigen, daß Zwillings Ebenen zugleich Bindeflächen und Bindeebenen sind. Um dies klarzulegen, müssen wir eine Betrachtung über Resultante und Resultantenebene einschieben.

**An m e r k u n g.** Nicht nur die Zwillings Ebenen, sondern auch andere Flächenarten der Kristalle sind Bindeflächen und Bindeebenen zugleich, so alle Symmetrieebenen und solche Flächen, in denen die Normalen anderer Flächen liegen, beispielsweise die Basis im tetragonalen, hexagonalen, rhombischen System und andere.

### Resultante und Resultantenebene.

Resultante  $S$  (Fig. 1) ist die räumliche Summe zweier Vektoren ( $a + a'$ ), die Diagonale im Parallelogramm der Kräfte. Ist  $a \perp a'$ , so halbiert  $S$  den Winkel zwischen  $a$  und  $a'$ . Diesen Fall haben wir beim Zwilling zwischen zwei korrespondierenden Punkten von I und II.

<sup>2</sup> Über den Wert der Vieldeutigkeit vergleiche: V. G o l d s c h m i d t, Zs. Krist. 1898. **30**. 254—259; 346—351. 1907. **43**. 582—586. Beitr. Krist. 1914. **1**. 79—86.

Wir übersehen das am besten bei gnomonischer Projektion des Zwillinges in eine Ebene senkrecht zur Zwillingsebene ( $u$ ), so daß  $u$  (als Prismenpunkt) im Unendlichen liegt<sup>3</sup> (Fig. 2). Wir erhalten dann ein symmetrisches Projektionsbild, halbiert durch eine Symmetrielinie  $SS$ .

Je zwei korrespondierende Punkte (Paar)  $aa'$ ,  $bb'$ ,  $cc'$  liegen symmetrisch zu  $SS$ . Die Punkte ihrer Resultanten  $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_c$  liegen im Schnitt von  $aa'$ ,  $bb'$ ,  $cc'$  ... mit  $SS$ .

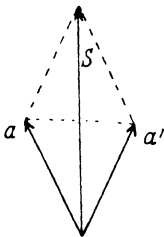


Fig. 1.  
Vektoren und  
Resultante.

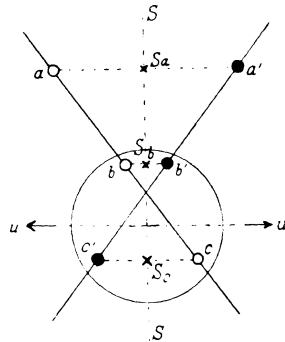


Fig. 2.  
Gnomonische Projektion eines  
Zwillinges mit Symmetrielinie.

Wir sehen: Die Resultanten der Normalen aller Flächenpaare des Zwillinges liegen in der Ebene  $[SS]$ . Wir nennen diese Ebene Resultantenebene, die Gerade  $SS$  nennen wir Resultantlinie.

Die Resultant-Ebene ist im allgemeinen keine Zonenebene. In ihr liegen nicht Flächennormalen, sondern Resultanten von Paaren. Aber diese Resultanten wirken (ebenso wie die Flächennormalen) als Vektoren. Es ist daher  $[SS]$ , wie die Zonenebenen, eine Kraftebene, und zwar eine starke. Denn in ihr liegen die Resultanten aller Paare des Zwillinges. Dadurch wird  $[SS]$  zur Bindeebene. Auch die einzelnen Resultanten  $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_c$  ... sind Binder, besonders wirksam, wenn  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ... starke Knoten sind.

<sup>3</sup> V. Goldschmidt, „Über Projektion und graphische Kristall-Berechnung“. Berlin 1886. 76.

Geometrisch ist die Resultant-Ebene gleich der Zwillings-ebene ( $u$ ). Während nun die Normale zu  $u$  als Bindeachse wirkt, wenn  $u$  ein Hauptknoten des Kristalls ist, wirkt  $[SS] = u$  zugleich als Bindeebene. Dann sind die Zwillings-ebene und ihre Normale zugleich Binder.

Der Hetero-Zwilling hat eine solche Symmetrieebene nicht und somit auch keine Resultant-Ebene. Insofern steht er hinter dem Homo-Zwilling zurück.

Bei Bestimmung der Rangordnung verschiedener Zwillings-gesetze derselben Kristallart nach Zahl und Wichtigkeit der Binder haben wir die Resultant-Ebene als Bindeebene zu berücksichtigen.

### Parabindung und Ablenkung.

Bei regelmäßiger Verwachsung gleicher oder ungleicher Kristalle (I u. II) erfolgt Bindung, wie wir annehmen, durch Parallelrichten von Vektoren und Vektorebenen. Die Vektoren sind Partikel-Attraktionskräfte, Flächennormalen oder Resultanten aus zwei gleichen Flächennormalen von I und II. Die Vektorebenen sind Zonenebenen oder Resultanten-Ebenen (s. oben).

Wir unterscheiden Homo-Bindung, bei der sich Gleiches einrichtet, und Hetero-Bindung, bei der sich Ungleiches einrichtet. Die Einrichtung ist im gnomonischen Bild kenntlich durch Deckung von Punkten oder Geraden von I und II. Deckung und Bindung bedingen einander. Aber auch genäherte Deckung bewirkt Bindung.

Bindung unter genauer Einrichtung wollen wir Ortho-bindung nennen; Bindung unter genäherter Einrichtung: Parabindung. Entsprechend wollen wir von Ortho- und Parabindern (Punkten, Zonen, Resultant-Ebenen) reden.

Die Parabindung spielt bei allen Arten regelmäßiger Verwachsung gleicher wie ungleicher Kristallarten eine so wichtige Rolle, daß es nötig erschien, ihr einen besonderen Namen zu geben und ihre Eigenart zu studieren; desgleichen bei jeder Art regelmäßiger Verwachsung ihr Vorhandensein und ihre Wirkung festzustellen. Durch Einführung des Parabegriffs gelingt es, komplizierte Vorgänge kurz und klar zu beschreiben.

Parabindung ist besonders wichtig bei regelmäßiger Verwachsung ungleicher Kristallarten, ja sie ist deren Ursache. Ein Vorzugsfall ist isomorphe Verwachsung.

Ablenkung. Paravektoren lenken einander ab, und zwar im Sinne der Annäherung. Der Winkelabstand von Parapunkten wird kleiner; das Maß der Annäherung ist schwankend.

Fast bei allen regelmäßigen Verwachsungen gleicher wie ungleicher Kristallarten erscheinen Parabindungen neben Ortho-Bindungen. Nähern sich dabei Parapunkte, so ziehen sie, entsprechend, Ortho-Deckpunkte auseinander. Dadurch entstehen Kompromisse und Schwankungen. Ein ausgezeichnetes Beispiel sind die Zwillinge und Viellinge des Albit. Dort wirken die Ablenkungen so störend, daß sie die exakte Bestimmung der Elemente des Albit in Frage stellen.

### Homo-, Hetero- und Halbhetero-Zwillinge.

Wir definierten (Zs. Krist. 1907. 43. 584):

„Zwilling ist die zweiachsige Verwachsung zweier gleichartiger Kristalle. Dabei ist:

$$\begin{array}{l} \text{Homozwilling} = \text{homoaxiale} \\ \text{Heterozwilling} = \text{heteroaxiale} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{zweiachsige} \\ \text{Verwachsung} \\ \text{zweier gleicher} \\ \text{Kristalle.} \end{array} \right.$$

Die heteroaxiale Verwachsung hat nicht immer Zwillingen-Charakter. Sie kann auch den Charakter paralleler Verwachsung haben unter Vertauschung ähnlicher Achsen (Beispiel: Quarz).“

Bei dieser Einteilung blieb der nicht seltene Fall unberücksichtigt, daß eine der beiden Bindungen eine Homo-Bindung ist, die andere eine Hetero-Bindung. Zweiachsige Verwachsung dieser Art wollen wir Halbhetero-Zwillinge nennen.

Unterscheiden wir nur Homo- und Hetero-Zwillinge, so rechnen wir die Halbhetero-Zwillinge zu den Hetero-Zwillingen. Wir betrachten die Halbhetero-Zwillinge als Abteilung der Hetero-Zwillinge.

Die Definition „Zwilling ist ein symmetrisches Kristallpaar“ ist zutreffend nur für Homo-Zwillinge.

Beispiel eines Halbhetero-Zwillings. Orthoklas.  
Baveno-Zwilling (Fig. 3).

Hauptbindungen sind:

1. Bindeflächen: P mit  $M_1$ ; M mit  $P_1$  (Hetero).
2. Bindezone: [PM] mit  $[P_1M_1]$  (Homo).

Wir haben den Fall eines Halbhetero-Zwillings. Kürzer reden wir von ihm als: „Hetero-Zwilling“, noch kürzer als: „Zwilling“.

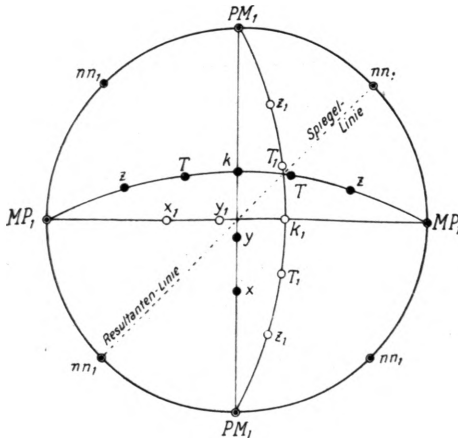


Fig. 3. Orthoklas. Baveno-Zwilling.  
Stereographisches Bild auf Zonenebene  $[PM] = [P_1M_1]$ .

**Verknüpfung der Partikel durch Anheften und Einschnappen.** Das Anheften geschieht beim Baveno-Zwilling durch Einrichten von  $M_1$  auf P (Hetero). Es bleibt Drehung um die Anheftungsachse senkrecht P und  $M_1$  bis zum Einschnappen von Zonenebene  $[M_1P_1]$  mit Zonenebene  $[MP]$  (Homo). Damit ist die Verknüpfung in Zwillingsstellung vollzogen.

**Weitere Bindungen:** Obige Verknüpfung bringt folgende (sekundäre) Bindungen mit sich:

3. Resultant-Ebene = Spiegelebene zwischen:  $PP_1$ ,  $MM_1$ ,  $xx_1$ ,  $yy_1$ ,  $kk_1$ ,  $TT_1$ ,  $zz_1 \dots$  (im Bild punktiert). Fast genau parallel:  $n = 02$  und  $n_1$ . Die Deckung  $nn_1$  ist eine Paradeckung mit der kleinen Winkeldifferenz von  $nn_1 = 8'$ .

$nP = 44^\circ 56'$ ;  $nM = 45^\circ 04'$  statt  $45^\circ 00'$ .



Die Differenz ist zu klein zur sicheren Bestimmung durch Messung. Sie ergibt sich aus der genauen Deckung von  $MP_1$  und  $PM_1$ , die bei den Baveno-Zwillingen meist in eine Ebene fallen.

Da  $n$  fast genau Spiegelebene ist, pflegt man den Baveno-Zwilling als Homo-Zwilling mit  $n$  als Zwillingsebene aufzufassen. Das ist formell berechtigt, doch ist das schwache  $n$  sicher kein Hauptbinder oder gar Anhefter. Deshalb ist obige Deutung des Baveno-Zwillings als Hetero- resp. Halbhetero-Zwilling vorzuziehen.

Heidelberg, im Dezember 1930.

#### Literatur.

- V. Goldschmidt: Über Verknüpfung der Kristallpartikel. Zs. Krist. 1897. **29**. 38—53.
- Über nichtparallele Verknüpfung der Kristallpartikel. Ebenda 1898. **29**. 361—385.
- Über Definition eines Zwillings. Ebenda 1898. **30**. 346—351.
- Über Erkennung eines Zwillings. Ebenda 1899. **31**. 57—58.
- Zur Theorie der Zwillings- und Viellingsbildung, illustriert am Chrysoberyll. Ebenda 1900. **33**. 468—476.
- Zur Theorie und Diskussion der Viellinge, illustriert am Cerussit von Mapimi (Mexiko). N. Jb. f. Min. etc. 1902. Beil.-Bd. XV. 562—593.
- Über Heterozwillinge und einachsige Verwachsungen. Zs. Krist. 1907. **43**. 582—586.
- Über Rangordnung der Zwillingsgesetze, illustriert am Arsenkies. Beitr. Krist. 1914. **1**. 79—86.
- C. Dreyer und V. Goldschmidt: Über Albit von Grönland. Meddelelser om Grönland. 1907. **34**. 1—60. N. Jb. f. Min. etc. 1910. Beil.-Bd. XXIX. 537—592.
- V. Goldschmidt und R. Schröder: Eisenglanz mit Rutil in gesetzmäßiger Verwachsung. Beitr. Krist. 1923. **2**. 110—117.
- Heterozwilling von Orthoklas mit Bindung PM. Beitr. Krist. 1923. **2**. 118—122.

- A. de Klerk und V. Goldschmidt: Calcit, Ankerit, Eisenspat  
regelmäßig verwachsen vom Simplontunnel. *Tscherm. Min.  
Mitt. Festband Becke*. 1925. **38**. 159—164.
- H. Schmidt-Zittel: Calcit aus dem Lötschberg- und Simplontunnel.  
*N. Jb. f. Min. etc.* 1926. Beil.-Bd. LIV. Abt. A. 72—87.
- M. Settele: Über Natronsalpeter und seine Aufwachsung auf Calcit.  
*Ebenda Beil.-Bd. LXI. Abt. A.* 227—276.
- V. Goldschmidt und K. Müller: Über Augitzwillinge vom Vesuv.  
In Bearbeitung.

## Kristallographische Studien an künstlichem Zinnerz<sup>1</sup>.

Von

HANS HIMMEL (Heidelberg) und MARY W. PORTER  
(Oxford).

Aus dem Mineral.-kristallogr. Institut der von Portheim-Stiftung  
(V. Goldschmidt), Heidelberg.

Mit Tafel II und 4 Textabbildungen.

In einer vor kurzem erschienenen ausführlichen Studie von J. Heilmaier über Zinnerz (1) wurden die künstlichen Zinnerzkristalle nicht berücksichtigt. Die vorliegende Untersuchung soll als Ergänzung in dieser Hinsicht dienen. Kristalle und Stufen wurden uns aus den Sammlungen von Geheimrat C. Bosch, Heidelberg, und von Geheimrat V. Goldschmidt, Heidelberg, zur Bearbeitung bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken möchten.

Vermutlich stammen unsere Kristalle aus der gleichen Hütte<sup>2</sup> wie die von A. Arzruni (2) untersuchten. Die Bildung solcher Kristalle wird von ihm und ausführlicher noch von J. H. L. Vogt (3) auf Grund der Angaben der Hütte beschrieben. Die Kristalle finden sich in Sprüngen und Ritzen der feuerfesten Wandung eines Zinnofens. Ihre Bildung ist demnach ein Oxydationsprozeß bei langsamer Abkühlung, wobei sich das Zinndioxyd aus der Gasphase abgeschieden hat, ausgehend von reinem Zinn (im Zinnbad). Es waren dies völlig trockene Gase, die also kein H<sub>2</sub>O, aber auch keine flüchtigen Chloride, Fluoride usw. enthielten. Schon Vogt (3) hat darauf

---

<sup>1</sup> Zinnerz statt Zinnstein in Anlehnung an V. Goldschmidt's Atlas, Index und Winkeltabellen.

<sup>2</sup> Zinnoxid- und Raffineriewerk Thalgau bei Salzburg.

hingewiesen, daß diese Bildung des künstlichen Zinnsteines nicht analog ist der Art der Bildung der natürlichen Kristalle. Bei letzterer haben wir es mit einer Kristallisation aus fluiden Stoffen zu tun, wobei die Mineralisatoren, insbesondere Wasser, eine große Rolle spielen und wobei Zinntetrafluorid das Ausgangsmaterial darstellen dürfte. Ganz anders ist die Bildung unserer künstlichen Kristalle. Entsprechend den anderen Bildungsbedingungen sind vor allem andere morphologische Eigenschaften zu erwarten. Auf diese Unterschiede ist bisher nicht hingewiesen worden, auch haben die Oberflächenakzessorien der künstlichen Zinnerze noch keine Bearbeitung erfahren.

Die Angaben von Arzruni (2) über die Eigenschaften der künstlichen Kristalle des Zinnerzes konnten von uns im allgemeinen bestätigt werden. Die Größe der Kristalle schwankt von winzig kleinen bis zu solchen von 15 mm Länge und 10 mm Breite. Die Farbe ist dunkelbraun bis rosaviolett; manche der kleinen Kristalle sind farblos mit einem zarten rosa Schimmer; selbst größere sind durchsichtig bis durchscheinend. Härte 6—6½. Spez. Gew.  $6,915 \pm 0,002$  (Pyknometer). Die fast farblosen Kristalle zeigen deutlichen Pleochroismus, und zwar blaßgelb parallel  $c$  und blaßrosa senkrecht zu  $c$ . Die Brechungsindizes sind einer späteren Arbeit von H. Himmel in diesem Festband (S. 67) entnommen:  $\omega = 1,9981$ ,  $\varepsilon = 2,0944$  je  $\pm 0,0005$  für Natriumlicht.

Im Habitus sind die Kristalle durchaus einheitlich. Sie sind etwas nach der  $c$ -Achse gestreckt, prismatisch, das Verhältnis Länge zu Breite übersteigt 3 : 1 nicht. An Formen wurden lediglich  $m = \infty (110)$ ,  $a = 0 \infty (100)$  und  $e = 10 (101)$  beobachtet. Ein Lichtzug in Zone  $[ee]$ , von dem unten noch die Rede sein wird, zeigt meist eine deutliche Verdichtung bei  $\frac{1}{2} (112)$ , doch kann man diese Form noch nicht als sicher ansprechen, da selbst unter dem Mikroskop keine dieser Form entsprechende kantenabstumpfende Fläche festgestellt werden konnte. Es ist aber bemerkenswert, daß die Zone  $[ee]$  und in ihr  $\frac{1}{2}$  hier eine wichtige Rolle spielt, bei den natürlichen Kristallen dagegen nicht. Die von S. Stevanović (4) angegebenen Formen  $?g = 34 (341)$  und  $1 = 4 \infty (410)$  konnten nicht festgestellt werden.  $?g = 34 (341)$  bedarf auf Grund der

Diskussion des Formensystems nach J. Heilmaier (1) der Bestätigung. 10 Kristalle wurden goniometrisch genau vermessen. Die Beobachtungen stimmen exakt mit den Angaben der Winkeltabelle überein. Von den vorhandenen Flächen ist *m* weitaus am größten, *a* tritt nur als schmale Fläche auf. *e* als einzige Terminalform ist mittelgroß, aber im Gegensatz zu den Prismenflächen nicht einheitlich. Die vier *e*-Flächen wechseln sehr in ihren gegenseitigen Größenverhältnissen bei den einzelnen Kristallen, manchmal sind zwei große und zwei kleine vorhanden, manchmal dominiert eine einzige Fläche usw., Fig. 1 gibt das etwas schematisierte Bild eines künstlichen Zinnerzkristalles in den richtigen Größenverhältnissen bei normaler Ausbildung. Charakteristisch ist, daß sich das Ende der Kristalle häufig in eine Anzahl kleiner Spitzen auflöst (vgl. Fig. 4). Außerdem treten in den *e*-Flächen häufig tiefe Löcher auf, deren Kanten [*em*] parallel verlaufen. Gelegentlich durchsetzt ein einziges großes Loch den ganzen Kristall in Richtung der *c*-Achse, so daß der Kristall hohl erscheint, nur begrenzt von den Prismen sowohl innen als außen. In einigen Fällen wurde ferner beobachtet, daß dieser Prismenmantel nicht geschlossen war. Weit seltener als auf *e* treten ähnliche Löcher auf *m* mit geringerer Tiefe auf. Sie sind begrenzt von Kanten in Zone [*me*]. In Fig. 2 ist ein solcher Kristall mit Löchern auf *e* und *m* etwas schematisiert wiedergegeben. Die Größe der *e*-Flächen wurde dieses Mal ungleich gewählt. Beiderseitig ausgebildete Kristalle kommen ebenfalls vor.

Das Auftreten solch tiefer Löcher auf einzelnen Flächen und solcher hohlen Kristalle scheint charakteristisch zu sein für Kristallisation durch trockene Sublimation. Man kennt sie an Arsenblüte, Salmiak, Antimonglanz, Realgar, Rotbleierz usw.

**Oberflächen-Akzessorien.** Diese treten an den künstlichen Zinnerzkristallen in herrlicher Klarheit auf, da die Oberflächen frisch und stark glänzend sind. Es sind alles Wachstumsakzessorien.

Am einfachsten sind sie auf *a*, wo wir manchmal eine zarte geradlinige Streifung parallel der Kante [*ae*] finden (Fig. 2). Im Reflexbild tritt der entsprechende Lichtzug von *e* nach *a*

auf (Fig. 3). Schiffchenartige Bildungen, wie sie J. Heilmaier so häufig bei Kristallen von Schlaggenwald, Ehrenfriedersdorf und Araca fand, konnten nicht beobachtet werden.

Die *m*-Flächen sind durch besonders schöne Akzessorien in verschiedenen Varianten ausgezeichnet. Während bei den von J. Heilmaier beschriebenen natürlichen Kristallen das Grundschema der Akzessorien auf *m* vor allem dadurch ge-

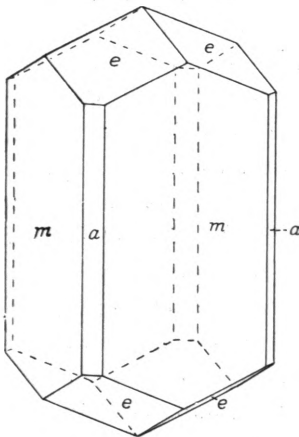


Fig. 1.  
Kristall des künstlichen  
Zinnerzes.

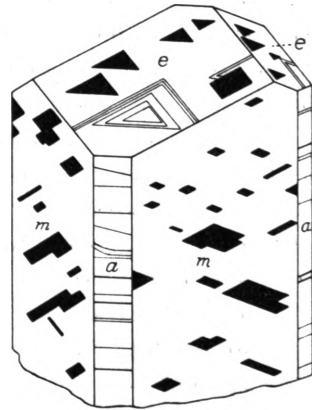


Fig. 2.  
Kristall des künstlichen Zinnerzes  
mit Löchern auf *e* und *m*.

kennzeichnet war, daß die Stufen der Terrassen geradlinig parallel den Prismenkanten verliefen und die Terrassen und Hügel in der Richtung der Prismenkanten gestreckt waren, beobachtet man hier im Gegenteil, daß jegliche Streckung der Akzessorien auf *m* senkrecht zur Prismenkante verläuft und von geradlinigen Begrenzungen parallel den Prismenkanten nichts zu sehen ist. Wir wollen drei typische Fälle herausgreifen, zwischen denen alle Übergänge zu finden sind.

Akzessorien-Typus 1 (Taf. II Fig. 1). Die ganze *m*-Fläche ist von einer einzigen Terrasse bedeckt, die in Richtung senkrecht zur Prismenkante gestreckt ist. Gegen die benachbarten *a*-Flächen sind scharfe Spitzen jeder einzelnen Stufe gerichtet. Die Stufenhöhen sind gering, die Terrasse deshalb flach. Die Stufen lehnen sich in ihrer Krümmung der Kanten [*me*] und der nicht vorhandenen Kantenrichtung [*msc*] an.

Akzessorien-Typus 2 (Taf. II Fig. 2). An der Kante [ma] setzt eine Halbterrasse an, die sich in feinen Stufen über die ganze Fläche ausbreitet. Nur die obersten Stufen sind etwas steiler, die übrigen flach. Dem Wesen nach entspricht diese Halbterrasse durchaus der Terrasse von Typus 1. Eigentümlich ist eine von der gegen a gerichteten Spitze ausgehende Rinne, die auch in der Photographie deutlich bei den oberen Stufen zu erkennen ist. Über die ganze Fläche verstreut sind fernerhin kleine Hügelchen, die nur schwer in der Photographie ersichtlich sind und ganz den Hügeln des Typus 3 entsprechen.

Akzessorien-Typus 3 (Taf. II Fig. 3). An Stelle einer einzigen Terrasse oder Halbterrasse bedecken eine Anzahl bis 0,2 mm großer schiffchenförmiger Hügel die Fläche m. Sie sind mit ihren Spitzen wiederum gegen a gerichtet. Bei ihnen kann man z. T. eine kurze gerade Kante parallel der Prismenkante wahrnehmen. Ebenso tritt deutlich eine Aufspaltung der Spitzen in Erscheinung, die der Rinnenbildung bei Typus 2 entspricht. Die größeren Hügel zeigen deutliche Terrassierung und enden oben in einer Spitze. Im kleinen entsprechen diese Hügel ganz den Terrassen des Typus 1.

Wegen der Feinheit der Gebilde ist es schwer, einwandfreie Reflexbilder zu erhalten. Die beobachteten Lichtzüge sind jedoch bei allen drei Typen die gleichen. Sie sind in die Figur 3 — stereographische Projektion eines künstlichen Zinnerzkristalles — gemäß ihrer relativen Lichtstärke eingetragen.

Die meist in einzelne Teilstücke aufgelösten e-Flächen zeigen einfache Akzessorien. Es sind geradlinige Streifungen parallel [ee] und [ae]. In den Fig. 2 und 4 sind diese Streifungen angedeutet. Nach J. Heilmaier (1,462) waren bei den natürlichen Kristallen stets Streifungen in Zone [ses] vorhanden und für e typisch. Bei unseren Kristallen erkennt man gerade an der Streifung [ee] die e-Flächen. Die Streifungen nach [ea] sind schwächer als die nach [ee]. Das Reflexbild zeigt zwei starke geradlinige Lichtzüge von e nach e und einen von e nach a. Bei den Lichtzügen [ee] finden wir deutliche Verdichtungen bei der Position  $\frac{1}{2}$ , der Dominante der Zone [ee]. Außerdem gehen drei schwächere Lichtzüge geradlinig von e nach den beiden benachbarten m-Flächen und nach c. Am schwächsten ist der Lichtzug [ec], der häufig nur ein kurzes

Stück sichtbar ist. Diesen letzten drei Lichtzügen entsprechen feinste Treppen, von e nach m und c führend. Nur selten sind sie makroskopisch bemerkbar. In Fig. 3 sind die Formen und Lichtzüge des künstlichen Zinnerzes in stereographischer Projektion aufgetragen.

Das häufige Fehlen einheitlicher e-Flächen ist mit die Ursache für die geringe Ausbildung von Akzessorien. Fig. 4 gibt ein Bild eines Kristalles mit zinnenartig aneinander gelagerten Spitzen statt einer einheitlichen Endigung.

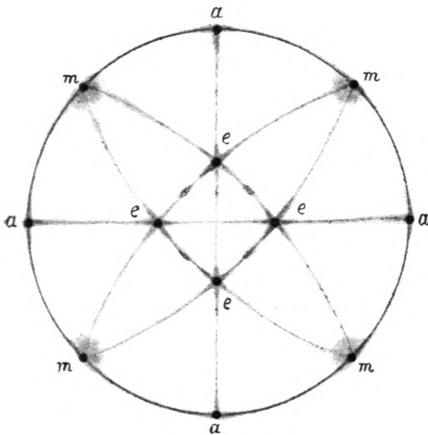


Fig. 3.

Künstliches Zinnerz. Stereographische Projektion.

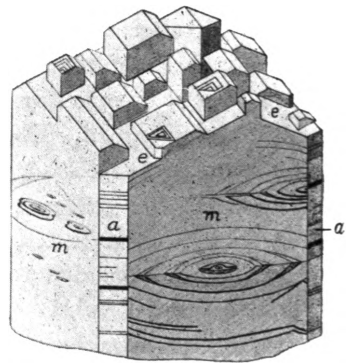


Fig. 4.

Künstliches Zinnerz. Kristall mit zerteilter Spitze.

Vergleicht man nun die Beobachtungen am künstlichen Zinnerz mit denen am natürlichen, so werden folgende Unterschiede deutlich:

1. Farbe. Man kennt in der Natur keine farblosen Kristalle von Zinnerz, was wohl mit der Reinheit der Ausgangsmaterialien (beim künstlichen Zinnerz reines Zinn) zusammenhängt. Auch die wenigen bolivianischen hellgrauen Zinnerze erreichen bei weitem nicht die Klarheit der künstlichen Kristalle.

2. Morphologisch zeigen die künstlichen Kristalle einen durchaus anderen Habitus. Als einzige Terminalfläche tritt e auf, während das bei den natürlichen Kristallen so wichtige s



ganz fehlt. Wir erhalten bei den künstlichen Kristallen als Rangordnung nach jeglicher Methode *m e a*. Bei den natürlichen Kristallen ist die Rangordnung (nach J. Heilmaier):

aus der Entwicklung des Formensystems: *s m e a*

aus der Häufigkeit: *s m e a*

aus der Flächengröße: *m s e a*

3. Die Flächenausbildung ist bei den künstlichen Kristallen ebenfalls anders als bei den natürlichen und für erstere typisch. Neben einheitlichen glatten *m*-Flächen haben wir *e*-Flächen, die völlig aufgeteilt sind, so daß sogar meist keine einheitliche Spitze des Kristalles vorhanden ist.

4. Die Akzessorien (*W*-Akzessorien) der Flächen *m e a* zeigen durchaus andere Formen als die der entsprechenden Flächen bei natürlichen Kristallen.

5. Zwillinge, die bei natürlichen Kristallen die Regel sind, wurden nicht beobachtet, obwohl über hundert Kristalle durchgemustert wurden.

6. Hohle Kristalle und das Auftreten tiefer Löcher, besonders auf *e*, sind nur bei künstlichen Kristallen anzutreffen und stehen mit deren Bildung vermutlich in Zusammenhang.

Wir erkennen an diesem Beispiel des Zinnsteins, welchen Einfluß die Bildungsbedingungen<sup>3</sup> auf die physikalischen und morphologischen Eigenschaften einer Kristallart haben.

Heidelberg im Dezember 1930.

---

<sup>3</sup> Die Gesamtheit der Bildungsbedingungen könnte man geradezu als Klima bezeichnen.

**Literatur.**

1. Jolanthe Heilmaier: „Über Zinnerz (Zinnstein). Formen und Akzessorien.“ *Dies. Jb. Beil.-Bd.* **61.** Abt. A. 1930. 403—468.
2. A. Arzruni: „Künstlicher Kassiterit.“ *Zeitschr. f. Krist.* 1896. **25.** 467—470.
3. J. H. L. Vogt: „Künstliche Bildung von Kassiterit durch einen einfachen Oxydationsprozeß ohne Gegenwart von sogenannten agents minéralisateurs.“ *Zeitschr. f. Krist.* 1899. **31.** 279—280.
4. S. Stevanović: „Über einige Kupfererze und Beiträge zur Kenntnis der Zirkongruppe.“ *Zeitschr. f. Krist.* 1903. **37.** 255—256.

**Erläuterungen zu Taf. II.**

- Fig. 1. Künstliches Zinnerz. m-Fläche. Typus 1. 12fach vergr.  
„ 2. Künstliches Zinnerz. m-Fläche. Typus 2. 12fach vergr.  
„ 3. Künstliches Zinnerz. m-Fläche. Typus 3. Etwa 100fach vergr.

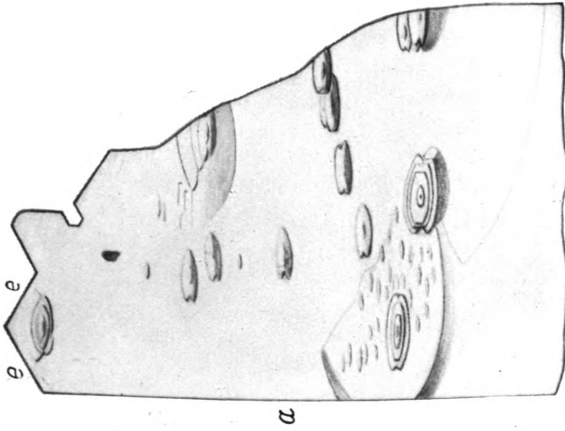


Fig. 3.

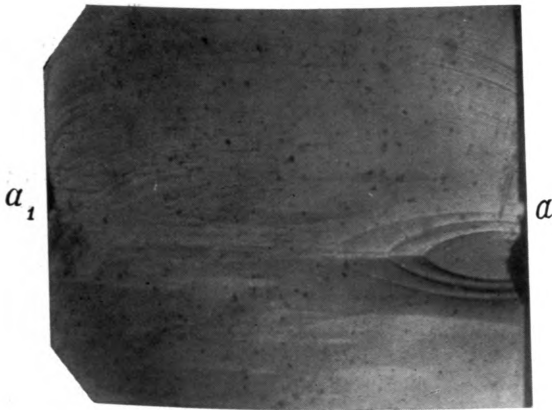


Fig. 2.

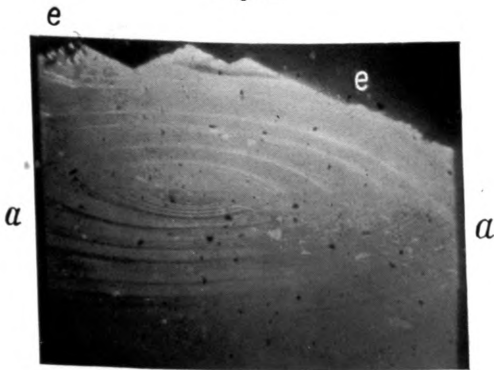


Fig. 1.



# Über Feinstrukturen im Reflexbild.

Von

SIEGFRIED RÖSCH, Leipzig.

(Mitteilung Nr. 284 aus dem Mineralog. Institut der Universität.)

Mit Tafel III—VI.

Die Studien über das Wachsen und die Auflösung der Kristalle, über die morphologischen, chemischen und feinbaulichen gegenseitigen Beziehungen dieser beiden Vorgänge, gehören nicht nur zu den reizvollsten Aufgaben der Mineralogie, sie bilden sogar einen wesentlichen Teil unserer Wissenschaft. Kein Wunder, wenn die Literatur über diesen Gegenstand schier unermesslich ist und die Zahl der Mitarbeiter auch heute noch die Mehrzahl der Mineralogen umfaßt. Auch unser Jubilar hat ja selbst und durch seine Schüler mehr als einmal wertvolle Beiträge zur Naturgeschichte der Kristalle in diesem Sinne geliefert. Deshalb wage ich zu hoffen, daß auch diese Zeilen, die einige Hinweise und Anregungen auf dem genannten Gebiete geben wollen, sein Interesse finden mögen.

Sowohl Wachstum als Lösung sind Vorgänge an der Oberfläche des Kristalls; in erster Näherung können sie als reziproke Prozesse betrachtet werden, doch ergibt sich bald, daß die Auflösung insofern viel einheitlichere Bedingungen bietet, als sie nur von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängt, während das Wachstum eine empfindliche Funktion lokaler Besonderheiten ist. Daher steht für eine Kristallart und ein Agens der verhältnismäßigen Monotonie der Ätzerscheinungen und Lösungsendkörper die ungeheure Fülle der Trachten bei Wachstumsformen gegenüber.

Die Gewinnung allgemeiner Gesetze sowohl des Wachstums als des Vergehens der Kristallbauwerke setzt sorgfältiges Detailstudium voraus.

Es ist überhaupt dieser induktive, man könnte sagen mikroskopische, immer mehr ins Einzelne gehende Weg der meistbegangene bei der Erforschung neuer Gebiete der Naturwissenschaften. Er verlohnt daher einer grundsätzlichen kurzen Betrachtung. Die bei solcher Einzelforschung studierten Elemente einer Erscheinung sind nämlich von zweierlei Art: bei der einen Art folgt jedes Element in aller Strenge dem gesuchten allgemeinen Gesetz; man kann letzteres an jedem Einzelement ableiten und finden; die andere Art wird nicht von solchen Individual-, sondern von statistischen Gesetzen beherrscht; das Gesetz ist im Einzelfall nur eine Regel, erst die Masse der Elemente gibt ihm seine Allgemeingültigkeit. Beispiele der ersten Art mögen wir sehen in den Frequenzbeziehungen der Linienspektren, in der Geometrie der Kristalle, im thermischen Verhalten stöchiometrischer Verbindungen (Schmelz- und Siedepunkte u. dgl.); der zweite Fall liegt vor, wenn wir etwa das Gefüge eines Gesteinsschliffes betrachten, die Verteilung der Einzelsterne im Russell-Diagramm studieren, oder aus zahlreichen Messungen irgendwelcher Art einen Mittelwert bilden.

Im Falle unserer Kristallkinetik fragt es sich zunächst, welcher Art die beobachtbaren Einzelphänomene sind. Da zeigt beim Wachstum einerseits die Existenz der fundamentalen Winkelgesetze, andererseits die Trachtverschiedenheit der Individuen (die „Idealform“ einer Kristallart ist stets eine abgeleitete Mittelwertbildung), sowie auch die Vizinalenbildung, daß beide Gruppen von Erscheinungen beteiligt sind: Idealgesetze und modifizierende Mittelwertregeln. Inwieweit in Tracht und Habitus und im Vizinalenproblem strenge Gesetze herrschen, ist noch nicht sicher entschieden: mir scheint, daß gerade der Überlagerungscharakter dieser Gesetze ihre Erkennung so schwierig gestaltet. Bei den Lösungsvorgängen liegen die Dinge ähnlich, nur ist unser Kenntnismaterial hier noch nicht so weitreichend, um bestimmte Aussagen allgemeiner Art zu machen. Wir wissen wesentlich nur, daß ein der Lösung unterworfenen Kristallkörper zuerst ein „Ätzstadium“ durchmacht, während dessen an zufällig leicht angreifbaren Stellen der Oberfläche der Abbau beginnt; indem die zahlreichen Ätzstellen sich vergrößernd zu Flächen zu-

sammentreten, kommt mehr und mehr das in deutliche Erscheinung, was wir die vektorielle Lösungsgeschwindigkeit nennen, und das schließliche Resultat ist ein im allgemeinen krummflächig konvexer „Endkörper“, der von nun an sich geometrisch ähnlich bleibt und bei dem nur die Größe immer weiter abnimmt. Dieser Verlauf ist allgemein, wechselnd sind nur die Einzelformen der Ätzgebilde und der Endkörper, je nach Kristallsubstanz, Lösungsmittel und Temperatur. Hier ist schon viel Beobachtungsmaterial gewonnen worden, jedoch bei weitem nicht genug, und vor allem fehlt fast in jedem Falle das Verständnis für das Wie und das Warum.

Es sind wesentlich zwei Beobachtungsmethoden, die uns unser gesamtes Tatsachenmaterial zur Kristallkinetik geliefert haben, und zwar zwei optische Methoden. Denn zum Studium solcher Oberflächenbildungen ist die Optik, d. h. der einfache geometrische Sehvorgang des Auges, das weitaus empfindlichste Reagens. Der erste Weg ist dabei die direkte Betrachtung der Fläche unter dem Mikroskop, verbunden mit Längen- und Kantenwinkel-Messungen. Über die räumliche Lage der Flächenelemente orientiert dagegen am besten das Studium der „Lichtfiguren“, wobei dieser Ausdruck im weitesten Umfang gebraucht ist: er umfaßt sowohl die Brechungs- und Spiegelungsfiguren<sup>1</sup> im Sinne von Brewster, Haushofer, Solger, als auch die Gesamtheit der einfachen „goniometrischen“ Oberflächenreflexe. So ist es denn geradezu ein Kennzeichen einer guten morphologischen Spezialarbeit, daß sie neben der Schilderung oder bildlichen Wiedergabe der Oberflächenstruktur eine ebensolche Übersicht über die jeweils beobachtbaren Lichtfiguren gibt.

Jedem, der einmal am Goniometer die Reflexfigur eines krummflächigen Körpers betrachtet hat, ist wohlbekannt, daß diese fast niemals glatte, gleichmäßig helle Lichtflächen darstellt, sondern sich stets aus irgendwelchen Strukturelementen charakteristischer Art aufbaut (vorausgesetzt natürlich, daß

<sup>1</sup> Zu ihrer Erzeugung wird ein i. a. planparalleles geätztes Plättchen in der Durchsicht oder im reflektierten Licht betrachtet, entweder einfach mit nacktem Auge oder in geeignetem Instrument, z. B. Goniometer oder Mikroskop bei Beleuchtung mit parallelem Licht und Konoskopstrahlengang im Tubus.

man mit genügend sauberer Optik, vor allem feinem Punkt-signal, arbeitet!). Die Bedeutung der Erscheinung ist klar: sie ist eine direkte Folge von entsprechenden Komplikationen, d. h. Feinstrukturen, auf der Oberfläche des Objekts. Eine gründliche Bearbeitung und fruchtbringende Auswertung für die Kenntnis der Wachstums- und Lösungsvorgänge, wozu sie wohl geeignet sind, haben diese Erscheinungen noch nicht erfahren. Solche Studien sind jetzt wesentlich erleichtert, seit man durch die Reflektographie in der Lage ist, alle Einzelheiten mit beliebiger Genauigkeit sowohl in goniometrischer als auch in intensiver Hinsicht auszuwerten. Schon in den ersten Reflektogrammen, M. Schwarzmann's Aufnahmen eines Lichtzuges von Kalkspat<sup>2</sup>, ist deutlich eine derartige Feinstruktur zu erkennen, ebenso bei den photographischen Studien R. Nacken's an geätzten Quarzkugeln<sup>3</sup>, besonders schön auch an dem von F. Rinne publizierten Spinell-Material<sup>4</sup>, sowie zahllosen sonstigen Bildern. Dagegen mußte man sich bei allen früheren visuell-goniometrischen Studien mit schematischer Wiedergabe der allgemeinen Züge des Reflexbildes begnügen.

Ein, wie mir scheint, besonders interessantes Beispiel einer Feinstruktur ist in den Abb. 1 und 2 dargestellt: es handelt sich um einen im Besitz des hiesigen mineralogischen Instituts befindlichen Diamantkristall von 70 mg Gewicht in der üblichen gerundeten Lösungsform eines Pyramidenwürfels mit glatter, „geleckter“ Oberfläche, der Form nach etwa dem Kristall 27 bei A. v. Fersmann und V. Goldschmidt<sup>5</sup> entsprechend. Die Aufnahme der Reflexe bei Abb. 1 geschah im Zylinder bei axialer Beleuchtung, wobei eine kristallographische Hauptachse polar gestellt war: man erkennt vierzählige Symmetrie. Die Reflexfigur wird im wesentlichen gebildet von den die Zone [011] girlandenartig umgrenzenden Lichtzügen, die A. v. Fersmann und V. Goldschmidt in ihrer grundlegenden Monographie mit dem Symbol (D) als Lösungsfigur

<sup>2</sup> M. Schwarzmann, N. Jb. f. Min. etc. Taf. 3, 1901. Bd. I.

<sup>3</sup> R. Nacken, N. Jb. f. Min. etc. Taf. 10 u. 11, 1916. Bd. I.

<sup>4</sup> F. Rinne, N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 58. A. Taf. 6--14, 1928.

<sup>5</sup> A. v. Fersmann und V. Goldschmidt, Der Diamant, Heidelberg 1911.



kennzeichneten. Die Zone [011] selbst markiert sich als Grat. fehlt also im Reflexbild; in gleicher Weise deuten die Flächenorte {111} durch ihre Reflexleere Spitzencharakter an. Überhaupt ist am ganzen Kristall an keiner Stelle eine Fläche angedeutet, die einfach indiziert werden könnte. Dies erschwert sehr die genaue Justierung, deutet im übrigen auf ein Lösungsstadium hin, bei dem alle Wachstums Spuren bereits vertilgt sind.

Betrachtet man die Reflexfelder (alle 24 sind an dem Kristall mit bemerkenswerter Gleichartigkeit im allgemeinen Bau, nicht aber in den feinsten Einzelheiten ausgebildet), so sieht man sie zusammengesetzt aus einem Netzwerk kleiner Linien-elemente, die an ihren Berührungsstellen Knoten bilden und sich gerne zu bienenwabenartigen Polygonen zusammenfügen. Ferner strahlen aus den Feldern feine Fäden wie Pseudopodien aus, teils allmählich verklingend, teils bis zu einem Nachbarfeld sich fortsetzend, und zwar verlaufen sie sowohl quer durch den Kanal, dessen Achse die Zone [011] ist, als auch nach außen gegen die Zone der Ikositetraeder hin.

Die genaue Untersuchung der Reflexbilder ergab folgende allgemeine Regelmäßigkeiten:

1. Das Reflexfeld hat etwa dreieckige Umgrenzung, wobei die Grenze gegen die Zone [011] hin ziemlich scharf ist und genau einer Zone [0kl], etwa [078], entspricht. Die Linien gleicher Helligkeit (wenn man vom Detail absieht) laufen durch das ganze Feld diesen Zonen [0kl] parallel, und zwar verdichten sie sich gegen die genannte Kante hin stark, so daß das Ganze einen ähnlichen Eindruck erweckt wie ein Serienspektrum mit seiner Serienkante.

2. Die beiden anderen Dreieckskanten sind viel weniger einheitlich und weniger scharf: man kann für sie ungefähr die Zonen  $[\bar{1}\bar{1}2]$  angeben, so daß gegenüber der langen Kante des gleichschenkligen Dreiecks etwa der Flächenort {012} die äußerste Ausdehnung angibt, während die beiden andern Ecken durch die Indizes {678} gekennzeichnet sind; doch treten all diese indizierten Punkte in keiner Weise hervor.

3. Obwohl die innere Struktur der Felder den Charakter rein zufälliger, statistischer Anordnung zu haben scheint, erkennt man doch, soweit es die methodische Genauigkeit zu-

läßt, die bemerkenswerte Regel, daß die Orte aller wichtigeren Flächen (mit einfachen Indexzahlen) im Innern der obengenannten Polygone liegen. Insbesondere ließ sich dies in der Zone der Pyramidenwürfel erkennen. Auch in den Zonen [078], [067] usf. tritt ziemlich klar diese Regel heraus, und zwar um so deutlicher, je höher die Indizes, die aber die Zahl 8 nirgends zu überschreiten scheinen.

4. Die fadenartigen Ausläufer lassen sich alle als Zonenstücke nachweisen, und zwar in der überwiegenden Mehrheit den beiden Zonenbündeln [hhl] und [hkk]<sup>6</sup> angehörig; einige wenige Zonenfäden laufen jedoch schief dazu, schneiden auch gelegentlich andere. Stets aber handelt es sich auch hierbei um Zonen, die nicht einfach indizierbar sind.

Aus alledem ergibt sich, daß der Kristall ein außerordentlich interessantes Lösungsstadium darstellt: Noch beherrschen die irregulären Zufälligkeiten stark die ganze Kristalloberfläche, aber nicht nur im großen, sondern bis in die feinsten Einzelheiten tritt schon überall die kristallographische Ordnung in Erscheinung. Erwähnenswert ist ferner als Ergebnis die klar erkennbare Reziprozität von Wachstum und Lösung aller Kristallflächen und Zonen, die beim wachsenden Diamanten von Wichtigkeit sind, und das sind sehr viele der einfach indizierten Elemente; sie verlieren hier ihre Bedeutung und machen den Elementen mit komplizierten oder gar irrationalen Indizes Platz; krumme Flächen und Reflexfelder treten auf. Meines Wissens ist die Polygon- oder Inselbildung um Wachstumsflächenorte herum bisher noch nie in dieser Klarheit beobachtet worden. Besonders erstaunlich ist übrigens die Kompliziertheit des Reflexbildes bei der geradezu spiegelartigen Glattheit der Oberfläche.

*Methodisches.* Diese Detailuntersuchung brachte einige neuartige Versuche in der reflektographischen Methodik mit sich, die hier kurz angedeutet werden mögen. Von den Reflexbildern wie auf Abb. 1 wurden im Zylinder außer den sonst stets üblichen Aufnahmen auf hochempfindlichem Papier solche auf „Foliotyp-Papier“ hergestellt, die die Annehmlichkeit haben, daß nach Fertigbehandlung die Schicht als dünne

<sup>6</sup>  $h < k < l$ .

Folie von der Papierunterlage abgezogen werden kann: diese Folie zwischen Glasplatten gelegt, wurde als Diapositiv auf einen Schirm projiziert. Zuvor war in möglichst großem Maßstab eine Zeichnung angefertigt worden, die in Zylinder-Reflexprojektion alle im kubischen System möglichen Formen mit den Indexzahlen 0—7 zeigt (insgesamt 88 Formen mit 2882 Einzelflächen, von denen 1368 hier darstellbar waren): ferner sind in dem Bild alle wichtigen Zonen eingezeichnet. Die Herstellung des Schaubildes geschah ebenfalls durch ein Projektionsverfahren, indem das Netz der Meridiane und Breitenkreise<sup>7</sup> auf das Zeichenblatt projiziert wurde, wo so die vorher berechneten, teilweise auch den Goldschmidt'schen Winkeltabellen entnommenen  $\varphi$ - $\varphi$ -Werte eingetragen werden konnten. Mit Hilfe dieses indizierten Schaubildes lassen sich äußerst bequem alle Reflektogramme kubischer Mineralien auswerten, insbesondere war es so auch leicht möglich, die obigen Regelmäßigkeiten an der Abb. 1 zu finden.

Abb. 2 zeigt in größerer Deutlichkeit ein Paar der Reflexfelder aus Abb. 1; diese Aufnahme ist jedoch keine Zylinderprojektion, wenn auch ihr sehr ähnlich. Sie wurde in einer Ebene parallel zum Primärstrahl gewonnen, wobei die ganze übrige Anordnung ungeändert blieb; dies gestattet größeren Abstand vom Kristall, also stärkere Vergrößerung. In solchen Fällen wird es zur Steigerung der Detailauflösung nützlich und möglich sein, nach dem Vorgange M. Schwarzmann's<sup>8</sup> und F. Solger's<sup>9</sup> eine das Signal abbildende Linse zwischen Objekt und Bildschicht zu setzen. Es ist hier nicht geschehen.

Die nächste Aufgabe bei solchen Studien wird nun sein, die Einzelheiten des Reflexbildes mit den zugehörigen Einzelheiten der Oberflächenstruktur zu vergleichen und somit Klarheit in den Sinn der Reflexformen zu bringen, die dann auch wiederum diagnostisch verwertbare Rückschlüsse auf die Oberfläche zulassen werden. Wertvolle Anläufe sind schon publiziert von Fersmann und Goldschmidt (l. c. S. 14—19), von P. Berberich<sup>10</sup> in theoretischer Hinsicht, von E. Ernst<sup>11</sup> an einem speziellen kristallographischen Beispiel, von F. P. Fi-

<sup>7</sup> S. Rösch, Über Reflexphotographie. Abh. sächs. Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. **39**, Nr. 6, Taf. 2, 1926.

<sup>8</sup> M. Schwarzmann, Kristallphotogrammetrie. N. Jb. f. Min. etc. 1—38. 1900, Bd. II und 9—17. 1901, Bd. I.

<sup>9</sup> Fr. Solger, Über die Benutzung der Lichtfiguren .... N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 13, 469—506, 1901.

<sup>10</sup> P. Berberich, Beziehungen zwischen Kristalloberfläche und Reflex. V. Goldschmidt's Beitr. Krist. **1**, 43—70, 1913.

<sup>11</sup> E. Ernst, Über echte Ätzhügel und Lösungskörperformen am Brasilianer Beryll. Fortschr. Min. **11**, 5—8, 1927.

scher<sup>12</sup> an biologischen Flächen. Gerade diese letzteren Studien der Augenvorderfläche, die klinisch so sehr fruchtbar sich entwickelten, können auch uns Mineralogen viel Nützliches bieten. Beim aufmerksamen Betrachten der Fischerschen Reflektogramme sieht man vielfach Erscheinungen, die denen an manchen Kristallen in ihrer Feinstruktur ähneln: es wird zu erweisen sein, inwieweit ähnliche Oberflächenelemente vorliegen. Es mag nur erwähnt werden, daß es Fischer in einzelnen Fällen schon geglückt ist, die reflektierenden Strukturelemente zu gewissen Reflexfiguren aufzufinden oder doch wahrscheinlich zu machen, so z. B. die Netzbildung der Abb. 3 (deren Polygoncharakter stark an Abb. 1 und 2 erinnert!) auf eine künstlich verursachte Runzelbildung der Hornhautoberfläche zurückzuführen, die auch auf andere Weise erkennbar war. In anderen Fällen konnte eine Manifestierung der Zellen an der Hornhautinnenfläche im Reflexbild plausibel gemacht werden. Abb. 4 zeigt eine Reflexerscheinung ganz typischer Art, die dem Kliniker schon lange wohlbekannt war und sich auf der Hornhautoberfläche als besonderer Chagrin („gesticheltes Hornhautspektrum“) zu erkennen gibt. In zahlreichen Fällen hat man bei den Bildstrukturen den Eindruck, daß es sich um Querschnitte von sog. kaustischen Flächen handelt, was ja, zumal bei Abständen zwischen Reflektor und photographischer Schicht, die nicht sehr viel größer als der Durchmesser des Reflektors sind, wohl möglich ist: solche Kaustiken findet man z. B. sehr schön beschrieben und dargestellt bei A. Gullstrand<sup>13</sup>.

Welche Bedeutung den Feinstrukturen, die ja den Charakter des Bildes beherrschen, in diesen biologischen Reflektogrammen zukommt, mag man im Original nachlesen: auch ohne die Details deuten zu können, verwertet man sie diagnostisch zur Erkennung bestimmter Erkrankungen, der

<sup>12</sup> F. P. Fischer, Über die Darstellung der Hornhautoberfläche und ihrer Veränderungen im Reflexbild. Arch. Augenheilk. **98**, Ergänzungsheft. 1928. (84 S. 112 Abb.)

<sup>13</sup> A. Gullstrand, Einiges über optische Bilder. Naturwiss. **14**, 653—664. 1926.

Wirkung gewisser Medikamente oder Eingriffe usw.: es ist sogar, wie Fischer vermutet, möglich, geschlechtscharakteristische Eigenheiten der Bilder zu finden. Auch der Versuch, kinematographisch den Verlauf einer Krankheit bzw. einer Behandlung des Auges im Reflexbild festzuhalten, wurde bereits gemacht. Dies alles ist hier erwähnt, um zu zeigen, wieviel Arbeit auch bei uns Mineralogen auf diesem Gebiet noch getan werden kann, bis wir bei Ätzung und Lösung z. B. die Detailwirkung aller Flüssigkeiten auf bestimmte Kristallarten kennen, oder bis uns der Reflexkinofilm eines Lösungsverlaufes zur Verfügung steht!

Aus meinem eigenen, schon ziemlich reichhaltigen Beobachtungsmaterial seien noch einige Bilder gezeigt, zunächst zwei Beispiele von Diamanten.

Abb. 5 ist ein zu Abb. 1 analog gewonnenes Reflexbild eines Kimberley-Diamanten von 210 mg Gewicht, dessen Aussehen die Abb. 6 wiedergibt: es ist ein Lösungskörper, der noch Reste von Wachstumsoktaedern aufweist und gestaltlich als Pyramidenoktaeder angesprochen werden kann: diese Form scheint selten vorzukommen, ist als Lösungskörper wenigstens weder bei Fersmann und Goldschmidt noch bei H. Kassel<sup>14</sup> beschrieben, weshalb eine bildliche Wiedergabe von Nutzen schien. Im Reflexbild löst sich allerdings das Pyramidenoktaeder auf in die üblichen (D)-Lichtzüge, in denen deutlich auch die eiförmigen ( $E^3$ )-Züge, die Positionen  $\{012\}$  und  $\{023\}$  umschließend, erkennbar sind. Im Gegensatz zu Abb. 1 sind hier die Reflexfelder außerordentlich gleichförmig, strukturlos: nur gegen die  $\{111\}$ -Positionen hin ist eine Körnelung deutlich, und gerade dieser Kristall zeichnet sich durch eine reiche Oberflächenskulptur aus. In dem Lösungsstadium dieses Kristalls sind noch zahlreiche indizierbare Reflexstellen erhalten, vermutlich auf Wachstumsformen zurückführbar, von denen einige in Abb. 5 markiert sind; außerdem sind sehr klar Teile der [B]-Wachs-

<sup>14</sup> Helene Kassel, Über Diamant. Dissert. Köln 1925 (gedruckt Mannheim 1927 bei Robert Lipp); eine Arbeit, die eine Ergänzung des Werkes von Fersmann und Goldschmidt werden sollte, jedoch über eine mäßige Materialbeschreibung nicht hinauskam.

tumslichtzüge zu erkennen [von  $\{111\}$  aus nach den Ikositetraederpositionen hin].

Ebenfalls aus Kimberley stammt der in Abb. 7 und 8 wiedergegebene Diamant<sup>15</sup>: er gehört zu den linsenförmigen, in Richtung einer Trigyre verkürzten Steinen und hat einen Durchmesser von etwa 2.5 mm: seine Oberfläche ist sehr glatt, „geleckt“: die Form ähnelt einer ditrigonalen Bipyramide. Die glatte Oberfläche liefert hier wiederum ein sehr reichgegliedertes Reflexbild, wobei das Innere der geschlossenen Lichtfelder eine von Abb. 1 und 5 ganz verschiedene Struktur zeigen: statt der Netze, Fäden oder glatten Felder sieht man hier dichtgedrängte einzelne Punkte.

Es mag nicht ohne Interesse sein (wenngleich solche rein phänomenologischen Vergleiche ihre Berechtigung erst bei genauerer Kenntnis der kausalen Zusammenhänge erweisen müssen), damit im Zusammenhang das eigenartige Reflexbild zu betrachten (Abb. 9), das eine polierte frische Stahlkugel aus einem Kugellager ergibt<sup>16</sup>. Abgesehen von kleinen Stellen, die Rostansätzen auf der Oberfläche entsprechen, erhält man eine überaus gleichmäßig, jedoch statistisch verteilte Anordnung von dichtgescharten Punkten. Dies überrascht zunächst bei dem hohen Politurgrad, den solche Kugeln erhalten. Doch ist gerade bei dem gleichmäßigen Poliervorgang wohl möglich, daß die den Stahl mosaikartig zusammensetzenden Komponenten ihre Verschiedenartigkeit dokumentieren, sei es, daß die Politurfähigkeit der Körnchen je nach Stoffnatur und nach Lage verschieden ist, sei es, daß verschiedene Härtegrade ein Politurrelief verursachen, wie es in der Anschlifftechnik bei Erzen u. a. wohlbekannt ist.

Die Beispiele dürften gezeigt haben, daß noch nach allen Richtungen hin Arbeit zu leisten ist, daß aber auch überall lohnende, sowohl theoretisch als praktisch interessante Resultate aus einem gründlichen Feinstrukturstudium der Reflexbilder zu gewinnen sind.

<sup>15</sup> Die beiden letztgenannten Kristalle nebst zahlreichen anderen stellte mir das mineralog. Institut der Charlottenburger Hochschule zur Verfügung, wofür ich auch hier Herrn Prof. W. Schmidt und Herrn Prof. F. Bernauer meinen Dank ausspreche.

<sup>16</sup> Vgl. auch meine früher genannte Abh., Fig. 89 und 90.

Der Notgemeinschaft habe ich für apparative Unterstützung zu danken, indem sie mir die als sehr brauchbar erwiesene und jetzt als Lichtquelle am Reflektographen ausschließlich benutzte Wolfram-Punktlichtlampe zur Verfügung stellte. Herr stud. min. Th. von Wolff hat mich bestens bei den photographischen Arbeiten unterstützt.

Leipzig, am 20. Dezember 1930.

## Tafelerklärungen.

### Tafel III.

- Abb. 1. Diamantlösungskörper von Lüderitzbucht; Zylinderreflektogramm bei axialer Beleuchtung. (001) polar;  $r = 28.3$  mm;  $a = 56.0$  mm; Verkl. 2 : 3. Die Zone  $[0\bar{1}1]$  und Orientierungspfeile sind eingezeichnet.
- .. 2. Teilbild aus Abb. 1, auf ebener Platte Primärstrahl gewonnen;  $r = 94$  mm; Verkl. 2 : 3.

### Tafel IV.

- Abb. 3. Reflektogramm eines menschlichen Auges (Hornhaut mechanisch gereizt), weibl. Person. 28 J. Netzartige Lichtzüge. Aus F. P. F i s c h e r, 1928. l. c.;  $r = 100$  mm; Verkl. etwa 1 : 3.
- .. 4. Reflexbild eines Kaninchenauges. 30 Min. nach Betropfen mit 2 %igem Stovain. Punktnetzung, klinisch „Stichelung“. Aus F. P. F i s c h e r, 1928. l. c.;  $r = 75$  mm; Verkl. etwa 1 : 2.

### Tafel V.

- Abb. 5. Zylinderreflektogramm, Diamant von Kimberley; axiale Beleuchtung, (001) polar;  $r = 28.3$  mm;  $a = 57$  mm; Verkl. 2 : 3.
- .. 6. Der Kristall von Abb. 5 in etwa 8facher Vergrößerung.
- .. 8 a u. b. Der Kristall von Abb. 7 von vorn und seitlich; etwa 13fach vergr.

### Tafel VI.

- Abb. 7. Linsenförmiger Diamant von Kimberley; Zylinderreflektogramm mit polar gestellter dreizähliger Linsenachse;  $r = 28.3$  mm;  $a = 22$  mm; Verkl. 2 : 3.
- .. 9. Zylinderreflektogramm einer Stahlkugel von 4.0 mm Durchmesser;  $r = 28.3$  mm;  $a = 56$  mm; Verkl. 2 : 3.



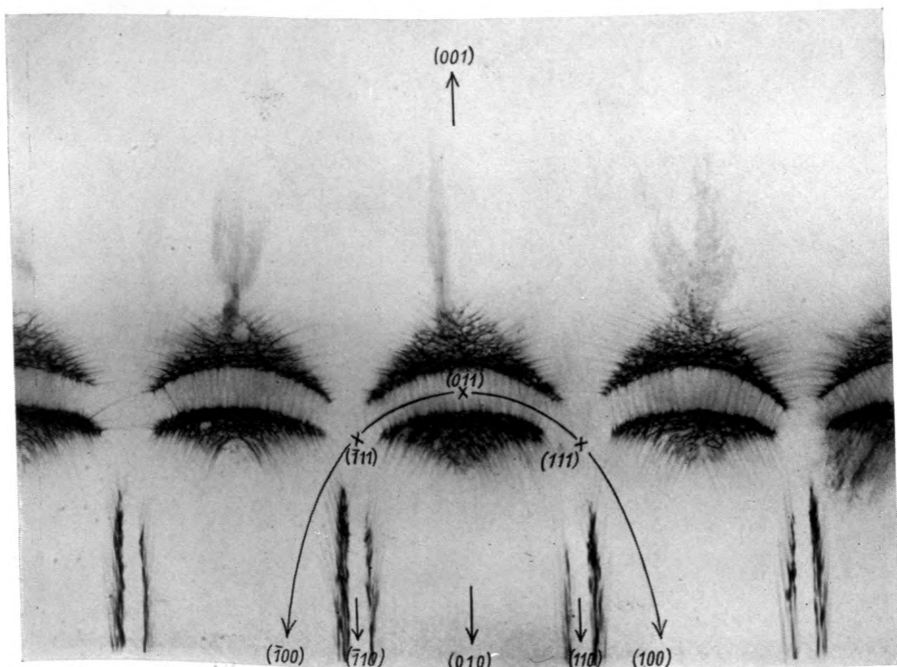


Abb. 1.

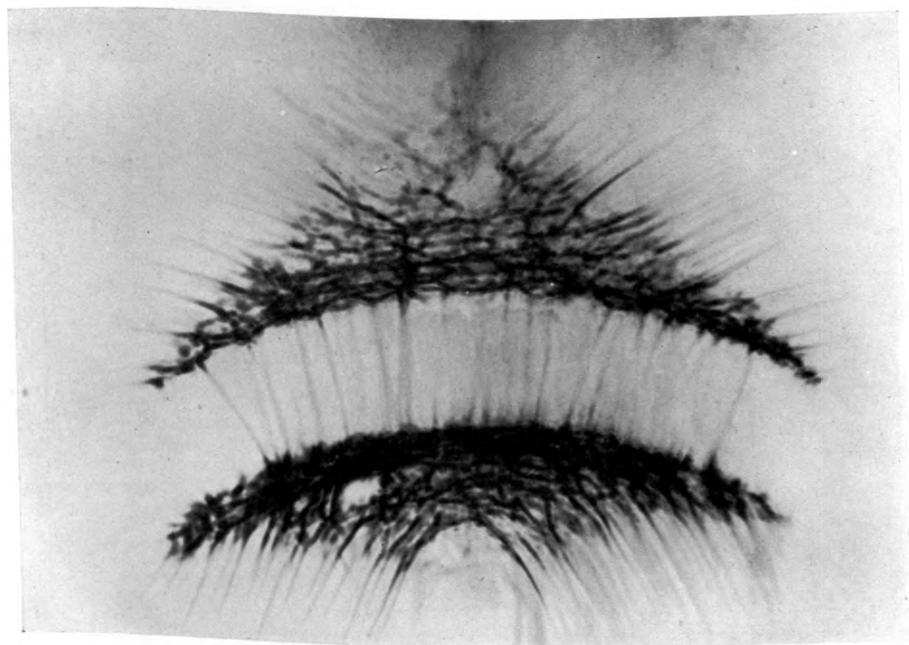


Abb. 2.

S. Rösch: Über Feinstrukturen im Reflexbild.



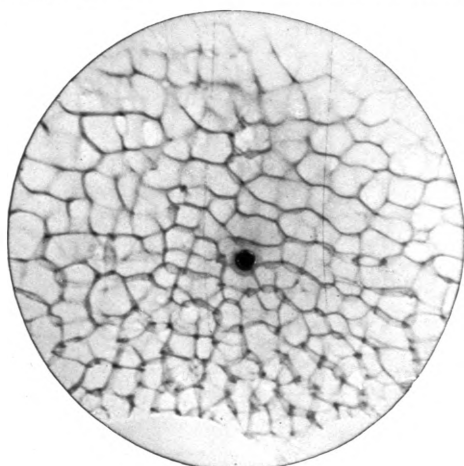


Abb. 3.

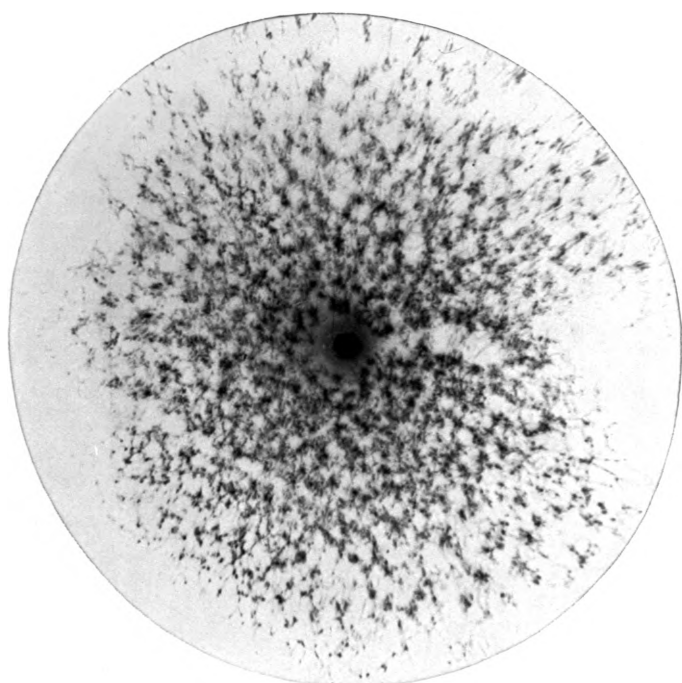


Abb. 4.

S. Rösch: Über Feinstrukturen im Reflexbild.



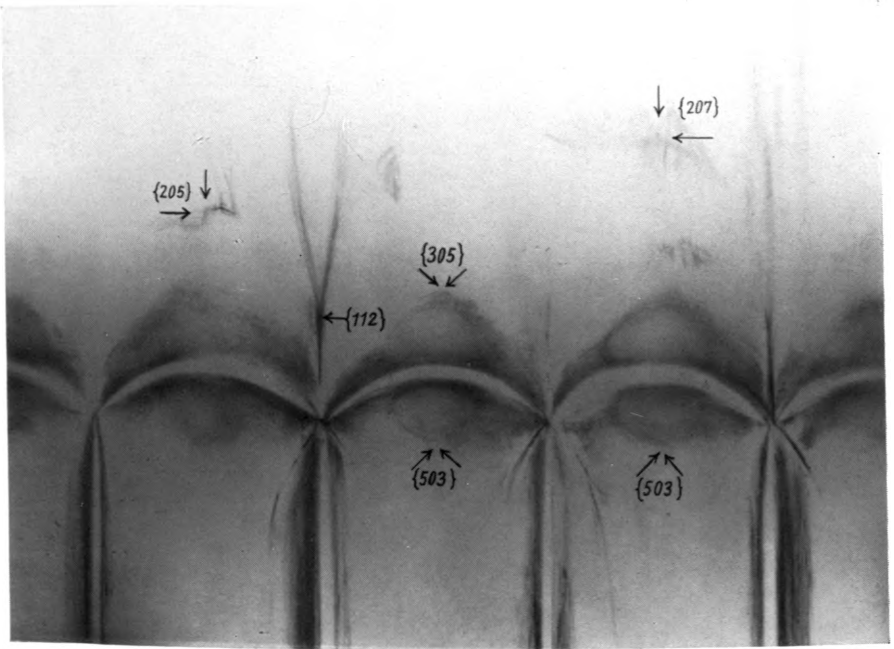


Abb. 5.



Abb. 6.

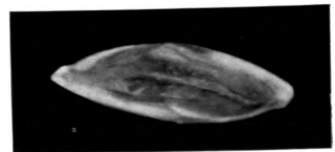


Abb. 8 a.



Abb. 8 b.

S. Rösch: Über Feinstrukturen im Reflexbild.



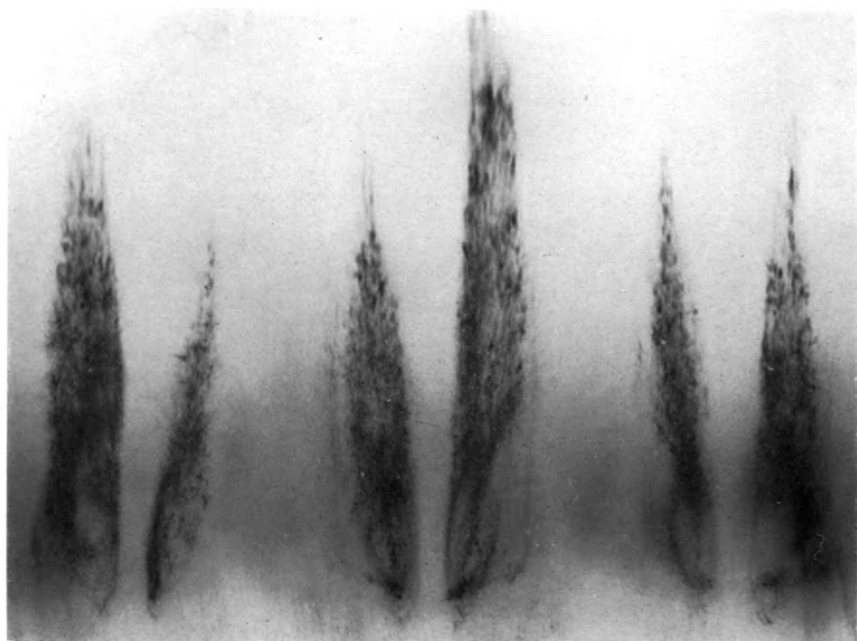


Abb. 7.



Abb. 9.

S. Rösch: Über Feinstrukturen im Reflexbild.





# Zur Bestimmung des optischen Charakters doppelbrechender Kristalle im konvergenten polarisierten Licht.

Von

E. ERNST in Münster i. W.

Mit 5 Textabbildungen.

Die nachstehenden Ausführungen beziehen sich auf die Verallgemeinerung des für einzelne Schnittlagen schon lange angewandten Verfahrens der Bestimmung des optischen Charakters doppelbrechender Medien im konvergenten Licht durch Beachtung des Wanderungssinnes der isochromatischen Kurven beim Einschalten eines Gips- oder Quarzkeils. Die Erweiterung dieses Verfahrens hat schon in der 5. Auflage der Rosenbusch-Wülfing'schen Mikroskopischen Physiographie der Mineralien und Gesteine kurze Erwähnung gefunden (5. Aufl. 1921/24. Abb. S. 648 und S. 649). Mit der vorliegenden Mitteilung wird eine etwas eingehendere Darlegung dieses Verfahrens und eine theoretische Behandlung einiger der auftretenden Erscheinungen bezweckt.

## 1. Anwendungsbereich und Ausführung des Verfahrens.

a) Kleine Einzelkristalle mit erheblicher Doppelbrechung oder kräftiger Eigenfarbe. Die Festlegung der optischen Eigenschaften von manchen kristallisierten, besonders organischen Substanzen, wo infolge der Kleinheit der auftretenden Kristalle nur die mikroskopischen Methoden in Frage kommen, ist vielfach, wegen der erheblichen Doppelbrechung oder der kräftigen Eigenfarbe der Kristalle, im weißen polarisierten Licht nur unvollständig durchführbar. Insbesondere sind die Daten, die sich auf die Interferenzerscheinungen im konvergenten Licht stützen, nur unsicher

oder überhaupt nicht zu erlangen. In solchen Fällen führt die Verwendung von monochromatischem Licht<sup>1</sup> bei den Beobachtungen im konvergenten Strahlengang zu brauchbaren Resultaten. Bei dieser Beobachtungsweise ist die Bestimmung des optischen Charakters der betreffenden Substanz nur möglich durch Beachtung der Veränderung der Form und Lage der schwarzen Kurven gleichen Gangunterschiedes beim Einschalten eines doppelbrechenden Keiles in den Strahlengang. Ein solcher Keil bewirkt, wenn er in den Tubusschlitz eingeführt wird, sowohl eine Wanderung der Kurven gleichen Gangunterschiedes während seiner Bewegung als auch eine konstante seitliche Verschiebung der gesamten Interferenzfigur.

Auf die Verwendung der seitlichen Verschiebung der Interferenzfigur beim Einschieben eines Keils, die für optisch positive und negative Kristalle im entgegengesetzten Sinne erfolgt, zur Bestimmung des optischen Charakters hat G. Cesàro<sup>2</sup> aufmerksam gemacht, doch hat dies Verfahren noch keinen Eingang in die Lehrbücher gefunden. Es wird unten auf dies Verfahren etwas näher eingegangen.

Die Ableitung des optischen Charakters eines Kristalls aus dem Wanderungssinn der Kurven gleichen Gangunterschiedes beim Einschieben eines Keils ist für die Beobachtungen im weißen Licht und für einige Schnittlagen ein in vielen Lehrbüchern erwähntes Verfahren. Wie in der „Physiographie“ in der erwähnten Abbildung angedeutet ist, läßt sich dieses Verfahren für alle Hauptschnittlagen der ein- und zweiachsigen Kristalle in eindeutiger Weise anwenden.

Die Eindeutigkeit der Bestimmung des optischen Charakters nach dem letzten Verfahren wird bei zweiachsigen Kristallen dadurch gewährleistet, daß man sich z. B. bei Kristallen mit kleinem Achsenwinkel, bei welchen sich die Interferenzbilder senkrecht zur stumpfen Bisektrix und

<sup>1</sup> Das monochromatische Licht stellt man sich nach E. A. Wülfing am besten mit einer in eine Bunsenflamme gebrachten Sodaperle her. Durch eine Beleuchtungslinse wird ein möglichst breites Bild der Flamme auf dem Mikroskopspiegel entworfen.

<sup>2</sup> G. Cesàro, *Etudes optiques en lumière convergente*. Bull. Acad. roy. de Belgique. 1906. 459—493.

optischen Normalen nahe gleichen, nicht erst über die Schnittlage schlüssig zu werden braucht, da die Interferenzkurven für beide Schnittlagen gleiches Verhalten zeigen. Bei zweiachsigen Kristallen mit großem Achsenwinkel entscheidet der Schnitt parallel zur Achsenebene, der sich hier von den beiden Schnitten senkrecht zu den Bisektrizen deutlich unterscheidet. Und schließlich zeigen einachsige Kristalle parallel zur optischen Achse geschnitten und die Schnitte zweiachsiger Kristalle parallel zur Achsenebene, die im konvergenten Licht nicht unterscheidbare Interferenzfiguren liefern, bei gleichem optischen Charakter gleiches Verhalten der Interferenzkurven beim Zwischenschalten eines Keils.

Achtet man ferner bei der Anwendung des Verfahrens auf zweiachsige Kristalle nicht, wie dies meist beschrieben wird, auf das Verhalten der isochromatischen Kurven gegenüber den optischen Achsen bezw. (bei der Erweiterung des Verfahrens) gegenüber der spitzen Bisektrix, sondern verfolgt man, wie dies A. Johannsen<sup>3</sup> für die Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix vorgeschlagen hat, den Bewegungssinn der Kurven verglichen mit der Längsrichtung des Keils bezw. den diagonalen Richtungen im Gesichtsfeld (NW—SO bezw. NO—SW), so hat man bei den Schnitten parallel zu den optischen Achsen bezw. senkrecht zur stumpfen Bisektrix nicht die Lage der spitzen Bisektrix zu bestimmen, da für die beiden Diagonalstellungen der Präparate der Bewegungssinn der Kurven der gleiche ist. Gleiches gilt für die Schnitte parallel zur optischen Achse einachsiger Kristalle.

Diese Verhältnisse erweisen sich bei den Beobachtungen im monochromatischen Licht um so wertvoller, als die Feststellung der Lage der spitzen Bisektrix bezw. der optischen Achse, die hier noch im Prinzip nach der Lommel'schen Methode der Beachtung des Zerbrechens des schwarzen Kreuzes in die beiden Hyperbeln möglich ist, sich in vielen Fällen nur mit geringer Sicherheit durchführen läßt.

b) Makroskopische Kristalle. Die Verwendung von monochromatischem Licht und die Bestimmung des optischen Charakters aus dem Wanderungssinn der Kurven gleichen

<sup>3</sup> A. Johannsen, A key for the determination of rock-forming minerals in thin-sections. New York 1908. 39, 40.

Gangunterschiedes ermöglichen auch, die Lage des optischen Gebäudes und den optischen Charakter an manchen makroskopischen Kristallen lediglich mit den üblichen mikroskopischen Hilfsmitteln festzustellen. So gelang es mir z. B., den optischen Charakter eines ca. 2 cm dicken Quarzkristalls durch Beobachtung der Interferenzerscheinungen auf seinen Prismenflächen, den optischen Charakter des Gipses an einer 1.5 cm dicken Spaltplatte, den des Kalkspats an einem ca. 1.5 cm dicken, parallel zur Basis und zu zwei Prismenflächen geschliffenen Spaltungsstückes ebenso leicht mit dem Mikroskop festzustellen, wie an einem dünn geschliffenen Präparat.

Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist natürlich, daß an den betreffenden Kristallen einigermaßen glatte und parallele Flächen auftreten, auch darf der Kristall nicht zu dick sein bzw. keine zu starke Doppelbrechung besitzen, damit die schwarzen Kurven gleichen Gangunterschiedes nicht zu dicht geschart sind und im Mikroskop noch getrennt werden können. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß, je dicker der Kristall bzw. je stärker die Doppelbrechung ist, ein um so schwächeres Objektiv bei den Beobachtungen im konvergenten Licht nach der Lassaulx'schen oder Amici-Bertrand'schen Methode anzuwenden ist, da schwächere Objektive wegen ihrer größeren Brennweite weniger stark verkleinerte Fokusbilder liefern. Die Vergrößerung der Fokusbilder geht natürlich auf Kosten der Apertur, d. h. der Ausdehnung der Interferenzbilder.

Bei den obenerwähnten Beispielen waren die Interferenzkurven bei Verwendung eines Objektivs 0 und bei ausgeschaltetem Aufsatzkondensator im Zentrum des Gesichtsfeldes noch sehr deutlich getrennt sichtbar und konnte die Wanderung der Kurven beim Einschieben eines Keiles 1.—3. Ordnung ohne Mühe verfolgt werden.

c) Kristalle in Dünnschliffen. Auch bei der Untersuchung von Kristallen in Dünnschliffen, und zwar nicht nur bei stark eigenfarbigen Substanzen, bei denen das Steigen und Fallen der Interferenzfarben beim Einschieben eines Gipsblättchens schwer feststellbar ist, sondern auch bei allen farblosen, auch schwach doppelbrechenden Kristallen, kann das Verfahren der Bestimmung des optischen Charakters mit

Hilfe des Wanderungssinnes der isochromatischen Kurven mit manchen Vorteilen vor andern Methoden angewandt werden.

So ist bei dieser Bestimmungsweise der Übergang vom konvergenten zum parallelen Strahlengang nicht erforderlich, wie dies das Becke'sche Verfahren vorschreibt. Es ist weiterhin nicht erforderlich, worauf unter a) schon hingewiesen worden ist, bei den Schnitten parallel zur Achse der einachsigen bzw. parallel zur Achsenebene und senkrecht zur stumpfen Bisektrix zweiachsiger Kristalle die Lage der Achse bzw. der spitzen Bisektrix festzustellen, da für die beiden Diagonalstellungen der Präparate das Verhalten der Kurven jeweils das gleiche ist. Man kann sich vielmehr bei diesen Schnitten nach Belieben diejenige Diagonalstellung des Präparats wählen, in welcher beim Einschieben des Keils die isochromatischen Kurven am deutlichsten werden und ihre Bewegung sich daher am besten verfolgen läßt (Subtraktionslage).

Es braucht schließlich, was als ein besonderer Vorzug dieser Methode angesehen werden kann, bei eventueller Subtraktionslage von Keil und Präparat keine besondere Vorsicht vor dem Überschreiten der Kompensationslage genommen zu werden, da beiderseits der Kompensationslage der Bewegungssinn der Kurven der gleiche ist. Es trifft der Hinweis von H. Miers in seinem Lehrbuch „Mineralogy“, London 1902, S. 173 ff., nicht zu, daß, wenn der Keil in der Subtraktionslage mit einer senkrecht zur spitzen Bisektrix geschnittenen Kristallplatte eine Erweiterung der Lemniskaten beim Einschieben verursacht, dieser nach der Überschreitung der Kompensationslage bei dem gleichen weiteren Bewegungssinn des Keils eine Verengung der Kurven bewirkt (s. Abschn. 2).

Ein gewisser Nachteil der vorliegenden Methode kann darin gesehen werden, daß durch den Keil gelegentlich die gesamte Interferenzfigur stark seitlich verschoben wird, so daß ein vor der Anwendung des Keils symmetrisch im Gesichtsfeld liegendes Interferenzbild teilweise außerhalb des Gesichtsfeldes verschoben wird, wodurch der Wanderungssinn der Kurven nur mit Hilfe einzelner Kurventeile erschlossen werden kann. Wirkt sich diese Verschiebung sehr stark aus, so kann diese allein schon zur Festlegung des optischen Charakters benutzt werden (s. unter d und Abschn. 2).

d) Zur Ausführung des Verfahrens. Bei der Anwendung des in Frage stehenden Verfahrens hat man bei allen Schnittlagen die gleichen Vorsichtsmaßregeln zu beachten, wie bei den früher zur Bestimmung des optischen Charakters herangezogenen Schnittlagen: man hat darauf zu achten, ob der Bewegungssinn der Kurven beim Einschieben oder Herausziehen des Keils auf der gleichen Seite des Tubusschlitzes beobachtet wird, ob das dünne oder dicke Ende des Keils vorangeführt wird und schließlich, ob in der Längsrichtung des angewandten Keils die Schwingungsrichtung der rascheren oder langsameren Lichtwelle liegt. Der Bewegungssinn der Kurven ist unter den einzelnen gegensätzlichen Verhältnissen jeweils der entgegengesetzte.

Über den Bewegungssinn der Kurven für die verschiedenen Schnittlagen beim Einschieben eines Keils, dünneres Ende voran, in der Längsrichtung des Keils  $\alpha$  liegend, gibt die Tafel auf S. 648 der „Physiographie“ Auskunft.

Man kann sich aber auch den Bewegungssinn der Kurven für die verschiedenen Schnittlagen selbst rasch ableiten, wenn man von dem Schnitt senkrecht zur spitzen Bisektrix eines negativen zweiachsigen Kristalls ausgeht. Liegt die Achsenebene in der Regelstellung (NW—SO), d. h. fällt sie mit der Längsrichtung des Keils zusammen, dann bewirkt das Einschieben des Keils (dünnes Ende voran, in seiner Längsrichtung  $\alpha$  liegend), wenn man von der seitlichen Gesamtverschiebung der Interferenzfigur absieht und nur die auf der konvexen Seite der schwarzen Hyperbeln liegenden zentralen Teile der Interferenzkurven in Betracht zieht, gleichsam eine Verdünnung des Präparates: die zentralen Teile der Kurven erweitern sich. Die nach dem Zentrum der Interferenzfigur gelegenen Scheitel der Casini'schen Kurven bewegen sich hierbei in den Richtungen NW—SO bzw. SO—NW von den optischen Achsen weg nach dem Zentrum der Figur, um sich dort jeweils zu einer Lemniskate zu schließen und dann in den Richtungen SW—NO bzw. NO—SW nach dem Rand des Gesichtsfeldes zu wandern.

Wird das Präparat um 90 Grad gedreht, so wandern die Kurven verglichen zu den optischen Achsen im entgegengesetzten Sinne, verglichen aber zu der Längsrichtung des

Keils im gleichen Sinne. Man merkt sich am besten den Bewegungssinn der Kurven für die Längsrichtung des Keils, in der dazu senkrechten Richtung ist der Bewegungssinn ein entgegengesetzter.

Man hat sich dann ferner zu merken:

Bei den Schnitten senkrecht zur stumpfen Bisektrix und parallel zur Achsenebene ist der Bewegungssinn der Kurven in der Längsrichtung des Keiles der entgegengesetzte wie für den zuerst betrachteten Schnitt. Bei den optisch positiven Kristallen ist der Bewegungssinn der Kurven für die verschiedenen Schnittlagen und für die gleiche Richtung im Gesichtsfeld jeweils der entgegengesetzte wie bei den optisch negativen Kristallen. Die optisch einachsigen Kristalle verhalten sich in den verschiedenen Schnittlagen wie die analogen zweiachsigen Kristalle.

Die folgende Zusammenstellung gibt noch eine Übersicht über den Bewegungssinn der Interferenzkurven in der Richtung der Längsrichtung des Keils (NW—SO) beim Einschieben des Keils, dünnes Keilende voran,  $\alpha$  in der Längsrichtung des Keils liegend:

<b>einachsige Kristalle:</b>	<b>optisch positive.</b>	<b>optisch negative Kristalle</b>
Schnitt $\perp$ zur Achse	nach dem Rand	nach dem Zentrum der Interferenz-Figur
Schnitt $\parallel$ zur Achse	nach dem Zentrum	nach dem Rand der Interferenz-Figur
<b>zweiachsige Kristalle:</b>	<b>optisch positive,</b>	<b>optisch negative Kristalle</b>
Schnitt $\perp$ spitz. Bisektr.	nach dem Rand	nach dem Zentrum der Interferenz-Figur
Schnitt $\perp$ stumpf „	nach dem Zentrum	nach dem Rand der Interferenz-Figur
Schnitt $\perp$ opt. Norm.	nach dem Zentrum	nach dem Rand der Interferenz-Figur.

Wie oben bei der Besprechung des Verhaltens der Interferenzkurven an einem Schnitt senkrecht zur spitzen Bisektrix schon hingewiesen worden ist, bewirkt der Keil beim Einschieben nur für die zentralen Teile der Interferenzfigur gleichsam eine Verdünnung des Präparates, die in den konkaven Gebieten der schwarzen Hyperbeln liegenden Teile der Kurven verhalten sich dagegen so, als wenn das Präparat ver-

dickt werden würde. Es bewegen sich die Scheitel dieser Kurven, verglichen zu den optischen Achsen, entgegengesetzt wie die zentralen Kurven. Beachtet man aber nur den Bewegungssinn der Kurven, verglichen mit dem Zentrum oder den randlichen Teilen der Interferenzfigur, so erweist sich dieser für die auf der konvexen und konkaven Seite der schwarzen Hyperbeln liegenden Kurventeile als der gleiche. Man braucht sich also bei der Untersuchung von Schnitten senkrecht zur spitzen Bisektrix von zweiachsigen Kristallen mit kleinem Achsenwinkel nicht auf die zentralen Teile der Interferenzfigur zu beschränken, wo der Bewegungssinn der Kurven zuweilen nur schwer feststellbar ist. A. Johannsen<sup>4</sup> berücksichtigt in seinem „key“ schon diese Verhältnisse durch entsprechende Lagerung der den Bewegungssinn der Kurven anzeigenden Pfeile.

Für die Bestimmung des optischen Charakters aus der Gesamtverschiebung der Interferenzfigur gilt die Regel:

Bei allen Schnittlagen und in den jeweiligen beiden Diagonallagen der Präparate wird die Interferenzfigur optisch positiver Kristalle beim Einschieben des Keils von SO (rechts-vorn) her, dünnes Ende voran, in der Längsrichtung des Keils  $\alpha$  liegend, um einen konstanten Betrag nach NW (links-hinten) verschoben, bei negativen Kristallen entgegengesetzt, nach SO, rechts vorn (vorn = beim Beobachter).

Der Betrag der Verschiebung ist für die verschiedenen Schnittlagen ein verschiedener, er hängt auch nicht nur von dem Keilwinkel und der Dicke des Präparates ab, sondern auch von der in Richtung der Plattenormalen herrschenden Doppelbrechung und bei zweiachsigen Kristallen von der Größe des Achsenwinkel (vgl. folg. Abschn.).

## 2. Theoretische Behandlung einiger der auftretenden Erscheinungen.

Obwohl sich der Bewegungssinn der Kurven gleichen Gangunterschieds beim Zwischenschalten eines Keiles für die verschiedenen Schnittlagen aus der Anschauung leicht ableiten

<sup>4</sup> l. c. S. 39/40, Fig. 63—66; s. auch „Physiographie“. 5. Aufl. S. 648.



läßt, werden nachstehend für eine Schnittlage die auftretenden Verhältnisse auf theoretischem Wege behandelt, um einerseits zeigen zu können, daß beiderseits der Kompensationslage von Platte und Keil der Bewegungssinn der Kurven der gleiche ist, und um andererseits den Verschiebungssinn der gesamten Interferenzfigur durch den Keil festzulegen. Die theoretischen Darlegungen gestalten sich relativ einfach für den Schnitt parallel zur Achsenebene eines zweiachsigen Kristalls. G. Cesàro hat schon die bei dieser Schnittlage auftretenden Interferenzerscheinungen behandelt (l. c. S. 477 ff.), doch hat er die Ableitungen für den Fall gegeben, daß der Keil quer (links-rechts) in den Strahlengang eingeschoben wird, wie dies bei den älteren Mikroskopen nur möglich war. Die Formeln und auch der Verschiebungssinn der gesamten Interferenzfigur durch den Keil gestalten sich hierfür etwas anders, als für die von mir nachstehend behandelten, den neueren Mikroskopen angepaßten Verhältnisse.

Da es bei den folgenden Betrachtungen nicht auf die genaue Form und Dimensionen der Interferenzkurven ankommt, weil nur der Bewegungssinn der Kurven eine Rolle spielt, so können an Stelle der in der Brennebene des Objektivs sich einstellenden Interferenzerscheinungen diejenigen auf der Plattenoberfläche in Betracht gezogen werden. Auch genügt es, sich auf die zentralen Teile der Interferenzfigur zu beschränken, wodurch sich die Formeln wesentlich vereinfachen. Da der in den Tubusschlitz eingeführte Keil sich so auswirkt, als wenn er mit parallelem Licht durchstrahlt würde, so gilt es, die Interferenzerscheinungen festzustellen, die ein mit einer Kristallplatte kombinierter Kristallkeil bewirkt, wenn die Platte mit konvergentem Licht, der Keil mit parallelem Licht durchsetzt werden.

a) Platte im konvergenten Licht. Es gilt zunächst die Beziehung herzustellen zwischen den rechtwinkligen Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  eines Punktes  $P$  der Plattenoberfläche und des Gangunterschieds  $\Gamma_p$  der Strahlen, welche in jenem Punkt die Platte verlassen und deren Lage zu der Plattennormalen und zu dem optischen Gebäude irgendwie festgelegt ist. Man hat dann nur den Gangunterschied als Konstante, die rechtwinkligen Koordinaten als variabel anzusehen

und besitzt dann in der betreffenden Beziehung die Gleichung der Kurven gleichen Gangunterschiedes für die Plattenoberfläche. — Der Nullpunkt des rechtwinkligen Koordinatensystems, der in der unteren Plattenebene liegend angenommen wird, möge durch die Absehnlinie des Mikroskops festgelegt werden, die  $+x$ -Achse liege nach NW, die  $+y$ -Achse nach SW, die  $+z$ -Achse nach oben.

1. Diagonalstellung der Platte. Die planparallele, senkrecht zur optischen Normalen geschnittene Platte von der Dicke  $d$  eines optisch positiven zweiachsigen Kristalls mit dem Achsenwinkel  $2V$  und der Hauptdoppelbrechung  $\gamma - \alpha$  liege so auf dem Mikroskopisch, daß die spitze Bisektrix in die Richtung der  $x$ -Achse, in die Richtung des diagonalen Tubusschlitzes fällt. In der Richtung der Kristallplatte, welche den Winkel  $r$  mit der Plattennormalen und die Winkel  $\varphi$  und  $\varphi'$  mit den optischen Achsen A bzw. B des Kristalls macht, erleiden die Strahlen einen Gangunterschied von der Größe<sup>5</sup>

$$I_p = \frac{d(\gamma - \alpha)}{\cos r} \sin \varphi \cdot \sin \varphi'. \quad (1)$$

In diese Beziehung werden an Stelle der Winkel  $\varphi$  und  $\varphi'$  der halbe Achsenwinkel  $V$  und das in der  $xy$ -Ebene, von der  $+x$ -Achse aus gemessene, zur  $+y$ -Achse hin positiv gezählte Azimut  $\zeta$  des Punktes P eingeführt. Stellt die Fig. 1 eine stereographische Projektion der verschiedenen in Betracht kommenden Richtungen auf die untere Plattenebene dar, so liefern die sphärischen Dreiecke OPA und OPB die Beziehungen

$$\begin{aligned} \cos \varphi &= \sin r \cdot \cos (\zeta + V) \\ \cos \varphi' &= \sin r \cdot \cos (\zeta - V) \end{aligned} \quad (2)$$

Werden diese Ausdrücke in (1) eingesetzt und bei der Entwicklung dieser Formel die vierten und höheren Potenzen von  $\sin r$  vernachlässigt, so ergibt sich für den Gangunterschied  $I_p$  der Strahlen im Punkte P der Platte:

$$I_p = I_p^0 [1 \pm \sin^2 r (\frac{1}{2} - \cos^2 \zeta \cos^2 V - \sin^2 \zeta \sin^2 V)] \quad (3)$$

worin  $I_p^0 = d(\gamma - \alpha)$  den in der Richtung der Plattennormalen herrschenden Gangunterschied darstellt.

<sup>5</sup> Vgl. z. B. „Physiographie“. I. 1. 5. Aufl. 1921. 24. 169. Formel (14).

In diese Gleichung werden die rechtwinkligen Koordinaten des Punktes P eingeführt nach den Beziehungen:

$$x = d \operatorname{tg} r \cos \zeta, \quad y = d \operatorname{tg} r \sin \zeta, \quad z = d,$$

worin  $\operatorname{tg} r$  durch  $\sin r$  ersetzt wird. Dieser Tausch und die obige Vernachlässigung der höheren Potenzen von  $\sin r$  sind zulässig, wenn nur die zentralen Teile der Interferenzfigur betrachtet werden, was für die vorliegenden Zwecke genügend ist. — Hier und im folgenden kann von der Koordinate  $z$  abgesehen werden, da sie für alle Oberflächenpunkte sowohl

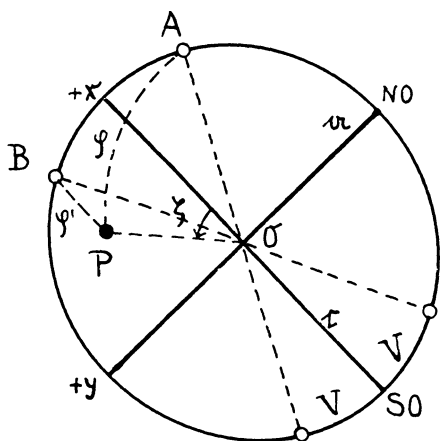


Fig. 1.

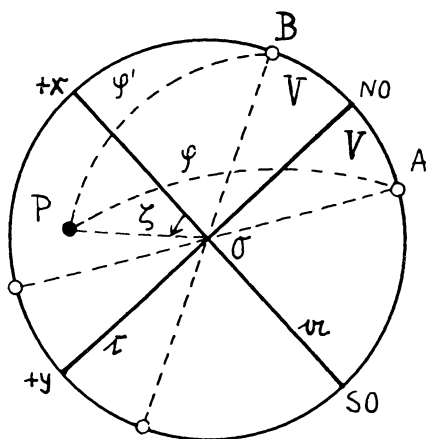


Fig. 2.

der einzelnen als auch der kombinierten Präparate konstant ist. Die sich ergebenden Beziehungen in  $x$  und  $y$  stellen dann die Gleichungen der auf die unterste Plattenebene orthogonal projizierten Interferenzkurven dar. Es wird aus (3)

$$x^2 - y^2 = \frac{\Gamma_p^0 - \Gamma_p}{\Gamma_p^0} \cdot \frac{2 d^2}{\cos 2 V} \quad (I)$$

oder

$$\Gamma_p = \Gamma_p^0 + \frac{y^2 - x^2}{2 d^2} \cos 2 V \cdot \Gamma_p^0 \quad (Ia)$$

Faßt man in (I)  $\Gamma_p$  als Konstante auf und  $x, y$  als Variablen, so stellt dieser Ausdruck die Gleichung der Kurven gleichen Gangunterschieds dar. Es handelt sich um gleichseitige Hyperbeln, deren Asymptoten unter  $45^\circ$  zu den Koordinatenachsen liegen und deren Scheitel sich auf den  $x$ -Achsen bzw.

y-Achsen befinden, je nachdem  $\Gamma_p$  kleiner oder größer als  $\Gamma_p^0$  ist. Aus (I a) folgt für die Punkte der x- bzw. y-Achsen:

$$\begin{array}{l} P(x = \pm a, y = 0) \\ P(x = 0, y = \pm a) \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \Gamma_p < \Gamma_p^0 \\ \Gamma_p > \Gamma_p^0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{wenn} \\ 2V < 90^\circ \\ \text{opt. - Kr.} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \Gamma_p > \Gamma_p^0 \\ \Gamma_p < \Gamma_p^0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{wenn} \\ 2V > 90^\circ \\ \text{opt. - Kr.} \end{array}$$

2. Diagonalstellung der Platte. Die Platte werde um  $90^\circ$  gedreht, so daß die spitze Bisektrix  $c$  in die Richtung der y-Achse fällt. Für den gleichen Punkt  $(x, y, z)$  mit den gleichen Polarkoordinaten  $r$  und  $\zeta$ , wie in der 1. Diagonalstellung der Platte, für welchen aber nunmehr nach Fig. 2 die Beziehungen bestehen:

$$\varphi = \zeta + 90 + V \quad \varphi' = \zeta + 90 - V,$$

läßt sich die Formel (1) auf dem gleichen Weg wie oben transformieren in

$$x^2 - y^2 = - \frac{\Gamma_p^0 - \Gamma_p}{\Gamma_p^0} \cdot \frac{2d^2}{\cos 2V} \quad (\text{II})$$

oder

$$\Gamma_p = \Gamma_p^0 - \frac{y^2 - x^2}{2d^2} \cdot \cos 2V \cdot \Gamma_p^0 \quad (\text{II a})$$

Werden  $\Gamma_p$  als konstant,  $x, y$  als variabel angesehen, so stellt (II) die Gleichung der Kurven gleichen Gangunterschieds für die 2. Diagonalstellung der Platte dar: es ergeben sich wiederum gleichseitige Hyperbeln, die gegenüber den durch (I) dargestellten um  $90^\circ$  gedreht sind, wie aus (II a) für die Scheitel dieser Hyperbeln leicht hervorgeht. Es ergeben sich für die Punkte der Koordinatenachsen nach (II a) die umgekehrten Verhältnisse wie nach (I a), für die Punkte der Richtungen der spitzen und stumpfen Bisektrix aber die gleichen Verhältnisse, d. h. die Kurven haben sich mit der Platte gedreht, sie sind die gleichen geblieben.

b) Keil im parallelen Licht. Der Quarzkeil habe den Keilwinkel  $\alpha$  und die Doppelbrechung  $\epsilon - \omega$  in der Richtung der Normalen zu der oberen, horizontal liegend angenommenen Begrenzungsfläche des Keils. Der Keil sei unten so isotrop unterlegt, daß das ganze Keilpräparat planparallel wird und eine Brechung der parallel zur Präparatnormalen auf die untere Keilfläche auftretenden Strahlen nicht in Betracht kommt.

Der Keil werde von vorn rechts (von SO her) parallel zur x-Achse eingeschoben, das dünne Keilende voran (s. Fig. 3). Da die Keilschneide parallel zur y-Achse verläuft, so haben alle jeweils auf einer Parallelen zur Keilschneide liegenden Punkte der Keiloberfläche, für welche also bei variablem y das x konstant ist, gleiche Präparatendicke  $d_{\kappa}$ . Die in diesen

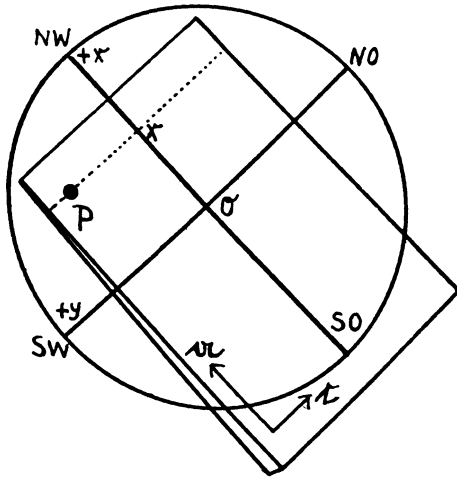


Fig. 3.

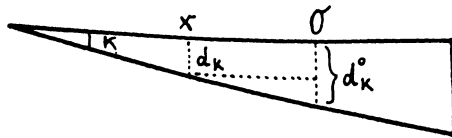


Fig. 4.

Punkten aus dem Keil senkrecht austretenden Strahlen besitzen gleichen Gangunterschied  $\Gamma_{\kappa}$ .

Ist in irgendeinem Augenblick des Einschubens des Keils die Dicke des Keils im Koordinatenanfangspunkt gleich  $d_{\kappa}^0$ , so ist im Punkt  $(x, y, z)$  die Keildicke (s. Fig. 4):

$$d_{\kappa} = d_{\kappa}^0 - x \operatorname{tg} \kappa.$$

Es besitzen dann die aus dem Keil in diesem Punkt senkrecht austretenden Strahlen den Gangunterschied:

$$\Gamma_{\kappa} = \Gamma_{\kappa}^0 - x \operatorname{tg} \kappa (\varepsilon - \omega), \tag{III}$$

worin  $\Gamma_{\kappa}^0 = d_{\kappa}^0 (\epsilon - \omega)$  den beim Einschieben des Keils variablen Gangunterschied bedeutet, den die den Keil im Punkt  $(0, 0, z)$  verlassenden, in Richtung der z-Achse laufenden Strahlen besitzen. Die Beziehung (III) gilt für jede Orientierung der Schwingungsrichtungen der den Keil durchsetzenden Strahlen, also auch für die übliche Festlegung der Schwingungsrichtungen: c parallel Keilkante, a parallel der Längsrichtung des Keils.

c) Platte und Keil kombiniert.

1) Subtraktionslage von Platte und Keil. Die Kristallplatte sei in die 1. Diagonalstellung gebracht: c parallel x-Achse. Der eingeschobene Keil kommt dann in Subtraktionslage zu der Platte zu liegen, so daß der durch die Platte und den Keil bewirkte Gangunterschied der im Punkte  $(x, y, z)$  der Keiloberfläche austretenden Strahlen gleich ist:

$$\Gamma = \Gamma_p - \Gamma_{\kappa} = (y^2 - x^2) \frac{\cos^2 2V(y-\alpha)}{2d} + x \cdot \operatorname{tg} \kappa (\epsilon - \omega) + \Gamma_p^0 - \Gamma_{\kappa}^0. \quad (4)$$

Wird in diesem Ausdruck wieder  $\Gamma$  als konstant, die Koordinaten x, y als variabel angesehen, so liegt mit diesem Ausdruck die Gleichung der durch die Platte und den Keil bedingten Kurven gleichen Gangunterschieds vor.

Die Natur dieser ebenen Kurve zweiten Grades wird erkannt, wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$A = - \frac{\cos^2 2V(y-\alpha)}{2d}, \quad C = -A, \quad D = \operatorname{tg} \kappa (\epsilon - \omega) \\ F = \Gamma_p^0 - \Gamma_{\kappa}^0 - \Gamma.$$

Dann nimmt Gleichung (4) die Form an:

$$f = Ax^2 + Cy^2 + Dx + F = 0. \quad (5)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der allgemeinsten Form der Gleichung zweiten Grades

$$Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0,$$

so zeigt sich, daß durch die Gleichung (5) die Bedingung

$$B^2 - AC = \frac{\cos^2 2V(y-\alpha)^2}{4d^2} > 0$$

für alle optisch positiven und negativen Kristalle erfüllt ist, welche Bedingung die Kurve zweiten Grades zu einer Hyperbel stempelt. Der Mittelpunkt dieser Hyperbel liegt nicht im Koordinatenanfangspunkt.

Gesamtverschiebung der Interferenzfigur durch den Keil. Die Koordinaten  $x_m$ ,  $y_m$  des Mittelpunktes der Hyperbel (5) werden gefunden nach den Beziehungen:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial x} = A x_m + \frac{1}{2} D = 0, \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial y} = C y_m = 0 \quad (7)$$

Da für optisch positive und negative Kristalle ( $2V \neq 90^\circ$ ) die Größe  $C$  von Null verschieden ist, so muß  $y_m = 0$  sein, d. h. der Mittelpunkt der Hyperbel liegt auf der  $x$ -Achse, und zwar ist er nach (6) um den Betrag

$$x_m = \frac{\operatorname{tg} \alpha (\varepsilon - \omega) d}{\cos 2V (\gamma - \alpha)} \quad (IV)$$

gegen den Koordinatenanfangspunkt verschoben.

Da  $x_m$  von  $\Gamma$  nicht abhängig ist, so sind die Mittelpunkte aller Kurven gleichen Gangunterschiedes um den gleichen Betrag verschoben, auch ändert sich dieser Verschiebungsbetrag nicht während des Einschiebens des Keils, da  $x_m$  nicht von dem variablen  $d_{\kappa^0}$  abhängig ist. Es ist offensichtlich  $x_m$  positiv für  $2V < 90^\circ$  und negativ für  $2V > 90^\circ$ , d. h. bei optisch positiven Kristallen wird die Interferenzfigur nach NW um den konstanten Betrag  $x_m$  verschoben, bei optisch negativen Kristallen nach SO.

Aus Formel (IV) ist ferner zu ersehen, daß der Betrag der Verschiebung abhängig ist von der Dicke, der Doppelbrechung und dem Achsenwinkel des Präparates, aber auch von dem Keilwinkel: ein größerer Keilwinkel verursacht eine stärkere Verschiebung der gesamten Interferenzfigur.

Bewegungssinn der Interferenzkurven beim Einschieben des Keils. Der Bewegungssinn der isochromatischen Kurven beim Einschieben des Keils läßt sich leichter verfolgen, wenn der Koordinatenanfangspunkt in den Punkt  $(x_m, 0)$  verlegt wird. Die auf das neue Koordinatensystem bezogenen laufenden Koordinaten seien  $x_1$  und  $y_1$ . Nach den Transformationsbeziehungen

$$x = x_1 + x_m \quad y = y_1$$

geht die Gleichung (4) über in folgende:

$$l = l_p - l_k = (y_1^2 - x_1^2) \frac{\cos 2V(\gamma - \alpha)}{2d} + l_p^0 - l_k^0 + \frac{x_m}{2} \operatorname{tg} \alpha (\varepsilon - \omega). \quad (\text{V})$$

Da in dieser Gleichung  $x_m$  konstant ist, so liegt wieder eine gleichseitige Hyperbel als isochromatische Kurve vor. Die Gleichung geht nach voranstehenden Beziehungen in die Gleichung (I a) über, wenn der Keilwinkel  $\alpha$  null ist und auch  $d_k^0 = 0$  angenommen wird.

Der Gangunterschied im Zentrum der Interferenzfigur, also im neuen Koordinatenanfangspunkt ( $x_1 = 0$ ,  $y_1 = 0$ ) ist nach (V):

$$l^0 = l_p^0 - l_k^0 + \frac{x_m}{2} \operatorname{tg} \alpha (\varepsilon - \omega). \quad (\text{VI})$$

Es ist  $l^0$  variabel, da  $l_k^0$  sich während des Einschiebens des Keils verändert, und zwar ist  $l^0$  kurz nach dem Einschieben des Keils positiv und wenig kleiner als der Gangunterschied der die Kristallplatte senkrecht durchsetzenden Strahlen, es wird  $l^0$  bei weiterem Einschieben des Keils immer kleiner, es kann null werden, wenn sich die Gangunterschiede in der Platte und in dem Keil kompensieren, und es kann dann  $l^0$  wieder als negative Größe anwachsen.

Wir nehmen zunächst an, daß  $l^0$  während des Einschiebens des ganzen Keils nicht null wird, sondern positiv bleibt. Aus der in folgende Form gebrachten Gleichung (V):

$$(y_1^2 - x_1^2) = (l - l^0) \frac{2d}{\cos 2V(\gamma - \alpha)} \quad (\text{VII})$$

läßt sich dann der Wanderungssinn der isochromatischen Kurven in folgender Weise ablesen. Der Wanderungssinn der Kurven ist bekannt, wenn man die Wanderung der auf den Koordinatenachsen liegenden Scheiteln der Hyperbeln kennt. Die Koordinaten dieser Scheiteln und ihre Veränderungen ergeben sich aus Formel (VII), wenn man darin  $l$  konstant annimmt, d. h. eine bestimmte Interferenzkurve ins Auge faßt und für die verschiedenen Werte von  $l^0$  einmal  $x_1$  berechnet, wenn  $y_1 = 0$  gesetzt wird oder  $y_1$  berechnet für  $x_1 = 0$ . Je nachdem sich das betreffende  $x_1$  bzw.  $y_1$  als reelle oder imaginäre Größe ergibt, liegen die Scheiteln der Interferenz-



kurve auf den  $x_1$ - bzw.  $y_1$ -Achsen oder auf den andern Koordinatenachsen. Man kann dann nach (VII) auch leicht den Änderungssinn dieser Koordinaten der Scheitel beim Einschieben des Keils, d. h. bei einer Veränderung von  $I^0$  feststellen.

Es wird zunächst der Wanderungssinn der Scheitel der isochromatischen Kurve mit dem Gangunterschied  $I$  verfolgt. Wird die Annahme gemacht, daß  $I < I^0$ , so wird die rechte Seite von (VII) bei optisch positiven Kristallen ( $2V < 90^\circ$ ) zu Beginn des Einschiebens des Keils negativ. Es ergeben sich dann, wenn  $y_1$  null gesetzt wird, für  $x_1$  reelle Werte, was anzeigt, daß die Scheitel der Kurve  $I$  auf der  $x_1$ -Achse, der spitzen Bisektrix liegen, und zwar ergibt sich jeweils ein positiver und ein negativer gleich großer Wert für  $x_1$  entsprechend den Scheiteln der beiden Hyperbeläste.

Beim weiteren Einschieben des Keils wird nach (VI)  $I^0$  kleiner, also auch die rechte Seite von (VII) und damit auch das  $x_1$ , d. h. es wandert die isochromatische Kurve  $I$  auf der  $x_1$ -Achse nach dem Zentrum der Interferenzfigur zu. Wird schließlich  $I^0$  so klein, daß  $I = I^0$ , dann wird die rechte Seite von (VII) und damit auch  $x_1$  null, d. h. die beiden Hyperbeln treffen sich im Koordinatenanfangspunkt. Wird  $I^0$  bei weiterem Einschieben des Keils kleiner als  $I$ , so wird die rechte Seite von (VII) positiv,  $x_1$  erweist sich für  $y_1 = 0$  als imaginär, dagegen wird  $y_1$  für  $x_1 = 0$  reell. Die Scheitel der isochromatischen Kurven liegen nun auf der  $y_1$ -Achse, und zwar werden die beiden  $y_1$ -Werte immer größer, je weiter der Keil eingeschoben wird, d. h. je kleiner  $I^0$  wird. Die Kurven wandern also auf der  $y_1$ -Achse vom Zentrum der Interferenzfigur nach außen, nach dem Rand des Gesichtsfeldes (s. Fig. 5 und Tab. S. 53).

Obige Betrachtungen gelten offenbar für alle Kurven, für welche  $I$  zu Beginn des Einschiebens des Keils kleiner ist als der Gangunterschied in der Normalen der Kristallplatte, sie gelten also auch für die Kurve  $I = 0$ . Damit diese Kurve die Wanderung auf den beiden Koordinatenachsen ausführen kann, muß angenommen werden, daß während des Einschiebens des Keils das  $I^0$  null und auch negativ wird. Dies ist nach (VI) der Fall, wenn sich der Keil und die Platte während des Ein-

schiebens des Keils kompensieren können. Aus (VII) folgt dann, daß die Scheitel der Hyperbel  $\Gamma = 0$  zunächst auf der  $x_1$ -Achse liegen, nach dem Nullpunkt wandern, sich im Nullpunkt treffen, wenn  $\Gamma^0 = 0$  ist. Bei weiterem Einschieben des Keils kommen die Scheitel dieser Kurve auf die  $y_1$ -Achse zu liegen, da  $\Gamma^0$  negativ wird, sie wandern auf dieser Achse vom Koordinatenanfangspunkt weg nach außen, wie die andern Kurven. Es findet also, wenn eine Kompensation zwischen

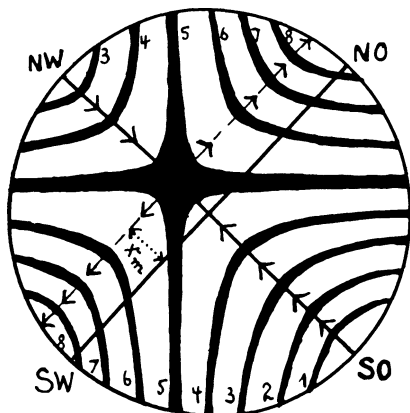


Fig. 5.

Keil und Platte stattfindet, keine Rückwärtswanderung der Kurven auf der gleichen Achse statt.

Der umgekehrte Wanderungssinn der Kurven tritt ein, wenn  $2V > 90^\circ$ , also bei optisch negativen Kristallen.

Aus (VII) ist ferner sofort ersichtlich, daß bei einachsigen Kristallen ( $2V = 0$ ) der gleiche Wanderungssinn der Kurven auftritt wie bei den entsprechenden zweiachsigen Kristallen.

2) Additionslage von Platte und Keil. Nach (II a) und (III) ist der Gangunterschied im Punkte  $(x, y, z)$  der Präparatkombination:

$$\Gamma = \Gamma_p + \Gamma_k = (x^2 - y^2) \frac{\cos 2V (\gamma - \alpha)}{2d} - x \operatorname{tg} z (\epsilon - \omega) + \Gamma_p^0 + \Gamma_k^0.$$

Es haben nun die Koeffizienten A und C von  $x^2$  und  $x$ , bei gleicher Größe, entgegengesetzte Vorzeichen wie in Gleichung (4) bzw. (5). Nach (6) ergibt sich dann aber ein  $x_m$  von gleicher Größe und gleichem Vorzeichen wie für die Subtraktionslage. Es wird also sowohl in der Subtraktionslage,

als auch in der Additionslage von Keil und Präparat die gesamte Interferenzfigur um den gleichen Betrag und in der gleichen Richtung verschoben. Die Änderung des Richtungssinnes hängt nur von dem optischen Charakter ab.

Auf dem gleichen Wege, wie oben, läßt sich ferner zeigen, daß der Wanderungssinn der Kurven, verglichen zu den  $x$ - und  $y$ -Achsen, der gleiche ist wie für die Subtraktionslage.

### Zusammenfassung.

Im Abschnitt 1 wird auf die Anwendbarkeit des Verfahrens der Bestimmung des optischen Charakters doppelbrechender Kristallplatten aus dem Wanderungssinn der Kurven gleichen Gangunterschiedes beim Einschieben eines doppelbrechenden Keils auf alle Schnittlagen hingewiesen, sowie auf die Verwendbarkeit dieses Verfahrens bei stark gefärbten und makroskopischen Kristallen. Es wird ferner auf die schon von G. Cesàro nachgewiesene Brauchbarkeit der Verwendung des Sinnes der Gesamtverschiebung der Interferenzfigur durch den zwischengeschalteten Keil für die Bestimmung des optischen Charakters aufmerksam gemacht.

Im Abschnitt 2 werden für den Schnitt parallel zur Achsenebene eines zweiachsigen Kristalls der Bewegungssinn der Interferenzkurven und der Verschiebungssinn der gesamten Interferenzfigur, der durch einen eingeschalteten Keil bewirkt wird, auf theoretischem Wege abgeleitet. Hierbei wird auch gezeigt, daß in der Subtraktionslage von Platte und Keil beim Eintreten und Überschreiten der Kompensation der Gangunterschiede in der Platte und im Keil keine Rückwärtswanderung der isochromatischen Kurven eintritt, wie man dies nach der üblichen Erklärungsweise des Auftretens der Wanderung der isochromatischen Kurven infolge einer Art Verdünnung oder Verdickung der Kristallplatte durch den Keil annehmen möchte.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität  
Münster i. W., 10. Dezember 1930.



## Optische Bestimmungen an Zinnstein.

Von

HANS HIMMEL (Heidelberg).

Aus dem Mineralog.-kristallogr. Institut der von Portheim-Stiftung,  
Heidelberg (V. Goldschmidt).

Mit 3 Tabellen.

Im Anschluß an morphologische Untersuchungen an natürlichem (1) und künstlichem Zinnstein (vgl. S. 27) erschien es wünschenswert, auch die Brechungsindizes einiger Zinnsteine verschiedenen Vorkommens zu bestimmen, zumal bisher aus der Literatur nur wenige optische Daten besonders des natürlichen Zinnsteins zur Verfügung stehen. Bei Rosenbusch-Mügge (2) finden wir einige Angaben von U. Grubenmann für Zinnstein von Schlaggenwald und von J. Locke für Zinnstein von Zinnwald. Die fast farblosen künstlichen Zinnsteinkristalle aus der Thalgaauer Hütte hat A. Arzruni (3) und H. Baumhauer (4) optisch untersucht.

Für die vorliegende Untersuchung wurden insgesamt acht Prismen hergestellt mit der brechenden Kante parallel der Hauptachse und dabei wenn möglich eine natürliche Prismenfläche benutzt. Die Bestimmung der Brechungsindizes nach der Methode der minimalen Ablenkung wurde auf einem zweikreisigen Goniometer nach V. Goldschmidt durchgeführt.

Drei Prismen wurden aus Zinnstein von Araca, Bolivien, geschliffen (Prisma 1—3). Das erste ist hellgraulichgelb durchscheinend, die beiden anderen hellgrau durchscheinend bis durchsichtig. Selbständige Bestimmungen, die Fr. J. Heilmayer an den gleichen drei Prismen durchführte, ergaben mit meinen gut übereinstimmende Werte. Von Zinnstein von Inverell, Neusüdwaales, Australien (Prisma 4) und von Ameib, Erongogebiet, Südwestafrika (Prisma 5), wurde je ein Prisma hergestellt. Das erstere war ziemlich dicht, rotviolett durchscheinend, letzteres hellviolett durchsichtig. Von

künstlichem Zinnstein wurden drei Prismen gefertigt, die alle blaßviolett durchsichtig waren (Prisma 6—8).

Tabelle 1 gibt für die acht Prismen die brechenden Winkel ( $\gamma$ ) und die Winkel der minimalen Ablenkung ( $\alpha$ ) für die Lithium-, Natrium- und Thallium-Flamme. Die Genauigkeit der Werte für  $\alpha$  beträgt im allgemeinen  $\pm 1'$ , häufig weniger. Die Werte, bei denen Abweichungen bis  $\pm 2'$  beobachtet wurden, sind mit einem Stern versehen. Größere Abweichungen kamen nicht vor.

Tabelle 1.

Prisma	$\gamma$	$\alpha$					
		$\text{Li}_\omega$	$\text{Li}_\epsilon$	$\text{Na}_\omega$	$\text{Na}_\epsilon$	$\text{Tl}_\omega$	$\text{Tl}_\epsilon$
1	35° 38'	39° 12'	43° 34'	39° 47'	44° 06½'	40° 15'	44° 33½'
2	33 55	36 50	40 36	37 25	41 09	37 54*	41 35
3	40 25½	46 16	51 04	46 57	51 45½	47 38*	52 22½*
4	31 04	33 14½	36 41½*	33 45	37 13½*	34 05½*	37 35*
5	36 41	40 45	45 21	41 19½	45 53½	41 55½	46 28½
6	38 12	42 52½	47 44½	43 28	48 20	44 05	48 56½
7	41 02	47 08	52 42	47 50	53 23	48 30½*	54 01½
8	44 15	52 35	59 06½	53 24½	59 56	54 10*	60 43*

Die aus diesen Werten berechneten Brechungsindizes sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Fehlergrenzen liegen hier im allgemeinen bei  $\pm 0,0005$ , wo sie weiter sind, wurden die Werte wiederum mit einem Stern versehen.

Tabelle 2.

Prisma	$\omega$			$\epsilon$		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
1	1,9858	1,9990	2,0103	2,0833	2,0952	2,1050
2	1,9845	1,9983	2,0105	2,0754	2,0885	2,0987
3	1,9866	1,9992	2,0116	2,0731	2,0852	2,0960
4	1,9873	2,0013	2,0107*	2,0815*	2,0960*	2,1056*
5	1,9876	2,0000	2,0129	2,0855	2,0968	2,1090
6	1,9863	1,9982	2,0107	2,0832	2,0946	2,1066
7	1,9850	1,9975	2,0094	2,0822	2,0938	2,1045
8	1,9860	1,9986	2,0102	2,0831	2,0949	2,1060

Offensichtlich ist von den drei Prismen von Araca das erste das beste. Da Prisma 2 und 3 zu niedrige Werte für  $\varepsilon$  ergeben haben, kann vielleicht angenommen werden, daß die brechende Kante dieser Prismen nicht genau parallel der c-Achse verläuft. Am ungenauesten sind die Bestimmungen am Prisma von Inverell, da dieses so schwach durchscheinend war, daß die abgelenkten Strahlen, besonders  $\varepsilon$ , kaum zu erkennen waren. Bei den künstlichen Zinnsteinen sind die Werte des Prismas 6 als die besten anzusehen. Sie stimmen ausgezeichnet mit den von Baumhauer (4) gegebenen Werten überein und liegen etwa 0,001 höher als die von Arzruni (3) gefundenen.

In der letzten Tabelle sind die Werte für die Dispersion Li—Tl und für die Doppelbrechung  $\varepsilon-\omega$  zusammengestellt.

Tabelle 3.

Prisma	Li-Tl		$\varepsilon-\omega$		
	$\omega$	$\varepsilon$	Li	Na	Tl
1	0,0217	0,0245	0,0962	0,0975	0,0947
2	0,0233	0,0260	0,0902	0,0909	0,0882
3	0,0229	0,0250	0,0860	0,0865	0,0844
4	0,0234	0,0241	0,0942	0,0947	0,0949
5	0,0253	0,0235	0,0979	0,0968	0,0961
6	0,0244	0,0234	0,0969	0,0964	0,0959
7	0,0244	0,0223	0,0972	0,0963	0,0951
8	0,0242	0,0229	0,0971	0,0963	0,0958

Aus den Tabellen 2 und 3 ergibt sich: Optischer Charakter positiv;  $v > \rho$ . Die Dispersion für  $\varepsilon$  ist beim Zinnstein von Araca und von Inverell größer als die für  $\omega$ , bei den klaren künstlichen Zinnsteinen und beim Zinnstein von Ameib ist es umgekehrt. Die Doppelbrechung nimmt mit abnehmender Wellenlänge allgemein ab. Diese Beobachtungen stimmen gut mit denen von Arzruni und Baumhauer überein. Letzterer beobachtete allerdings bei den künstlichen Kristallen von Zinnstein eine kleine Zunahme der Doppelbrechung von rot nach gelb. Ebenso wenig wie Arzruni konnte ich dies bei meinen künstlichen Kristallen feststellen. Dagegen ist beim Zinnstein von Araca (Prisma 1) ein kleines Ansteigen dieser

Art zu bemerken, das wohl außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die geringe, innerhalb der Fehlergrenzen liegende Zunahme der Doppelbrechung beim Zinnstein von Inverell ist unsicher, da dieses Prisma gerade die schlechtesten Werte lieferte.

Für die gütige Überlassung geeigneter Zinnstein-Kristalle bin ich den Herren Geheimrat C. Bosch und Geheimrat V. Goldschmidt, beide in Heidelberg, zu bestem Danke verpflichtet.

Heidelberg im Dezember 1930.

### Literatur.

1. Jolanthe Heilmaier: „Über Zinnerz (Zinnstein). Formen und Akzessorien“. Dies. Jb. 1930. Beil.-Bd. 61. Abt. A. 403—468.
2. Rosenbusch-Mügge: „Physiographie“. Bd. 1. 2. Hälfte. 1927. 5. Aufl. 102.
3. A. Arzruni: „Künstlicher Kassiterit“. Zeitschr. f. Krist. 1896. **25**. 467—470.
4. H. Baumhauer: „Kristallographisch-optische Untersuchungen“. Ebenda. 1910. **47**. 1—3.



# Optische Messungen am Titanaugit des Löbauer Berges.

Von

P. J. BEGER in Hannover.

Mit Taf. VII, 3 Textabbildungen, mehreren Tabellen und 3 Diagrammen.

Inhalt.	Seite
Zielsetzung . . . . .	71
Objekt der Messung . . . . .	72
Methoden der Messung . . . . .	73
Absorption und Pleochroismus . . . . .	73
Gangunterschiede . . . . .	74
Auslöschungsschiefe . . . . .	75
Mittlere Bisektrizendispersion . . . . .	79
Mittlere Bisektrizendispersion und chemische Zusammensetzung . .	80
Anomale Interferenzfarben . . . . .	84
Apertur der optischen Achsen . . . . .	86
Dispersion des Winkels der optischen Achsen . . . . .	89
Lage der optischen Achsen . . . . .	92
Dispersion der optischen Achsen . . . . .	99
Zusammenfassung . . . . .	102

**Zielsetzung:** Kürzlich veröffentlichte mikroskopische Messungen an dem Titanaugit eines Gesteinsdünnschliffes führten zu dem Ergebnis (3), daß man trotz der zu erwartenden Mängel in der Orientierung und trotz der Unsicherheit in der Zuordnung der Schnitte von zahlreichen verschiedenen Kristallen ein durchaus befriedigendes Bild über die Lagebeziehungen der optischen Richtungen für das gesamte sichtbare Spektrum erhalten kann. Jene Pyroxene zeichneten sich allerdings durch verhältnismäßig einfachen Zonenbau aus. Es erhob sich die Frage, ob auch kompliziertere

Gebilde die Herausarbeitung ihres optischen Modells erlauben.

Nachdem E. A. Wülfing auf die Bedeutung der Bisektrizendispersion der Pyroxene hingewiesen (2, S. 38) und eine Beziehung zwischen dieser optischen Erscheinung und der chemischen Zusammensetzung, nämlich dem Gehalt an  $R_2O_3$ , vermutet hatte (1, S. 55; 2, S. 31), habe ich dieses Problem im Anschluß an meine Messungen weiter zu verfolgen getrachtet, ohne jedoch zu einem schlüssigen Ergebnis zu kommen (3, S. 156). So blieb es wünschenswert, auch in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen.

Objekt der Messung: Ein passendes Mineral zur Prüfung beider Sachverhalte schien mir der Titanaugit aus dem schönen, meist als Nephelindolerit bezeichneten Gestein des Löbauer Berges zu sein. Ich hielt ihn aus folgenden Gründen für besonders geeignet:

1. Neben Sanduhrbau weist er mehrere konzentrische, schalenförmige Zonen auf.

2. Er läßt recht ansehnliche Bisektrizendispersion erkennen.

3. Unter den in der Doelter'schen Analysenzusammensetzung aufgeführten Titanaugiten (4, S. 559/560) zeichnet er sich nächst dem Pyroxen eines Vorkommens, von dem mir weder Schliß noch Literatur zur Hand sind (4, S. 560, Nr. 143), durch den reichlichsten Gehalt an  $R_2O_3$  bei gleichzeitiger Armut an  $TiO_2$  aus.

4. Es darf nach meiner Kenntnis zahlreicher Proben des Gesteins hinreichende Übereinstimmung aller Titanaugite dieses Gesteines, also auch hinreichende Übereinstimmung mit dem analysierten Material als gesichert angenommen werden.

Schon hier mag bemerkt werden, daß die Auswahl trotz allen Vorbedachtes nicht so glücklich war, wie ich hoffte. Beim Zurückgehen auf die Originalliteratur (5, S. 260) stellte sich heraus, daß der Analytiker nur den Rückstand, der nach dem Abrauchen der Kieselsäure verbleibt, als  $TiO_2$  angegeben hat. Selbstverständlich mußte er dann die  $R_2O_3$  zu hoch finden. Der Augit vom Löbauer Berge ist also in seiner Zusammensetzung hinsichtlich Titan und Sesquioxiden nicht so extrem, wie ich gehofft hatte.

Methoden der Messung: Gemessen wurde nach denselben Methoden und mit denselben Instrumenten, die kurz zuvor beim Augit von Saritsch (3) Verwendung gefunden hatten. Indem ich auf jene Arbeit verweise, brauche ich hier die Einzelheiten nicht zu wiederholen. Nicht versagen möchte ich mir jedoch, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen für die Überlassung der Apparatur zur Beleuchtung mit einfarbigem Licht.

Morphologisches: Morphologisch bietet der Pyroxen des Nephelinites vom Löbauer Berge, soweit er nicht körnig auftritt, das sattsam bekannte Bild: nach  $c$  gestreckte und gleichzeitig nach (100) tafelige Kristalle von der Kombination (100), (010), (110), ( $\bar{1}11$ ) mit nicht seltener Verzwilligung nach (100). Zusammen auftretender schalen- und sanduhrförmiger Zonenbau ist ausnahmslos vorhanden.

Wie beim Saritscher Pyroxen ist die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach dem Prisma auf Schnitten  $\perp c$  stets ungemein deutlich zu sehen. Schnitten nach (100) mangeln diese Spalt-  
risse nicht. Hingegen vermochte ich sie an Schnitten nach (010) trotz aller Sorgfalt hier ebensowenig zu gewahren wie beim Augit von jenem Vorkommen (3, S. 143; vgl. auch 6).

Für mikroskopische Messungen haben die Kristalle stattliche Größe; der abgebildete Schnitt XXXII (Fig. 1 u. Taf. VII), der zur Bestimmung der Auslöschungsschiefen gedient hat, mißt  $2,78 \times 0,56$  mm. Diese großen Flächen erlauben sehr wohl, innerhalb der Sanduhr-Sektoren einzelne Zonen gesondert zu untersuchen. Die Ergebnisse mögen, soweit es zugänglich ist, schlicht in Tabellen aneinander gereiht werden.

Ebene der optischen Achsen // (010).

#### Absorption:

Sektor an (100)	Sektor an ( $\bar{1}11$ )
$a < b > c$ $a > c$ Rand > Kern	Keine merkbaren Unterschiede

## Pleochroismus:

	Sektor an (100)		Sektor an (111)
	Kern	Rand	—
a	rötlich- oder grau- violett	rötlichviolett	hell grauviolett
b	tief grauviolett	sehr tief rötlichviolett	rötlich- bis grauviolett
c	hell grauviolett	hell grauviolett	hell grauviolett

Gelegentlich ein schmaler, nicht pleochroitischer, grünlicher Saum zu äußerst.

Der Pleochroismus ist nicht so stark wie bei dem Augit von Saritsch, aber immerhin recht kräftig. Ich fand — wieder in Übereinstimmung mit den Erfahrungen am soeben genannten Pyroxen, jedoch im Gegensatz zu den Angaben Merian's über den Augit vom Löbauer Berg (5, S. 279) — a violett. und zwar intensiver violett als c. Die Farbe von c ist in allen Zonen eines Kristalles hinsichtlich Qualität und Intensität fast gleich. Gelbe Töne, die in anderen Beschreibungen von Titanaugit oft hervorgehoben werden, treten auch hier auf, indessen genau wie beim Augit von Saritsch nur auf Schnitten, die den Austritt einer optischen Achse zeigen. Auch hier erscheinen namentlich die Schnitte, auf denen die wenig dispergierte Achse *A* austritt, am intensivsten gelb: auch hier ist diese Farbe an die Schwingungsrichtung parallel der Achsenebene gebunden.

Gangunterschiede (*D*) in  $\mu\mu$  für Na-Licht.

## I. Mittellinie

## Schnitt XXIV

Kern . . . . .  $D = 101$ Rand an (100) . . . . .  $= 72$ grünlicher Saum . . . . .  $= 116$ 

## Schnitt XXV

Kern . . . . .  $= 92$ grünlicher Saum . . . . .  $= 122$ 

## II. Mittellinie

## Schnitt XXVI

Kern . . . . .  $= 303$ Rand . . . . .  $= 280$

## ⊥ optischen Normalen

## Schnitt XXXII

Sektor an (100) . . .  $I = 362$ Sektor an ( $\bar{1}11$ ) . . . . = 394

In Übereinstimmung mit den kürzlich veröffentlichten Daten (3, S. 145) ist im allgemeinen die Doppelbrechung am Rande geringer als im Kern, in den Sektoren an (100) niedriger als in denen an ( $\bar{1}11$ ). Wider Erwarten unterscheiden sich die verschiedenen schalenförmigen Zonen der Schnitte senkrecht zur optischen Normalen im Gangunterschiede nicht, so daß der Zonenbau nur in der Nähe der Auslöschungsstellung sichtbar wird durch die Intensitätsunterschiede infolge verschiedener Auslöschungsschiefe.

Die Brechungsquotienten  $n_\alpha$  und  $n_\beta$  sind unter sich weniger verschieden als beide gegenüber dem erheblich größeren  $n_\gamma$ . Doch ist diese Beziehung nicht so extrem wie bei dem Saritscher Pyroxen. Es ist hier zweifellos die Doppelbrechung überhaupt geringer. Ihr niederer Wert innerhalb der randlichen Partien der Kristalle deutet ebenso auf Anreicherung des Titangehaltes hin wie die tiefere Farbe oder die größere Auslöschungsschiefe dieser Anwachszonen.

**Auslöschungsschiefe:** Zur Messung der Auslöschungsschiefe konnten in Ermangelung der Spaltrisse die in der Nähe der Auslöschungsstellung deutlich werdenden Grenzen der schalenförmigen Zonen als Bezugsrichtung Verwendung finden, da es sich gut ermöglichen ließ, sie dem in der Diagonalstellung befindlichen Fadenkreuz parallel zu stellen (vgl. Fig. 1 und Taf. VII).

Es traten dabei auffällige Abweichungen vom Parallelismus analoger Bezugslinien — bzw. identischer Flächenlagen — bei gleichbleibender Richtung der optischen Vektoren hervor: Zwischen der rechten und linken Grenze des Kernes a (vgl. Fig. 1) gegen die Zone b bestand eine Winkeldifferenz von ca.  $\frac{1}{2}^{\circ}$ ; die liniendünnen Lamellen in der Zone c weisen eine fast ebenso große Differenz auf, jedoch im entgegengesetzten Sinne:

Position der Grenze a/b rechts:  $63,41^{\circ}$   
links:  $63,84$

---

$\Delta - 0,43^{\circ}$

Position der Lamelle in c rechts:  $63,75^{\circ}$   
links:  $63,37$

---

$\Delta + 0,38^{\circ}$

Es wurde deshalb zur Kennzeichnung der Lage der Prismen-zonenachse das Mittel aus den angegebenen vier Positionsbestimmungen genommen, von denen jede durch 10 Einstellungen gewonnen worden war.

Die Auslöschungslagen wurden durch je 24. bei dem wegen seiner geringen Breite und inhomogenen Zusammensetzung ungünstigen grünlichen Saum (d) durch 36 Einstellungen ermittelt.

Tab. I enthält die Auslöschungswinkel  $c : c$  im stumpfen Winkel  $\beta$ . Die einzelnen Zonen löschen mit einer Ausnahme über ihr ganzes Feld zugleich aus: Nur über die Grenze von c und d und weiter über ganz d hinweg bewegt sich die Dunkelheit als schmale Wolke, wodurch für d die Einstellung auf eine mittlere Auslöschung erschwert wurde.

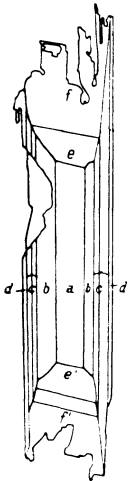


Fig. 1.

Fig. 1. Titanaugit vom Löbauer Berge;  
Schnitt nach (010).

Der Schnitt liegt genau senkrecht zur optischen Normalen. An ihm sind die Auslöschungsschiefen gemessen worden. Die Zeichnung ist etwas schematisch gehalten. Die Einzelheiten sind ersichtlich aus den Photographien auf Taf. VII.

Die Buchstaben geben die Zonen an, für die Messungen der Auslöschungsschiefe vorgenommen worden sind. Die Ergebnisse finden sich unter derselben Bezeichnung in Tabelle I. Es bedeuten:

a	=	Kern
b	::	innere Schale des Anwachsk Kegels an (hk0)
c	::	äußere .. .. .. (hk0)
d	::	grünlicher Saum des .. .. (hk0)
e	::	inneres Feld des Anwachsk Kegels an ( $\bar{1}11$ )
e'	::	.. .. .. ( $11\bar{1}$ )
f	::	äußeres .. .. .. ( $\bar{1}11$ )
f'	::	.. .. .. ( $11\bar{1}$ )

Die Zone c, in der die Auslöschungsschiefe zum Unterschied von a u. b kontinuierlich um einen geringen Betrag wechselt, wird von einer haarfeinen Linie durchsetzt, die auch die Felder e—f (mit ebenfalls kontinuierlich wechselnder Auslöschungsschiefe) durchschneidet. Sie stellt in diesen Feldern, ebenso wie die Grenze a'e, die Spur von ( $\bar{1}11$ ) dar.

Die graphische Darstellung dieser Auslöschungsverhältnisse (Diagramm 1) zeigt sehr schön einen durch das ganze Diagramm gehenden gemeinsamen Zug: Die Kurven breiten sich nach dem Blau zu fächerartig auseinander; der Konvergenzpunkt wäre in der Gegend etwa  $1\frac{1}{2} \mu$  langer Wellen zu suchen. Man erkennt — in der Vertikalen — Anwachsen des Auslöschungswinkels einer Farbe vom Kern a nach den äußeren Zonen b und c der Sektoren an (hk0). Gleichzeitig gewahrt man — beim Vergleich mit der Horizontalen —, daß

Tabelle I<sup>1</sup>.

Auslöschungsschiefen c : c  
im stumpfen Winkel  $\beta$ .

Das +-Vorzeichen deutet nach Dana's Vorgang die Lage des optischen Vektors c im stumpfen Winkel  $\beta$  an.

Die Bezeichnungen a, b...f der Zonen beziehen sich auf deren Lage im Kristall. Ihre Bedeutung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Vgl. auch Taf. VII.

$\lambda$	Sektoren an (hk0)			
	Kern a)	Zone b)	Zone c)	Saum d)
6907	+48,6° ± 0,4°	+50,0° ± 0,3°	+51,6° ± 0,3°	+47,2° ± 0,6°
6234	49,4 0,1	50,6 0,15	52,5 0,2	47,1 0,4
5790	49,8 0,2	51,0 0,1	53,1 0,2	47,3 0,5
5460	50,2 0,1	51,7 0,2	53,8 0,15	47,1 0,4
4916	51,2 0,3	53,0 0,3	55,0 0,2	47,1 0,2
4358	52,0 0,3	54,6 0,2	56,4 0,4	47,2 0,8

$\lambda$	Sektoren an ( $\bar{1}11$ )			
	oberes Ende des Kristalls innen e)		unteres Ende des Kristalls innen e')	
	außen f)	außen f')	außen f')	
6907	+46,1° ± 0,5	+44,2° ± 0,3	+46,1° ± 0,3°	+44,2° ± 0,3°
6234	46,4 0,2	44,4 0,2	46,3 0,3	44,4 0,2
5790	46,7 0,4	44,5 0,4	46,7 0,2	44,5 0,2
5460	46,8 0,3	44,6 0,4	46,8 0,3	44,7 0,5
4916	47,1 0,4	44,7 0,4	47,1 0,3	44,7 0,4
4358	47,3 0,8	44,8 0,9	47,2 0,9	44,8 0,8

<sup>1</sup> Als Fehlergrenze sind die größten Fehler angegeben. Dies gilt auch für alle übrigen Tabellen!

sich zu der geringeren Schiefe in Zone a auch geringere Dispersion gesellt. Für diese gilt in allen Zonen die für Augite übliche Dispersionsformel  $\zeta < v$ .

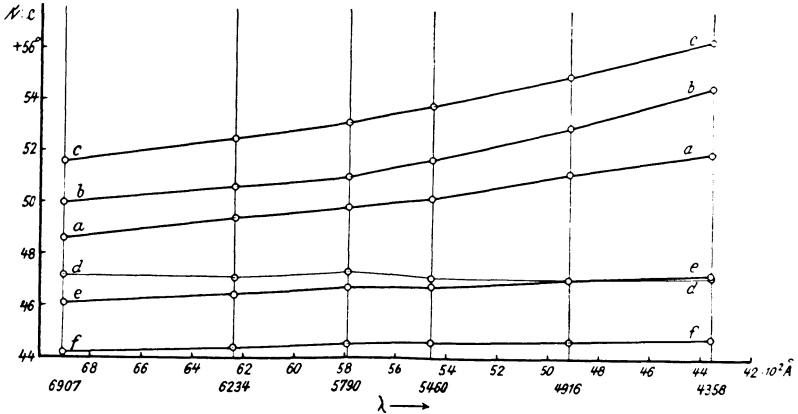


Diagramm I. Dispersion der Auslöschungsschiefe auf (010):  $c : c$  im stumpfen Winkel  $\beta$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Die an die Kurven geschriebenen Buchstaben geben die Zonen an, für die die Kurven gelten. Die Lage dieser Zonen ist aus Fig. 1 S. 76 ersichtlich.

Es bedeuten:

- a = Kern
- b = innere Schale des Sektors an (hk0)
- c = äußere Schale des Sektors an (hk0)
- d = grünlicher, andersgearteter Saum, als äußerste Umhüllung des Sektors an (hk0)
- e = eine Stelle im inneren Feld des Anwachskegels an ( $\bar{1}11$ ), nahe dem Kern
- f = eine Stelle im äußeren Feld des Anwachskegels an ( $\bar{1}11$ ), nahe am Rande.

Wie die Sektoren an (hk0), so folgen auch die an ( $\bar{1}11$ ) der allgemeinen Regel: mit der schwächeren Intensität der Farbe, der höheren Doppelbrechung ist niedrigere, von innen (e) nach außen (f) kontinuierlich abnehmende Auslöschungsschiefe verknüpft. Dabei ist die Dispersion zwar ebenfalls vom Charakter  $\zeta < v$ , jedoch recht unansehnlich in der Größe. Das Extrem in diesem Verhalten ist an die äußeren Teile der Sektoren an ( $\bar{1}11$ ) gebunden. Es wird im Gegensatz zu den einzelnen Schalen der Anwachskegel an der Prismenzone nicht



durch sprunghaften, sondern durch über den ganzen Sektor hinweg kontinuierlichen Wechsel erreicht.

Wie schon in seiner grünstichigen Farbe, so weicht der Saum d der Sektoren an (100) auch in der Auslöschung von den Regelmäßigkeiten der Titanaugite ab. Die Auslöschungsschiefe ist noch niedriger als die des Kernes a; sie kommt etwa der des inneren Feldes e vom Sektorenpaar an ( $\bar{1}11$ ) gleich, ohne daß aber an eine Identität gedacht werden dürfte; denn von dem auch andersfarbigen Saume muß man füglich sagen, daß ihm zum weiteren Unterschiede die Bisektrizen-dispersion völlig fehlt.

#### Mittlere Bisektrizendispersion:

Für die mittlere Bisektrizendispersion  $\delta Bi = \frac{\sigma_{\lambda_1} - \sigma_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2}$  (3) erhält man folgende Werte:

Sektoren an (h k 0)

$$\text{Kern a: } \delta Bi \cdot \text{\AA}^{-1} = -133^{\circ} \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Zone b: } -180^{\circ} \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Zone c: } -188^{\circ} \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Saum d: } 0$$

Sektoren an ( $\bar{1}11$ )

$$\text{innen e: } -47^{\circ} \cdot 10^{-5}$$

$$\text{außen f: } -24^{\circ} \cdot 10^{-5}$$

Es ist bemerkenswert, daß in den einzelnen Schalen der titanreichen Sektoren  $\delta Bi$  in seinem Anwachsen keineswegs mit der Zunahme der Auslöschungsschiefe Schritt hält. Für eine Farbe ist die Differenz der Auslöschungsschiefen zwischen den Zonen b und c fast über den ganzen Spektralbereich hinweg größer als diese Differenz zwischen den Zonen a und b. Hingegen nimmt im Kern a der Auslöschungswinkel vor allem für die kurzen Wellenlängen langsamer zu als in den Zonen b und c, wodurch eben  $\delta Bi$  für ihn kleiner ausfällt. Es ist das, wie Diagramm 1 besonders schön erkennen läßt, eine deutliche Annäherung an das Verhalten titanarmer Augit-substanz, das durch die Kurven e und f charakterisiert ist. Für das Zonenstück e ist  $\delta Bi$  ebenso klein wie bei dem titanarmen Augit von Renfrew (vgl. 3); für das Stück f ist  $\delta Bi$  noch kleiner; es sinkt auf den Wert, der für das analoge Feld des Augits von Saritsch (3) gilt.

Mittlere Bisektrizendispersion und chemische Zusammensetzung: Es ist selbstverständlich, daß ein Versuch, die optischen Größen in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung zu bringen, nur ein unsicheres Tasten bedeuten kann, weil die chemische Analyse nicht den subtilen Differenzierungen des Kristalles zu folgen vermag, die sich in der Optik kund tun. Die Analyse gibt die Bruttozusammensetzung mehrerer Kristalle, einen Mittelwert, in dem alle Einzelteile zusammengefaßt sind. Demgegenüber sehe ich keine Berechtigung, die optischen Konstanten der Einzelteile irgendwie zu mitteln. Es bedeutet daher Willkür, wenn ich zur Prüfung der Beziehung zwischen  $\delta Bi$  und dem Chemismus die äußeren Schalen der Prismenzone heranziehe. Immerhin mag diese Willkür eine gewisse Rechtfertigung finden dadurch, daß gerade in diesen Schalen zweifellos die Titananreicherung sich befindet, so daß die Analyse für sie am ehesten anwendbar sein dürfte.

Für die chemische Zusammensetzung des Titanaugites aus dem Nephelinit des Löbauer Berges gibt Merian (5, S. 281) folgende Werte, zu denen ich die Molekularzahlen und die Umrechnung in Molekularprocente hinzufüge:

	Gew.-%	Mol.-Zahlen $\times 10^3$	Mol.-%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	45,18	745	44,29
TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> . . . . .	0,79	10	0,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3</sup> . . . . .	8,48	83	4,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,21	39	2,32
(Fe, Mn)O . . . . .	5,75	80	4,76
MgO . . . . .	11,63	291	17,30
CaO . . . . .	23,26	415	24,67
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,20	19	1,13
K <sub>2</sub> O . . . . .	Sp.	—	—
	102,50 (!)	1682	100,00

Die Analyse ist zwar für eine quantitativ strenge Erörterung zu ungenau, nicht nur, weil die Summe 102½% beträgt, sondern für den vorliegenden Zweck ist vor allem die unrichtige Bestimmung des Titans peinlich (s. oben S. 72). Da es sich hier indessen nur um eine erste, rein qualitative Erkundung

<sup>2</sup> Rückstand nach Abrauchen der SiO<sub>2</sub> (vgl. 5, S. 260).

<sup>3</sup> Enthält zufolge <sup>2</sup> auch TiO<sub>4</sub>.

handelt, möge die Verwendung der angegebenen Molekularprocente zugestanden werden. Dies scheint um so eher statt- haft, als durch die fehlerhafte Titanbestimmung kein schwer- wiegender Nachteil zu gewärtigen ist. Freilich muß darauf verzichtet werden, dem Einfluß des Titans für sich nach- zuspüren, da seine Hauptmenge in der Prozentzahl der Ton- erde enthalten ist. Aus dem gleichen Grunde muß selbst- verständlich auch die Tonerde für sich außer Betracht bleiben. Hingegen die Summe  $TiO_2 + Al_2O_3$  ist verwendbar; denn es ist einerseits zuzugeben, daß der Rückstand von der Kiesel- säurebestimmung wesentlich aus Titan besteht und deshalb in Mol.-%  $TiO_2$  umgerechnet werden kann. Andererseits fälscht die in der Tonerde verborgene Titanmenge die Molekular- procente überhaupt, insbesondere die hier interessierenden von  $Al_2O_3$  (+  $TiO_2$ -Anteil) nicht zu sehr. In Berücksichtigung des Umstandes, daß das Molekulargewicht von  $TiO_2$  (= 80) um 20 % niedriger ist als das von  $Al_2O_3$  (= 102), müssen die Molekularprocente für  $Al_2O_3$  (+  $TiO_2$ -Anteil) etwas zu niedrig ausfallen; doch kann die Differenz nur wenige Zehntel Mol.-% ausmachen<sup>4</sup>.

Für die weitere Beurteilung mag das schon in der früheren Mitteilung (3) verwandte Diagramm 2 zugrunde gelegt werden. Es wurde dort darauf hingewiesen, daß bei der Wülfing'schen Analyse des Augites von Renfrew eine Titanbestimmung nicht ausgeführt worden ist. In seiner regen Anteilnahme legte sich mein herzlich verehrter väterlicher Freund E. A. Wülfing noch kurz vor seinem Heimgange in der Zeit schwersten Leidens die Mühsal auf, mir zu schreiben, daß sich vielleicht ein Rest des von ihm verwandten Materials im Wiener Natur- historischen Museum finden werde, so daß die Titanbestimmung nachgeholt werden könnte. — Mein dankbares Gedenken wird nicht ausgelöscht werden.

Der Direktor der Mineralogischen Abteilung des Natur- historischen Museums, Herr Prof. Dr. Michel, hatte die große Freundlichkeit, mir ein Stück jenes Augites zur Verfügung zu

<sup>4</sup> Gesetzt, daß in den 8,48 Gew.-% „ $Al_2O_3$ “ 2 %  $TiO_2$  steckten, so müßten die Mol.-% von 4,94 auf 5,27 erhöht werden. Der Unterschied wäre für den beabsichtigten Zweck unbedeutend, und da die Analysensumme 102,5 beträgt, dürfte der niedrigere Wert sogar der Wahrheit näher kommen.

stellen, von dem Wülfing das Material für seine Präparate abgeschnitten hatte. Ein Vergleich mit Wülfing's Darlegungen über die Herstellung der Präparate (2) lehrte, daß an der Identität kein Zweifel bestehen kann. Es erschien also statthaft, die Titanbestimmung an der gütigst überlassenen Probe auszuführen. Herr Dr. Faber übernahm sie. Beiden Herren, die mir so hilfreich waren, sei bestens gedankt.

Wülfing schrieb mir bereits in einem Briefe vom 13. November 1930: „Viel Titan war nicht vorhanden.“ Dies hat sich bestätigt. Es wurden 0,15 Gew.-% gefunden.

Die Analyse des Augites von Renfrew ist also folgendermaßen zu schreiben:

	Gew.-%	Mol.-Zahlen	Mol.-%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	49,94	832	48,57
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,15	2	0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,10	40	2,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,76	30	1,75
FeO . . . . .	5,15	72	4,20
MnO . . . . .	0,50	7	0,41
MgO . . . . .	12,54	314	18,33
CaO . . . . .	23,29	416	24,28
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—
	100,43	1713	100,00

Analytiker: E. A. Wülfing.

Titanbestimmung: W. Faber<sup>5</sup>.

Es sind also die Kurven für TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des ursprünglichen Diagramms um je einen sehr kleinen Betrag zu berichtigen gewesen. Eine namhafte Änderung ist dadurch natürlich nicht eingetreten. Wählt man nun, um die Werte für den Augit des Löbauer Berges in dieses Diagramm eintragen zu können, mit Rücksicht auf die oben mitgeteilte Erwägung über den Sitz der Titananreicherung einen der

<sup>5</sup> „Methode: H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Aufschluß; zweimal mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht bei niedriger Temperatur und nicht bis zur vollständigen Trockne...: dann mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen, vom CaSO<sub>4</sub> abfiltriert und das Filtrat nach Oxydation mit NH<sub>3</sub> gefällt; die abfiltrierten und schwach geglühten R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Pyrosulfat aufgeschlossen; die Schmelze in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und in üblicher Weise den TiO<sub>2</sub>-Gehalt kolorimetrisch bestimmt.“ (gez. W. Faber.)

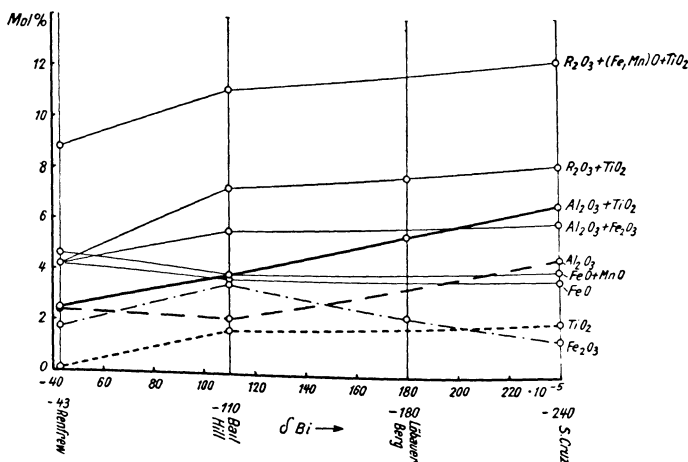


Diagramm 2. Beziehungen zwischen molekularer Konzentration der Oxyde und mittlerer Bisektrixdispersion ( $\delta Bi$ ).

Es ist das Diagramm zugrunde gelegt, das in der Arbeit über den Pyroxen von Saritsch abgeleitet worden ist (3).

Auf der Abszissenachse sind die Werte der mittleren Bisektrixdispersion ( $\delta Bi$ ) der gemessenen und analysierten Augite von Renfrew, Bail Hill und S. Cruz abgetragen. Die Mol.-Prozente der in Beziehung zu setzenden Oxyde oder Oxydgruppen sind als Ordinaten aufgetragen. Wegen der Beobachtungsdaten und ihrer Kritik muß auf jene Arbeit (3, S. 153 ff.) verwiesen werden.

Für den Augit von Renfrew ist auf E. A. Wülfing's Vorschlag die Titanbestimmung nachgeholt worden (vgl. S. 82). Da  $TiO_2$  mit nur 0.12 Mol.-% anwesend ist, ist in der Lage der  $TiO_2$ - und der  $Al_2O_3$ -Kurve eine Änderung gegenüber dem ursprünglichen Diagramm kaum zu spüren.

Für den Augit des Löbauer Berges ist  $\delta Bi = -180 \cdot 10^{-5}$  der mittleren Schale b, zwischen Kern a und Außenzone c (vgl. Fig. 1 u. Taf. VII), eingesetzt worden. Die Werte für  $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  der Analyse sind für sich allein nicht brauchbar (vgl. S. 81), sondern nur ihre Summe kann benutzt werden.

Es zeigt sich, daß die Mol.-Prozente von  $Fe_2O_3$ ,  $(Al_2O_3 + TiO_2)$  sowie  $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2)$  praktisch genau auf die Kurven des früher entworfenen Diagrammes fallen. Dadurch wird die Meinung bestärkt, daß bei den Titanaugiten  $\delta Bi$  sich mit  $TiO_2$  und  $Al_2O_3$  proportional, mit  $Fe_2O_3$  umgekehrt proportional ändere.

Für den titanarmen, im Dünnschliff grünen Augit von Renfrew hingegen scheint es, als gehöre er in eine andere Reihe als die Titanaugite.

wenig verschiedenen  $\delta Bi$ -Werte von den Zonen b oder c, nämlich  $-180 \cdot 10^{-5}$  oder  $-188 \cdot 10^{-5}$ , so kommt bei  $\delta Bi$

=  $-180 \cdot 10^{-5}$  der Punkt für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  um nur etwa 0.1 Mol.-% oberhalb, der für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um knapp 0.05 Mol.-% unterhalb der zugehörigen Kurve zu liegen! Wenn man auch in Erinnerung bewahrt, daß die experimentelle Grundlage zu schwach ist, um bündige Schlüsse zu tragen, so widerspricht zum mindesten diese neue Erfahrung dem früher (3) geäußerten Befunde nicht, daß  $\delta B_i$  mit zunehmendem  $\text{TiO}_2$  (bezw.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) und zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber mit abnehmendem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu wachsen scheint.

Nachdem das Diagramm hinsichtlich des Pyroxens von Renfrew berichtet ist, fällt es auf, daß für die Titanaugite vom Augit von Bail Hill bis zu dem von S. Cruz große Regelmäßigkeit im Kurvenzuge besteht, während gegen den Augit von Renfrew die meisten Kurven stark geknickt sind, z. T. sogar in anderem Sinne verlaufen wie bei den Titanaugiten — darunter gerade die vornehmlich wichtigen Kurven für  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das legt die Annahme nahe, daß der titanarme Augit von Renfrew in eine wesentlich andere Reihe gehört als die Titanaugite — wie ja auch alle seine optischen Eigenschaften von denen der Titanaugite stark abweichen.

**Anomale Interferenzfarben:** In der Veröffentlichung über den Augit von Saritsch wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die anomalen Interferenzfarben, die für starke Bisektrizendispersion charakteristisch sind, keineswegs auf Schnitten nach (010) am deutlichsten zu sehen sind. Dieser Umstand war bei jenem Augit besonders augenfällig infolge des hohen Gangunterschiedes in den Schnitten senkrecht zur optischen Normalen. Bei dem Augit vom Löbauer Berge ist er, dem niedrigeren Gangunterschied entsprechend, sehr viel weniger deutlich. Daher wurde die Erscheinung durch Messung verfolgt und bestätigt gefunden.

Es sei darüber nur vermerkt, daß bei sorgfältiger Beobachtung sich auch hier qualitativ Unterschiede im Ton und in der Sättigung der anomalen Interferenzfarben verschieden orientierter Schnitte erkennen lassen, daß vor allem aber quantitativ bezüglich der Größe des Drehwinkels, über den die anomalen Farben bestehen bleiben, erhebliche Differenzen vorhanden sind. Geht man von der Lage, bei der das anomale

Tabelle II.  
Aperturen ( $U$ ) der optischen Achsen,  
gemessen in Luft.

Die größten Fehler betragen, in Aperturwerten ausgedrückt, höchstens  $\pm 0,012$ ; meist blieben sie unter  $\mp 0,009$ .

		$\lambda$	6907	6234	5790	5460	4916	4358
I.	Kern, farblos, zentral	$U$	0,797	0,788	0,773	0,761	0,736	0,688
		$E$	52,9°	52,0°	50,6°	49,6°	47,4°	43,5°
II.	Kern, farblos, etwas exzentrisch nach (010)	$U$	—	0,776	0,766	0,759	0,735	—
		$E$	—	50,9°	50,0°	49,4°	47,3°	—
III.	Kern, farblos, nahe an (010)	$U$	0,778	0,766	0,753	0,745	0,731	0,707
		$E$	51,1°	50,0°	48,9°	48,2°	47,0°	45,0°
IV.	Rand an (010), wenig dunkel, nahe am Kern	$U$	0,760	0,731	0,713	0,700	0,677	0,654
		$E$	49,5°	47,0°	45,5°	44,4°	42,6°	40,9°
V.	Rand an (010), wenig dunkel, ent- fernter vom Kern	$U$	0,747	0,733	0,721	0,714	0,690	0,646
		$E$	48,3°	47,1°	46,1°	45,6°	43,6°	40,2°
VI.	Rand an (100), innere, sehr dunkle Zone	$U$	0,716	0,686	0,665	0,649	0,623	0,580
		$E$	45,7°	43,3°	41,7°	40,5°	38,5°	35,5°
VII.	Rand an (100), äußere, dunkle Zone	$U$	0,764	0,750	0,739	0,726	0,706	0,651
		$E$	49,8°	48,6°	47,7°	46,6°	44,9°	40,6°
VIII.	Äußerster grünlicher Saum	$U$	0,849	0,843	0,839	0,835	0,830	0,822
		$E$	58,1°	57,5°	57,0°	56,6°	56,1°	55,3°

Blau in Braun umschlägt (Maximum der Dunkelheit), als Nullstellung aus, so genügt bei einem Schnitt  $\perp$  optischen Normalen mit dem Gangunterschied  $\Gamma_{Na} = 362 \mu\mu$  eine Drehung von  $2^\circ$ , um das anomale Blau (Braun) verschwinden zu lassen zugunsten einer Mischfarbe, die bereits sehr an die Tönung der Farbe des Helligkeitsmaximums der  $45^\circ$ -Stellung anklingt. Bei einem Schnitt fast  $\parallel$  optischen Achse  $B$  mit dem Gangunterschied  $\Gamma_{Na} = 78 \mu\mu$  hingegen bedarf es einer Drehung von  $35^\circ$ , um das Lavendelblau (Braun) verschwinden zu lassen. Schnitte nahezu  $\perp$  optischen Achse  $A$  weisen ein sehr viel deutlicheres Dunkelheitsmaximum auf als die der eben besprochenen anderen Schnittlagen. Zugleich ist der Farbunterschied beim Drehen über die Dunkelstellung hinweg so gering, daß es aufmerksamer Beobachtung bedarf, um ihn nicht zu übersehen.

**Apertur der optischen Achsen:** Die Ergebnisse der Achsenwinkelmessung sind dargestellt in Tabelle II sowie in Diagramm 3. Die größten Fehler betragen, in Aperturwerten ausgedrückt,  $\mp 0.012$ . Meist blieben sie unter  $\mp 0.009$ .

Die Dispersionsformel des Winkels der optischen Achsen ist:  $\varrho > v$ . Die Änderung der Apertur mit der Wellenlänge erfolgt im allgemeinen an verschiedenen Stellen des Schnittes sehr gleichförmig, wie ein Blick auf die Kurven im Diagramm 3 lehrt, und zwar geschieht die Abnahme langsam im Gebiete der längeren Wellen, rascher im Bereiche kürzerer Wellen. Nur wenige Kurven machen davon eine Ausnahme, besonders die einer Randpartie an (010) nahe am Kern (Stelle IV), indem sie fast geradlinig verläuft.

Im einzelnen geben die Kurven ein sehr charakteristisches Bild von der Beschaffenheit der verschiedenen Zonen, auch in ihrer Abhängigkeit von den kristallographischen Richtungen. Für den zentralen Teil des Kernes (Kurve I) gilt sehr ausgesprochen die oben über die Aperturänderung angegebene Regel. Zugleich ist hier die Apertur der optischen Achsen innerhalb des eigentlichen Titanaugites am größten — im Gegensatz zu den Messungen am Saritscher Pyroxen, indessen in Übereinstimmung mit den Angaben Michel's (7, S. 355). Noch innerhalb des Kernes, jedoch weiter gegen (010) hin, wird die Apertur kleiner für die größeren und mitt-



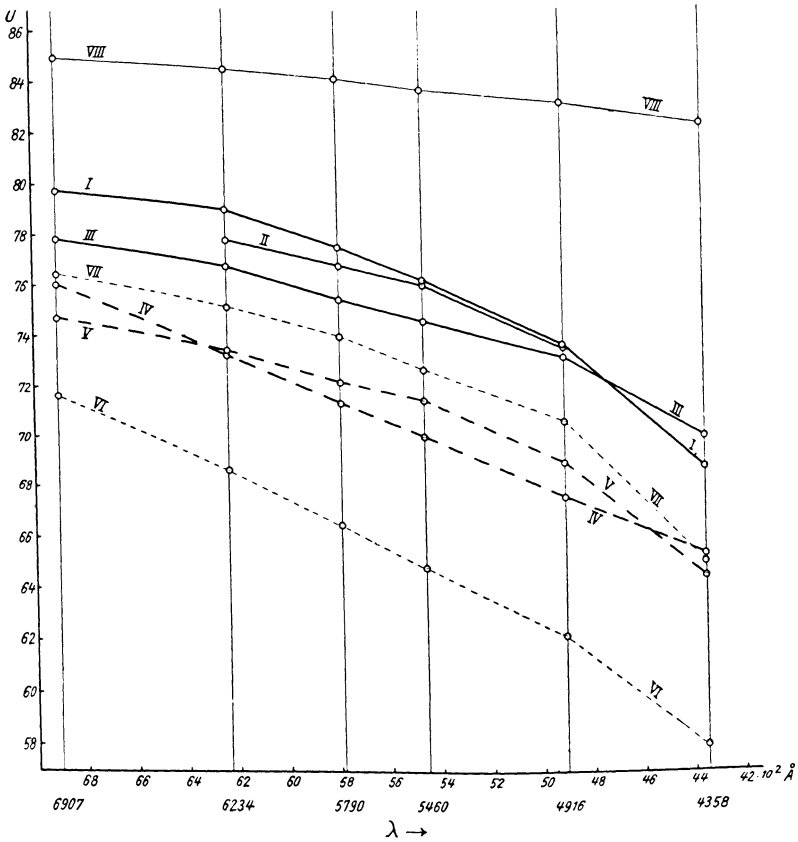


Diagramm 3. Dispersion des Achsenwinkels: Apertur ( $U$ ) der optischen Achsen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Beobachtungsdaten: Tabelle II, S. 85.

Die an die Kurven geschriebenen römischen Ziffern geben die Stelle des Schnittes an, an der die Messung erfolgt ist. Sie stimmen überein mit den Nummern der Tabelle II.

Es bedeuten:

- I = Kern, mitten; entsprechend Zone a in Fig. 1
- II = Kern, exzentrisch gegen die Randzonen an (010)
- III = Kern, nahe an den Randzonen von (010)
- dick ausgezogene Kurven —
- IV = innere Randzone an (010)
- V = äußere Randzone an (010)
- dick gestrichelte Kurven —
- VI = innere Randzone an (100); entsprechend Schale b in Fig. 1

VII = äußere Randzone an (100); entsprechend Schale c in Fig. 1

— dünn gestrichelte Kurven —

VIII = äußerster grünlicher Saum; entsprechend d in Fig. 1

— dünn ausgezogene Kurve —

Die Randzonen haben geringere Aperturen als der Kern: doch wird der sonst sehr regelmäßige Gang in den äußeren Schalen rückläufig. Die Zonen an (100) verhalten sich extrem. Der grünliche Saum (VIII) erweist sich im Maß der Apertur und der Dispersion als Fremdschubstanz.

leren Wellenlängen. Sie nimmt aber mit Verkürzung der Wellenlänge nur wenig ab, sodaß sie für Blau größer wird als bei der Substanz der Kernmitte. Die Kurven II und III überschneiden die der zentralen Partie (I) bereits im Grünblau. Für die leicht dunkler gefärbte innere Randzone gegen (010) des Kristalls, aber noch nahe am Kern, wird die Dispersionskurve (IV) unter weiterem kräftigen Zusammenschrumpfen des Achsenwinkels geradlinig. Damit ist das Extrem erreicht, das man in der flachen Kurve III bereits angebahnt sieht. Bis hierher scheint der innerhalb der einzelnen Teile des Kristalls stattfindende Übergang ziemlich kontinuierlich in einem Sinne zu verlaufen. In der äußeren Schale des Randes an (010) tritt jedoch eine Umkehr ein, weniger in der absoluten Größe der Achsenapertur, die im ganzen wieder etwas anwächst, als vielmehr in der Form der Kurve (V). Diese wiederholt recht getreu den Gang, den Kurve I — von der Mitte des Kernes — aufweist.

Ähnliches findet sich in den wesentlich dunkleren Randzonen an (100). Auch hier ist in der inneren, dunkelsten Schale (Kurve VI) die Apertur am kleinsten: der Abfall mit der Wellenlänge erweist sich wieder bis gegen das Blau hin geradlinig. Erst für die Wellen mit  $\lambda < 4916$  wird er rascher. In der etwas weniger dunkeln äußeren Zone an (100) hingegen ist der Aperturwert in Wiederholung der Verhältnisse an (010) wieder größer, in diesem Falle sogar erheblich größer, und die Dispersionskurve ist gleichfalls ein Abbild der für die Kernmitte geltenden Kurve I.

Man darf aus diesem Verhalten nicht etwa folgern, der äußere Rand stelle eine Rekurrenz oder besser Konvergenz zur Kernsubstanz dar. Dieser Rand entspricht der Zone c des Schnittes nach (010) (vgl. Fig. 1, S. 76). Die größere

Auslöschungsschiefe und die stärkere Bisektrizendispersion unterscheiden den Außenrand kräftig vom Kern.

Bemerkenswert ist, daß die Veränderungen des Achsenwinkels sowohl hinsichtlich seiner Größe als auch hinsichtlich des besonderen Ganges der Dispersion in den Randzonen an (100) und an (010) der Art nach gleich, dem Grade nach aber an (100) sehr viel stärker sind. Kurve VI verläuft etwa parallel zu IV, liegt jedoch erheblich tiefer; und während für die rückläufige Kurve V des Randes an (010) kaum höhere Aperturen gelten als für Kurve IV, sind diejenigen für die bedeutungsgleiche Kurve VII des Randes an (100) nicht nur hoch über die von VI, sondern auch noch ein beträchtliches Stück über die von IV und V hinaufgeschneilt. Die Änderungen an (100) sind also überaus extrem.

Wie in Auslöschungsschiefe und Bisektrizendispersion, so erweist sich auch in der maximalen Größe und in der minimalen Dispersion des Achsenwinkels der äußerste grünliche Saum als fremdartig gegenüber dem Titanaugit.

**Dispersion des Winkels der optischen Achsen:** Die Beträge der Dispersion des Achsenwinkels sind aus den Tabellen III, 1 bis 7 zu entnehmen (S. 94 ff.). Es bedeutet dabei, wie sich in der Arbeit über den Saritscher Augit (3) ausführlich erläutert findet:

$$\Delta 2 E = 2 E_{\lambda_1} - 2 E_{\lambda_2};$$

$$\delta 2 E = \frac{\Delta 2 E}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

$\Delta 2 E$  gibt das Maß der Dispersion innerhalb der jeweiligen eingrenzenden Wellenlängen an. Da diese Grenzen nicht beliebig gewählt und deshalb nicht in gleichen Abständen gesetzt werden konnten, sondern durch die hellen Linien des Hg-Bogens gegeben waren, eignen sich die Werte  $\Delta 2 E$  nicht für den Vergleich des Ganges der Dispersion an ein und derselben Stelle des Schnittes über den gesamten untersuchten Spektralbereich hinweg, sondern nur für den Vergleich der Änderung des Achsenwinkels an verschiedenen Stellen des Schnittes innerhalb jeweiligen eines Teilbezirkes des Spektrums. Am bedeutsamsten ist daher der Wert für die Gesamtdispersion:  $2 E_{\lambda_{6907}} - 2 E_{\lambda_{4358}} = \Sigma \Delta 2 E_{\lambda_1 - \lambda_2}$ . Er ist für die zentrale

Partie des Kernes mit  $18.8^{\circ}$  ziemlich hoch und fällt mit Annäherung an die Randzonen von (010) rasch ab bis auf  $12^{\circ}$ . In diesen Randzonen selbst ist er um nur  $1^{\circ}$  verschieden und steht im Betrage dem der Kernmitte nicht viel nach. In den Randzonen an (100) übertrifft die Gesamtdispersion sogar noch die der Kernmitte, indem sie bis auf  $20.4^{\circ}$  anwächst. Auch hier ist der Unterschied beider Zonen — mit  $2^{\circ}$  — nur gering.

Der kräftigen Achsenwinkeldispersion des eigentlichen Titanaugites mit den Grenzwerten  $20.4^{\circ}$  und  $12.2^{\circ}$  steht die niedrige Dispersion des grünen Saumes gegenüber mit  $5.6^{\circ}$ . In Verbindung mit der hohen Apertur der optischen Achsen erweist sich der Saum dadurch noch deutlicher als eine fremdartige Umhüllung, als durch die oben erörterte geringe Auslöschungsschiefe und den Mangel an Bisektrizendispersion.

Um die Dispersion des Winkels der optischen Achsen sowohl für verschiedene Stellen eines Kristalles, als auch für eine Stelle über verschiedene Spektralbezirke hinweg vergleichen zu können, sind die Werte  $\delta 2 E$  ausgerechnet worden (Tab. III). Bereits bei den Messungen am Saritscher Pyroxen (3) wurde darauf hingewiesen, daß  $\delta 2 E$  den Gang der Dispersion viel schärfer angibt als eine Kurve. Es kann dieser Quotient als überaus empfindliches Mittel zur Kontrolle der Messungen dienen. Während z. B. im Diagramm 3 die Kurve III [Kern, nahe an (010)] bei  $\lambda 5790$  einen ungehörigen Knick erst bei aufmerksamer Betrachtung gewahren läßt, springt in Tabelle III, 2  $\delta 2 E$  für Orange mit dem Werte 0.50 offensichtlich aus der Reihe heraus. Bei Kurve IV, Rand an (010), wird erst durch die  $\delta 2 E$ -Werte der Tabelle III, 3 deutlich, daß die fast geradlinige Kurve schwach nach unten durchgekrümmt ist. Der Vergleich mit dem Mittelwert für das ganze Spektralgebiet läßt leicht erkennen, ob und um wieviel in einem Teilgebiete die Dispersion kleiner oder größer ist.

Am klarsten tritt diese Empfindlichkeit heraus bei einem Vergleich von Kurve I und Zahlen der Tabelle III, 1 für die Kernmitte. Im Diagramm ist als Maßstab für die Ordinaten nicht die abgeleitete Größe  $E$  gewählt worden, sondern die

primäre Größe: die Apertur. Die Kurve I fällt vom Rot nach Blau im Anfangsstück sehr flach, in den mittleren Teilen immer rascher, am Ende recht steil, so daß ein nach oben konvexer Bogen entsteht. Der Tabelle nach müßte hingegen zwischen Orange und Grün, also bei  $\lambda$  5790, ein Knick auftreten, wenn auch ein sehr kleiner Knick. In diesem Falle steckt der Fehler in der Tabelle. Der Wert  $2E$  ist durch Multiplikation von  $E$  aus Tabelle II gewonnen worden.  $E$  ist dort in Zehntelgraden hingeschrieben worden, weil mir die Angabe von Minuten bei der angewandten Meßmethode nicht gerechtfertigt erschien. Schreibt man jedoch  $E$  in Minuten, so leiten sich folgende Werte ab:

$\lambda$	$E$	$2E$	$\Delta 2E$	$\delta 2E$
6907	52° 51'	105° 42' = 105,7°	1,7°	0.25°
6234	52 0	104 0 = 104,0	2.7	0.61
5790	50 38	101 16 = 101,3	2.2	0.67
5460	49 33	99 6 = 99,1	4.3	0.79
4916	47 24	94 48 = 94,8	7.9	1.41
4358	43 28	86 56 = 86,9		

Man sieht: Tabelle und Kurve gehen nunmehr konform. Daraus folgt: Die Ungenauigkeit ist durch die abrundende Berechnung in die Tabelle III hineingetragen worden; die Meßmethode läßt erstaunliche Genauigkeit erreichen.

Im Vergleich zu den Kurven, die sich aus den Messungen am Pyroxen von Saritsch (3) ableiten, fällt bei dem Diagramm 3 für den Augit des Löbauer Berges die große Einfachheit und Regelmäßigkeit jeder einzelnen Kurve sowie ganz besonders die überraschende Gesetzmäßigkeit in Lage und Form der Kurven aller einzelnen Zonen auf. Weniger wichtig erscheint es, daß dort die Dispersion besonders kräftig gefunden wurde in dem Gebiet vom Gelb zum Grün ( $\delta 2E$  bis über  $0,015^\circ$  pro  $\text{Å}$ ), während sie hier für die meisten Zonen im Blau am stärksten ist, ebenfalls mit Winkeländerungen bis zu  $0,015^\circ$  pro  $\text{Å}$ . Hingegen muß daran erinnert werden, daß dort die Apertur der optischen Achsen verhältnismäßig niedrig ist. Die höchsten Beträge dort kommen etwa den niedrigst gefundenen des Augites vom Löbauer Berge [Rand an (100), innere, sehr dunkle Zone!] gleich.

Von welchem chemischen Faktor die Größe der Achsenapertur abhängt, ist vorerst schwerlich zu entscheiden. In Übereinstimmung mit den anderwärts gemachten Erfahrungen (8, S. 183; 9, S. 515) läßt sich nur sagen, daß der Annahme, Titan übe eine wesentliche winkelverkleinernde Wirkung aus, nicht unbedingte Geltung zukommen kann. Zwar zeichnen sich der relativ titanarme Kern und noch mehr der wohl titanfreie grünstichige Saum durch die größten Aperturen der optischen Achsen aus, während der titanreiche Rand an (100), und zwar die dunkle Innenpartie (VI) die kleinste aufweist. Indessen hat gerade die äußerste Randzone wieder eine verhältnismäßig sehr hohe Achsenapertur, obwohl ihr nach Auslöschungsschiefe und Bisektrizendispersion die größte Titananreicherung zuzuschreiben ist.

**Lage der optischen Achsen:** Um eine Vorstellung über die Lage der optischen Achsen nach dem Austritt in Luft zu erhalten, kann man, wie es beim Augit von Saritsch geschehen ist, die Summen bzw. Differenzen der Auslöschungsschiefen und Achsenwinkel für gleiche Farben bilden:  $\sigma_{\lambda_1} \mp E_{\lambda_1} =$  Winkel der optischen Achsen:  $c$ . Es wurde schon dort vermerkt, daß das Verfahren nicht ganz erfreulich ist, weil man zur Kombination von Messungen genötigt ist, die an verschiedenen Objekten vorgenommen worden sind. Da diese Objekte zonar gebaute Mischkristalle sind, versteht es sich von selbst, daß die Messungen der Auslöschungsschiefen und die der Achsenwinkel nicht an chemisch identischer Substanz ausgeführt worden sind. Doch scheint sich die Auslöschungsschiefe mit der Zusammensetzung nicht sehr stark zu ändern. Beim vorliegenden Pyroxen beträgt die Differenz zwischen Kern und äußerem Rand an (100) im Rot  $3^\circ$ , im Blau  $4\frac{1}{2}^\circ$ . Innerhalb der einzelnen Zonen sind, abgesehen von der erwähnten Ausnahme der äußeren Randzone (c) an (100), keine Unterschiede festzustellen. Die Achsenwinkel verschiedener Zonen unterscheiden sich zwar etwas mehr; im Felde ein und derselben Zone hingegen sind die Differenzen nicht groß. Zwischen Kernmitte und der relativ weit entfernten Stelle des Kernes nahe an (010) macht der Unterschied im Rot  $1.8^\circ$  aus; er verringert sich bis zum Blaugrün auf  $0^\circ$  und steigt dann

wieder an auf  $1,5^{\circ}$  — in entgegengesetztem Sinne. So darf man auch hier hoffen, daß die Unterschiede in erträglichen Grenzen bleiben.

Bezüglich der Kombination der Auslöschungs- und Achsenwinkel hat man sich folgendes zu vergegenwärtigen: Der Schnitt // (010), der zur Messung der Auslöschungsschiefen gedient hat, läßt an Zonen den Kern (a) <sup>6</sup>, die Randzonen (b) und (c) sowie den grünlichen Saum (d) erkennen. Er liegt demnach vom Rande an (010), der einen homogenen, zonenlosen Schnitt gegeben haben würde, um irgendeinen Betrag nach der Mitte des Kristalls verschoben. Die Zonen des zur Achsenwinkelmessung verwendeten Schnittes I. Mittellinie sind bezeichnet mit (vgl. Tab. II)

I bzw. III = Kern, entsprechend Zone (a) des Schnittes  
 VI = Rand an (100) innen, .. .. (b) nach  
 VII = Rand an (100) außen, .. .. (c) (010)  
 VIII = grünlicher Saum, .. .. (d)

Soweit ist die Kombination  $E_I \mp \sigma_a$ ,  $E_{III} \mp \sigma_a$ ,  $E_{VI} \mp \sigma_b$  usw. ohne empfindlichen Zwang möglich. Hingegen steht für die Zonen IV und V des Randes an (010) keine Messung der Auslöschungsschiefe zur Verfügung. Daher ist es eigentlich müßig, für diese beiden Zonen die Lagen der optischen Achsen berechnen zu wollen. Trotz des Bewußtseins der Unsicherheit ist es getan worden unter der Voraussetzung, daß die Auslöschungsschiefen sich mit der chemischen Zusammensetzung wenig ändern. Der inneren Randpartie an (010) (IV) ist die Auslöschungsschiefe der Zone (b), der äußeren Randpartie an (010) (V) die Auslöschungsschiefe der Zone (c) beigeordnet worden. Setzt man statt dessen die Auslöschungsschiefen des Kernes (a) ein, so ist keine große Verschiedenheit im Ergebnis zu vermerken. Bei IV sind dann die Winkel zwischen den optischen Achsen und der kristallographischen Achse  $c$  um je  $1,4^{\circ}$  im Rot und  $2,6^{\circ}$  im Blau größer; bei V beträgt der Zuwachs  $3^{\circ}$  bzw.  $4,4^{\circ}$ . Auch diese Zahlenreihen sind in die Tab. III, 3 und III, 4 aufgenommen worden.

Im Hinblick auf die ähnlichen Auslöschungsschiefen, aber größeren Achsenwinkel als beim Saritscher Pyroxen ist zu

<sup>6</sup> Wegen der Bezeichnungen vgl. Fig. 1.

erwarten, daß sich die optische Achse  $A$  mehr der kristallographischen Achsenrichtung  $+a$ , die optische Achse  $B$  mehr der kristallographischen Koordinate  $-a$  nähert als dort. Die Rechnung bestätigt dies. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen III, 1 bis 7. Die Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie in der früheren Veröffentlichung (3).

Tabelle III, 1.

Dispersion der optischen Achsen  
nach Austritt in Luft.

I. Kern, mittlen.

$\lambda$	$2E$	$\angle 2E =$ $\angle A - \angle B$	$\delta 2E$ pr. 100 Å	$A : c$ $= \sigma_a + E_I$	$\angle A$	$\delta A$ pr. 100 Å	$B : c$ $= \sigma_a - E_I$	$\angle B$	$\delta B$ pr. 100 Å
6907	105,8 <sup>0</sup>			$+ 101,5^0$			$- 4,3^0$		
6234	104,0	1,8 <sup>0</sup>	0,27 <sup>0</sup>	$+ 101,4$	$+ 0,1^0$	$+ 0,01^0$	$- 2,6$	$- 1,7^0$	$- 0,25^0$
5790	101,2	2,8	0,63	$+ 100,4$	$+ 1,0$	$+ 0,23$	$- 0,8$	$- 1,8$	$- 0,41$
5460	99,2	2,0	0,61	$+ 99,7$	$+ 0,7$	$+ 0,21$	$- 0,7$	$- 1,5$	$- 0,45$
4916	94,8	4,4	0,81	$+ 98,6$	$+ 1,1$	$+ 0,20$	$- 3,8$	$- 3,1$	$- 0,57$
4358	87,0	7,8	1,40	$+ 95,5$	$+ 3,1$	$+ 0,56$	$- 8,5$	$- 4,7$	$- 0,84$
6907	105,8 <sup>0</sup>								
4358	87,0	18,8 <sup>0</sup>	0,74 <sup>0</sup>		$+ 6,0^0$	$+ 0,24^0$		$- 12,8^0$	$- 0,50^0$

Tabelle III, 2.

Dispersion der optischen Achsen  
nach Austritt in Luft.

III. Kern, nahe an (010).

$\lambda$	$2E$	$\angle 2E =$ $\angle A - \angle B$	$\delta 2E$ pr. 100 Å	$A : c$ $= \sigma_a + E_{III}$	$\angle A$	$\delta A$ pr. 100 Å	$B : c$ $= \sigma_a - E_{III}$	$\angle B$	$\delta B$ pr. 100 Å
6907	102,2 <sup>0</sup>			$+ 99,7^0$			$- 2,5^0$		
6234	100,0	2,2 <sup>0</sup>	0,33 <sup>0</sup>	$+ 99,4$	$+ 0,3^0$	$+ 0,04^0$	$- 0,6$	$- 1,9^0$	$- 0,28^0$
5790	97,8	2,2	0,50	$+ 98,7$	$+ 0,7$	$+ 0,16$	$- 0,9$	$- 1,5$	$- 0,34$
5460	96,4	1,4	0,42	$+ 98,7$	$+ 0,3$	$+ 0,09$	$- 0,9$	$- 1,1$	$- 0,33$
4916	94,0	2,4	0,44	$+ 98,4$	$+ 0,2$	$+ 0,04$	$- 2,0$	$- 2,2$	$- 0,40$
4358	90,0	4,0	0,72	$+ 98,2$	$+ 1,2$	$+ 0,21$	$- 4,2$	$- 2,8$	$- 0,50$
4358	90,0			$+ 97,0$			$- 7,0$		
6907	102,2 <sup>0</sup>								
4358	90,0	12,2 <sup>0</sup>	0,48 <sup>0</sup>		$+ 2,7^0$	$+ 0,11^0$		$- 9,5^0$	$- 0,37^0$

Der auf Luft bezogene Winkel  $A : c$  ist für einige Zonen recht groß und mag dem kristallonomischen Winkel  $\beta$  ähnlich werden. Zur Erleichterung der Übersicht sind die Grenzwerte für Rot und Blau in Tab. IV zusammengestellt.

Im Kern beträgt der Winkel  $A : c$  für Rot  $+ 101,5^0$ ; in der Innenzone (b) an (100) sinkt er auf  $+ 95,7^0$ ; in der Außen-



Tabelle III, 3.

Dispersion der optischen Achsen  
nach Austritt in Luft.

IV. Rand an (010), nahe Kern, wenig dunkel.

$\lambda$	$2E$	$\Delta 2E =$ $\Delta A - \Delta B$	$\delta 2E$ pr.100Å	$A' : c$ $=\sigma_b + E_{IV}$	$\Delta A'$	$\delta A'$ pr.100Å	$B' : c$ $=\sigma_b - E_{IV}$	$\Delta B'$	$\delta B'$ pr.100Å
6907	99,0°	5,0°	0,74°	+ 99,5°	+ 1,9°	+ 0,28°	+ 0,5°	- 3,1°	- 0,46°
6234	94,0	3,0	0,68	+ 97,6	+ 1,1	+ 0,25	+ 3,6	- 1,9	- 0,43
5790	91,0	2,2	0,67	+ 96,5	+ 0,4	+ 0,12	+ 5,5	- 1,8	- 0,55
5460	88,8	3,6	0,66	+ 96,1	+ 0,5	+ 0,09	+ 7,3	- 3,1	- 0,57
4916	85,2	3,4	0,61	+ 95,6	+ 0,1	+ 0,02	+ 10,4	- 3,3	- 0,59
4358	81,8			+ 95,5			- 13,7		
6907	99,0°	17,2°	0,67°		+ 4,0°	+ 0,16°		- 13,2°	- 0,52°
4358	81,8								

$\lambda$	$A'' : c$ $=\sigma_a + E_{IV}$	$\Delta A''$	$\delta A''$ pr.100Å	$B'' : c$ $=\sigma_a - E_{IV}$	$\Delta B''$	$\delta B''$ pr.100Å
6907	+ 98,1°	+ 1,7°	+ 0,25°	- 0,9°	- 3,3°	- 0,49°
6234	+ 96,4	+ 1,1	+ 0,25	- 2,4	- 1,9	- 0,43
5790	+ 95,3	+ 0,7	+ 0,21	- 4,3	- 1,5	- 0,46
5460	+ 94,6	+ 0,8	+ 0,15	- 5,8	- 2,8	- 0,51
4916	+ 93,8	+ 0,9	+ 0,16	- 8,6	- 2,5	- 0,45
4358	+ 92,9			- 11,1		
6907		+ 5,2°	+ 0,20°		- 12,0°	- 0,47°
4358						

zone (c) steigt er wieder auf + 101,4°; im grünen Saum erreicht er mit + 105,3° die größte Weite. Für Blau ist der Gang derselbe, nur das Maß der Änderung ist ein wenig anders. Für die Randzonen an (010) erhält man ähnliche Werte wie für den Kern, ganz besonders wie für die Kernpartie näher an (010).

Die auf Luft bezogenen Winkel  $B : c$  haben zum Teil negatives Vorzeichen. Das heißt: diese Richtungen treten im spitzen Winkel  $\beta$  aus (vgl. Fig. 2). Für die Mittelpartie des Kernes (I) würde das rechnungsgemäß bis an das Grün heran gelten; bei der Randpartie des Kernes (III) läge schon das Ende des Orange im stumpfen Winkel  $\beta$ . Weiter gegen (010) — in der inneren Randzone (IV) — tritt bereits die Achse für  $\lambda$  6907 im stumpfen Winkel  $\beta$  aus. In der äußeren Randzone (V) vergrößert sich die Neigung innerhalb des stumpfen Winkels  $\beta$  noch.



Tabelle III, 6.

Dispersion der optischen Achsen

nach Austritt in Luft.

VII. Rand an (100), äußere, dunkle Zone.

$\lambda$	$2E$	$\Delta 2E =$ $\Delta A - \Delta B$	$\delta 2E$ pr.100Å	$A : c$ $= \sigma_c + E_{VII}$	$\Delta A$	$\delta A$ pr.100Å	$B : c$ $= \sigma_c - E_{VII}$	$\Delta B$	$\delta B$ pr.100Å
6907	99,6°	2,4°	0,36°	+ 101,4°	+ 0,3°	- 0,04°	+ 1,8°	- 2,1°	- 0,31°
6234	97,2°	1,8	0,41	+ 101,1	+ 0,3	- 0,07	+ 3,9	- 1,5	- 0,34
5790	95,4	2,2	0,67	+ 100,8	+ 0,4	- 0,12	+ 5,4	- 1,8	- 0,55
5460	93,2	3,4	0,63	+ 100,4	+ 0,5	- 0,09	+ 7,2	- 2,9	- 0,53
4916	89,8	8,6	1,54	+ 99,9	+ 2,9	- 0,52	+ 10,1	- 5,7	- 1,02
4358	81,2			+ 97,0			- 15,8		
6907	99,6°	18,4°	0,72°		+ 4,4°	+ 0,17°		- 14,0°	- 0,55°
4358	81,2								

Tabelle III, 7.

Dispersion der optischen Achsen

nach Austritt in Luft.

VIII. Äußerster grünlicher Saum.

$\lambda$	$2E$	$\Delta 2E =$ $\Delta A - \Delta B$	$\delta 2E$ pr.100Å	$A : c$ $= \sigma_d + E_{VIII}$	$\Delta A$	$\delta A$ pr.100Å	$B : c$ $= \sigma_d - E_{VIII}$	$\Delta B$	$\delta B$ pr.100Å
6907	116,2°	1,2°	0,18°	+ 105,3°	+ 0,7°	+ 0,10°	- 10,9°	- 0,5°	- 0,07°
6234	115,0	1,0	0,23	+ 104,6	+ 0,5	+ 0,11	- 10,4	- 0,5	- 0,11
5790	114,0	0,8	0,24	+ 104,1	+ 0,4	+ 0,12	- 9,9	- 0,4	- 0,12
5460	113,2	1,0	0,18	+ 103,7	+ 0,5	+ 0,09	- 9,5	- 0,5	- 0,09
4916	112,2	1,6	0,29	+ 103,2	+ 0,7	+ 0,13	- 9,0	- 0,9	- 0,16
4358	110,6			+ 102,5			- 8,1		
6907	116,2°	5,6°	0,22°		+ 2,8°	+ 0,11°		- 2,8°	- 0,11°
4358	110,6								

In der inneren Randzone an (100) (VI) tritt die Achse  $B$  für alle Farben im stumpfen Winkel  $\beta$  aus, und zwar mit der größten Neigung gegen  $c$  (vgl. Fig. 3). In der äußeren Randzone an (100) (VII) wird diese Neigung infolge der sehr viel höheren Apertur des optischen Achsenwinkels ein wenig geringer; es findet also eine Rückläufigkeit statt — im Gegensatz zum äußeren Rand an (010). Daß für diesen eine solche Rückläufigkeit nicht errechnet wurde, mag im Hinblick auf die Analogie im Gange der Aperturen an (010) und (100) verwun-

<sup>7</sup> Hier wurde bei der Berechnung für die Auslöschungsschiefe der offenbar richtigere Wert 47,1° statt 47,3° eingesetzt.

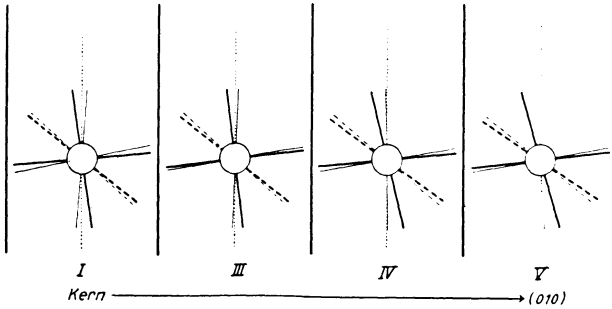


Fig. 2. Richtung der optischen Achsen nach Austritt in Luft für die Anwachszonen vom Kern nach (010)

- stark ausgezogen: Achsenrichtungen für Blau  
 schwach „ : „ „ „ Rot  
 stark gestrichelt: I. Mittellinie (c) für Blau  
 schwach „ : I. „ (c) „ Rot  
 punktiert: Richtung der Prismenzonenachse (c)
- I = Kern, zentral  
 III = Kern, nahe an (010)  
 IV = innere Randzone an (010)  
 V = äußere Randzone an (010).

Die Dispersion der oberen Achse (*B*) ist sehr viel stärker als die der unteren (*A*). Doch ist auch diese verhältnismäßig kräftig dispergiert. In bezug auf den Gang, den die optischen Richtungen dieser Anwachszonen erkennen lassen, muß erinnert werden, daß er im Wesen zwar so bestehen, im quantitativen Maße indessen um eine Kleinigkeit abweichen dürfte, da die Auslöschungsschiefen der Randzonen nicht gemessen werden konnten, sondern von den Anwachsschalen an (100) übernommen worden sind.

derlich erscheinen. Es ist vielleicht die für die Randzone an (010) nicht gemessene, sondern von der analogen Randzone (c) an (100) übernommene Auslöschungsschiefe zu groß in die Rechnung eingesetzt worden. Dies muß um so bedenklicher sein, als die Differenz der Aperturen der optischen Achsenwinkel von den Randzonen an (010) sehr erheblich kleiner ist als die von den Randzonen an (100). Deshalb sollten auch die Auslöschungsschiefen der beiden Zonen an (010) genau bekannt sein.

Die Fremdartigkeit des grünen Saumes (VIII) kommt wieder zum Ausdruck, indem die Achse *B* bei ihm für alle Farben weit in den spitzen Winkel  $\beta$  hineinreicht.

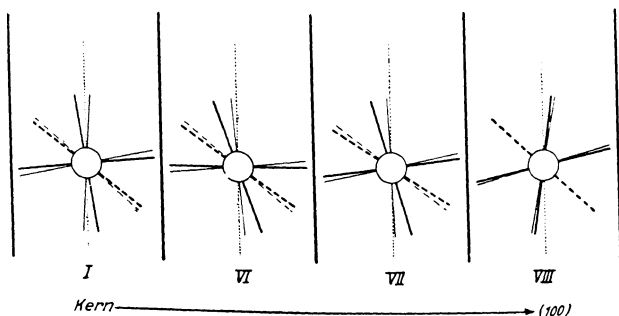


Fig. 3. Richtung der optischen Achsen nach Austritt in Luft für die Anwachszonen vom Kern nach  $\Sigma(100)$ .

Die verschiedenen Stricharten haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 2.

I = Kern, zentral, entsprechend Zone a in Fig. 1

VI = innere Randzone an (100); entsprechend Schale b in Fig. 1

VII = äußere „ „ (100); „ „ c „ „ 1

VIII = äußerster grünlicher Saum; entsprechend d in Fig. 1.

Für diese Anwachszonen kommt der Darstellung größere Sicherheit zu als für die Zonen von Fig. 2, da hier die Lagen der Mittellinien ohne alle Willkür gewählt sind, indem sie als gemessene Auslöschungsschiefen identischer Zonen zur Verfügung standen (Tabelle I).

Während in Fig. 2 die Achse *B* bei den nach außen aufeinanderfolgenden Anwachszonen immer weiter in den stumpfen Winkel  $\beta$  wandert, tritt hier nach anfänglich gleicher Bewegung eine Umkehr bei der äußeren Randzone VII ein — also im Gegensatz zu der entsprechenden Randzone V an (010).

Bei dem grünen Saum VIII fällt *B* für alle Farben in den spitzen Winkel  $\beta$ . Die Achsen sind wenig, die Mittellinien überhaupt nicht dispergiert.

Es ist also sowohl in der Richtung der Symmetrieebene, als auch — soweit sich darüber etwas aussagen läßt — senkrecht zu ihr ein systematischer Gang der Aenderung wahrzunehmen, der durch die Fig. 2 und 3 veranschaulicht werden mag.

Dispersion der optischen Achsen: Die Figuren geben zugleich eine Übersicht über die Dispersion der beiden optischen Achsen nach Austritt in Luft. Bei der Achse *A* liegen die Verhältnisse hier sehr viel klarer als beim Saritscher Pyroxen: sie ist so stark dispergiert, daß man an ihrer Hyperbel bei Beobachtung unter Verwendung von weißem Licht die Farbsäume in allen Zonen mehr oder minder deutlich erkennen

Tabelle IV.  
 Grenzwerte der Dispersion der optischen Achsen  
 in Luft für  $\lambda$  6907 ( $=\rho$ ) und  $\lambda$  4358 ( $=\nu$ ).  
 (Auszug aus Tab. III, 1—7.)

	$\sphericalangle A:c$		$\sphericalangle B:c$		$\frac{\Delta B}{\Delta A}$
	$\rho$	$\nu$	$\rho$	$\nu$	
I. Kern, mitten . . . . .	+ 101,5°	+ 95,5°	— 4,3°	+ 8,5°	— 12,8°
III. Kern, nahe an (010) . . . . .	+ 99,7°	+ 97,0°	— 2,5°	+ 7,0°	— 9,5°
IV. Rand an (010), nahe Kern . . . . .	+ 99,5°	+ 95,5°	+ 0,5°	+ 13,7°	— 13,2°
V. Rand an (010), entfernter vom Kern . . . . .	+ 99,9°	+ 96,6°	+ 3,3°	+ 16,2°	— 12,9°
VI. Rand an (100), innere Zone . . . . .	+ 95,7°	+ 90,1°	+ 4,3°	+ 19,1°	— 14,8°
VII. Rand an (100), äußere Zone . . . . .	+ 101,4°	+ 97,0°	+ 1,8°	+ 15,8°	— 14,0°
VIII. Grünlicher Saum . . . . .	+ 105,3°	+ 102,5°	— 10,9°	— 8,1°	— 2,8°

kann. Die Kernmitte erfordert sogar ein genaueres Zusehen, wenn man entscheiden will, welche der beiden Achsen stärker dispergiert ist. Der Winkel zwischen  $A_o$  und  $A_v$  erreicht hier  $6^\circ$ . Das ist das Maximum der Dispersion der  $A$ -Achse für alle Zonen. Nach außen erfolgt sowohl gegen (010) als auch gegen (100) schrittweise Abnahme. Das Minimum käme dem grünen Saume zu, wenn nicht die Kernpartie nahe an (010) eine Ausnahme machte, insofern als hier die Dispersion beider Achsen merkwürdig klein gefunden worden ist. Es sei deshalb daran erinnert, daß die Winkel errechnet, nicht gemessen worden sind!

Hinsichtlich der Art der Dispersion besteht hier im Gegensatz zu den Messungsergebnissen am Saritscher Pyroxen Eindeutigkeit: Der Winkel  $\Delta A$  weist stets positives Vorzeichen auf; das bedeutet: durchweg ist die Achsenlage für längere Wellen gegen die für kürzere Wellen wider den Uhrzeigersinn gedreht, wenn man sich den Kristall auf (0 $\bar{1}$ 0) gelegt denkt; und zwar gilt dies für alle Zonen.

Die Achse  $B$  ist meist um das Dreifache stärker dispergiert als  $A$  (vgl. Tab. IV:  $\Delta B / \Delta A$ ). Nur für die Kernmitte und für den benachbarten inneren Rand an (100), der im übrigen die stärkste Achsendispersion hat, bleibt die Verhältniszahl unter 3. Im Kern sinkt sie sogar auf 2 — weshalb ja dort bei qualitativer Beobachtung mit Tageslicht der Unterschied der Dispersion beider Achsen auch nicht aufdringlich ist. Die Verhältniszahl wächst entsprechend der Anordnung der Zonen von innen nach außen. Jedoch macht auch hier die exzentrische Kernpartie (III) eine Ausnahme. Viel mehr noch und in ganz anderem Sinne tut dies der grüne Saum. Aufs neue erweist er seine Artfremdheit, indem die Achse  $B$  nicht stärker dispergiert ist als  $A$ .

$\Delta B$  hat für alle Spektralbereiche und für alle Zonen negatives Vorzeichen. Die Achsenrichtungen für die einzelnen Farben sind also vom blauen bis zum roten Ende des Spektrums im Uhrzeigersinne ausgebreitet.

Über das relative Maß der Streuung geben die Werte  $\delta A$  bzw.  $\delta B$  Auskunft. Man erkennt, daß im allgemeinen für beide Achsen die Stärke der Dispersion vom Rot zum Blau wächst, und zwar über den größten Teil des Spek-

trums hinweg, nämlich meist bis ins Blaugrün hinein, recht langsam und gleichmäßig, während im Blau der Anstieg rascher, z. T. sogar sehr jäh erfolgt. Es ist das also eine Verteilung ähnlich wie bei einem Prismenspektrum, das ebenfalls im Blau weiter auseinandergezogen ist als im Rot.

Wiederum fehlt es nicht an Ausnahmen von diesem typischen Gang. Zu ihnen gehört vor allem der innere Rand an (010), bei dem die Achse *B* in sehr gleichmäßigen Winkelbeträgen dispergiert ist, während *A* sogar im Rot am raschesten auseinandergezogen ist. Auch der innere Rand an (100), der dem soeben besprochenen von (010) gleichwertig ist, verhält sich abweichend, allerdings in geringerem Maße, indem die Streuung der Achse *A* durch das ganze Spektrum hindurch recht gleichmäßig ist.

Es bleibt noch übrig, sich über die Zuordnung des grünlichen Saumes zu einer Augitart klar zu werden. Auf Grund des Aussehens und der Paragenese würde man am ehesten an Ägirinaugit denken können. Jedoch stehen die niedrige Auslöschungsschiefe und die kleine Achsenapertur dem entgegen. Die Werte, die hierfür gefunden worden sind, passen für die Gruppe der diopsidischen Augite. Ich halte es für am wahrscheinlichsten, daß der grüne Saum weder der einen noch der anderen Varietät zugehört, sondern daß hier, am Ende der Kristallisation, irgendeine im Schmelzfluß in geringer Menge vorhandene Substanz in den Mischkristall eingegangen ist, ähnlich wie das für den chromgrünen Saum der Biotite gewisser Minetten und Kersantite gelten mag.

#### Zusammenfassung:

1. Im Anschluß an die optische Untersuchung des Titanaugites aus einem Camptonitgänge von Saritsch (Lausitz) wurde der Titanaugit des Nephelinites (Nephelindolerites)<sup>8</sup> vom Löbauer Berge (Lausitz) unter Anwendung der gleichen Methodik bearbeitet.

2. Am Saritscher Pyroxen gemachte Beobachtungen über Pleochroismus (3. S. 143), anomale Interferenzfarben (3. S. 159), Besonderheiten der Spaltbarkeit (3. S. 143) wurden bestätigt.

<sup>8</sup> Ijolithporphyres nach Hommel (10)!



Sie stehen überdies — soweit sie von den Autoren behandelt werden — im Einklange mit den Angaben von Warren, Allan und Conner über den Titanaugit vom Ice River, Brit. Columbia (6).

3. Die zugänglichen optischen Größen des Titanaugites vom Löbauer Berge sind in dem Spektralgebiet von  $\lambda$  6907 bis  $\lambda$  4358 gemessen worden. Die Orientierung und die Dispersion der optischen Achsen in Luft sind daraus berechnet worden. Trotz des komplizierten Zonenbaues konnte ein übersichtliches Bild der Lage der optischen Richtungen und des Ganges ihrer Dispersion für jede einzelne Zone herausgearbeitet werden. Damit war der erste Teil der eingangs mitgeteilten Problemstellung in positivem Sinne gelöst.

4. Auch die Behandlung des zweiten Teiles der gesetzten Aufgabe führte zu einem vorläufigen Ergebnis, das als positiv gewertet werden darf: Die darstellenden Punkte der Mol.-% von  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  sowie von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fallen praktisch genau auf die zugehörigen Kurven des Diagramms 2, das bereits in der Arbeit über den Saritscher Augit zur Erkundung des Zusammenhanges zwischen Bisektrizendispersion und chemischer Zusammensetzung entworfen worden war. Es wird dadurch die Möglichkeit verstärkt, daß der Grad der Bisektrizendispersion dem Gehalt an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  direkt proportional, dem an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  indirekt proportional sei.

Zum Schlusse sei vermerkt, daß ich keineswegs mit zuversichtlichem Vertrauen an die Messungen gegangen bin. Es erschien mir vielmehr ein aussichtsloses Bemühen, aus verschiedenen Schnitten so kompliziert gebauter Mischkristalle die optischen Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Zonen ermitteln zu wollen. Um so erstaunter war ich, daß das mit einer größeren Leichtigkeit und Sicherheit gelang, als ich je zu hoffen gewagt hätte. So glaube ich, das bestätigt zu haben, was ich am Schlusse der Arbeit über den Pyroxen von Saritsch andeutete: Man wird immer geneigt sein, Messungen, die unter Zuhilfenahme von Spezialinstrumenten an orientierten Schnitten großer Kristalle ausgeführt worden sind, erhöhtes Vertrauen zuzubilligen. Jedoch sollte man auch gegenüber Messungen an gesteinsbildenden Mineralien in Dünnschliffen mit Ver-

trauen nicht kargen und es vor allem an tatfroher Ausführung nicht fehlen lassen, zumal derartige Messungen — wenngleich sie mühsam sind — den Vorteil haben, hinsichtlich der Geräte anspruchslos, hinsichtlich der Objekte aber von hervorragender Bedeutung zu sein.

Hannover, den 31. Dezember 1930.

Mineralogisch-Geologisches Institut der Technischen Hochschule.

#### L i t e r a t u r.

1. W ü l f i n g: Beiträge zur Kenntnis der Pyroxenfamilie. Habilitationsschrift. Heidelberg, Hörning, 1891.
2. — Tscherm. Min.-Petr. Mitt. XV. 1896. S. 29.
3. B e g e r: N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 63. Abt. A. 1931.
4. D o e l t e r: Handbuch der Mineralehemie. II. 1. 1914.
5. M e r i a n: N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. III. 1885. S. 278.
6. W a r r e n, A l l a n u n d C o n n e r: Am. Journ. Sci. (4.) XLIII. 1917. S. 75.
7. M i c h e l: Tscherm. Min.-Petr. Mitt. XXXII. 1914. S. 281.
8. W i n c h e l l: Elements of optical Mineralogy II. New York 1927.
9. — Am. Journ. Sci. (5.) VI. 1923. S. 515.
10. N i g g l i: Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. X. (2.) 1930. S. 353.

Nachtrag: Die wichtige Abhandlung von E. Dittler (Sitz.-Ber. d. Ak. d. Wiss. Wien, Abt. I. 138. Bd., Jhrg. 1929. S. 393) wurde mir leider erst nach der Korrektur zugänglich. Es wird die Abhängigkeit der Farbe, der Bisektrizendispersion, der Dispersion der Achse  $B$  vom Gehalt an Titansesquioxyd nachgewiesen.

---

## Beschriftung zu Tafel VII.

### Tafel VII, 1.

Titanaugit aus dem Nephelinit (Nephelindolerit)  
des Löbauer Berges.

+ Nicols. Vergrößerung:  $\frac{64}{1}$ .

Das Bild zeigt das obere Ende des Schnittes nach (010), an dem die Auslöschungsschiefen gemessen worden sind. Der Kern und die Zonen gegen (100) unterscheiden sich weder durch Färbung, Absorption, Doppelbrechung. Die Zonen werden erst sichtbar in der Nähe der Auslöschungstellung. Hingegen der Sektor an (111) ist etwas heller gefärbt und hat ein wenig höhere Doppelbrechung, dazu auch andere Auslöschungsschiefe.

Bemerkenswert ist die Partie, mit der ein anders liegender Schnitt von Titanaugit in den Schnitt nach (010) hineinragt. Es hat dort eine Resorption und Umlagerung stattgefunden in die Gitteranordnung des Schnittes nach (010). Unter Abscheidung von Eisenoxyd und anderen Umsetzungsprodukten ist die Augitsubstanz heller, fast farblos geworden und hat außer dieser Ähnlichkeit mit dem Felde e (vgl. Fig. 1) auch Übereinstimmung mit dessen Auslöschungsschiefe angenommen, während der unveränderte Teil des angrenzenden Schnittes ganz anders auslöscht.

In dem Winkel links unten zwischen den beiden Augitschnitten liegt Titaneisen. Die besonders links und oben sichtbaren stengelig-strahligen Kriställchen gehören einer Zwickelfüllmasse zwischen den großen, oft idiomorphen Augiten und Nephelinen an. Es sind in der Hauptsache Zeolithe, und zwar Natrolith und Skolezit, dazu verhältnismäßig reichlich Apatit (ein größerer Querschnitt in dem rechten unteren Zwickel zwischen den beiden Augitschnitten), ferner Eisenerz und eine isotrope, grünliche Masse.

### Tafel VII, 2.

Titanaugit aus dem Nephelinit (Nephelindolerit)  
des Löbauer Berges (Lausitz).

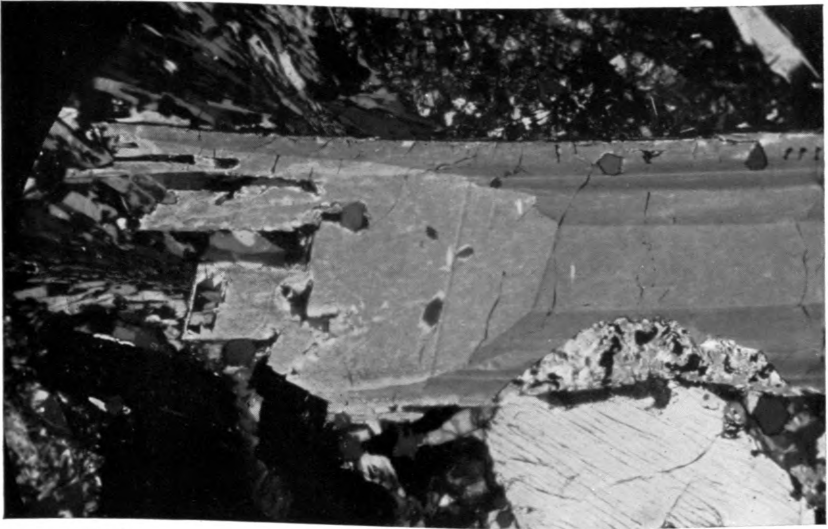
+ Nicols. Vergr.:  $\frac{64}{1}$ .

Es ist das untere Ende des Schnittes nach (010) dargestellt, an dem die Auslöschungsschiefen gemessen sind. Zur Erläuterung gilt dasselbe, was zu Taf. VII 1, gesagt ist. Die Anpassung der beiden Bilder aneinander ist leicht möglich durch die Resorptionsstelle links unten sowie durch die darüberliegenden drei nagelartigen Glaseinschlüsse und den daneben befindlichen Einschluß von Apatit.

Die Kristallisation ist offenbar mit starken Spannungen verbunden gewesen: das untere Ende des Augitschnittes ist durchgebrochen und um  $0,8^\circ$  gegen das obere Ende verdreht. Daher die Helligkeitsunterschiede in der Längsrichtung der Anwachszonen an (hk0). Auch die unten anschließenden Nephelinschnitte sind zersprungen, besonders charakteristisch der rechteckige: er zeigt neben kräftigen sanduhrförmigen Rissen schwächere, die Winkel der Sanduhrsektoren halbierende.

Betreffs der Zwickelfüllmasse gilt dasselbe, was zu Taf. VII, 1 gesagt worden ist. Apatit tritt scharenweise auf, z. B. links unten stark geränderte Basisschnitte, einige mit Glaseinschluß.

---



1



2



# Reflexion senkrecht zu Flächen optisch einachsiger und rhombischer, stark absorbierender Kristalle.

Von

J. KOENIGSBERGER.

Die optische Untersuchung von Erzmineralien in Schlifften ist durch die eingehenden und umfassenden Studien von H. Schneiderhöhn<sup>1</sup> eine gut durchgebildete, viel angewandte Methode geworden. — Quantitative optische Messungen am Erzanschliff bieten gegenüber den Dünnschliffuntersuchungen an durchsichtigen Mineralien größere Schwierigkeiten, haben aber den Vorzug, daß die Dicke des Schliffes gleichgültig ist. Drei Methoden zur Erlangung quantitativer Werte kommen bei der mikroskopischen Untersuchung in senkrecht auffallendem Licht mit dem Auge zunächst in Frage: 1. die Messung des Reflexionsvermögens, die H. Frick<sup>2</sup> auf Veranlassung von Schneiderhöhn an zahlreichen isotropen und anisotropen Erzen ausgeführt hat; 2. die Messung der Phasendifferenz für die zwei zueinander senkrechten Schwingungen, was in einfacher Weise zwischen gekreuzten Nicols mit Quarzkomparator und Glimmerhalbschattenocular<sup>3</sup> sehr genau erfolgen kann; 3. die Messung der Anisotropie der Reflexion entweder direkt oder durch die Einzelmessung der beiden Komponenten, z. B. mit der Apparatur von Berek, wie das A. Cissarz für Antimonglanz durchführte. — Im folgenden sind für diese Methoden einige Folgerungen theoretisch abgeleitet, die für optisch einachsige und rhombische Kristalle gelten. — Für

<sup>1</sup> H. Schneiderhöhn, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung von Erzen. Berlin 1922.

<sup>2</sup> H. Frick, N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 61. A. 1930. 31—86.

<sup>3</sup> Cbl. f. Min. etc. 1908. 565, 587, 729; 1909. 245; 1910. 712.

die selteneren monoklinen und triklinen Erzkristalle werden die Formeln viel komplizierter.

§ 1. In den Kristallen von rhombischer und höherer Symmetrie fallen die drei Polarisations- und Absorptionsachsen<sup>4</sup> zusammen, bei monoklinen nur in der Normalen zur Symmetrieebene. Es seien  $a, b, c$  diese Achsen,  $x, y, z$  die Achsen des Koordinatensystems. Beide Achsensysteme sind im allgemeinen komplex, in den hier behandelten Fällen aber noch reell.

Die Koordinatenachsen sind so gelegt, daß  $z$  die Flächennormale ist zu der Grenzebene der absorbierenden Substanz (also zu der Oberfläche des Schiffs);  $y$  und  $x$  sind in dieser Grenzebene gelegen. Die reellen Richtungscosinus zwischen den optischen Hauptachsen und den Koordinatenachsen sind:

	a	b	c	
x	$p_1$	$p_2$	$p_3$	(A)
y	$q_1$	$q_2$	$q_3$	
z	$s_1$	$s_2$	$s_3$	

Die Größe der Polarisations- und Absorptionskonstanten für die verschiedenen Richtungen sind ganz analog<sup>5</sup> wie in der Kristalloptik durchsichtiger Medien durch folgende Transformationsgleichungen gegeben (Pockels l. c. S. 66).

$$\begin{aligned}
 \alpha_{11} &= a^2 p_1^2 + b^2 p_2^2 + c^2 p_3^2 & \alpha_{23} = \alpha_{32} &= a^2 q_1 s_1 + b^2 q_2 s_2 + c^2 q_3 s_3 \\
 \alpha_{22} &= a^2 q_1^2 + b^2 q_2^2 + c^2 q_3^2 & \alpha_{31} = \alpha_{13} &= a^2 s_1 p_1 + b^2 s_2 p_2 + c^2 s_3 p_3 \\
 \alpha_{33} &= a^2 s_1^2 + b^2 s_2^2 + c^2 s_3^2 & \alpha_{12} = \alpha_{21} &= a^2 p_1 q_1 + b^2 p_2 q_2 + c^2 p_3 q_3
 \end{aligned}
 \tag{B}$$

Außerdem gelten die 6 Relationen für Richtungscosinus:

$$\begin{aligned}
 p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 &= 1; & q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 &= 1; & s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 &= 1; \\
 p_1^2 + q_1^2 + s_1^2 &= 1; & p_2^2 + q_2^2 + s_2^2 &= 1; & p_3^2 + q_3^2 + s_3^2 &= 1.
 \end{aligned}$$

<sup>4</sup> Die Gleichungen für absorbierende Kristalle haben G. Ketteler und W. Voigt vom Standpunkt der elastischen Äthertheorie. P. Drude auf Grund der Gleichungen von Maxwell aufgestellt. (I. Wiedemann Ann. Phys. **32**. 1887. 584 und II. Wiedemann, Ann. **40**. 1890. 665.) Eine vorzügliche zusammenfassende Darstellung der Kristalloptik hat F. Pockels gegeben (Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig 1906. Teil III. Absorb. Kristalle. Kap. V. Reflexion).

<sup>5</sup> Vgl. P. Drude I. l. c. **32**. 585 ff. und F. Pockels l. c. S. 98, S. 180, S. 373.



Der reelle Teil (a) der  $\alpha_{mn} = a_{mn} + i b_{mn}$ <sup>6</sup> bzw. der  $a^2 = a_1 + i b_1$ ;  $b^2 = a_2 + i b_2$ ;  $c^2 = a_3 + i b_3$  wird Polarisations-, der imaginäre Teil (b) Absorptionskonstante genannt. Es ist z. B. a die komplexe optische Konstante für eine Welle, deren Normale in einer Symmetrieebene liegt.

$$= \frac{c_0}{n_1 - i n_1 k_1} = \frac{c_0}{n_1 - i k_1} = \frac{c_0 n_1}{n_1^2 + k_1^2} + i \frac{c_0 k_1}{n_1^2 + k_1^2} \quad (C)$$

Hierin sind n der Berechnungsexponent, k der Absorptionsindex,  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, die auch = 1 gesetzt werden kann. Dann ist

$$a^2 = \frac{n_1^2 - k_1^2}{(n_1^2 + k_1^2)^2} + \frac{2 i n_1 k_1}{(n_1^2 + k_1^2)^2} = a + i b_1' \quad (D)$$

sind also alle dimensionslos.

Für viele Erzminerale, die ein  $(n k)^2$  besitzen, das nicht gegen  $n^2$  (oder  $k^2$  nicht gegen 1, also  $k^2 \gg 0.01$ ) zu vernachlässigen ist, lassen sich die vereinfachten Betrachtungen für schwach absorbierende Kristalle, wie sie W. Voigt ableitete, nicht übertragen (s. auch F. Pockels l. c. S. 378).

Für Reflexion und Brechung gilt allgemein bei beliebiger Inzidenz die Gleichung (s. z. B. Pockels S. 180 und Drude l. c. S. 605):

$$[\alpha_{11} - 2 \alpha_{13} \operatorname{tg} r + (\alpha_{33} - \Phi^2) \operatorname{tg}^2 r] [\alpha_{22} + (\alpha_{22} - \Phi^2) \operatorname{tg}^2 r] - (\alpha_{12} - \alpha_{23} \operatorname{tg} r)^2 (1 + \operatorname{tg}^2 r) = 0 \quad (1)$$

Hierin ist r der komplexe Brechungs- oder Reflexionswinkel, für den aus dieser Gleichung sich im allgemeinen zwei verschiedene Werte ergeben. i ist der reelle Winkel, unter dem das Licht aus Luft oder einem anderen durchsichtigen isotropen Medium auf die Grenzfläche fällt, der Winkel zwischen Wellennormale und Flächennormale (in unserem Fall = 0).  $\Phi = \frac{c_0}{\sin i}$ . Weiter läßt sich noch folgende Gleichung ableiten (durch Umformung nach Pockels S. 181. Gleichung 8 oder Drude S. 605).

$$\operatorname{tg} \Psi = (\Phi^2 \sin^2 r - \alpha_{22}) (\alpha_{12} \cos r - \alpha_{23} \sin r) \quad (2)$$

<sup>6</sup> Da die  $\alpha_{mn}$  negativ sein können, ist es üblich, dafür nicht quadratische Größen als Bezeichnung zu wählen, während die  $a^2, b^2, c^2$  in ihrem reellen und in ihrem imaginären Teil stets positiv und z. B. bei durchsichtigen Substanzen dem Quadrat der betreffenden Lichtgeschwindigkeit proportional sind.

Die Hilfsgröße  $\Psi$ , das komplexe Polarisationsazimut des magnetischen oder Neumann'schen Vektors, wird in den folgenden Ausdrücken verwendet, die für die zwei Wertepaare  $r_0, \Psi_0$  und  $r_e, \Psi_e$  gesondert aufgestellt werden müssen (Drude S. 608 u. 609).

$$(A_1 - A_3) \cos i = \cos r \cos \Psi; \quad (3)$$

$$A_2 + A_4 = \sin \Psi; \quad (4)$$

$$(A_1 + A_3) \sin i = \sin r \cos \Psi; \quad (5)$$

$$(A_2 - A_4) \operatorname{ctg} i \sin r = \sin \Psi (\alpha_{11} \cos r - \alpha_{13} \sin r) + \alpha_{12} \cos \Psi \quad (6)$$

Hierin sind die  $A$  komplexe Hilfsgrößen. Für die reelle Amplitude der reflektierten Schwingung (magnetischer Neumann'scher Vektor; der elektrische Vektor steht senkrecht dazu) parallel der Einfallsebene  $R_p$  gilt:

$$(A_1^0 A_2^e - A_1^e A_2^0) R_p = (A_3^0 A_2^e - A_3^e A_2^0) E_p - (A_3^0 A_1^e - A_1^0 A_3^e) E_s \quad (7)$$

für die reelle reflektierte Amplitude  $R_s$  senkrecht zur Einfallsebene:

$$(A_1^0 A_2^e - A_1^e A_2^0) R_s = (A_4^0 A_2^e - A_4^e A_2^0) E_p - (A_4^0 A_1^e - A_4^e A_1^0) E_s \quad (8)$$

Die  $x$ -Achse sei in die Schnittgerade von Grenzfläche und Einfallsebene gelegt; dann liegt  $E_p //$  der  $x$ -Achse.

§ 2. Falls die Welle normal einfällt, so ist  $i = 0$ ; ebenso nach (5), da  $\Psi$  nicht  $= 0$  sein kann, ist  $r = 0$ , und daher sind auch  $\sin i, \sin r, \operatorname{tg} i, \operatorname{tg} r = 0$ ; dagegen haben  $\sin r : \sin i$  und  $\operatorname{tg} r : \operatorname{tg} i$  einen endlichen komplexen Wert. Gleichung (1) geht daher in folgende über:  $\alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{22} \operatorname{tg}^2 r : \sin^2 i - \alpha_{11} \operatorname{tg}^2 r : \sin^2 i + \operatorname{tg}^4 r : \sin^4 i - \alpha_{12}^2 = 0$  und daraus

$$\frac{\operatorname{tg}^2 r}{\sin^2 i} = \frac{\sin^2 r}{\sin^2 i} = \frac{\alpha_{22} + \alpha_{11}}{2} \pm \sqrt{\frac{(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + 4\alpha_{12}^2}{4}} = f^2 \quad (9)$$

Die Wurzeln dieser komplexen Größen seien  $\sin r_1 : \sin i = \pm f_e$  und  $\sin r_2 : \sin i = \pm f_0$ , die durch Gleichung 9 gegeben sind; sie sind komplex. Dabei ist nur das positive Zeichen zu berücksichtigen; das andere ergibt eine Fortpflanzung des Lichtes in der um  $180^\circ$  verschiedenen Richtung. Daraus folgt für  $\operatorname{tg} \Psi_e = (f_e^2 - \alpha_{22}) : \alpha_{12}$  und  $\operatorname{tg} \Psi_0 = (f_0^2 - \alpha_{22}) : \alpha_{12}$ . Man kann auch schreiben  $\operatorname{tg} \Psi = (\sin a \pm 1) : \cos a$ , wobei  $\operatorname{tg} a = (\alpha_{11} - \alpha_{22}) : 2 \alpha_{12}$ . Die Hilfsgleichungen gehen in folgende Gleichungspaare über, wobei für  $f$  jeweils  $f_0$  bzw.  $f_e$ , für  $\Psi$  jeweils  $\Psi_0$  bzw.  $\Psi_e$  zu setzen sind.

$$\begin{aligned} A_1 - A_3 &= \cos \Psi; & A_2 + A_4 &= \sin \Psi; & A_1 + A_3 &= f \cos \Psi; \\ (A_2 - A_4) f &= \alpha_{11} \sin \Psi + \alpha_{12} \cos \Psi \end{aligned} \quad (10)$$

woraus

$$2 A_1 = \cos \Psi (f + 1); 2 A_3 = \cos \Psi (f - 1); 2 A_2 = \sin \Psi (1 + a_{11} : f) + a_{12} \cos \Psi : f; 2 A_4 = \sin \Psi (1 - a_{11} : f) - a_{12} \cos \Psi : f \quad (11)$$

Gleichung (7) und (8) bleiben ungeändert. — Hierdurch ist die Aufgabe der Berechnung der Größe senkrechter Reflexion an beliebig gelegenen Flächen rhombischer Kristalle gelöst; die Zahlenwerte sind stets anzugeben, wenn  $a^2, b^2, c^2$ , die komplexen optischen Hauptkonstanten (s. Seite 108), und wenn die Lage des Schiffs (die  $p, q, s$ ) gegeben sind.

### § 3. Richtungen vollkommener optischer Isotropie.

Die Bedingung für vollkommene Isotropie einer Fläche bei der Reflexion kann in zwei zerlegt werden:

1. Für jede einfallende Schwingungsrichtung soll linear polarisiertes Licht linear bleiben. Wenn also z. B.  $E_p = 1$  ist, darf nur die  $R_p$ -, nicht die  $R_s$ -Komponente auftreten; denn letztere gibt im allgemeinen Fall elliptisch polarisiertes Licht. Es sind nämlich die A-Größen komplex; also besteht auch  $R_s$  aus dem reellen ( $\cos$ ) und dem imaginären ( $i \sin$ ) um  $90^\circ$  phasenverschobenen Anteil.  $R_p$  mit einem um  $90^\circ$  phasenverschobenen  $R_s$  gibt daher im allgemeinen elliptisch polarisiertes Licht. — Deshalb muß in (8) der Faktor von  $E_p$  verschwinden. Analog muß in (7) der Faktor von  $E_s = 0$  sein.

$$A_3^o A_1^e - A_1^o A_3^e = 0; A_4^o A_2^e - A_4^e A_2^o = 0 \quad (12)$$

2. Bei vollkommener Isotropie des Reflexionsvermögens soll der Polarisationszustand des Lichtes nicht geändert werden, was auch bedingt, daß natürliches Licht unverändert bleibt; eine Drehung der Fläche in ihrer Ebene soll ohne Einfluß sein.  $E_p : E_s = R_p : R_s$ . Nach (7) und (8) ist das aber, da  $E_p : E_s$  jeden Wert annehmen darf, nur dann möglich, wenn (12) erfüllt ist und wenn

$$A_3^o A_2^e - A_3^e A_2^o = A_4^o A_1^e - A_4^e A_1^o \quad (13)$$

Dies sind, da die A-Größen komplex sind, im allgemeinen 6 Bedingungsgleichungen. Die Gleichung (12) bedeutet, daß auch die Bedingung (1) erfüllt ist. —

Es kann (12) nicht dadurch erfüllt werden, daß  $A_2^e = A_4^e = 0$  und  $A_1^o = A_3^o = 0$  sind; denn  $\sin \Psi$  und  $\cos \Psi$  können nicht gleichzeitig = 0 sein. Dagegen können die Bedingungen dadurch erfüllt werden, daß  $\Psi_o = \Psi_e$ , also  $f_e = f_o$  ist.

§ 4. Bei einachsigen Kristallen ist, wie einfache Rechnung ergibt, die Fläche zur Hauptachse optisch vollkommen isotrop, da dann  $f_o = f_e$ .

Man kann weiter die Frage stellen, ob nicht z. B. entgegengesetzter Gang der  $n$  und der  $k$  bei einachsigen Kristallen eine optische Isotropie derart hervorbringen kann, daß die Phasendifferenz und damit die elliptische Polarisation oder die anisotrope Reflexion verschwindet für eine Fläche, die nicht senkrecht zur Hauptachse steht. Bei einachsigen Kristallen ist optisch z. B.  $a = b$ ; es besteht Isotropie in der Ebene  $a, b$ . Man kann sich daher stets, auch wenn der Schliff in seiner Ebene gedreht wird,  $a \parallel$  der  $x$ -Achse gelegt denken. Dann ist nach § 1 (A):  $p_2 = p_3 = 0; p_1 = 1; q_1 = s_1 = 0; q_2 = 1 - q^2; q_3 = q; s_2 = q; s_3^2 = 1 - q^2. a_{11} = a^2; a_{22} = a^2 + (c^2 - a^2)q^2; a_{33} = c^2 + (a^2 - c^2)q^2; a_{12} = a_{13} = 0; a_{23} = (a^2 - c^2)(1 - q^2)q^2$ .

Wenn sowohl  $E_s$  wie  $E_r$  vorhanden sind, z. B. beide = 1 sind, der Nicol unter  $45^\circ$  gegen die Hauptrichtungen (Achsen-*trace*) im Schliff steht, so ist nach (2) die Bedingung dafür, daß kein elliptisch polarisiertes Licht auftritt, a)  $A_3^o A_1^e - A_3^e A_1^o = 0$  und b)  $A_1^o A_2^e - A_1^e A_2^o = 0$ . Bildet man nach (11) diese Bedingungen, so folgt  $\cos \psi_o \cos \psi_e (f_o - 1) (f_e + 1) = \cos \psi_e \cos \psi_o (f_e - 1) (f_o + 1)$  oder  $f_o = f_e$ , woraus folgt nach (9)  $\psi_o = \psi_e$ . Daher muß der Ausdruck unter der Wurzel in 9 verschwinden. Für einachsige Kristalle soll also  $(a_{11} - a_{22})^2 + 4 a_{12}^2 = 0$  sein; daher nach obigem  $a_{11} - a_{22} = 0$  oder  $(c^2 - a^2) q^2 = 0$ . Da  $q$  nicht = 0 sein soll, so müßte  $a^2 = c^2$  sein oder nach (D) ist  $(n_1^2 - k_1^2) : (n_1^2 + k_1^2)^2 = (n_3^2 - k_3^2) : (n_3^2 + k_3^2)^2$  und  $n_1 k_1 : (n_1^2 + k_1^2)^2 = n_3 k_3 : (n_3^2 + k_3^2)^2$ . Also sind  $n_3$  und  $k_3$  vorgeschrieben, wenn  $n_1$  und  $k_1$  gegeben sind, was eine nur zufällig, also selten geltende Bedingung darstellt. Gemäß der Theorie der anomalen Dispersion<sup>7</sup> kann man in erster Näherung die Annahme machen, daß

$$a^2 = \frac{1}{n_1^2 (1 - i k_1)^2} = \epsilon_{00} \vartheta_1 + \frac{N \vartheta_1}{1 - i \frac{3}{3} N \vartheta_1 - i \frac{6}{7} - \frac{6}{7} F \vartheta_1} \quad (14)$$

und  $c^2 = F \cdot \vartheta_3$  ist für das benachbarte Absorptionsgebiet, das durch die Kristallstruktur für  $a$  und für  $c$  verschieden ver-

<sup>7</sup> Bez. der Theorie s. z. B. P. Drude, Lehrbuch der Optik, 3. Aufl. Leipzig, Kap. V. 2. S. 371 (Gleichung 18').

schoben wird.  $\theta_n$  ist also abhängig von der Richtung:  $\epsilon_{no}, \theta_n$  stellt die Wirkung der entfernten Absorptionsstellen in der Richtung n dar. Es wird daher für einen einachsigen Kristall nicht  $c^2 - a^2 = F(\theta_1 - \theta_3) = 0$  sein.

Daraus geht hervor, daß bei Proustit, Hämatit us-w., Erzminerale, deren für das optische Verhalten im Sichtbaren maßgebende Absorption (im Violett) vor allem selektiv ist,  $a^2$  nicht gleich  $c^2$  sein kann, also eine, wenn auch geringe Anisotropie der Reflexion auftreten muß in allen Flächen, die nicht senkrecht zur Hauptachse stehen.

§ 5. Bei rhombischen Kristallen ist vollkommene Isotropie der Reflexion, also auch bei Drehen der Fläche in ihrer Ebene, und die Phasendifferenz Null zwischen den beiden Komponenten ebenfalls nur dann vorhanden, wenn  $f_o = f_c$  und damit  $\psi_o = \psi_c$ . Das erfordert, daß der Wurzelausdruck in (9) = 0 ist. Für Flächen senkrecht zu einer Symmetrieebene, wobei b // der y-Achse liegen soll, ist  $q_1 = q_3 = 0$ ;  $q_2 = 1$ ;  $p_1$  sei = p;  $p_2 = 0$ ;  $p_3^2 = 1 - p^2$ ;  $s_2 = 0$ ;  $a_{11} = c^2 - (a^2 - c^2) p^2$ ;  $a_{22} = b^2$ ;  $a_{12} = 0$ . Eine einfache Rechnung ergibt durch Einsetzen in  $(a_{11} - a_{22})^2 + 4 a_{12}^2 = 0$

$$(b^2 - c^2) : (a^2 - c^2) = p^2 = \cos^2(\alpha x) = \sin^2(\alpha z) \tag{15}$$

und

$$\sin(\alpha x) = \sin(\alpha z) = \pm \sqrt{(a^2 - b^2) : (a^2 - c^2)} \tag{15 a}$$

die bekannte Gleichung für den reellen Winkel der beiden ( $\pm$ ) optischen Achsen oder Binormalen (hier // z) mit der Symmetrieachse c. Doch sind Gleichung (15) und (15 a) komplex. Das gibt für  $\sin^2(\alpha x)$ , wobei  $n_i^2 + k_i^2 = N_i$  gesetzt wird, einen reellen positiven Teil der Gleichung, der  $\sin^2(\alpha x)$  bestimmt, und einen imaginären, der Null sein müßte. Letzterer wird durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Ausdruck im Zähler und Nenner umgeformt; der Zähler muß dann gleich Null sein, weil der dann reelle Nenner nicht unendlich werden kann,

$$) = \left( \frac{n_1 k_1}{N_1^2} - \frac{n_2 k_2}{N_2^2} \right) \left( \frac{n_1^2 - k_1^2}{N_1^2} - \frac{n_3^2 - k_3^2}{N_3^2} \right) - \left( \frac{n_1 k_1}{N_1^2} - \frac{n_1 k_2}{N_3^2} \right) \left( \frac{n_1^2 - k_1^2}{N_1^2} - \frac{n_3^2 - k_2^2}{N_2^2} \right) \\ = [-n_2 k_2 (n_1^2 - k_1^2) + n_1 k_1 (n_2^2 - k_2^2)] : (N_1^2 N_2^2) + [n_2 k_2 (n_3^2 - k_3^2) - n_3 k_3 (n_2^2 - k_2^2)] : (N_2^2 N_3^2) + [-n_1 k_1 (n_3^2 - k_3^2) + n_3 k_3 (n_1^2 - k_1^2)] : (N_1^2 N_3^2) \tag{16}$$

Die einzelnen Ausdrücke nähern sich für  $R \ll 1$  und für  $n > 1$  dem Wert  $k_i : n_i^3, n_h^2$ , sind also  $\ll 1$ . Wenn

letzteres nicht zutrifft, so ist doch nach der Dispersionstheorie in erster Näherung häufig für Kristalle zu erwarten:  $k_i = \partial_i F^1$  und  $n_i = \partial_i F$  [s. (14)]; denn mit Annäherung an das Gebiet selektiver Absorption von längeren Wellen her nehmen  $n$  und  $k$  zu, und dasselbe Absorptionsgebiet, nur verschoben, ist für die verschiedenen Kristallrichtungen maßgebend. Dann ist jeder Zähler in dem Ausdruck (16) in erster Näherung  $\partial_i^2 \partial_h^2 F^1 F^3 - \partial_h^2 \partial_i^2 F^1 F^3 = 0$ . Für Antimonglanz ist wenigstens der erste Teil des Zählers von (16) durch die Messungen von P. Drude bekannt und für Na-Licht gleich 94.0—94.1  $\approx$  0.1, also klein verglichen mit  $N_1^2 N_2^2 = 313\,000$ .  $n_3$  und  $k_3$  sind nicht bekannt. — Aus obigen Gründen dürfte es für viele rhombische Erzkristalle, soweit deren Absorption durch ein Gebiet selektiver Absorption bedingt ist, zwei (—) Achsen nahezu vollkommener optischer Isotropie des Reflexionsvermögens  $R$  geben, die gleichzeitig auch Achsen der Phasendifferenz Null sind. Dies gilt also auch, wenn in dem Ausdruck für  $R = (1 + n^2 + n^2 k^2 - 2n) : (1 + n^2 + n^2 k^2 - 2n)$  der Wert von  $(n^2 k^2)$  nicht mehr gegen  $n^2$  vernachlässigt werden darf.

Es können daher zur Berechnung der Achsenwinkel die für durchsichtige Substanzen üblichen Formeln

$$\sin(\epsilon z) = \sqrt{\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) : \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}\right)}$$

mit den Hauptbrechungsindizes in erster Näherung verwandt werden. Genau gilt die folgende Formel:

$$\sin^2(\epsilon z) = \left[ \left( \frac{n_1^2 - k_1^2}{N_1^2} - \frac{n_1^2 - k_2^2}{N_2^2} \right) \left( \frac{n_1^2 - k_1^2}{N_1^2} - \frac{n_3^2 - k_3^2}{N_3^2} \right) - 4 \left( \frac{n_1 k_1}{N_1^2} - \frac{n_2 k_2}{N_2^2} \right) \left( \frac{n_1 k_1}{N_1^2} - \frac{n_3 k_3}{N_3^2} \right) \right] : \left[ \left( \frac{n_1^2 - k_1^2}{N_1^2} - \frac{n_3^2 - k_3^2}{N_3^2} \right)^2 - 4 \left( \frac{n_1 k_1}{N_1^2} - \frac{n_3 k_3}{N_3^2} \right)^2 \right]$$

Außer diesen beiden, mitunter aber nicht immer vorhandenen Achsen kann es keine weiteren außerhalb der Symmetrieebenen gelegenen Achsen geben, denn es sind von den 9 Richtungs-cosinus nur 3 willkürlich: die komplexen Bedingungen § 3 (12 und 13) zerfallen aber in 4 Beziehungen. Also bleibt noch eine Beziehung zwischen den  $n_i$  und  $k_i$  übrig; diese sind aber an sich willkürliche, empirisch bestimmte Konstanten, die keiner Bedingung unterworfen sein dürfen. Nur zufällig könnte daher außerhalb der Symmetrie-

ebenen eine Achse ziemlich vollkommener optischer Isotropie auftreten.

Viel komplizierter liegt der Fall partieller Isotropie der Reflexion, wobei die Phasendifferenz nicht Null wird und der Unterschied zwischen den Schwingungsrichtungen nicht verschwindet. Hier muß es stets mindestens eine Richtung geben für die Flächen //  $b$ , also senkrecht zur Symmetrieebene ( $a\ c$ ), in der die ( $//\ b$ ) polarisierte Amplitude = der  $\perp\ b$  polarisierten Amplitude ist. Diese partielle Isotropie im polarisierten Licht verschwindet bei Drehen der Fläche auf dem Mikroskopisch. Deutlich kann dies bei Kristallen sein, die wie Markasit ein  $k$  von etwa gleicher Größe wie  $n$  besitzen, das teilweise metallischer Natur ist, für das also die Beziehungen 14 nicht gelten.

§ 6. Auslöschungsrichtungen. Wenn bei beliebig gelegener Fläche eines einachsigen Kristalls das Licht parallel z. B. der  $x$ -Achse, also  $\perp$  zur Trace der Hauptachse polarisiert ist, also:  $E_s = 0, E_p = 1$  ist, so wird  $R_s = (A_4^o A_2^e - A_4^e A_2^o) : (A_1^o A_2^e - A_2^o A_1^e)$ . Nach § 4 wird durch Einsetzen der Ausdrücke für die  $a_{11}$  usw.  $\operatorname{tg} \Psi = (a^2 - c^2) q^2 : 0 = \infty$ ; also  $\Psi_o = \frac{\pi}{2}$  und  $f_o^2 = a_{11} = a^2$ ;  $f_e^2 = a_{22} = a^2 + (c^2 - a^2) q^2$ , wobei  $a // x$  gedacht ist. Also ist  $\sin \Psi_o = 1$ ;  $\cos \Psi_o = 0$  und  $\sin \Psi_e = 0$ ;  $\cos \Psi_e = 1 - 2 A_2^o = 1 + a$ ;  $2 A_4^o = 1 - a$ ;  $A_1^o = A_3^o$ ;  $2 A_1^e = 1 + \sqrt{a^2 + (c^2 - a^2) q^2}$ ;  $A_2^e = 0$ ;  $A_4^e = 0$ ;  $2 A_3^e = \sqrt{a^2 + (c^2 - a^2) q^2} - 1$ . — Daher  $R_s = 0$ . — Analog, wenn  $E_s = 1; E_p = 0$ , so ist  $R_p = 0$ .

Das reflektierte Licht ist also beim Drehen des Schliffes auf dem Mikroskopisch in 4 Stellungen  $//$  und  $\perp$  zur Trace der Hauptachse linear polarisiert, wenn das einfallende Licht linear polarisiert ist. Man erhält also mit gekreuzten Nicols vollkommene Auslöschung für jeden beliebigen Anschliff eines optisch einachsigen absorbierenden Kristalls (quadratisch, hexagonal, rhomboedrisch).

Für einen rhombischen Kristall, dessen Anschlifffläche senkrecht zu einer Symmetrieebene, z. B. ( $a, b$ ), also eine optische Symmetrieachse, z. B. ( $c$ ), in der Schlifffläche liegt, gelte  $y // c$ ;  $s_3 = 0$ ;  $q_1 = q_2 = 0$ ;  $q_3 = 1$ ;  $p_3 = 0$ ;  $p_1^2 = 1 - p_2^2$ ;

$a_{11} = a^2 + (b^2 - a^2)p^2$ ;  $a_{22} = c^2$ ;  $a_{12} = 0$ . demnach  $f_1 = \sqrt{a_{11}}$ ;  $f_2 = \sqrt{a_{22}}$ ;  $R_s = E_s (1 - c) : (1 + c)$ ;  $R_p = E_p (1 - \sqrt{a^2 + (b^2 - a^2)p^2}) : (1 + \sqrt{a^2 + (b^2 - a^2)p^2})$ . Auch hier kann statt  $p$  der  $\sin$  des Winkels der Schlifffnormale mit der  $b$ -Achse gesetzt werden.

Auch hier gilt und ebenso für Flächen zur Symmetrieebene monokliner Kristalle analog den für einachsige Kristalle abgeleiteten Formeln, daß solche Fläche in 4 Stellungen bei gekreuzten Nicols Dunkelheit gibt. — Dagegen sind für Flächen, die nicht senkrecht zu einer Symmetrieebene sind, die Faktoren von  $E_s$  in (7) und von  $E_p$  in (8) nicht  $= 0$ . Diese Flächen geben also elliptisch polarisiertes Licht und keine vollkommene Auslöschung bei  $\perp$  Nicol. Dadurch sind bei nicht zu geringer Anisotropie rhombische von einachsigen Erzminerale zu unterscheiden. — Die Verwendung von konvergentem reflektiertem Licht würde eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit beim Drehen geben.

Die Phasendifferenz für gekreuzte Nicols unter  $45^\circ$ .  $E_s = E_p = 1$ , bei einer Fläche eines einachsigen Kristalls parallel zur Hauptachse wird erhalten, indem in den Formeln des § 4  $q = 1$  gesetzt wird.  $a_{11} = a^2$ ;  $a_{22} = c^2$ ;  $a_{33} = a^2$ ;  $a_{23} = a_{12} = a_{13} = 0$ ;  $f_o^2 = a^2$ ;  $f_e^2 = c^2$ ;  $\sin \psi_o = 1$ ;  $\cos \psi_o = 0$ ;  $\psi_o = \frac{\pi}{2}$ ;  $\psi_e = 0$ ;  $\sin \psi_e = 0$ ;  $\cos \psi_e = 1$ ;  $A_1^o = A_3^o = 0$ ;  $2 A_2^o = 1 + a$ ;  $2 A_1^e = 1 - a$ ;  $2 A_1^e = 1 + c$ ;  $2 A_3^e = 1 - c$ ;  $A_2^e = A_1^e = 0$ ;  $R_p = -E_p (1 - c) : (1 + c)$ ;  $R_s = E_s (1 - a) : (1 + a)$ . Da jeder Ausdruck komplex ist, gibt dies zwei elliptisch polarisierte Wellen, deren große und kleine Achsen miteinander vertauscht sind. Man kann diese zu einer Ellipse zusammensetzen und die Phasendifferenz mit Hilfe der  $n$  und  $k$  berechnen; sie ist eine für das Erzmineral charakteristische Größe. Analoges gilt für Flächen rhombischer Kristalle zu einer Symmetrieebene.

§ 7. Reflexionsvermögen an einer Fläche eines einachsigen Kristalls oder eines rhombischen zu einer Symmetrieebene und die Extrema dieses Reflexionsvermögens. Die reflektische Amplitude an einer Fläche eines einachsigen Kristalls oder eines rhombischen Kristalls senkrecht zu einer Symmetrieebene ist für den einen Strahl, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Haupt-



achse schwingt,  $R_s = (1-b) : (1+b) = R_s^1 + i R_s^{11}$ ; für den anderen Strahl  $R_p = (1 - \sqrt{a^2 + (b^2 - a^2)p^2}) : (1 + \sqrt{a^2 + (c^2 - a^2)p^2})$ . Statt  $p_3 = p = \cos(xc)$  kann man auch den  $\sin(zc)$  der Schloffnormalen mit  $c$  setzen. Das Reflexionsvermögen  $\bar{R}$  wird erhalten durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Teil, also z. B.  $\bar{R}_s = (R_s' + i R_s'') (R_s' - i R_s'') = R_s' + R_s'' = (n_2^2 + k_2^2 + 1 - 2n_3) : (n_2^2 + k_2^2 + 1 + 2n_3)$ . Das Reflexionsvermögen für die außerordentliche Schwingung läßt sich unter Verwendung einer von P. Drude I. S. 667, vgl. auch F. Pockels S. 401, abgeleiteten Formel ausdrücken. Es ist

$$R = (\varphi + 1 - 2\sqrt{\varphi} \cos \delta/2) : (\varphi + 1 + 2\sqrt{\varphi} \sin \delta/2) \quad (17)$$

Es wird  $a^2 = a + ia'$ ;  $c^2 = c + ic'$  gesetzt, worin

$$\varphi \cos \delta = a + (c-a)p^2; \quad \varphi \sin \delta = a' + (c'-a)p^2 \quad (18)$$

Hierbei sind  $a, a', c, c'$  nach der § 1 (D) angegebenen Weise aus  $n_1, k_1, n_2, k_2$  bestimmt und  $\varphi^2 = a^2 + 2a(c-a)p^2 + a' + 2a'(c'-a)p^2 + (c-a)^2p^4 + (c'-a')^2p^4$  und  $\text{tg } \delta = (a' + (c'-a)p^2) : (a + (c-a)p^2)$ . — Für verschwindende Absorption geht  $\bar{R}$  über in  $(\sqrt{\varphi} - 1)^2 : (\sqrt{\varphi} + 1)^2 = (n-1)^2 : (n+1)^2$  (nach § 1 (D)). — Die Kurve für die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens absorbierender Kristalle von  $p$  oder vom Winkel  $\delta$  ist also keine Ellipse, sondern eine Kurve höheren Grades.

Obige Formel (17) erlaubt zu berechnen, ob Extrema der polarisierten Reflexion vorhanden sind für einachsige Kristalle und für rhombische in den Symmetrieebenen. Für die eine Schwingungsrichtung ist die Reflexion konstant, für die andere ergab sich, da  $\cos \delta/2 = \sqrt{(1 + \cos \delta) : 2}$  und  $\varphi \cos \delta = a + (c'-a)p^2$  sind, das Reflexionsvermögen  $\bar{R}_s = [ \varphi + 1 - \sqrt{2(\varphi + a + (c-a)p^2)} ] : [ \varphi + 1 + \sqrt{2(\varphi + a + (c-a)p^2)} ]$ . Man setze jetzt  $c-a = g$ ;  $c'-a' = g'$ ;  $p^2 = \cos^2 w = y$ , also  $\varphi \cos \delta = a + gy = Q$ ;  $\varphi \sin \delta = a' + g' \cdot p^2$ , so wird

$$\bar{R}_s = [1 + \varphi - \sqrt{2(\varphi + Q)}] : [1 + \varphi + \sqrt{2(\varphi + Q)}] \quad (19)$$

Die Extrema und Inflexionspunkte, für welche die Tangente parallel der Abzissenachse läuft und  $\bar{R}_s$  sich mit wachsendem oder abnehmendem  $p$  nur langsam ändert, sind durch

$dR/dy \cdot dy/dw$  bestimmt. Da  $dy/dw = -2 \cos w \sin w$  ist, so folgt zunächst, daß für  $w = 0$  und  $w = \frac{\pi}{2}$  Extrema vorhanden sind, falls der zweite Differentialquotient dort nicht  $= 0$  wird. Dieser ist aber gleich  $d^2R/dy^2 \cdot \left(\frac{dy}{dw}\right)^2 - dR/dy \cdot dy^2/dw^2$ , da hier  $dy/dw = 0$  sein sollte, so ist er gleich  $d^2R/dy^2 \cdot (\sin^2 w - \cos^2 w)$ ; er bleibt also endlich, falls  $dR/dy$  für  $w = 0$  und  $w = \pi/2$  endlich ist. Falls  $d^2R/dy^2$  in beiden Fällen das gleiche Zeichen hätte, so würde die eine Stelle ein Maximum und die andere ein Minimum zeigen. Zur Abkürzung werde weiter  $a'g - g'a = G = a'c - c'a$  gesetzt, dann ist

$$\rho^2 = Q^2 + (g'Q + G)^2 : g^2 \quad (20)$$

und wenn  $\rho' = \partial \rho : \partial Q$ , so ist

$$\rho \rho' = Q + (g'Q + G)g' : g^2 \quad (21)$$

Es ist  $dR/dy = dR/dQ \cdot dQ/dy$  und da  $dQ/dy = g \neq 0$ , so muß auch  $dR/dQ = 0$  sein, wenn  $dR/dy = 0$  ist.

$$\begin{aligned} dR/dQ = [1 + \rho - \sqrt{2(\rho - Q)}] [\rho' + (\rho' + 1) : \sqrt{2(\rho + Q)}] - \\ [1 + \rho + \sqrt{2(\rho + Q)}] [\rho' - (\rho' + 1) : \sqrt{2(\rho - Q)}] = 0 \quad 22 \end{aligned}$$

Diese Gleichung läßt sich durch Multiplikation mit  $\sqrt{2(\rho + Q)}$  und  $\rho$  umwandeln. Hierbei muß zunächst untersucht werden, ob nicht  $\rho = 0$  und  $\rho + Q = 0$  mögliche Lösungen sind. Das ist aber nicht der Fall, denn  $\rho^2$  ist stets  $\geq c^2 + c'^2$ , und  $\rho + Q = 0$  würde  $\rho = -Q$  oder  $\rho^2 = Q^2$  ergeben. Daraus würde aber, da  $Q = 0$  schon ausgeschlossen wurde, folgen  $g'Q + G = 0$  oder  $g'Q = -G$  oder  $-a' = g'y$ , was unmöglich ist, da  $(g') < (a')$  und  $-1 < y < 1$  sind. Man kommt daher schließlich für (22) auf die Form

$$\begin{aligned} (1 - 2Q)(Q + (g'Q + G)g' : g^2) + Q^2 + (g'Q + G)^2 : g^2 - \\ \rho [1 - Q(g'Q + G) : g^2 + g^4] = 0 \quad (23) \end{aligned}$$

Setzt man  $(g'Q + G) : g = A$ , so erhält man:

$$Q - Q^2 + A g' (1 - 2Q) : g + A^2 = \rho (Q - A g' : g - 1) \quad (24)$$

Durch Quadrieren und Division durch  $A$ , was letzteres ebenfalls nicht 0 sein kann, und durch Einsetzen des Wertes für  $\rho^2$  kommt man nach mehrfachen Umformungen auf eine Gleichung dritten Grades:

$$\begin{aligned} - Q^3 (g^4/g^4 + g'^2/g^2 + 1) \cdot g' - Q^2 (5 g'^2 G/g^2 + 3 g'^4 \cdot G/g^4 - 3G - g'^2 g) \\ + Q (4 g'^2 \cdot G/g^2 - 3 g'^3 \cdot G^2/g^4 - 3 g' \cdot G^2/g^2 - g'^3/g^2 - 4G - g') - \\ (G^3/g^2 - G^3 g'^2/g^4 + 4 G^2 g'/g^2 + G g'^2/g^2 - G) = 0 \quad (25) \end{aligned}$$

Wenn die Absorption  $a' = 0 = c'$  verschwindet, so werden  $g'$  und  $G = 0$  und (24) wird identisch  $= 0$ ; es gibt dann keine Extrema zwischen  $w = 0$  und  $w = \pi/2$ .

Eine reelle Gleichung dritten Grades kann nur eine oder drei reelle Lösungen haben; diese müßten zwischen  $a$  und  $a + g = c$  liegen, also jedenfalls  $> 0$  sein.

Der Fall durchsichtiger Kristalle,  $a' = 0 = c'$ , ist, wie erwähnt, in (24) enthalten, und zwar befriedigt  $G = 0$  und  $g' = 0$  die Gleichung. Eine weitere Lösung gibt es in diesem Fall nicht außer der trivialen  $Q = 1$ ,  $n = 1$ , also auch keine Extrema zwischen  $w = 0$  und  $w = \frac{\pi}{2}$ . Bisweilen wird  $G$  bei selektiver Absorption sehr klein sein gegen  $g'$ ; dann wird aus (24) eine Gleichung zweiten Grades, deren Lösung

$$Q = g'^2 g (\pm \sqrt{g^2/g'^2 + \frac{1}{3}} - 1).$$

Nur eine der beiden Lösungen gilt, und zwar wenn  $g$  und  $g^1$  gleiches Zeichen haben, das  $+$ -Zeichen der Wurzel, bei ungleichen Zeichen das Minuszeichen. Dies gibt jeweils ein Extremum (Minimum oder Maximum) zwischen  $w = 0$  und  $w = \frac{\pi}{2}$ . Das besagt, daß dann  $w = 0$  und  $w = \frac{\pi}{2}$  beide Maxima im ersteren Fall oder beide Minima im letzteren werden. Man kann aus dem Vorhandensein solcher Extrema eine weitere Folgerung ziehen. Die Extrema sind bekanntlich die Punkte, an denen die Tangente an die Kurve des Reflexionsvermögens der Abszisse (hier  $p$  oder  $w$ ) parallel läuft. Wenn man von der gleichmäßig gekrümmten  $R$ -Kurve für durchsichtige Kristalle allmählich mit wachsender Absorption zu der Kurve mit den Extrema kommt, so liegen dazwischen kontinuierlich anschließend die Fälle der Änderung des Krümmungsradius, der also dreimal das Zeichen wechselt. Im allgemeinen Fall  $G \neq 0$  (verglichen mit  $g'$ ) hat man, wie schon erwähnt, maximal drei Extrema oder wenn es nicht so weit kommt, in der Reflexionskurve zwei Einbuchtungen und eine Ausbuchtung bzw. umgekehrt, oder insgesamt jedenfalls fünf Zeichenwechsel des Krümmungsradius <sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Für Antimonglanz ist nach den Messungen von P. Drude:  $n_1 = 5,17$ ;  $R_1 = 0,740$ ;  $n_3 = 4,49$ ;  $R_3 = 0,795$ ; dann ist  $c = 4,47 \cdot 10^{-2}$ ;  $a = 3,56 \cdot 10^{-2}$ ;  $c^1 = 1,60 \cdot 10^{-2}$ ;  $a^1 = 1,32 \cdot 10^{-2}$ ; also sind  $a'$  und  $c'$  nicht zu vernachlässigen.

§ 8. Auf einige physikalische Eigenschaften sei zum Schluß kurz hingewiesen. Unter den mineralogisch als Erze bezeichneten Mineralien kann man elektrisch gut und elektrisch schlecht leitende Substanzen unterscheiden oder was in vielen Fällen das gleiche ist, Elektronen- und Ionenleiter. Die elektrisch gut, metallisch, d. i. elektronisch leitenden und demgemäß auch stark absorbierenden Erze haben häufig hohe Symmetrie (kubisch, dann quadratisch, hexagonal, seltener rhombisch). Je höher der Quotient Dichte durch Molekulargewicht, um so eher ist gute Leitfähigkeit zu erwarten. — Selbstverständlich gibt es aber auch hochsymmetrische Ionenleiter (Chloride usw.); diese sind im sichtbaren Gebiet meist durchsichtig, sind also keine „Erze“.

Die niedrig symmetrischen Mineralien sind meist Ionenleiter, haben entweder einen niederen Absorptionsindex, der zur Reflexion kaum beiträgt oder wenn undurchsichtig und Erze, so ist ihre Absorption durch ein Gebiet selektiver Absorption im Ultraviolett bedingt, ist also nicht metallischer Natur, so daß gleichzeitig der Brechungsindex hoch ist (im Rotgelb  $n \gg k$ ):  $n$  und  $k$  steigen nach dem Violett stark an. Diese selektive Absorption, z. B. bei manchen Oxyden und Sulfiden, Polysulfiden usw., von Schwermetallen steht in Zusammenhang mit innerem und äußerem Photoeffekt. Ob damit eine schwache Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Lichtstärke verbunden ist, ist noch nicht untersucht worden. Für Ionenleiter nimmt im allgemeinen die Absorption nach dem Ultrarot ab, für Elektronenleiter nimmt sie zu. — Die Gebiete selektiver Absorption wandern mit steigender Temperatur nach längeren Wellenlängen; daher nimmt das Reflexionsvermögen von Erzen, die selektive Absorption im kurzwelligen Spektrum zeigen, mit steigender Temperatur zu, mit sinkender ab, während bei den metallisch leitenden Erzen die Temperaturabhängigkeit der Reflexion gering ist. Die gut metallisch leitenden Erze haben im reflektierten Licht bisweilen gelbe Farbe, was bei metallisch schlecht leitenden Erzen sehr selten ist.

$g = + 9 \cdot 10^{-3}$ ;  $g' = + 2.8 \cdot 10^{-3}$ ;  $G = + 1.2 \cdot 10^{-5}$ ; also bei sehr genauen Messungen auch noch nicht gegen  $g'$  zu vernachlässigen, so daß die Gleichung dritten Grades bestehen bleibt (vgl. auch die Daten von F. C. Müller, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 17. 187. 1903 und von E. P. T. Tyndall, Phys. Rev. (2.) 21. 162. 1923).

## Zusammenfassung.

In § 1 werden nach P. Drude und F. Pockels die zwei komplexen Gleichungen (7) und (8) für die Amplituden des an einem absorbierenden rhombischen oder höhersymmetrischen Kristall reflektierten Lichtes gegeben, nebst den Gleichungen (2) und (6) für die in (7) und (8) vorkommenden Hilfsgrößen. In § 2 wird die Vereinfachung für senkrechte Inzidenz an einer Ebene vorgenommen. In § 3 werden als Richtungen vollkommener optischer Isotropie diejenigen definiert, senkrecht zu denen für auffallendes, linear polarisiertes Licht, bei Drehen der reflektierenden Ebene, stets die Phasendifferenz der zwei Amplituden gleich Null ist und das Reflexionsvermögen ungeändert bleibt. Bei einachsigen Kristallen (§ 4) ist die Fläche zur Hauptachse stets vollkommen isotrop: in einer andern Richtung kann es nur zufällig und sehr selten vollkommene Isotropie geben. Bei rhombischen Kristallen (§ 5) gibt es im allgemeinen keine Richtung vollkommener Isotropie; doch gibt es unter bestimmten Bedingungen zwei Richtungen fast vollkommener Isotropie. Diese zwei Richtungen entsprechen den optischen Binormalen (Achsen) durchsichtiger Kristalle. — Flächen vollkommener Auslöschung (§ 6) sind bei optisch einachsigen Kristallen alle ebenen Anschliffe, bei rhombischen alle Ebenen senkrecht zu einer Symmetrieebene. — Für solche Flächen mit Symmetrielinie läßt sich das Reflexionsvermögen in seiner Abhängigkeit von dem Winkel ( $w$ ) zwischen Flächennormale und Symmetrieachse in einfacher Weise darstellen (§ 7). Man kann weiter die Zahl der Extrema bzw. der Ein- und Ausbuchtungen in der Kurve des Reflexionsvermögens abhängig von  $w$  angeben. Schließlich wird in § 8 die Trennung der Erzminerale in Elektronen- und Ionenleiter und damit zusammenhängend die Unterscheidung metallischer und selektiver Absorption kurz dargelegt.

Mathem.-physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br., Januar 1931.



## Die Schnittkurven der komplexen Indikatrix absorbierender Kristalle mit ihren reellen Symmetrieebenen.

Von

M. BEREK, Wetzlar.

Mit 3 Textabbildungen.

Die komplexen Referenzflächen absorbierender Kristalle sind sehr verwickelte Gebilde und analytisch noch wenig erforscht. P. D r u d e<sup>1</sup> hat ein konstruktives Verfahren angegeben, mittels dessen es möglich ist, die Schnittkurven der Indexfläche, und somit auch der Indikatrix, mit einer beliebigen Ebene zu finden; hierzu muß aber zuvor das Quadrat der komplexen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten  $q'$  als Funktion der Richtung in dieser Ebene in der Form

$$1) \quad q'^2 = Q - i P$$

gegeben sein. Die explizite Darstellung von  $Q$  und  $P$  als Funktionen der Richtung ist indes bisher nur für die Symmetrieebenen trigonaler, hexagonaler, tetragonaler und rhombischer Kristalle bekannt. Für Kristalle niederer Symmetrie liegen Untersuchungen — ebenfalls von P. D r u d e<sup>2</sup> — nur unter der speziellen Voraussetzung vor, daß die Absorption sehr schwach und die Doppelbrechung gering ist. Unter solchen Bedingungen ergeben sich insofern besonders einfache Verhältnisse, als dann die Indikatrix für den Brechungsindex gar nicht von der durchsichtiger Kristalle verschieden ist, so daß nur die Variationen der Absorptionskoeffizienten mit der Richtung ein besonderes Interesse bieten. Es ergibt sich, daß die Richtungen ihrer Maxima und Minima nicht senkrecht

<sup>1</sup> P. Drude, Wied. Ann. 40. 1890. S. 667.

<sup>2</sup> P. Drude, Wied. Ann. 40. 1890. S. 670/680.

aufeinander stehen und unsymmetrisch gegen das Achsen-system der Indikatrix für den Brechungsindex liegen. Aber selbst für monokline Kristalle weichen die Richtungen der Extremalwerte des Absorptionskoeffizienten so wenig von  $\frac{\pi}{2}$  gegeneinander ab, daß in den hierzu in der Literatur vorliegenden Messungen von diesen Abweichungen bei der Berechnung optischer Konstanten der Kristalle abgesehen werden konnte.

Die genannte Spezialisierung des Problems hatte für die frühere Zeit wohl in erhöhtem Maße ihre Berechtigung, weil die daraus folgenden Schlüsse besonders geeignet waren, die Grundlagen der Theorie auch im durchfallenden Licht an gerade noch in sehr dünner Schicht durchsichtigen Kristallen zu prüfen. Durch die neuerliche Entwicklung der mikroskopischen Diagnostik der Erzminerale im auffallenden Licht ist aber die Fragestellung fast ausschließlich in Richtung der Kristalle mit starker Absorption verschoben worden. Da die Erscheinungen der Reflexion an Anschliffen anisotroper absorbierender Kristalle im senkrecht einfallenden Licht, wie anderenorts gezeigt wurde<sup>3</sup>, sich sämtlich und vollständig auf die Eigenschaften der beiden in den Kristall eindringenden Wellen zurückführen lassen, nämlich auf ihre Brechungsindizes  $n$ , ihre Absorptionskoeffizienten  $n_k$ , die Elliptizität  $\theta$  ihrer Polarisationszustände und die Azimute  $\delta$  ihrer Polarisationsellipsen — welche Größen sich sämtlich aus der Gestalt der komplexen Referenzflächen ableiten lassen —, so ist die Kenntnis der Eigenschaften dieser Referenzflächen für beliebig stark absorbierende Kristalle notwendig, um die Variationen der Reflexionserscheinungen mit der Anschliffrichtung zu übersehen. Praktisch am wichtigsten sind zunächst die Schnittkurven dieser Referenzflächen mit ihren reellen Symmetrieebenen. Während ein inaktiver durchsichtiger Kristall selbst im Falle niedrigster Symmetrie, also im triklinen System, immer drei reelle optische Symmetrieebenen besitzt, können bei absorbierenden Kristallen reelle Symmetrieebenen der Referenzflächen nur dann auftreten, wenn wenigstens eine der drei komplexen optischen Symmetrieachsen eine reelle Richtung hat. Dann liegen (Fig. 1) die beiden anderen Symmetrieachsen mit ihren kom-

<sup>3</sup> M. Berek, Zs. f. Krist. 76, 1931; S. 396.



plexen Richtungen vollständig in einer Ebene, und diese Ebene ist die reelle Symmetrieebene der Referenzfläche. Der niedrigste Symmetriecharakter, bei dem solche Bedingungen erfüllt sind, liegt im monoklinen System vor. Alle Wellenpaare, deren Fortpflanzungsrichtungen in der Ebene der kristallographischen Hauptachsen  $a, c$  liegen, sind

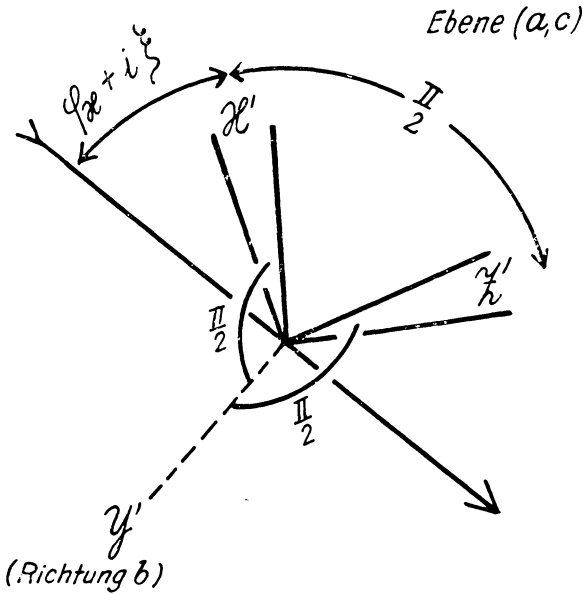


Fig. 1. Das System der komplexen optischen Symmetrieachsen in einem monoklinen Kristall. Die Richtung  $Y'$  ist reell und fällt mit der kristallographischen Hauptachse  $b$  zusammen. Die komplexen Richtungen  $X'$  und  $Z'$  liegen in der Ebene der kristallographischen Hauptachsen  $a, c$ . Diese Ebene ist eine reelle optische Symmetrieebene des Kristalls.  $\varphi_x$  definiert die Lage einer reellen Richtung in der Ebene  $(a, c)$ .  $\xi$  definiert die Richtungskomplexität von  $X'$  und  $Z'$ .

(aus Symmetriegründen) streng linear polarisiert, und zwar parallel bzw. senkrecht zur Ebene  $(a, c)$ . Bei Variation der Fortpflanzungsrichtung in  $(a, c)$  bleiben Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $n\kappa$  für die eine Welle konstant, für die andere nicht; sie lassen sich berechnen aus dem komplex geschriebenen Fresnel'schen Gesetz für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer außerordentlichen Welle:

$$2) \quad q'^2 = q_{x'}'^2 \cos^2 \varphi_{z'}' + q_{z'}'^2 \cos^2 \varphi_{x'}'$$

Die Indizes' deuten komplexe Größen an;  $q_x'$  und  $q_z'$  sind die komplexen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten derjenigen beiden Wellen, die in Richtung senkrecht zu der reellen Symmetrieebene, also in Richtung der Symmetrieachse  $Y'$  fortschreiten;  $\cos \varphi_x'$  und  $\cos \varphi_z'$  sind die komplexen Richtungskosinus der Fortpflanzungsrichtung von Wellen in der reellen Symmetrieebene gegen die darin liegenden komplexen Richtungen der Symmetrieachsen  $X'$  und  $Z'$ . Wir geben zunächst die Lösung für die Schnittkurven der Indikatrix mit der Ebene  $(a, c)$  monokliner Kristalle und hierauf die Spezialisierungen dieser Lösung für Kristalle höherer Symmetrie.

Kennt man  $q'^2$  in der Form (1), so bestehen ganz allgemein für den zu  $q'$  gehörigen Brechungsindex  $n$ , den Absorptionsindex  $\varkappa$  und den Absorptionskoeffizienten  $n\varkappa$  folgende einfache Beziehungen<sup>4</sup>:

$$3) \quad n = \frac{\cos \frac{1}{2} \Phi}{\sqrt[4]{Q^2 + P^2}}; \quad \varkappa = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Phi; \quad n\varkappa = \frac{\sin \frac{1}{2} \Phi}{\sqrt[4]{Q^2 + P^2}}; \quad \operatorname{tg} \Phi = \frac{P}{Q}$$

Da allgemein

$$4) \quad q' = \frac{1}{n'} = \frac{1}{n(1 - i\varkappa)}$$

ist, so wird in (2):

$$5) \quad q_x'^2 = -\frac{1 - \varkappa_x'^2 + 2i\varkappa_x'}{n_x'^2(1 + \varkappa_x'^2)^2}; \quad q_z'^2 = -\frac{1 - \varkappa_z'^2 + 2i\varkappa_z'}{n_z'^2(1 + \varkappa_z'^2)^2}$$

Setzen wir ferner in (2):

$$6) \quad \cos \varphi_x' = u + i v = \cos(\varphi_x + i \xi)$$

<sup>4</sup> Sie ergeben sich (vgl. P. Drude, Wied. Ann. 40. 1890. S. 667) aus dem Ansatz:

$$Q + iP = \rho e^{i\Phi} = \rho(\cos \Phi + i \sin \Phi)$$

Hieraus folgen:

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{P}{Q}; \quad \varrho^2 = Q^2 + P^2$$

$$q' = (\rho e^{i\Phi})^{\frac{1}{2}} = \sqrt[4]{\varrho}(\cos \frac{1}{2} \Phi + i \sin \frac{1}{2} \Phi) = \sqrt[4]{Q^2 + P^2}(\cos \frac{1}{2} \Phi + i \sin \frac{1}{2} \Phi)$$

$$\text{Da } q' = \frac{1}{n(1 - i\varkappa)} = \frac{1 + i\varkappa}{n(1 + \varkappa^2)} \text{ ist, so folgt:}$$

$$\frac{1}{n(1 + \varkappa^2)} = \sqrt[4]{Q^2 + P^2} \cos \frac{1}{2} \Phi; \quad \frac{\varkappa}{n(1 + \varkappa^2)} = \sqrt[4]{Q^2 + P^2} \sin \frac{1}{2} \Phi$$

Durch Auflösung dieser beiden letzten Gleichungen nach  $n$ ,  $\varkappa$  und  $n\varkappa$  ergeben sich die Beziehungen (3).

so folgt aus dem Additionstheorem des cos eines komplexen Arguments:

$$7) \quad u = \frac{e^{\xi} + e^{-\xi}}{2} \cos \varphi_x; \quad v = -\frac{e^{\xi} - e^{-\xi}}{2} \sin \varphi_x$$

wo  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Aus (6) und (7) ergibt sich nach leichter Zwischenrechnung:

$$8) \quad \begin{aligned} \cos^2 \varphi_{x'} &= \frac{1}{2} + \frac{e^{2\xi} + e^{-2\xi}}{4} \cos 2\varphi_x - i \frac{e^{2\xi} - e^{-2\xi}}{4} \sin 2\varphi_x \\ \cos^2 \varphi_{z'} = \sin^2 \varphi_{x'} &= \frac{1}{2} - \frac{e^{2\xi} + e^{-2\xi}}{4} \cos 2\varphi_x + i \frac{e^{2\xi} - e^{-2\xi}}{4} \sin 2\varphi_x \end{aligned}$$

Setzt man die Ausdrücke (5) und (8) in (2) ein, so liefert dort die Sondernung des Reellen vom Imaginären gemäß (1):

$$9) \quad \begin{aligned} Q &= \frac{1}{2} \left( \frac{1 - \alpha_{z'}^2}{n_{z'}^2 (1 + \alpha_{z'}^2)^2} + \frac{1 - \alpha_{x'}^2}{n_{x'}^2 (1 + \alpha_{x'}^2)^2} \right) \\ &+ \frac{e^{2\xi} + e^{-2\xi}}{4} \left( \frac{1 - \alpha_{z'}^2}{n_{z'}^2 (1 + \alpha_{z'}^2)^2} - \frac{1 - \alpha_{x'}^2}{n_{x'}^2 (1 + \alpha_{x'}^2)^2} \right) \cos 2\varphi_x \\ &+ \frac{e^{2\xi} - e^{-2\xi}}{2} \left( \frac{\alpha_{z'}}{n_{z'}^2 (1 + \alpha_{z'}^2)^2} - \frac{\alpha_{x'}}{n_{x'}^2 (1 + \alpha_{x'}^2)^2} \right) \sin 2\varphi_x \\ P &= \frac{\alpha_{z'}}{n_{z'}^2 (1 + \alpha_{z'}^2)^2} + \frac{\alpha_{x'}}{n_{x'}^2 (1 + \alpha_{x'}^2)^2} \\ &+ \frac{e^{2\xi} + e^{-2\xi}}{2} \left( \frac{\alpha_{z'}}{n_{z'}^2 (1 + \alpha_{z'}^2)^2} - \frac{\alpha_{x'}}{n_{x'}^2 (1 + \alpha_{x'}^2)^2} \right) \cos 2\varphi_x \\ &- \frac{e^{2\xi} - e^{-2\xi}}{4} \left( \frac{1 - \alpha_{z'}^2}{n_{z'}^2 (1 + \alpha_{z'}^2)^2} - \frac{1 - \alpha_{x'}^2}{n_{x'}^2 (1 + \alpha_{x'}^2)^2} \right) \sin 2\varphi_x \end{aligned}$$

Q und P sind hiermit explizit durch die Fortpflanzungsrichtung der Welle in der reellen Symmetrieebene dargestellt. Dabei sind  $n_{x'}$ ,  $\alpha_{x'}$ ,  $n_{z'}$ ,  $\alpha_{z'}$  die Brechungsindizes bzw. Absorptionsindizes für die beiden Wellen, welche sich senkrecht zu der betrachteten Symmetrieebene, also in der Symmetrieachse reeller Richtung fortpflanzen. Die Bedeutung der Winkel  $\varphi_x$  und  $\xi$  erhellt aus folgender Betrachtung: Für zwei verschiedene, in (a, c) liegende Fortpflanzungsrichtungen  $N_1$  und  $N_2$  seien die Richtungskosinus gegen  $X'$  und  $Z'$ :

$$\begin{aligned} \cos(N_1 X') &= \cos(\varphi_1 + i \xi_1); \quad \cos(N_1 Z') = \cos\left(\frac{\pi}{2} + \varphi_1 + i \xi_1\right) \\ \cos(N_2 X') &= \cos(\varphi_2 + i \xi_2); \quad \cos(N_2 Z') = \cos\left(\frac{\pi}{2} + \varphi_2 + i \xi_2\right) \end{aligned}$$

Man erhält damit für den Richtungskosinus zwischen  $N_1$  und  $N_2$ :

$$\begin{aligned}\cos(N_1 N_2) &= \cos(N_1 X') \cos(N_2 X') + \cos(N_1 Z') \cos(N_2 Z') \\ &= \cos(\varphi_1 + i \xi_1) \cos(\varphi_2 + i \xi_2) + \sin(\varphi_1 + i \xi_1) \sin(\varphi_2 + i \xi_2) \\ &= \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + i(\xi_1 - \xi_2))\end{aligned}$$

Da nun  $(N_1 N_2)$  ein reeller Winkel ist, muß  $\xi_1 - \xi_2 = 0$  sein, d. h.  $\xi$  in (9) beschreibt eine spezifische Eigenschaft des Kristalls und bleibt bei der Variation der Fortpflanzungsrichtung in (a, c) unverändert. Diese wird allein durch die Variation von  $\varphi_x$  beschrieben. Man erhält also alle möglichen Fortpflanzungsrichtungen in der reellen Symmetrieebene, wenn man  $\varphi_x$  von 0 bis  $2\pi$  variiert. Wie nun aus (9) ersichtlich ist, haben Q und P in bezug auf  $\varphi_x$  die Periode  $\pi$ , d. h. die Schnittkurven der komplexen Referenzflächen mit der reellen Symmetrieebene haben als einziges Symmetrieelement ein Symmetriezentrum: Nur Richtung und Gegenrichtung sind gleichwertig. Daher ist zur vollständigen Darstellung dieser Schnittkurven erforderlich und ausreichend,  $\varphi_x$  von 0 bis  $\pi$  zu variieren.

Bei verschwindender Absorption gehen die Beziehungen (9) und (3) in folgender Weise in das reelle Fresnel'sche Gesetz über: Für  $\varkappa = 0$  wird gemäß (3) zunächst  $\Phi = 0$ , damit ebenfalls gemäß (3) auch  $P = 0$  und daher gemäß (9) auch  $\xi = 0$ . Demnach reduziert sich der Ausdruck für Q in folgender Weise:

$$\begin{aligned}Q &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_z'^2} + \frac{1}{n_x'^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_z'^2} - \frac{1}{n_x'^2} \right) \cos 2\varphi_x \\ &= \frac{1}{n_z'^2} \cos^2 \varphi_x + \frac{1}{n_x'^2} \sin^2 \varphi_x\end{aligned}$$

Man erhält also nach (3):

$$10) \quad n = \frac{1}{\sqrt{\frac{\sin^2 \varphi_x}{n_x'^2} + \frac{\cos^2 \varphi_x}{n_z'^2}}}$$

Das ist das Fresnel'sche Gesetz für die Variation des Brechungsindex in einer Symmetrieebene vollkommen durchsichtiger Kristalle.

In Tab. 1 und Fig. 2 ist für den allgemeinen Fall starker Absorption ein Beispiel gemäß den Formeln (9) und (3) aus-

gewertet dargestellt. Die Abweichung des Brechungsindex gegen das Fresnel'sche Gesetz (10) ist in Tab. 1 durch Spalte 3 gegeben; in Fig. 2 ist das Fresnel'sche Gesetz für

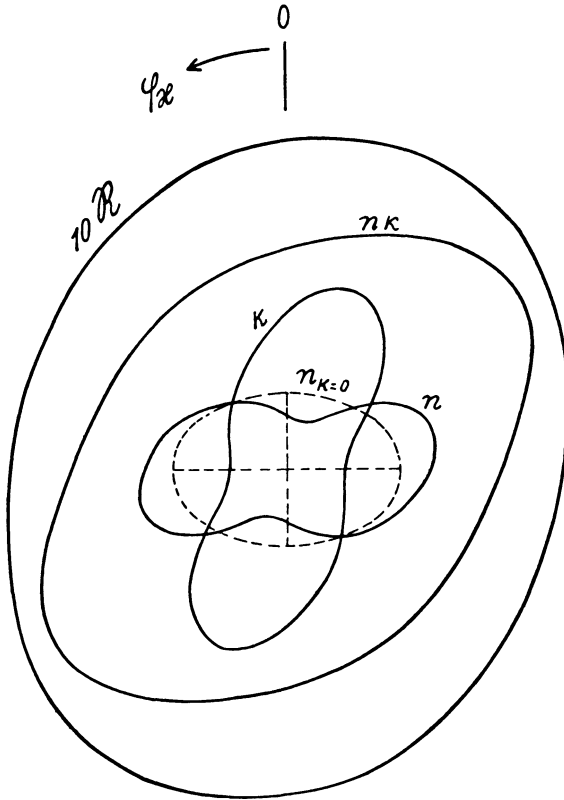


Fig. 2. Schnittkurven der komplexen Indikatrix monokliner Kristalle mit der Ebene der kristallographischen Hauptachsen a, c.

$$n'_{x'} = 2(1 - 3i)$$

$$n'_{z'} = 3(1 - 2i)$$

$$\xi = + \frac{\pi}{4}$$

Zum Vergleich ist punktiert die unter gleichen Bedingungen dem Fresnel'schen Gesetz für n bei fehlender Absorption entsprechende Schnittkurve eingezeichnet.

$n$  durch die punktierte Kurve dargestellt. Diese entspricht also der Schnittkurve der Indikatrix bei fehlender Absorption. Hinzugefügt in der Tabelle und in der Figur ist die uniradiale Reflexion  $R$  der Welle mit veränderlichem Brechungsindex; da in dem betrachteten Fall die Wellen streng linear polarisiert sind, gibt es auch streng reelle uniradiale Azimute.

Die Fig. 2 läßt ohne weiteres erkennen, daß jene oben genannten Befunde für schwach absorbierende und schwach doppelbrechende Kristalle nicht einmal angenähert und qualitativ auf Kristalle stärkerer Absorption übertragen werden dürfen. Aus unseren Darstellungen erkennt man folgende Besonderheiten: Die Abweichungen des Brechungsindex gegen das Fresnel'sche Gesetz sind sehr groß, teilweise positiv, teilweise negativ; die Maxima und Minima des Brechungsindex fallen nicht mit den Extremwerten bei fehlender Absorption zusammen, ja die Richtungen der Maxima und Minima stehen nicht einmal aufeinander senkrecht. Das Gleiche gilt für  $n$ ,  $n_x$  und für die zu dieser Welle gehörige uniradiale Reflexion  $R$ . Da die zweite Welle von  $\varphi$  unabhängige und konstante Parameter  $n$ ,  $x$  hat, so gilt auch für die Abhängigkeit des Gesamtreflexionsvermögens  $R_h$  von der Richtung  $\varphi$  die gleiche Unsymmetrie wie für die uniradiale Reflexion  $R$  der Welle mit veränderlichen Parametern. Je nach den Werten, welche dem dritten komplexen Hauptbrechungsindex  $n'_y$  zukommen, können in der Ebene (a, c) je zwei Richtungen auftreten, in denen die Werte eines der Parameter für beide Wellen gleich werden. Aber diese Richtungen sind optisch sonst in keiner Weise vor anderen Richtungen ausgezeichnet: Der Polarisationszustand der Wellen bleibt streng linear; denn wenn einer der Parameter für beide Wellen gleiche Werte annimmt, werden in derselben Richtung noch die Werte der anderen Parameter für beide Wellen verschieden sein. Es können also z. B. beide Wellen in einer Richtung genau gleiche uniradiale Reflexionen haben ( $R_1 = R_2$ ), ohne daß in dieser Richtung Isotropie vorhanden ist. Nur durch einen Zufall, der aber sehr wenig wahrscheinlich ist, könnten die Richtungen, in denen einer der Parameter für beide Wellen gleich wird, zusammenfallen mit den Richtungen,

in denen auch die anderen Parameter für beide Wellen gleich werden; dann wären allerdings diese ausgezeichneten Richtungen den optischen Achsen durchsichtiger Kristalle in jeder Hinsicht gleichwertig. Im allgemeinen gibt es aber solche nicht.

Tabelle 1.

Variation der optischen Parameter mit der Richtung in einer reellen Symmetrieebene, wenn die in dieser Symmetrieebene liegenden komplexen Symmetrieachsen komplexe Richtungen haben.

Beispiel:  $n'_{x'} = 2(1-3i)$   
 $n'_{z'} = 3(1-2i)$   
 $\xi = +\frac{\pi}{4}$

$\varphi_x$	n	$n-n_x = 0$	$\alpha$	$n\alpha$	R
0°	3,78	+ 0,78	<b>1,50</b>	5,67	0,725
10	<b>3,96</b>	+ 1,02	1,55	6,14	0,746
20	3,90	+ <b>1,10</b>	1,74	6,78	0,777
30	3,43	+ 0,81	2,16	7,40	0,815
40	2,63	+ 0,20	2,90	<b>7,64</b>	0,853
50	1,90	- 0,38	3,90	7,41	0,880
60	1,47	- 0,68	4,73	6,96	<b>0,892</b>
70	<b>1,30</b>	- <b>0,77</b>	<b>4,98</b>	6,50	0,890
80	1,30	- 0,71	4,68	6,10	0,877
90	1,40	- 0,60	4,12	5,79	0,857
100	1,57	- 0,45	3,54	5,55	0,832
110	1,77	- 0,29	3,03	5,37	0,806
120	2,01	- 0,14	2,60	5,24	0,780
130	2,27	- 0,00	2,26	5,15	0,756
140	2,56	+ 0,12	2,00	<b>5,11</b>	0,736
150	2,86	+ 0,24	1,79	5,12	0,722
160	3,17	+ 0,37	1,64	5,20	<b>0,714</b>
170	3,49	+ 0,55	1,54	5,37	0,715
180	3,78	+ 0,78	<b>1,50</b>	5,67	0,725

Woraus die in Fig. 2 ersichtlichen, bei stärkerer Absorption immer auftretenden ausgeprägten Asymmetrien sich herleiten, ist aus den Formeln (9) ohne weiteres erkennbar: aus dem Winkel  $\xi$ , d. h. aus der Komplexität der Richtungen von  $X'$  und  $Z'$ . Je kleiner  $\xi$  wird, um so mehr schwindet in (9)

der Einfluß der Glieder mit  $\sin 2 \varphi_x$ ; wird  $\xi = 0$ , so besitzen Q und P nicht nur die Periode  $\pi$ , sondern sie werden außerdem zu  $\varphi_x = 0$  und  $\varphi_x = \frac{\pi}{2}$  symmetrisch. Dadurch werden nicht nur die Asymmetrien gegen das Fresnel'sche Gesetz vollständig beseitigt, sondern es werden auch die Abweichungen von n gegen das reelle Fresnel'sche Gesetz zahlenmäßig außerordentlich stark vermindert. Für den Spezialfall  $\xi = 0$  kann man die Ausdrücke Q und P, wie aus (9) leicht erkennbar, in der Form schreiben:

$$11) \quad \begin{aligned} Q_{\xi=0} &= \frac{1 - x_z'^2}{n_z'^2(1 + x_z'^2)^2} \cos^2 \varphi_x + \frac{1 - x_x'^2}{n_x'^2(1 + x_x'^2)^2} \sin^2 \varphi_x \\ P_{\xi=0} &= \frac{2 x_z'}{n_z'^2(1 + x_z'^2)^2} \cos^2 \varphi_x + \frac{2 x_x'}{n_x'^2(1 + x_x'^2)^2} \sin^2 \varphi_x \end{aligned}$$

Man sieht diesen Formeln schon äußerlich die größere formale Analogie zum Fresnel'schen Gesetz an. Mit dieser Spezialisierung  $\xi = 0$  sind wir bereits im Bereiche rhombischer Kristalle; denn für diese werden die Richtungen aller drei optischer Symmetrieachsen reell, und die Referenzflächen haben drei reelle Symmetrieebenen<sup>4</sup>. Die Formeln (11) werden nun auf alle drei Ebenen der kristallographischen Hauptachsen anwendbar.

In Tab. 2 und Fig. 3 ist ein solcher Schnitt der Indikatrix unter sonst genau denselben Bedingungen wie früher, nur mit dem Unterschiede  $\xi = 0$ , dargestellt. Das Bild hat sich gegenüber Fig. 2 vollständig verändert. Die Schnittkurven haben jetzt sämtlich zwei aufeinander senkrechte Symmetrieachsen. Alle Parameter haben Extremalwerte für die Richtungen  $\varphi_x = 0$  und  $\varphi_x = \frac{\pi}{2}$ . In diesen Richtungen sind die Abweichungen von n gegen das reelle Fresnel'sche Gesetz Null; in den anderen Richtungen sind die Differenzen  $n - n_x = 0$  nur noch klein, verglichen mit den Verhältnissen bei monoklinen Kristallen. Für das Auftreten von Richtungen mit

<sup>4</sup> Berücksichtigt ist hier nur die Gestalt der Referenzflächen, die Symmetrie des gesamten optischen Verhaltens rhombischer absorbierender Kristalle ist wahrscheinlich niedriger.



gleichen Parameterwerten für beide Wellen und für die Bedeutung solcher Richtungen gilt indes hier genau das gleiche wie bei monoklinen Kristallen.

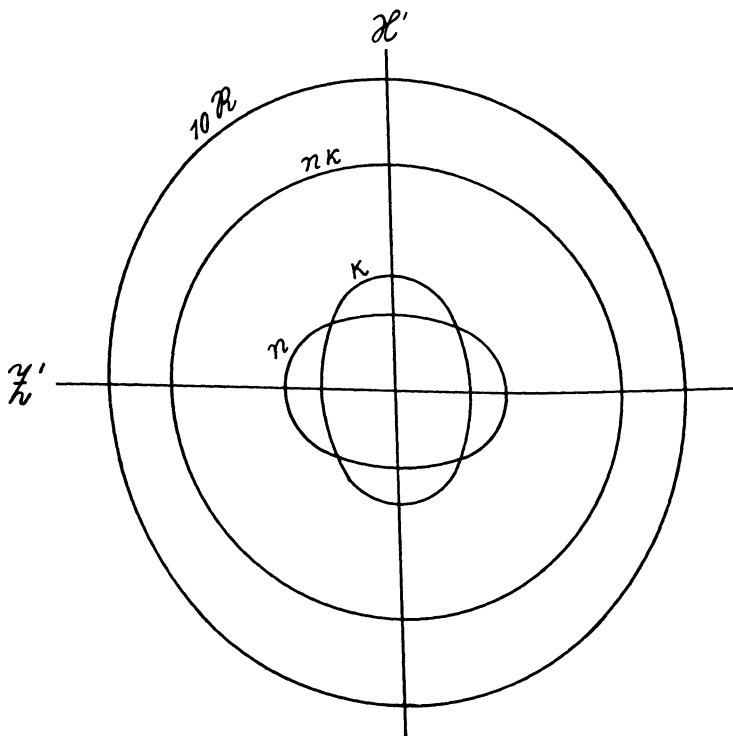


Fig. 3. Schnittkurven der komplexen Indikatrix rhombischer Kristalle mit einer der Ebenen der kristallographischen Hauptachsen.

$$\begin{aligned} n'_{x'} &= 2(1-3i) \\ n'_{z'} &= 3(1-2i) \\ \xi &= 0 \end{aligned}$$

Die dem Fresnel'schen Gesetz für  $n$  unter gleichen Bedingungen entsprechende Schnittkurve ist nicht eingezeichnet. Sie weicht nur sehr wenig von der wahren Schnittkurve ab (vgl. Tab. 2), liegt innerhalb derselben und berührt sie in den vier Scheitelpunkten.

Von besonderem Interesse wird für rhombische Kristalle die Frage, ob die Parameter bei Veränderung der Fortpflanzungsrichtung von  $\varphi_x = 0$  nach  $\varphi_x = \frac{\pi}{3}$  sich innerhalb

Tabelle 2.

Variation der optischen Parameter mit der Richtung in einer reellen Symmetrieebene, wenn die in dieser Symmetrieebene liegenden komplexen Symmetrieachsen reelle Richtungen haben.

$$\text{Beispiel: } n'_{x'} = 2(1-3i)$$

$$n'_{z'} = 3(1-2i)$$

$$\xi = 0$$

$\varphi_x$	$n$	$n - n_{\kappa=0}$	$\kappa$	$n\kappa$	R
$0^0$	<b>3,00</b>	0	<b>2,00</b>	<b>6,00</b>	<b>0,769</b>
10	2,97	+ 0,02	2,02	6,01	0,771
20	2,88	+ 0,07	2,09	6,02	0,776
30	2,74	+ 0,12	2,21	6,04	0,783
40	2,57	+ <b>0,13</b>	2,36	6,05	0,792
50	2,39	+ 0,11	2,53	6,05	0,801
60	2,21	+ 0,06	2,71	6,04	0,811
70	2,11	+ 0,04	2,86	6,02	0,816
80	2,03	+ 0,01	2,96	6,01	0,821
90	<b>2,00</b>	0	<b>3,00</b>	<b>6,00</b>	<b>0,822</b>

und symmetrisch.

dieses Winkelbereiches monoton verändern, oder ob auch noch für Zwischenwerte von  $\varphi$  Extremalwerte der Parameter auftreten können.

Die etwas komplizierte Untersuchung der Ausdrücke  $\frac{\partial n}{\partial \varphi}$ ,  $\frac{\partial \kappa}{\partial \varphi}$ ,  $\frac{\partial n\kappa}{\partial \varphi}$ ,  $\frac{\partial R}{\partial \varphi}$  lehrt folgendes: Bei rhombischen Kristallen verläuft der Absorptionsindex  $\kappa$  zwischen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  immer monoton. Der Brechungsindex  $n$  verläuft in der Regel monoton; nur in Sonderfällen, wenn  $n_{\varphi=0}$  und  $n_{\varphi=\frac{\pi}{2}}$  nahezu gleich sind, können bei stärkerer Absorption Extremalwerte von  $n$  außer für  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  auch noch für Zwischenwerte von  $\varphi$  auftreten. Der Absorptionskoeffizient  $n\kappa$  besitzt häufig auch für Zwischenwerte von  $\varphi$  Extremalwerte (siehe z. B. in Tab. 2). Die uniradiale Reflexion  $R$  und die Gesamtreflexion  $R_h$  verläuft in der Regel monoton. Die Abweichungen von  $n$  gegen das Fresnel'sche Gesetz sind, soweit zu übersehen, immer positiv; sie verschwinden für  $\varphi = 0$

und  $\varphi = \frac{\pi}{4}$ ; die größte Abweichung liegt in der Regel nicht bei  $\varphi = 45^\circ$ .

Diese Ergebnisse stimmen nicht überein mit einem von F. Pockels<sup>5</sup> in seinem bekannten Lehrbuch im Anschluß an die schon eingangs genannte graphische Konstruktion von P. Drude für einen rhombischen Kristall starker Absorption durchgearbeiteten Beispiel. Dort ist bei der Durchführung der Konstruktion ein Irrtum unterlaufen, so daß auch für die Richtungen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  Abweichungen von  $n$  gegen das Fresnel'sche Gesetz in Erscheinung treten und außerdem alle Abweichungen negativ werden. Das falsche Ergebnis rührt daher, daß beim Übergang zum reellen Fresnel'schen Gesetz in dem Ansatz  $q'^2 = a + ib$  wohl  $b$  annulliert, aber  $a$  unverändert belassen wurde. In Wirklichkeit hängt auch  $a$  von  $\kappa$  ab und ändert mit  $\kappa = 0$  seinen Wert.

Im tetragonalen, hexagonalen und trigonalen System ist jede durch die kristallographische Hauptachse gehende Ebene eine reelle Symmetrieebene der Referenzflächen. Unsere Formeln sind also hier auf jeden „Hauptschnitt“ anwendbar. Formal vereinfacht sich dabei an den Formeln gegenüber rhombischen Kristallen nichts mehr; nur ist

$$\begin{aligned} n_{x'} &= n_\epsilon & n_{z'} &= n_\omega \\ \kappa_{x'} &= \kappa_\epsilon & \kappa_{z'} &= \kappa_\omega \end{aligned}$$

$\varphi_x$  ist dann der Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung der Wellen und der kristallographischen  $c$ -Achse. Da hier der dritte komplexe Hauptbrechungsindex die Werte  $n_{y'} = n_\omega$ ,  $\kappa_{y'} = \kappa_\omega$  hat, sind die Referenzflächen Rotationsflächen. Infolgedessen ist hier die Richtung  $c$  unter allen Umständen eine Richtung mit gleichen Werten sämtlicher Parameter für beide Wellen, d. h. sie ist eine optische Achse von gleicher Bedeutung und gleichen Eigenschaften wie bei durchsichtigen Kristallen. Die Abweichungen des Brechungsindex der außerordentlichen Welle vom Fresnel'schen Gesetz bleiben aber

<sup>5</sup> F. Pockels, Lehrbuch der Kristallographik. Leipzig und Berlin 1906. S. 402.

in derselben Größe bestehen wie in den Hauptebenen rhombischer Kristalle; denn die formalen Beziehungen (11) und (3) bleiben für beide Symmetrieklassen vollständig dieselben. Die Fig. 3 stellt also in gleicher Weise die Verhältnisse in einem Hauptschnitt tetragonaler, hexagonaler oder trigonaler Kristalle dar wie in den drei Hauptebenen rhombischer Kristalle.

In den absorbierenden Kristallen des isometrischen Systems gibt es Abweichungen gegen das Fresnel'sche Gesetz nicht.

---

# Optische Messungen an Antimonglanz.

Von

ARNOLD CISSARZ, Freiburg/Br.

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Freiburg i. Br.  
[seit 1926] Nr. 63.)

Mit 2 Textabbildungen und 1 Tabellenbeilage.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	137
1. Vorwort . . . . .	137
2. Die optischen Konstanten absorbierender Kristalle . . . . .	139
3. Frühere Untersuchungen über zweiachsige, absorbierende Kristalle . . . . .	139
4. Material für die vorliegende Untersuchung . . . . .	140
5. Ziel der Untersuchung . . . . .	141
II. Das Meßverfahren mit dem Spaltnikrophotometer nach Berek	142
III. Untersuchungsergebnisse . . . . .	146
1. Die Hauptreflexionswerte und die Bireflexion von Antimon- glanz . . . . .	146
2. Die „Achsen der Reflexionsisotropie“ bei Antimonglanz und ihre Lage im Kristall . . . . .	151
3. Der optische Charakter zweiachsiger absorbierender Kristalle	153
4. Der Hauptschnitt $R_\alpha/R_\gamma$ des komplexen Indexellipsoids von Antimonglanz . . . . .	153
5. Versuch einer Berechnung von Brechungsindex und Ab- sorptionsindex aus den Reflexionswerten in Luft und in Öl in Anschliffen . . . . .	156
6. Versuch einer Bestimmung der Anschliffrichtung durch Messung der uniradialen Reflexionswerte . . . . .	158
IV. Zusammenfassung . . . . .	160

Kürzlich hat M. Berek auf Grund einer Anregung von H. Schneiderhöhn eine neue Methode der Reflexionsmessung in Anschliffen entwickelt (Lit. 1) und hierfür ein neues Spaltnikrophotometer konstruiert. Mit diesem Instrument läßt sich das Reflexionsvermögen eines Minerals unmittelbar

u. d. M. bestimmen. Diese neue Methode der Reflexionsmessung in Anschliffen soll daher eine Grundlage der jungen quantitativen Erzmikroskopie bilden, d. h. sie soll gestatten, das Reflexionsvermögen opaker Mineralien, die bisher nur qualitativ bestimmt werden konnten, zu erfassen, und auf diesem Wege quantitative Vergleichszahlen zur Erkennung und Diagnose solcher Mineralien geben. Für nahezu alle opaken Mineralien sind solche Reflexionswerte nach dem Berek'schen Verfahren durch H. Schneiderhöhn und Verf. gemessen worden und im „Lehrbuch der Erzmikroskopie“ von H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr (Lit. 2) zusammengestellt. Für derartige rein diagnostischen Zwecke ist es zunächst einmal nur erforderlich, daß alle Werte auf eine Basis bezogen werden und daß das Meßverfahren differenziert genug ist, um solche Vergleiche zu gestatten. Es ist hierbei zwar anzustreben, aber nicht unbedingt erforderlich, daß diese Vergleichszahlen auch dem genauen absoluten Reflexionsvermögen eines opaken Minerals entsprechen. Auf solcher Grundlage fußt die Untersuchung von H. Frick (Lit. 3). Mit der neuen Methode von Berek lassen sich nun die Reflexionswerte genauer erfassen. Sie entsprechen ziemlich genau dem absoluten Reflexionsvermögen. Theoretisch lassen sich auf diesem Wege sogar die genauen Absolutwerte bestimmen. Praktisch ergeben sich hierbei allerdings noch gewisse Schwierigkeiten, auf die später eingegangen werden soll. Diese Schwierigkeiten sind allerdings äußerer Art und beruhen nicht auf der Methode als solcher. Sie werden auch in absehbarer Zeit zu beheben sein.

Es lag nun nahe, diese zunächst einmal rein diagnostisch verwertete Berek'sche Methode auch für genaue Bestimmungen optischer Konstanten opaker Mineralien anzuwenden. Wir schlagen für diese Untersuchungen am besten denselben Weg ein, der bei der Untersuchung durchsichtiger Mineralien gegangen wurde und suchen zunächst einmal die Konstanten nur eines besonders ausgezeichneten opaken Minerals gründlich kennenzulernen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Koenigsberger und Herrn Prof. Berek für zahlreiche Anregungen im Verlauf der Untersuchung zu danken. Herrn Prof. V. Gold-

schmidt-Heidelberg bin ich für die Überlassung von Untersuchungsmaterial zu Dank verpflichtet, sowie Herrn Dr. Ganter für seine Hilfe bei der mathematischen Umformung der Gleichungen. Herrn Prof. Schneiderhöhn danke ich für die Anregung, mich mit diesen Fragen zu beschäftigen.

### Die optischen Konstanten bei absorbierenden Kristallen.

Bei den nichtabsorbierenden, durchsichtigen Kristallen stellt der Brechungsexponent eine wichtige, leicht bestimmbare optische Konstante vor. Mit seiner Hilfe können wir auf einfache Art die Schwingungsverhältnisse in diesen Medien darstellen. Bei den absorbierenden Kristallen ist das Reflexionsvermögen (RV.) die einzige optische Konstante, die wir heute durch direkte Messung bestimmen können. Die Höhe dieses Reflexionsvermögens ist nun aber vom Brechungsexponenten und vom Absorptionsindex abhängig. Beide verändern sich mit der Richtung unabhängig voneinander. Das Reflexionsvermögen ist also eine komplexe Größe, die sich aus zwei unabhängig voneinander variablen Werten zusammensetzt. Schon hieraus zeigt sich, daß die einfachen Schwingungsgesetze nichtabsorbierender Kristalle auf die absorbierenden nicht ohne weiteres anwendbar sein werden.

An Stelle der drei Hauptbrechungsindizes  $n_a < n_\beta < n_\gamma$  messen wir also bei zweiachsigen absorbierenden Kristallen die drei Hauptreflexionswerte  $R_a < R_\beta < R_\gamma$ . Es ist anzunehmen, daß sie, ebenso wie die drei Hauptbrechungsindizes, wenigstens bei rhombischen Kristallen, mit den drei Kristallhauptachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  zusammenfallen werden. Alle bisherigen Untersuchungen konnten diese Annahme bestätigen.

### Frühere Untersuchungen über zweiachsige, absorbierende Kristalle.

Nur für wenige Mineralien wurden bisher Messungen des Reflexionsvermögens gemacht und diese wenigen Untersuchungen beschränken sich auf die Messung einzelner Richtungen. Alle drei Hauptreflexionswerte waren aber für kein zweiachsiges, stärker absorbierendes (opakes) Mineral bekannt. Experimentell gefundene Daten über das komplexe Indexellipsoid solcher Mineralien, wie es sich aus dem Reflexions-

vermögen in verschiedenen Richtungen konstruieren läßt, fehlen noch vollständig. Über solche Bezugsflächen sind nur einige Entwicklungen von W. Voigt und F. Pockels (Lit. 10) vorhanden, die sich allerdings zunächst einmal nur auf schwach absorbierende Kristalle beziehen. So steht die Frage noch offen, wie weit sich diese Entwicklungen auf die stärker absorbierenden Kristalle anwenden lassen.

Von praktischen Messungen des Reflexionsvermögens zweiachsiger absorbierender Kristalle liegen nur einige Angaben über Antimonglanz vor. Grundlegende Messungen dieser Art wurden von P. Drude (Lit. 4), E. C. Müller (Lit. 5) und J. Königsberger (Lit. 6) durchgeführt. Antimonglanz erwies sich für diese Untersuchungen deshalb als besonders geeignet, weil seine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach 010 es gestattet, ohne weitere Vorbehandlung spiegelnde Platten herzustellen, die unmittelbar zur Messung benutzt werden können. Allerdings läßt sich natürlich auf solchen Spaltflächen nur das Reflexionsvermögen von zwei Hauptrichtungen bestimmen. Die dritte Richtung blieb unbekannt und es blieb auch unbekannt, ob diese dritte Richtung dem größten, mittleren oder kleinsten Reflexionsvermögen entspricht.

#### Material für die vorliegende Untersuchung.

Auch für die vorliegende Untersuchung wurde Antimonglanz als Untersuchungsmaterial gewählt. Einerseits erleichtert seine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach 010 die Orientierung der Schiffe außerordentlich, andererseits war zu vermuten, daß die bei qualitativen Untersuchungen nachgewiesene extrem hohe Bireflexion die optischen Verhältnisse besonders gut hervortreten läßt. Ferner ist bei Antimonglanz der Absorptionsindex nicht übermäßig hoch. Hutchinson (Lit. 9) konnte nachweisen, daß Antimonglanz in geringen Schichtdicken für Strahlen im äußersten Rot durchlässig wird. Es war also wahrscheinlich, daß sich die Voigt'schen Entwicklungen für schwach absorbierende Kristalle in erster Annäherung noch auf ihn anwenden lassen, was die Untersuchung auch bestätigen konnte.

Da auf der Spaltfläche nur zwei der Hauptrichtungen bestimmt werden können, wurden für die Untersuchung polierte



Anschliffe benutzt. Solche Anschliffe lassen sich in jeder beliebigen Richtung herstellen. Hiermit können wir also die optischen Verhältnisse in den verschiedensten Kristallrichtungen studieren. Es mag allerdings vorausgeschickt werden, daß die im Anschliff gemessenen Reflexionswerte tiefer liegen, als die auf der Spaltfläche bestimmten.

Auf eine Schwierigkeit ist in diesem Zusammenhang noch hinzuweisen. Antimonglanz ist ein Mineral, das außerordentlich leicht Verbiegungen und Translationen aufweist. Vor der Verwendung solcher gestörter Kristalle für die Bestimmung optischer Konstanten muß man sich sehr in acht nehmen, da Fehlmessungen sehr leicht möglich sind. Man darf also nur Kristalle verwenden, die vollkommen ebene, spiegelnde Spaltflächen aufweisen. Solche Kristalle sind bei Antimonglanz ziemlich selten. Da aus diesen Gründen das Antimonglanzmaterial unserer Sammlung nicht ausreichte, überließ mir Herr Prof. V. Goldschmidt-Heidelberg einen sehr schönen großen und ebenen Kristall für meine Untersuchungen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte.

#### Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Die Kenntnis der optischen Konstanten absorbierender Kristalle ist nun für die sich entwickelnde quantitative Ermikroskopie unbedingt notwendig geworden. Die Bestimmung dieser Konstanten ist allerdings wesentlich langwieriger, als die Bestimmung der Konstanten durchsichtiger Kristalle. Bei den letzteren können wir die optischen Erscheinungen im Interferenzbild in vielen Richtungen zu gleicher Zeit in einem Schnitte beobachten. Bei den opaken absorbierenden Kristallen lassen sich solche Interferenzbilder nicht herstellen. Bei ihnen können wir in jedem Schnitt nur die beiden uniradialen Reflexionswerte bestimmen. Wir müssen also eine sehr große Anzahl einzelner Schnitte untersuchen, um ein Gesamtbild der Schwingungsverhältnisse zu erhalten.

Die vorliegende Untersuchung stellt sich also zur Aufgabe, möglichst alle optischen Konstanten, die sich durch Messung des Reflexionsvermögens bestimmen lassen, für Antimonglanz im Anschliff anzugeben. So konnten erstmalig für ein zweiachsiges absorbierendes Mineral alle drei

Hauptreflexionswerte und die zugehörigen Bireflexionen bestimmt werden. Ebenso war es möglich, den wichtigsten Hauptschnitt des komplexen Indexellipsoides von Antimonglanz durch Messung zu bestimmen. Andere Untersuchungen, wie z. B. die Berechnung des Brechungsindex aus dem Reflexionsvermögen in Luft und in Öl erwiesen sich allerdings im Anschluß als undurchführbar.

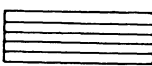
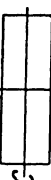

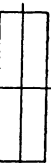

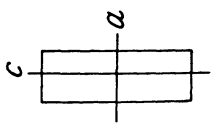
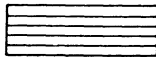
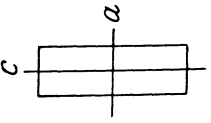
### Das Meßverfahren.

Es würde hier zu weit führen, in allen Einzelheiten auf das Prinzip der Berek'schen Methode einzugehen. Es kann hier auf die kürzlich erschienene Arbeit von ihm (Lit. 1) verwiesen werden. Die von ihm gewählten Bezeichnungen sind auch stets in der vorliegenden Untersuchung verwandt worden. Zum Verständnis sind aber noch einige Bemerkungen über das in dieser Untersuchung angewandte Meßverfahren zu machen.

Will man mit dem Berek'schen Photometerokular das mittlere Reflexionsvermögen eines Minerals im Anschluß bestimmen, so bringt man das Präparat zunächst bei + Nicols in eine der beiden besten Auslöschungslagen (Objektazimut  $\delta_1 = 0$  oder  $\delta_1 = \frac{\pi}{2}$ ). Darauf bringt man den Polarisator in das Azimut  $\frac{\pi}{2}$  ( $45^\circ$ ) und mißt nach Ausschaltung des Analysators unmittelbar das mittlere Reflexionsvermögen  $R_{1-2}$ .

Wollen wir aber in orientierten Kristallschnitten die Hauptreflexionswerte  $R_\alpha < R_\beta < R_\gamma$  und die Hauptbireflexion  $R_\gamma - R_\alpha$  ermitteln, so wird das RV. in den verschiedenen Schnitten auf folgende Art gemessen: Zunächst bringen wir das Präparat wieder in eine Auslöschungslage, lassen aber nun den Polarisator in der Normallage  $\chi_\epsilon = 0$  und messen mit ausgeschaltetem Analysator das RV. für das Objektazimut  $\delta_1 = 0$  (Fig. 1 a) und erhalten einen Wert  $R'$  für das RV. einer der beiden Kristallachsen. Darauf drehen wir den Polarisator in die zweite Normallage  $\chi_\epsilon = \frac{\pi}{2}$ , ohne das Objektazimut  $\delta_1 = 0$  zu verändern (Fig. 1 b) und erhalten einen Wert  $R''$  für das RV. der zweiten Kristallachse. Nun bringen wir das Präparat in das Objektazimut  $\delta_1 = \frac{\pi}{2}$ , ohne

die Polarisatorlage  $\chi_\varepsilon = \frac{\pi}{2}$  zu verändern (Fig. 1 c) und erhalten einen zweiten Wert  $R'''$  für das RV. der ersten Kristallrichtung. Schließlich drehen wir den Polarisator wieder in die Normal-

$\chi_\varepsilon = 0$			$d_1 = \frac{\pi}{2}$	d
$\chi_\varepsilon = \frac{\pi}{2}$			$d_1 = \frac{\pi}{2}$	c
$\chi_\varepsilon = \frac{\pi}{2}$			$d_1 = 0$	b
$\chi_\varepsilon = 0$			$d_1 = 0$	a
<i>Polarisatorazimut</i>		<i>Objektazimut</i>		
				<i>Fig. 1.</i>

lage  $\chi_\varepsilon = 0$  und erhalten nun einen zweiten Wert  $R''$  für die zweite Kristallachse (Fig. 1 d). Die Reihenfolge der Messungen kann natürlich beliebig vertauscht werden, jedoch empfiehlt

es sich, stets dieselbe Reihenfolge zu nehmen, da sich die Werte überschneiden können und dann Verwechslungen möglich sind.

Die uniradialen Reflexionsvermögen<sup>1</sup> sind dann

$$R_h = \frac{R' + R'''}{2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{R' + R''''}{2}$$

Die Bireflexion berechnet sich dann aus:

$$\Delta R_h = \left( \frac{R' + R'''}{2} - \frac{R'' + R''''}{2} \right).$$

Meßgenauigkeit. Der Vergleich der beiden Lichtanteile erfolgt in der Berek'schen Apparatur mittels eines etwas modifizierten Lummer-Brodhun'schen Würfels. Nach Lummer und Brodhun (Lit. 7) kann man mit diesem Würfel eine Meßgenauigkeit von 0,2—0,3 % erzielen. Um möglichst genaue Werte bei den vorliegenden Untersuchungen zu erhalten, wurde für jeden Meßwert das Mittel aus 10—20 Einzeleinstellungen genommen. Für genauere Angaben ist es unbedingt erforderlich, so viele Messungen zu machen, da sonst die Fehler zu groß werden. Auch die Erfahrungen, die wir mit der Apparatur von Berek gemacht haben, ergaben bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln eine Meßgenauigkeit von ungefähr 0,3 %. Für Vergleichsuntersuchungen zur Diagnostik von Erzmineralien ist diese Meßgenauigkeit bei weitem ausreichend. Sie ist es aber nicht, jedenfalls nicht in allen Fällen, für manche optischen Untersuchungen und Berechnungen, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Filter. Alle Untersuchungen wurden mit Grün-, Orange- und Rotfilter durchgeführt. Als Grünfilter diente ein Lifafilter Nr. 370, das Wellenlängen zwischen 450 und 560  $\mu\mu$  durchläßt und dessen Schwerpunktswellenlängen 510—560  $\mu\mu$  sind. Für Orange wurde Lifafilter Nr. 213 benutzt, dessen Schwerpunktswellenlängen 580—590  $\mu\mu$  sind und dessen Durchlässigkeit  $> 550 \mu\mu$  ist. In Rot wurde mit einem normalen Dunkelkammerfilter mit einer Durchlässigkeit zwischen 610 und 710  $\mu\mu$  und einem Schwerpunkt um 665  $\mu\mu$  gemessen.

Eichkurven. Die Eichkurven wurden nach dem Vorschlag von Berek in Luft für jedes Filter einzeln mittels

---

<sup>1</sup> Neuerdings schlägt Berek eine etwas andere Berechnungsart vor (Lit. 1).

einer Quarzplatte  $c$ , deren RV. sich unmittelbar aus der Reflexionsformel mit Hilfe des Brechungsexponenten berechnen läßt. Für genaue Untersuchungen kann allerdings hier schon eine Fehlerquelle eintreten. Da Quarz einen recht niedrigen Brechungsexponenten hat, ist das RV. auch nur sehr gering (4,6147 für grün). Ein kleiner Meßfehler vervielfältigt sich also bei Bestimmung höherer RV. Unsere Kurven sind daher mittels der durch Hagen und Rubens (Lit. 8) für verschiedene Wellenlängen genau bestimmten Brashearlegierung nachgeprüft.

Zur Messung in Zedernholzöl werden die Eichkurven nach Berek mittels reinem ged. Platin hergestellt. Hierbei tritt aber eine wesentliche Schwierigkeit auf. Zunächst schwanken die in der Literatur angegebenen Reflexionswerte von Platin recht stark. Berek hat alle diese Werte kurvenmäßig aufgetragen und gibt die wahrscheinlichsten als Eichwerte an. Ganz sicher sind wir aber nicht, daß es sich um die wahren Absolutwerte handelt, die wir für genaue optische Untersuchungen unbedingt brauchen. Ferner ist es uns bis heute trotz aller Versuche und Erfahrungen im Schleifen und Polieren von Erzmineralien noch nicht gelungen, einen einwandfreien, von feinsten Kratzern freien Anschliff von ged. Platin herzustellen. Gerade diese feinsten Kratzer bedingen aber bei der Messung, daß das RV. zu tief gemessen wird. Wir erhalten also Eichkurven, die nicht ganz genau dem absoluten RV. entsprechen. Für rein diagnostische Zwecke ist der hieraus sich ergebende Fehler völlig unerheblich, bei genauen Untersuchungen auf optischen Konstanten spielt er aber, wie wir später noch sehen werden, eine ausschlaggebende Rolle. Sicher wird es mit der Zeit möglich sein, diesen Fehler zu beheben. Am besten wird es sein, die Eichung der Apparatur in Öl mit einem durchsichtigen Mineral von hohem Brechungsexponenten und fehlenden oder sehr geringen Absorptionsindex, dessen RV. allein vom Brechungsexponenten abhängig ist, durchzuführen. Hierfür muß dann allerdings am selben Kristall der Brechungsexponent für die verschiedenen Wellenlängen äußerst genau bestimmt werden, da sonst neue Fehler auftreten. Zur Durchführung dieser Eichung ist leider unsere Apparatur vorläufig noch zu lichtschwach.

Es wird daher im folgenden davon abgesehen, die Reflexionswerte in Öl anzugeben, da sie für diese Untersuchungen zu ungenau sein werden.

### Die Hauptreflexionswerte und die Bireflexion von Antimonglanz.

Zur Bestimmung der 3 Hauptreflexionswerte und der Hauptbireflexionen von Antimonglanz wurden orientierte Schnitte nach 100, 010 und 001 hergestellt. In jedem dieser Schnitte wurde das RV. in der oben angegebenen Weise in den beiden Hauptrichtungen gemessen. Ebenso wurden die Werte auf vollkommen frischen, geraden Spaltflächen bestimmt. In einem Schnitt // 010 lassen sich also, ebenso wie auf der Spaltfläche, die Werte für das RV. in Richtung der beiden Kristallachsen a und c bestimmen. In einem Schnitt // 100 bestimmt man b und c und in einem Schliff // 001 das RV. für die Achsen a und b. Die bei diesen Messungen erhaltenen Werte sind in Zahlentafel I zusammengestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen sie im allgemeinen gut überein.

Aus diesen Messungen ergibt sich also folgendes:

1. Das RV. in Luft ist auf der Spaltfläche wesentlich höher als im Anschliff. Die Differenz ist in der Richtung c für grün 5,4, für orange 5,3, für rot 4,6, für die Richtung a in grün 3,7, in orange 2,4 und in rot 2,5. Beide Richtungen sind also nicht gleichmäßig herabgesetzt. Die Differenz ist für die Richtung c größer als für a. Hieraus ergibt sich demnach, daß durch den Schleif- und Polierprozeß bei Antimonglanz eine Oberflächenveränderung eintritt, die sich im RV. nicht gleichmäßig auswirkt, sondern von Richtung und Wellenlänge abhängig ist. Es wechselt also auch die Differenz des RV. für die verschiedenen Lichtarten, jedoch auch hier für beide Richtungen ungleichartig. Für kleinere Wellenlängen ist die Differenz höher als für größere, was auf Grund des ebenfalls mit steigender Wellenlänge fallenden Brechungsexponenten theoretisch auch zu erwarten ist. Mit der ausgezeichneten Translation nach 010 dürfte diese Erscheinung nicht zusammenhängen. Läßt man eine frische Spaltfläche von Antimonglanz an der Luft stehen, so verändert sie sich

Zahlentafel I. Die 3 Hauptreflexionswerte von Antimonglanz in den verschiedenen Kristallhaupt schnitten.

Kristallachse		a			b			c			
Polarisatorazimut $\chi_{\epsilon}$		0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$
Objektazimut $\delta_1$		$\frac{\pi}{2}$ bezw. 0	0 bezw. $\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$
Bezeichnung des Reflexionsvermögens		R'' bezw. R'	R'''' bezw. R'''	R''	R''''	R''	R''''	R'	R'''	R'	R''
Spaltfläche // 010 . . .		48,5 %	36,0 %	42,3 %	—	—	—	58,0 %	40,5 %	—	49,3 %
Anschliff // 010 . . .		46,0 %	31,2 %	38,6 %	—	—	—	49,8 %	38,0 %	—	43,9 %
Anschliff // 100 . . .		—	—	—	34,2 %	23,7 %	29,0 %	49,3 %	36,3 %	—	42,8 %
Anschliff // 001 . . .		45,6 %	31,2 %	38,4 %	35,8 %	24,5 %	30,2 %	—	—	—	—
Spaltfläche // 010 . . .		42,7 %	30,5 %	36,6 %	—	—	—	51,3 %	34,9 %	—	43,1 %
Anschliff // 010 . . .		41,0 %	27,5 %	34,2 %	—	—	—	44,5 %	31,1 %	—	37,8 %
Anschliff // 100 . . .		—	—	—	30,0 %	20,6 %	25,3 %	42,3 %	30,0 %	—	36,1 %
Anschliff // 001 . . .		40,8 %	27,4 %	34,1 %	31,0 %	21,8 %	26,4 %	—	—	—	—
Spaltfläche // 010 . . .		42,2 %	28,8 %	35,5 %	—	—	—	48,5 %	31,5 %	—	40,0 %
Anschliff // 010 . . .		39,0 %	25,6 %	32,0 %	—	—	—	42,2 %	28,5 %	—	35,4 %
Anschliff // 100 . . .		—	—	—	28,9 %	19,7 %	24,3 %	40,0 %	28,0 %	—	34,0 %
Anschliff // 001 . . .		38,3 %	26,5 %	32,4 %	29,9 %	19,9 %	24,9 %	—	—	—	—

\*10

schon nach 1—2 Stunden und zeigt geringeres RV. Chemische Einwirkungen dürften also hier die vorwiegende Ursache sein.

Besonders zu beachten ist aber, daß die Unterschiede bei der Messung in Öl ganz oder wenigstens nahezu ganz verschwinden. Hier findet man im Anschliff und auf der Spaltfläche nahezu dieselben Werte. Diese Tatsache ist für die auf S. 156 zu besprechende Berechnung des Brechungs-exponenten aus dem RV. besonders zu beachten.

2. Bei der Untersuchung in den drei Kristallhauptschnitten wird jede Richtung zweimal, in verschiedenen Schnitten, gemessen. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Bei Anwendung eines gleichartigen Schleif- und Polierprozesses ändern sich also die Werte in verschiedenen Schliffen nicht, oder wenigstens nur innerhalb der allgemeinen Fehlergrenzen. Eine Ausnahme macht hier allerdings der Schnitt // 100. Hier wurden die Werte stets zu tief gemessen. Mehrere Schliffe in derselben Richtung ergaben stets dieselben tiefen Werte. 100 steht nun gerade  $\perp$  auf der Spaltbarkeit nach 010 und Schliffe in dieser Richtung sind nur außerordentlich schwer herzustellen und weisen infolge Herausbrechens feinsten Splitterchen des Materials stets eine fein zerkratzte Oberfläche auf. Die tieferen Werte hängen also mit unvermeidbaren Polierfehlern zusammen<sup>2</sup>. Die hier erhaltenen Werte sind daher weiterhin nicht berücksichtigt worden.

3. Das höchste RV. erhalten wir in der Richtung c. Wir bezeichnen es als  $R_\gamma$ . Das geringste RV. =  $R_a$  haben wir in Richtung der Kristallachse b und das mittlere RV. =  $R_\beta$  beobachten wir in Richtung a. Die früheren Beobachter, die nur auf der Spaltfläche beobachtet haben, konnten daher nur  $R_\gamma$  und  $R_\beta$  bestimmen.

Auf Grund der vorliegenden Bestimmungen sind die Hauptreflexionsvermögen von Antimonglanz die folgenden:

<sup>2</sup> Abgesehen von diesen Kratzern erscheinen Schmitte 100 bei  $\perp$  Nicols entlang den Spaltrissen stark gestört und fein zerknittert. Diese Zerknitterung ist so fein, daß sie im gewöhnlichen Licht kaum in Erscheinung tritt. Man muß sich also in solchen Schnitten stets zunächst eine geeignete Stelle bei  $\perp$  Nicols aussuchen.



Zahlentafel 2. Die Hauptreflexionswerte von Antimonglanz.

	Anschliff			Spaltfläche		
	$R_\gamma$	$R_\beta$	$R_\alpha$	$R_\gamma$	$R_\beta$	$R_\alpha$
Grün . . . . .	43,9	38,6	30,5	49,3	42,3	—
Orange . . . . .	37,8	34,2	26,4	43,1	36,6	—
Rot . . . . .	35,4	32,0	24,9	40,0	35,5	—

Koenigsberger (Lit. 6) und Frick (Lit. 3) fanden bei ihren Beobachtungen für Antimonglanz das in Zahlentafel 3 zusammengestellte RV.

Zahlentafel 3. Früher bestimmte Werte für das RV. von Antimonglanz.

Ein $\mu\mu$	Koenigsberger		Frick		
	Spaltfläche		Filter	Anschliff	Spaltfläche
	$R_\gamma$	$R_\beta$		$\bar{R}$	$R_\gamma$
520	49,6	42,9	grün	42,2	50,5
589	45,8	40,8	orange	35,0	45,5
680	42,5	—	rot	33,5	42,2

Für grünes Filter stimmen die von Koenigsberger gefundenen Werte mit unseren Werten befriedigend überein. In orange und rot liegen die hier bestimmten Werte allerdings um ungefähr 2,5% tiefer. E. P. T. Tyndall (Lit. 12) bestimmte das mittlere R. V. auf der Spaltfläche. Die von ihm gefundenen Werte stimmen ziemlich gut mit den vorliegenden überein.

Die von Frick auf der Spaltfläche bestimmten Werte sind mit den nun gefundenen nicht unmittelbar vergleichbar. Einerseits hat Berek (Lit. 1) gezeigt, daß bei der von Frick für seine Messungen benutzten vorläufigen Photometerkonstruktion der Polarisationszustand des einfallenden Lichtes noch nicht präzisiert war und andererseits sind die Werte von Frick nur auf eine Eichkurve für grün bezogen, während wir nun für jede Farbe mit einer eigenen Eichkurve arbeiten.

Würde man die neu bestimmten Werte auch jetzt nur auf die Eichkurve für grün beziehen, so würden sich die Werte den von Frick gefundenen sehr stark nähern.

Die von Frick auf der Anschlifffläche gefundenen Werte sind mit den unsrigen überhaupt nicht vergleichbar, da dort, dem Zweck der Untersuchung entsprechend, nicht von orientierten Schnitten ausgegangen wurde.

Maximum und Minimum der Reflexion finden sich in allen Schnitten stets parallel bzw. senkrecht zur Spaltbarkeit. Die Vermutung von Drude (Lit. 4), daß bei Antimonglanz die optischen Richtungen nicht mit den kristallographischen zusammenfallen, besteht also nicht zu Recht, was auch E. C. Müller (Lit. 3) schon nachgewiesen hat.

4. Aus den eben angeführten Hauptreflexionswerten  $R_\gamma$ ,  $R_\beta$ ,  $R_\alpha$  ergeben sich die in Zahlentafel 4 zusammengestellten Bireflexionen.

Zahlentafel 4. Die Bireflexionswerte von Antimonglanz im Anschliff und auf der Spaltfläche.

Filter	grün			orange			rot		
Bezeichnung der Bireflexion	$R_\gamma-R_\alpha$	$R_\gamma-R_\beta$	$R_\beta-R_\alpha$	$R_\gamma-R_\alpha$	$R_\gamma-R_\beta$	$R_\beta-R_\alpha$	$R_\gamma-R_\alpha$	$R_\gamma-R_\beta$	$R_\beta-R_\alpha$
Anschl.	13,4	5,3	8,1	11,5	3,6	7,8	10,5	3,4	7,1
Spaltfl.	—	7,0	—	—	6,5	—	—	4,5	—

Die Hauptbireflexion  $R_\gamma-R_\alpha$  ist also bei Antimonglanz außerordentlich hoch, wesentlich höher, als nach den Messungen auf der Spaltfläche bisher vermutet werden konnte, da diese nur  $R_\gamma-R_\beta$  erfassen konnten. Sie sinkt etwas von kleinerer zu größerer Wellenlänge.  $R_\gamma-R_\beta$  ist auf der Spaltfläche, ebenso wie die Reflexionswerte, größer als auf der Anschlifffläche. Beide Werte sinken aber ebenfalls mit steigender Wellenlänge. Die Dispersion der Bireflexion verläuft also gleichsinnig mit dem bei steigender Wellenlänge fallenden Brechungsexponenten, wie theoretisch auch zu erwarten ist.  $R_\beta$  und  $R_\gamma$  nähern sich im Rot. Brechungsexponent und Absorptionsindex werden also immer ähnlicher. Auch  $R_\beta-R_\alpha$  zeigt den Abfall mit steigender Wellenlänge, wenn

auch nicht so stark wie die anderen Bireflexionen. Das Verhältnis der Änderung von  $n$  und  $k$  in diesen beiden Richtungen scheint also ziemlich gleichartig zu verlaufen.

### Die „Achsen der Reflexionsisotropie“ bei Antimonglanz und ihre Lage im Kristall.

Es war anzunehmen, daß in bezug auf die Reflexion bei zweiachsigen Kristallen zwei Richtungen in einem Hauptschnitt vorhanden sind, in denen die beiden uniradialen Werte für die Reflexion gleich werden, in denen also Bireflexion fehlt und Reflexionsisotropie herrscht. Diese beiden Richtungen sollen im folgenden als „Achsen der Reflexionsisotropie“ bezeichnet werden.

Diese Achsen der Reflexionsisotropie stehen, unter der Voraussetzung, daß wir die von Voigt (Lit. 10) für schwach absorbierende Kristalle gemachten Entwicklungen auf den stärker absorbierenden Antimonglanz anwenden dürfen, in Zusammenhang mit den von Voigt theoretisch nachgewiesenen „Windungsachsen“. Es sind dies Richtungen, in denen sowohl die Geschwindigkeiten als auch die Absorptionskoeffizienten einander gleich geworden sind, und in denen die Schwingungen zirkular sind. Diese Windungsachsen liegen jedoch schon bei rhombischen Kristallen nicht in einem Hauptschnitt, sondern in symmetrischer Anordnung seitlich vom Hauptschnitt. Die Achsen der Reflexionsisotropie stellen dann jeweils die Mittellinien zwischen zwei zusammengehörigen Windungsachsen vor. Sie liegen im Hauptschnitt, sind daher meßtechnisch zu erfassen. Wir haben also im strengsten Sinne keine eigentliche „Achse der Reflexionsisotropie“, sondern gewissermaßen ein „Gebiet der Reflexionsisotropie“, das allerdings nicht sehr groß sein wird (Näheres s. Cissarz, Lit. 11).

In bezug auf die Lage der Achsen der Reflexionsisotropie ist anzunehmen, daß sie im Hauptschnitt  $R_\alpha/R_\gamma$  (krist.  $a/b$ ) liegen. In diesem Hauptschnitt muß theoretisch an irgendeiner Stelle ein zweites Mal der Wert für  $R_\beta$  erreicht werden und in dieser Richtung kann dann keine Bireflexion stattfinden.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde also versucht, diese beiden Richtungen durch Messung zu finden. Hierzu wurde

eine Serie von orientierten Schlifflinien zwischen b- und c-Achse mit steigender Neigung gegen die Spaltfläche 010 hergestellt. In den vorwiegend in Frage kommenden Gebieten wurden die Schlifflinien von  $5^\circ$  zu  $5^\circ$  angefertigt. Alle diese Schnitte enthalten als eine Haupttrichtung  $R_\beta$  (a-Achse), sind also gewissermaßen um a als Hauptachse geneigt, während die andere Haupttrichtung zwischen  $R_\gamma$  und  $R_a$  (b und c) schwankt. In einem Schnitt senkrecht b ( $90^\circ$  Neigung gegen b) wird also neben  $R_\beta$  (a)  $R_\gamma$  (c) gemessen. In einem Schnitt, der  $15^\circ$  gegen b geneigt ist, messen wir neben  $R_\beta$  irgendeinen Zwischenwert  $\bar{R}$  zwischen  $R_\gamma$  und  $R_a$ , der voraussichtlich, auf Grund des vorher Gesagten, zwar tiefer als  $R_\gamma$  sein wird, aber immer noch näher an  $R_\gamma$  liegen wird als an  $R_a$ . Bei steigender Neigung wird dieser variable Wert  $\bar{R}$  ständig fallen, an irgendeiner Stelle den Wert  $R_\beta$  erreichen und schließlich in einem Schnitt // b ( $\perp$  c) den Wert für  $R_a$  aufweisen.

Das Ergebnis der Messungen ist für die Farben grün, orange und rot in Zahlentafel 5 zusammengestellt.

Die Anordnung ist in dieser Zahlentafel im großen und ganzen wieder dieselbe wie in Zahlentafel 1. Für jede Farbe sind zunächst die Meßwerte für  $R'$ ,  $R'''$  bzw.  $R''$ ,  $R''''$ , dann das Mittel aus diesen Werten angegeben. Das Mittel aus  $R'$  und  $R'''$  entspricht stets dem Wert für  $R_\beta$ ; das Mittel aus  $R''$  und  $R''''$  entspricht dem variablen Wert  $\bar{R}$  zwischen  $R_\gamma$  und  $R_a$ . Jeder Wert ist wieder aus 10 Einzelmessungen gemittelt und  $R_\beta$  ist in jedem Schnitt zur Kontrolle erneut gemessen worden, so daß insgesamt ungefähr 1500 Einzelbestimmungen durchgeführt werden mußten. Die ebenfalls variable Bireflexion  $\Delta R$  berechnet sich in jedem Schnitt aus

$$\Delta R = R_\beta - \bar{R}.$$

Die Messung ergibt also, daß in Schnitten zwischen  $0^\circ$  und  $32^\circ$  Neigung gegen c  $R_\beta < \bar{R}$  ist. Dies ist durch ein Minuszeichen vor dem Wert für  $\Delta R$  angedeutet. In Schnitten zwischen  $35^\circ$  und  $90^\circ$  Neigung gegen c ist aber  $R_\beta > \bar{R}$ , was durch ein Pluszeichen vor dem Wert für die Bireflexion gekennzeichnet ist. Es zeigt sich also aus diesen Messungen in einem Schnitt zwischen  $32^\circ$  und  $35^\circ$  der Wert

$$\Delta R = R_\beta - \bar{R} = 0.$$

Zahlentafel 5. Die Werte für Reflexionsvermögen und die Bireflexion von Antimonglanz in verschieden gegen die b-Achse geneigten Schlifflinien im Hauptschnitt  $R_a/R_\gamma$  (b/c-Achse).

Filter	grün								orange								rot														
	Orientierung im Kristall				stets // Achse a				wechselnde Lage zwischen b und c				stets // Achse a				wechselnde Lage zwischen b und c				stets // Achse a				wechselnde Lage zwischen b und c						
	Polarisatorazimut $\chi_\varepsilon$				0	$\frac{\pi}{2}$			0	$\frac{\pi}{2}$			0	$\frac{\pi}{2}$			0	$\frac{\pi}{2}$			0	$\frac{\pi}{2}$			0	$\frac{\pi}{2}$					
	Objektazimut $\delta_1$				0	$\frac{\pi}{2}$			0	$\frac{\pi}{2}$			$\frac{\pi}{2}$	0			0	$\frac{\pi}{2}$			$\frac{\pi}{2}$	0			0	$\frac{\pi}{2}$					
Bezeichnung des Reflexionsvermögens				R'	R'''	$R_\beta$	R''	R''''	$\bar{R}$	$\bar{\Delta}R$	R'	R'''	$R_\beta$	R''	R''''	$\bar{R}$	$\bar{\Delta}R$	R'	R'''	$R_\beta$	R''	R''''	$\bar{R}$	$\bar{\Delta}R$	R'	R'''	$R_\beta$	R''	R''''	$\bar{R}$	$\bar{\Delta}R$
$\bar{R}_\beta < R$	Neigung der Schlifflinien gegen die Achse c im Hauptschnitt b/c	0°	46,0 %	31,2 %	<b>38,6 %</b>	49,8 %	38,0 %	<b>43,9 %</b>	-5,3 %	41,0 %	27,5 %	<b>34,2 %</b>	44,5 %	31,1 %	<b>37,8 %</b>	-3,6 %	39,0 %	25,6 %	<b>32,0 %</b>	42,2 %	28,5 %	<b>35,4 %</b>	-3,4 %								
		15°	46,2 %	30,8 %	<b>38,5 %</b>	48,7 %	34,9 %	<b>41,8 %</b>	-3,3 %	40,8 %	27,2 %	<b>34,0 %</b>	42,5 %	29,5 %	<b>36,0 %</b>	-2,0 %	38,8 %	25,8 %	<b>32,3 %</b>	40,0 %	28,0 %	<b>34,0 %</b>	-1,7 %								
		32°	46,0 %	30,5 %	<b>38,3 %</b>	46,2 %	30,5 %	<b>38,4 %</b>	-0,1 %	40,8 %	27,0 %	<b>33,9 %</b>	41,0 %	27,2 %	<b>34,1 %</b>	-0,2 %	38,8 %	25,0 %	<b>31,9 %</b>	38,7 %	25,5 %	<b>32,1 %</b>	-0,2 %								
		35°	46,2 %	30,5 %	<b>38,4 %</b>	46,0 %	30,2 %	<b>38,1 %</b>	+0,3 %	41,4 %	27,0 %	<b>34,2 %</b>	41,0 %	26,8 %	<b>33,9 %</b>	+0,3 %	38,5 %	25,0 %	<b>31,7 %</b>	38,0 %	24,8 %	<b>31,4 %</b>	+0,3 %								
		40°	46,2 %	30,5 %	<b>38,5 %</b>	44,6 %	29,6 %	<b>37,5 %</b>	+1,0 %	41,8 %	27,0 %	<b>34,4 %</b>	40,0 %	26,4 %	<b>33,2 %</b>	+0,6 %	38,6 %	25,0 %	<b>31,8 %</b>	38,0 %	24,5 %	<b>31,2 %</b>	+0,6 %								
		45°	46,5 %	30,5 %	<b>38,5 %</b>	42,6 %	29,0 %	<b>35,8 %</b>	+2,7 %	41,0 %	27,2 %	<b>34,1 %</b>	38,0 %	25,0 %	<b>31,5 %</b>	+2,6 %	39,0 %	25,0 %	<b>32,0 %</b>	35,0 %	23,5 %	<b>29,3 %</b>	+2,7 %								
		50°	46,5 %	31,0 %	<b>38,7 %</b>	41,0 %	27,2 %	<b>34,1 %</b>	+4,3 %	41,0 %	27,2 %	<b>34,1 %</b>	36,5 %	24,0 %	<b>30,3 %</b>	+3,8 %	39,0 %	25,0 %	<b>32,0 %</b>	34,7 %	22,5 %	<b>28,6 %</b>	+3,4 %								
		55°	46,5 %	30,0 %	<b>38,3 %</b>	39,6 %	26,8 %	<b>33,2 %</b>	+5,1 %	40,5 %	27,0 %	<b>33,8 %</b>	34,8 %	23,5 %	<b>29,2 %</b>	+4,6 %	38,8 %	26,4 %	<b>32,6 %</b>	33,4 %	22,6 %	<b>28,0 %</b>	+4,6 %								
		60°	46,5 %	30,3 %	<b>38,4 %</b>	37,8 %	26,2 %	<b>32,0 %</b>	+6,4 %	41,4 %	26,5 %	<b>34,0 %</b>	33,6 %	23,8 %	<b>28,7 %</b>	+5,3 %	39,3 %	24,5 %	<b>31,9 %</b>	31,8 %	22,0 %	<b>26,9 %</b>	+5,0 %								
		75°	46,2 %	30,5 %	<b>38,3 %</b>	36,8 %	25,7 %	<b>31,2 %</b>	+7,1 %	41,4 %	27,0 %	<b>34,2 %</b>	32,6 %	23,0 %	<b>27,8 %</b>	+6,4 %	38,8 %	25,0 %	<b>31,9 %</b>	30,7 %	21,0 %	<b>25,8 %</b>	+6,1 %								
90°	46,0 %	31,2 %	<b>38,6 %</b>	36,2 %	24,7 %	<b>30,5 %</b>	+8,1 %	41,0 %	27,5 %	<b>34,2 %</b>	31,0 %	21,8 %	<b>26,4 %</b>	+7,8 %	39,0 %	25,6 %	<b>32,0 %</b>	29,9 %	19,9 %	<b>24,9 %</b>	+7,1 %										



geworden ist, daß hier also  $R_\beta = \bar{R}$  ist. In der auf diesem Schnitt senkrecht stehenden Fortpflanzungsrichtung ist Bi-reflexion nicht vorhanden. Die „Achsen der Reflexionsisotropie“ (Mittellinien zwischen zwei zusammengehörigen Windungsachsen) liegen also bei Antimonglanz im Kristallhauptschnitt  $b'c$  (100) und sind zwischen  $32^\circ$  und  $35^\circ$  gegen die  $b$ -Achse geneigt. Die  $c$ -Achse würde also ihren spitzen Winkel halbieren. Dieser Winkel, der als  $2 V_{n\kappa}$  bezeichnet werden soll, ist  $65$ — $70^\circ$ . Genauer läßt sich die Lage nicht bestimmen, da eine genauere Festlegung die Meßgenauigkeit unserer Methode übersteigt. Eine Dispersion dieser Richtungen ist zwar anzunehmen, aber so gering, daß sie innerhalb unserer Fehlergrenzen liegt.

**Der optische Charakter zweiachsiger absorbierender Kristalle.**

Mit diesen „Achsen der Reflexionsisotropie“ haben wir nun auch ein Mittel in der Hand, um den optischen Charakter absorbierender Kristalle zu bestimmen. Wir können in Analogie zur Klassifikation nach den Binormalen ein absorbierendes Mineral dann als optisch positiv bezeichnen, wenn der höchste Reflexionswert  $R_\gamma$  den spitzen Winkel zwischen den Achsen der Reflexionsisotropie halbiert. Als optisch negativ bezeichnen wir ein zweiachsiges absorbierendes Mineral, wenn der niedrigste Reflexionswert  $R_\alpha$  die Halbierende dieses spitzen Winkels ist.

Nach dieser Definition wäre also Antimonglanz als optisch negativ zu bezeichnen.

#### Der Hauptschnitt $R_\alpha R_\gamma$ des komplexen Indexellipsoids von Antimonglanz.

Nach der Reflexionsformel

$$R = \frac{(n-1)^2 + (n\kappa)^2}{(n+1)^2 + (n\kappa)^2}$$

ist das Reflexionsvermögen  $R$  abhängig vom Brechungs-exponenten  $n$  und vom Absorptionsindex  $\kappa$ . Die Änderung von  $n$  und  $\kappa$  mit der Richtung geht nun nicht parallel vor sich. Die gewöhnlichen optischen Bezugsflächen, die nur auf  $n$  bezogen sind, z. B. die Indikatrix, geben daher die Reflexions-

verhältnisse nicht wieder. Wir werden für die Reflexion komplizierte Flächen höheren Grades erhalten, wie dies Voigt (Lit. 10) für schwach absorbierende Kristalle schon nachgewiesen hat und wie dies auch die Ableitungen Koenigsberger's (vgl. die Abhandlung in diesem Band) ergeben haben.

Um zunächst einmal auf Grund experimenteller Messungen eine Übersicht zu erhalten, welcher Art solche Bezugsflächen für die Reflexion sind, wurden die ganzen, im Hauptschnitt

„Normale zur Achse der Refl.-Isotropie.“

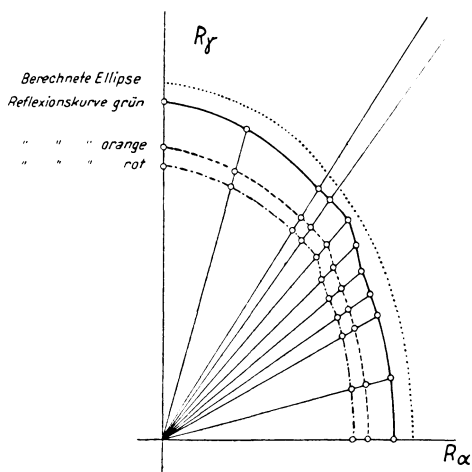


Fig. 2.

$R_\gamma/R_\alpha$  (b/c) gemessenen Reflexionswerte in Fig. 2 für die drei Farben aufgetragen. In dieser Figur ist die Reflexionskurve für grün ausgezeichnet, die für gelb gestrichelt und die für rot strichpunktiert. Die punktierte Kurve stellt die zum Vergleich für grün berechnete Ellipse vor. Sie ist allerdings, der Deutlichkeit halber,  $2\frac{1}{2}$  mm nach außen verschoben worden. 1 mm in der Figur entspricht 1% RV.

Es ergibt sich eine Kurve, die zwar im obersten und im untersten Teil sehr ellipsenähnlich wird, bei ungefähr  $40^\circ$  Winkelneigung gegen  $R_\gamma$ , jedoch das Maximum einer Ausbuchtung zeigt. Diese beginnt bei ungefähr  $30^\circ$  Neigung und endet bei  $45^\circ$  Neigung gegen  $R_\gamma$ . Für alle drei Farben liegt diese Ausbuchtung ungefähr an derselben Stelle und die Kurven für die drei Farben gehen deutlich parallel. Verschiedene Kontrollpräparate ergaben stets wieder dieselben Werte.



Auf Grund der Entwicklungen von Voigt (Lit. 10) für schwach absorbierende Kristalle war diese Ausbuchtung theoretisch zu erwarten. Auch muß sie theoretisch in den Hauptschnitt  $R_\gamma/R_\alpha$  fallen. Gelten die Entwicklungen von Voigt auch für stärker absorbierende Kristalle, so muß eine solche Ausbuchtung in den beiden anderen Hauptschnitten,  $R_\alpha/R_\beta$  und  $R_\beta/R_\gamma$ , fehlen, was weitere experimentelle Untersuchungen (vgl. Cissarz, Lit. 11) bestätigen konnten. Im Hauptschnitt  $R_\alpha/R_\gamma$  hängt die Ausbuchtung mit folgenden Erscheinungen zusammen:

Die eigentlichen primären optischen Achsen der nicht-absorbierenden zweiachsigen Kristalle sind bei den absorbierenden nicht mehr vorhanden. An ihre Stelle treten theoretisch zwei Achsenpaare, deren eines den durch den Brechungsexponenten bestimmten primären optischen Achsen entspricht, während das andere vom Absorptionsindex abhängt. Schon bei Epidot mit seinem sehr geringen Absorptionsindex fallen diese beiden Richtungen nicht mehr zusammen. Je größer der Absorptionsindex wird, um so mehr werden im allgemeinen die beiden Richtungen voneinander abweichen. Wir haben also keine eigentlichen primären optischen Achsen mehr, sondern ein Zwischengebiet zwischen zwei Richtungen, von denen die eine durch den Brechungsexponenten, die andere durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt ist. Zu diesen beiden Richtungen treten dann noch die beiden Windungsachsenpaare bzw. ihre Mittellinien, die Achsen der Reflexionsisotropie, als bevorzugte Richtungen hinzu.

Die Ausbauchung in unserem komplexen Indexellipsoid ist durch diese Komplikationen bei absorbierenden Medien bedingt. Da Brechungsexponent und Absorptionsindex sich unabhängig voneinander mit der Richtung verändern, brauchen die Achsen der Reflexionsisotropie nicht in dieses Gebiet zu fallen, wie dies auch in unserem Falle festgestellt werden konnte.

Es kann zunächst einmal scheinen, als ob diese Befunde im Widerspruch zu den Untersuchungen von Hutchinson (Lit. 9) stehen, der einen Winkel für die primären optischen Achsen für Antimonglanz gemessen hat. Hutchinson fand, daß eine dünne Antimonglanzplatte rote Strahlen zwischen 750 und 850  $\mu$  durchläßt und bestimmte auf dieser Grundlage an

einem äußerst dünnen Prisma für  $\lambda = 760 \mu\mu$  (100) als Achsen-ebene und  $c$  als spitze Bisektrix, sowie einen Winkel der primären optischen Achsen von  $2V = 25^\circ 45'$ . Diese Bestimmungen decken sich aber zum großen Teil mit den unsrigen, die für ganz andere Wellenlängenbereiche gemacht wurden. Ferner zeigt sich nur, daß der Absorptionsindex von Antimon- glanz im äußersten Rot so gering wird, daß er solche Strahlen durchläßt und unter diesen Bedingungen lassen sich natürlich primäre optische Achsen nachweisen.

### Bestimmung von Brechungsexponent und Absorptionsindex aus dem RV. in Luft und in Öl.

Theoretisch läßt sich nach Koenigsberger (Lit. 6) der Brechungsindex und der Absorptionsindex eines opaken Minerals aus dem RV. in Luft ( $R$ ) und in Öl ( $R'$ ) bestimmen. Aus den Reflexionsgleichungen:

$$R = \frac{(n-1)^2 + (n\kappa)^2}{(n+1)^2 + (n\kappa)^2}$$

für das Reflexionsvermögen in Luft und

$$R' = \frac{\left(\frac{n}{n'} - 1\right)^2 + \left(\frac{n}{n'} \kappa\right)^2}{\left(\frac{n}{n'} + 1\right)^2 + \left(\frac{n}{n'} \kappa\right)^2}$$

für das Reflexionsvermögen in einem Einbettungsmedium vom Brechungsexponenten  $n'$  kann man  $n$  und  $\kappa$  berechnen. Nach der Umformung ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$n = \frac{1}{2} \frac{n'^2 - 1}{\frac{1+R'}{1-R'} - \frac{1+R}{1-R}}$$

und

$$\kappa = \sqrt{\frac{R(n+1)^2 - (n-1)^2}{n^2(1-R)}}$$

Theoretisch bestehen also für die Berechnung von  $n$  und  $\kappa$  keine Schwierigkeiten. Praktisch scheidet diese einfache Methode der Berechnung, da unsere Meßfehler, wenigstens vorläufig, noch zu groß sind. Besonders die unsichere Messung in Öl spielt hierbei eine ausschlaggebende Rolle.

Der prozentische Fehler von  $n$ ,  $dn/n$ , ergibt sich aus dem aus obiger Gleichung berechneten Ausdruck

$$\frac{dn}{n} = \frac{-4n}{n'^2 - 1} \left[ \frac{R^2}{(1-R)^2} \cdot \frac{dR}{R} - \frac{n'R'^2}{(1-R')^2} \cdot \frac{dR'}{R'} \right]$$

Besonders groß wird der Fehler also bei fehlerhafter Messung des Verhältnisses  $R/R'$  werden. Nun sind aber bisher bei unserer Methode die Werte für das absolute RV. in Öl, also  $R'$  noch nicht befriedigend, wie auf S. 145 ausgeführt wurde. Am besten erkennen wir die Bedeutung solcher Meßfehler in einer Rechnung. Nehmen wir unseren für Antimonglanz auf der Spaltfläche für  $R_\gamma$  in Luft mit Orangefilter bestimmten Wert  $R_\gamma = 43,1\%$  und einen für dasselbe Filter und dieselbe Richtung in Zedernholzöl ( $n' = 1,515$ ) bestimmten Wert  $R_\gamma' = 30,1\%$ , der übrigens mit dem von Koenigsberger experimentell bestimmten gut übereinstimmt, so ergibt sich für  $n$

$$n_\gamma = \frac{1}{2} \frac{1.295}{1.515 \frac{1.301}{0.699} - \frac{1.431}{0.569}}$$

Hieraus berechnet sich  $n_\gamma = 2,12$  für orange.

Setzen wir aber nun für  $R_\gamma' = 29,1$ , nehmen wir also einen um  $1\%$  tieferen Wert, so wird nach der obigen Gleichung berechnet  $n_\gamma = 2,68$ . Wir haben also in unserem Meßgebiet bei einem direkten Fehler von  $1\%$  bei der Messung in Öl einen Fehler von ungefähr  $20\%$  bei der Bestimmung des Brechungsexponenten erhalten. Das schließt natürlich sichere Werte aus.

Weitere Fehler können sich aus dem Werte für  $n'$  ergeben. Dieser Wert muß außerordentlich genau bestimmt sein, da in unserer Formel im Zähler allein  $n'^2 - 1$  steht. Nun arbeiten wir bei unseren Reflexionsmessungen nicht mit vollkommen homogenem Licht, sondern mit Schwerpunktsfiltern, um genügende Helligkeit bei der Messung zu haben. Für diese Filter läßt sich also der Wert für  $n'$  nicht absolut sicher definieren. All diese Fehlerquellen sind zwar im Augenblick noch vorhanden, werden sich aber schließlich einmal vermeiden lassen. Es wird uns auf dem auf S. 145 angegebenen Weg wohl bald gelingen, auch in Öl die wahren Absolutwerte für das RV. zu bestimmen.

Endgültig wird diese Methode aber bei all denjenigen Mineralien im Anschliff scheitern, deren RV. in Luft durch den Polierprozeß herabgesetzt wird, während das RV. in Öl gar nicht oder wenigstens nicht im selben Verhältnis herabgesetzt wird. Da wir den Betrag dieser Herabsetzung durch

den Polierprozeß nur bei Mineralien mit ausgezeichneter Spaltbarkeit, also z. B. Antimonglanz und Bleiglanz, wirklich bestimmen können, wissen wir in bezug auf die nicht oder nur schlecht spaltbaren Mineralien nicht, ob das RV. durch den Polierprozeß überhaupt herabgesetzt wird. Es ist zu vermuten, daß sich die verschiedenen Mineralien in dieser Richtung vollkommen verschieden verhalten.

Es ist daher auf diesem Wege im Anschliff nicht möglich, Brechungsexponent und Absorptionsindex auf Grund einer Messung des RV. in Luft und in Öl genau genug zu bestimmen.

Bei Antimonglanz läßt sich diese Schwierigkeit durch Messung auf einer frischen Spaltfläche umgehen, auf der man wenigstens die zu  $R_\gamma$  und  $R_\beta$  gehörigen Werte für den Brechungsexponenten bestimmen könnte. Solche Bestimmungen sind von Drude (Lit. 4) mittels Reflexionsmessungen bei schräger Inzidenz gemacht worden. Die von ihm gefundenen Werte liegen aber unverhältnismäßig hoch. Trotz der Unsicherheit unserer Messungen in Öl möchte Verf. doch auf Grund seiner Bestimmungen annehmen, daß die Werte von Drude zu hoch sind. Es soll später versucht werden, diese Frage noch zu klären.

#### Bestimmung der Anschliffrichtung durch Messung des RV.

Kennt man die Formel für eine Bezugsfläche der Reflexion, die den Zusammenhang zwischen der Schnittrichtung und dem RV. wiedergibt, so ist es durch Messung der uniradialen Reflexionswerte möglich, die Lage eines beliebigen Schnittes zwischen den Kristallachsen zu bestimmen. Da eine solche Formel noch nicht bekannt ist, wurde versucht, auf anderem Wege wenigstens zu Näherungswerten zu gelangen.

Konstruiert man sich aus den 3 Hauptreflexionswerten  $R_\alpha$ ,  $R_\beta$  und  $R_\gamma$  3 Hauptschnittellipsen und versucht in diesen Hauptellipsen die Neigung einer beliebigen Fläche gegen die Achsen zu bestimmen, so gelangt man in 2 Hauptschnitten zu brauchbaren Näherungswerten. So sind z. B. hier die in Zahlentafel 6 zusammengestellten Bestimmungen vorgenommen worden. Da für diese Bestimmungen nur in den Hauptschnitten gemessen wurde, in denen eine Richtung stets einem der drei

Hauptreflexionswerte entspricht, genügt hier die Angabe des einen variablen Reflexionswertes R.

Zahlentafel 6. Bestimmung der Anschliffrichtung aus R in den Kristallhauptschnitten.

Hauptschnitt	Filter	R	tatsächlicher Winkel	mittels $\bar{R}$ bestimmter Winkel
a, b	grün	32,4 %	46° gegen 010	45°
	orange	30,1 %	46° gegen 010	45°
	rot	28,1 %	46° gegen 010	45°
a, c	grün	39,6 %	60° gegen 100	62°
	orange	34,8 %	60° gegen 100	63°
	rot	33,2 %	60° gegen 100	62°

Die mittels R bestimmten Winkel stimmen also mit den tatsächlich gemessenen in erster Annäherung überein. Dasselbe gilt auch für den Hauptschnitt b/c (vgl. Zahlentafel 5), wenn man ihn als Ellipse annimmt mit Ausnahme des Gebietes, in dem die Kurve ausgebaucht ist. Auch hier werden aber die Fehler nicht allzu groß.

Für die zwischen den Hauptschnitten gelegenen Schnittrichtungen wurde nun auf Grund dieser Ergebnisse versucht, mit der Indikatrixformel ebenfalls zu Näherungswerten zu gelangen. Aus der Indikatrixformel (vgl. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie I, S. 372, Berlin 1924)

$$\frac{\cos^2 \varphi_1}{\frac{1}{q^2} - \frac{1}{n_a^2}} + \frac{\cos^2 \varphi_2}{\frac{1}{q^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{\frac{1}{q^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 0$$

und der Gleichung:

$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1$$

läßt sich  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  und  $\varphi_3$  berechnen. Die drei zur Berechnung der 3 Winkel notwendigen Gleichungen lauten nach der Umformung:

$$\cos^2 \varphi_1 = \frac{1 - \cos^2 \varphi_2 - \cos^2 \varphi_3}{\frac{1}{q_1^2} + \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} - \cos^2 \varphi_3 \left( \frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right)}$$

$$\cos^2 \varphi_2 = \frac{\frac{1}{r_a^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{q_1^2} + \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} - \cos^2 \varphi_3 \left( \frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right)}$$

$$\cos^2 \varphi_3 = \frac{\left( \frac{1}{q_1^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right) \left( \frac{1}{q_2^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right)}{\left( \frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right) \left( \frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\gamma^2} \right)}$$

Es wurde zunächst versucht, in diesen Gleichungen einfach für  $n$  das gefundene RV. einzusetzen, also für  $q_1$  und  $q_2$  die in dem beliebigen Schnitt gemessenen uniradialen Werte  $R_x$  und  $R_y$  und für die Hauptbrechungsindizes  $n_a, n_\beta, n_\gamma$  die Hauptreflexionswerte  $R_a, R_\beta$  und  $R_\gamma$  einzusetzen. Auf diesem Wege gelangt man aber weder zu den richtigen, noch zu Näherungswerten, wie theoretisch eigentlich zu vermuten war, jedoch auf Grund der nahen Übereinstimmung in den Hauptschnitten versucht wurde.

Weiterhin wird versucht, was allerdings nur bei Mineralien möglich ist, bei denen  $n \gg n_\varkappa$  ist, aus der Reflexionsgleichung

$$R = \frac{(n-1)^2 + (n\varkappa)^2}{(n+1)^2 + (n\varkappa)^2}$$

unter Fortlassung alles in bezug auf den hohen Wert für  $n$  unerheblichen einen Näherungswert für  $n$  zu berechnen. Dieser Näherungswert lautet:

$$n = \frac{4}{1-R}$$

Es wurde nun versucht, diese Werte in die Formel der Indikatrix einzusetzen. Aber auch auf diesem Wege gelangte man nicht zu brauchbaren Winkelwerten für  $\varphi_1, \varphi_2$  und  $\varphi_3$ . Es zeigt sich also, daß man die Anschliffrichtung nach der Indikatrixformel nicht bestimmen kann.

Die Bestimmung einer beliebigen Anschliffrichtung aus der Messung des RV. ist demnach mangels einer geeigneten Formel heute noch nicht möglich.

### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Untersuchung ist versucht worden, die neue Berek'sche Methode der Reflexionsmessung in Anschliffen auf eine Untersuchung über die optischen Verhältnisse von Antimonglanz anzuwenden. Es ergab sich folgendes:

1. Die Messung des genauen absoluten Reflexionsvermögens in Öl bereitet infolge des Fehlens einer vollkommen einwandfreien Eichbasis noch Schwierigkeiten.

2. Es wurden erstmalig an einem zweiachsigen absorbierenden Kristalle alle drei Hauptreflexionswerte  $R_a$ ,  $R_\beta$  und  $R_\gamma$  für Antimonglanz in Luft bestimmt. Hierbei zeigte sich im besonderen:

- a) Das Reflexionsvermögen auf der Spaltfläche ist höher als im Anschliff. Die Differenz ist nicht für alle Richtungen gleich, sondern von Richtung und Wellenlänge abhängig. Bei Messung in Öl ist ein Unterschied zwischen Spaltfläche und Anschliff kaum noch bemerkbar.
- b) Das höchste Reflexionsvermögen  $R_\gamma$  findet sich in Richtung der c-Achse, das geringste  $R_a$  in Richtung der b-Achse und das mittlere  $R_\beta$  in Richtung der Kristallachse a.
- c) Die Bireflexion  $R_\gamma - R_a$  von Antimonglanz ist außerordentlich hoch. Sie sinkt innerhalb unseres Meßbereichs mit steigender Wellenlänge.

3. Eigentliche primäre optische Achsen sind in zweiachsigen absorbierenden Kristallen nicht mehr vorhanden. Es existieren jedoch, wenigstens bei schwächer absorbierenden Kristallen, zwei Achsenpaare, die im rhombischen System symmetrisch zu einem Hauptschnitt gelegen sind, in denen sich nur eine zirkularpolarisierte Welle fortbewegt (Windungsachsen Voigt's). Die Mittellinien zwischen je zwei zusammengehörigen Windungsachsen werden als „Achsen der Reflexionsisotropie“ bezeichnet. Ihre Lage wurde beim Antimonglanz durch Messung bestimmt. Sie liegen in der Ebene (100) und b ist die Halbierende ihres spitzen Winkels, der  $2V_{n_x} = 65-70^\circ$  ist.

4. Ist  $R_\gamma$  die Halbierende des spitzen Winkels der Achse der Reflexionsisotropie, so wird der absorbierende Kristall als optisch positiv bezeichnet. Ist  $R_a$  die Halbierende, so ist der Kristall optisch negativ. Unter dieser Voraussetzung ist Antimonglanz optisch negativ.

5. Auf Grund von Messungen des Reflexionsvermögens in verschieden orientierten Kristallschnitten wird der Hauptschnitt  $R_a/R_\gamma$  des komplexen Indexellipsoides von Antimonglanz gezeigt. Der Schnitt zeigt eine bemerkenswerte Ausbuchtung, die auch theoretisch zu erwarten ist. Sie hängt mit den Komplikationen zusammen, die sich aus dem Nichtzusammenfallen der vom Brechungsexponenten abhängigen Binormalen mit den Absorptionsachsen und den Windungsachsen ergeben.

6. Es zeigt sich, daß das von Koenigsberger angegebene Verfahren zur Bestimmung von Brechungsindex und Absorptionsindex aus den Werten für die Reflexion in Luft und in Öl für Anschliffe nicht anwendbar ist. Einerseits sind die Meßfehler noch zu groß und andererseits wird das Reflexionsvermögen in Luft durch den Polierprozeß, wenigstens bei Antimonglanz und Bleiglanz, die wir in dieser Beziehung heute allein kennen, herabgesetzt, während sich das Reflexionsvermögen in Öl nicht oder kaum verändert.

7. Die Bestimmung der Anschliffrichtung durch Messung der unradialen Reflexionsvermögen scheidet vorläufig infolge Fehlens einer geeigneten Formel.

### Literatur.

1. M. Berek: Das Problem der quantitativen Erzmikroskopie und seine prinzipielle Lösung, zugleich ein Beitrag zu den Erscheinungen der Reflexion des Lichts an anisotropen absorbierenden Kristallen. Zeitschr. Krist. **76**. 496—430, **77**, 1—22, 1931.
2. H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr: Lehrbuch der Erzmikroskopie. Berlin 1931.
3. H. Fricke: Reflexionsmessungen an Erz- und Metallanschliffen mit Hilfe eines Reflexions-Photometerokulars. N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **61**. Abt. A. 31—86. 1930.
4. P. Drude: Beobachtungen über die Reflexion des Lichts am Antimonglanz. Wied. Ann. d. Phys. **34**. S. 489. 1888.
5. E. C. Müller: Optische Studien am Antimonglanz. N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **17**. S. 187. 1903.
6. J. Koenigsberger: Über Messungen des Reflexionsvermögens und Bestimmung der optischen Konstanten. Ann. d. Phys. **43**. S. 1205. 1914.
7. Lummer und Brodhun: Zeitschrift für Instr.-Kde. **9**. 1889. 461; zit. nach Handb. d. Exper.-Phys. **20**. Teil II. S. 521. 1929.
8. E. Hagen und H. Rubens: Das Reflexionsvermögen von Metallen und belegten Glasspiegeln. Ann. d. Phys. **1**. S. 352. 1900.
9. A. Hutchinson: Die optischen Eigenschaften des Antimonits. Zeitschr. Krist. **43**. S. 461—464. 1907.
10. W. Voigt: Göttinger Nachrichten 1902. S. 1. zit. nach F. Pockels; Lehrbuch der Kristalloptik. Berlin 1906.
11. A. Cissarz: Über das komplexe Indexellipsoid des Antimonglanzes; erscheint demnächst in Zeitschr. f. Krist.
12. E. P. T. Tyndall: Optical properties of some metallic sulphides Phys. Review, ser. 2, **21**, S. 162—180, 1923.



## Einfache Schiebungen am Anorthit.

Von

O. MÜGGE in Göttingen und F. HEIDE in Jena.

Mit Taf. VIII und 6 Textabbildungen.

Anzeichen für die Entstehung von Zwillingslamellen an Plagioklasen durch Scherung sind anscheinend zuerst von van Werveke<sup>1</sup> vermerkt. Er teilt mit, daß in einer durch zwei feine Spalten begrenzten Partie eines Plagioklases im Olivinnorit von San Paul die Zwillingslamellen ganz anders verteilt waren als jenseits der feinen Spalten. Ähnliches beobachtete er am Labrador von Hitteroe u. a. Auch Colomba<sup>2</sup> schloß aus analogen Beobachtungen auf mechanische Entstehung von Zwillingslamellen im Plagioklas, auch haben ja nach allgemeiner Erfahrung aufgewachsene Plagioklase i. a. einen einfacheren Zwillingsbau als eingewachsene und bei letzteren sind Anhäufungen feiner Lamellen an sichtlich verbogenen Ecken und Kanten ganz gewöhnlich. Die von Tertsch<sup>3</sup> beobachtete Knickung von Eisenglanzeinschlüssen an der Grenze von Zwillingslamellen im Sonnenstein von Tvedestrand spricht auch dafür, ist aber auch nicht streng beweisend, zumal eine Gesetzmäßigkeit zwischen Knickwinkel und der Lage der Eisenglanzblättchen zu den Zwillingsgrenzen nicht festgestellt ist. Wenn also auch die Fähigkeit der Plagioklase sich mechanisch nach (010) und [010] zu verzwilligen sehr wahrscheinlich war, konnte sie doch um so weniger als erwiesen gelten, als alle darauf hienzielenden Versuche an Albit und Labrador ohne Erfolg geblieben waren. Da es aber nicht ausgeschlossen schien, daß die hier zur Ver-

<sup>1</sup> van Werveke, N. Jb. f. Min. etc. 1883. II. 77.

<sup>2</sup> Colomba nach N. Jb. f. Min. etc. 1910. I. - 331 -.

<sup>3</sup> Tertsch, Tschermak's M.-P. Mitt. 21. 1902. 251.

fügung stehenden Kristalle von Albit für solche Versuche zu wenig homogen und jene von Labrador schon so stark verzwillingt waren, daß etwa neu entstandene Lamellen nicht leicht als solche zu erkennen waren (wenn sie künstliche anpolierte Flächen nicht durchsetzten), wurde beschlossen, einige Kristalle von Anorthit vom Vesuv, von denen hier homogene und einfach gebaute Kristalle zur Verfügung standen, zu opfern.

Die Pressungen wurden zunächst in einer großen Presse vorgenommen, für deren Bereitstellung wir der Notgemeinschaft d. D. W. zu Dank verpflichtet sind; später wurde aus äußeren Gründen eine kleinere Presse benutzt, die schon zu den in dies. Jb. 1920. S. 24 beschriebenen Versuchen gedient hatte. Als Einbettungsmaterial diente zunächst Ton von Groß-Almerode, später auch Natronsalpeter, der sich leichter und gründlicher von den nun von zahlreichen Spalten durchsetzten und sehr zerbrechlich gewordenen Kristallen entfernen läßt. Zusammen mit dem Kristall wurde in seiner Nachbarschaft, in wechselnder Orientierung, ein wenige Millimeter großer Keil oder Zylinder von Stahl eingebettet, um das Druckgefälle in der Nähe des Kristalls zu vergrößern und seiner Richtung nach zu beeinflussen; er war nach der Pressung meist stark verbogen. Um die Bewegung unter großem Druck zu verstärken, wurde der Druck meist mehrmals abwechselnd schnell gesteigert und erniedrigt, der höchste angewandte Druck würde (bei Annahme gleichmäßiger Verteilung) etwa 25 000 kg/cm<sup>2</sup> betragen haben.

Nachdem ein kleiner Kristall (2 : 1,5 : 2,5 mm) bei Pressung in weitem Zylinder fast intakt geblieben war, wurde ein großer Kristall (8 : 2 : 4 mm) in engerem Zylinder stärker gepreßt. Der Kristall (Fig. 1) war wesentlich eine Kombination von (001), (0 $\bar{2}$ 1), (1 $\bar{1}$ 0), (110), (20 $\bar{1}$ ); auf der Rückseite war eine Fläche ungefähr von der Lage ( $\bar{2}$ 0 $\bar{1}$ ) angeschliffen und gut poliert. Es waren vor der Pressung nur 3 Zwillinglamellen nach (010) auf (110) und (20 $\bar{1}$ ) sichtbar, ebenso 3 nach [010] auf (1 $\bar{1}$ 0) und (0 $\bar{2}$ 1), sie sind in Fig. 1 durch feine ausgezogene Linien dargestellt; ihre Begrenzungselemente sind, wie gewöhnlich, (1 $\bar{1}$ 0) und (20 $\bar{1}$ ), bzw. (110) und (021), aber nicht genau meßbar. Durch die Pressung sind zahl-

reiche Lamellen entstanden; solche nach (010) verraten sich durch sehr feine Streifen auf (1 $\bar{1}$ 0) und (20 $\bar{1}$ ), solche nach [010] durch sehr feine Streifen, die auf (0 $\bar{2}$ 1) und (1 $\bar{1}$ 0) der Spur der gewachsenen Lamellen nach [010] fast parallel ziehen, während ihre Spur auf (20 $\bar{1}$ ) vollständig verschwindet, obwohl die Streifen auf (1 $\bar{1}$ 0) an die Kante zu (20 $\bar{1}$ ) herantreten. Diese künstlichen Lamellen sind in Fig. 1 durch gestrichelte

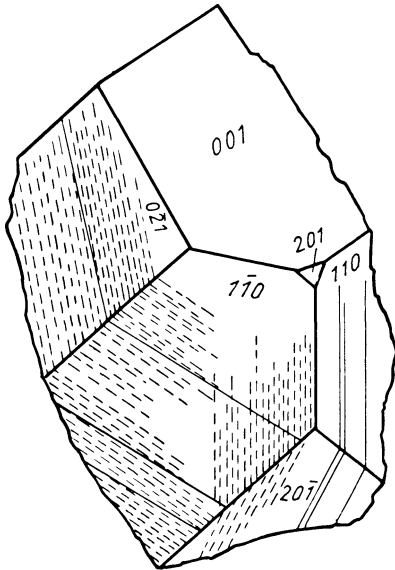


Fig. 1. Anorthit mit je drei natürl. Zwillingslamellen nach (010) und [010] (ausgezogene Linien) und künstlichen bei Zimmertemperatur durch einfache Schiebung entstandenen zahlreichen Lamellen (gestrichelte Linien).

Linien angedeutet. Der Abstand der Lamellen nach [010] beträgt etwa 0,04 mm, der Lamellen nach (010) z. T. nur 0,02 mm; die Lamellen selbst sind so dünn, daß sie auch bei starker Vergrößerung nur als Linien erscheinen, die namentlich auf (0 $\bar{2}$ 1) anscheinend nur dadurch sichtbar werden, daß ihnen parallel feine Sprünge im Innern verlaufen, daher sie bei starker Vergrößerung und Einstellung auf die Oberfläche weniger gut zu sehen sind als bei schwächerer. Auf (001) sind keine Streifen zu erkennen, auch nicht auf der erwähnten angeschliffenen Fläche. Die Fig. 1 und 2 auf Taf. VIII zeigen die

Lamellen an zwei Stellen der Fläche (1 $\bar{1}$ 0) im auffallenden Licht. Über die Art ihrer Begrenzung auf den Austrittsflächen war nichts zu ermitteln.

Analoges wie für diesen Kristall gilt auch für drei andere gepreßte Kristalle, die z. T. fast zermalmt waren und die Streifen weniger deutlich zeigten.

Auch für die optische Untersuchung waren die Lamellen viel zu fein. Festzustellen war nur, daß sie in ihrer optischen Orientierung von der des Hauptteils abweichen. Daraus ist immerhin zu schließen, daß es sich bei den Lamellen nach (010) schwerlich um Translationsstreifen handelt; für die als Lamellen nach [010] angesprochenen Streifen wird der Translationscharakter schon dadurch unwahrscheinlich, daß sie nach einer irrationalen Fläche eingelagert sind, was bisher für Translationen nicht beobachtet ist, zugleich nach derselben Fläche, die auch an den natürlichen Zwillingen nach [010] als Zusammensetzungsfläche fungiert. Daraus wird es aber, trotzdem genauere geometrische und physikalische Messungen an den erhaltenen Präparaten nicht möglich sind, sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine einfache Schiebung handelt nach

$$\sigma_1' = [010], \text{ und zwar mit } K_2' = (010),$$

denn nur bei letzterer Annahme ist eine Zusammensetzungsfläche von der Lage der beobachteten zu erwarten.

Danach ist dann weiter anzunehmen, daß die Lamellen parallel (010) durch die zur ersten reziproke einfache Schiebung zustande kommen, also mit

$$K_1 = (010), \sigma_2 = [010].$$

Der Winkel der rationalen zur irrationalen Kreisschnittsebene beträgt bei beiden  $85^\circ 41'$ , daraus

$$\text{Größe der Schiebung } s = 0,1511,$$

$$\text{Verhältnis der Schiebung } \sigma = 1,0784.$$

Alle Flächen (h k l) gehen über in ( $\bar{h}$  k  $\bar{l}$ ). In Fig. 2 ist die einfache Schiebung nach [010] für einen einfachen Anorthitkristall dargestellt, in Fig. 3 zum Vergleich für einen einfachen Albit<sup>4</sup>; in Fig. 2 und 3 liegt die Schiebungsrichtung  $\sigma_1$  parallel

<sup>4</sup> Für ihn ist  $\sigma = +40^\circ$  angenommen; von den Kristallen ist die obere Hälfte deformiert.

der gestrichelten Linie in (100). Größe und Richtung der Schiebungen nach [010] für die Achsenebenen (100) und (001) sind für Albit und Anorthit in Fig. 4 a und b schematisch dar-

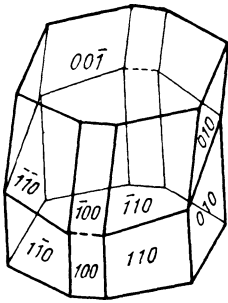


Fig. 2. Anorthit.  
Einfache Schiebung nach [010].

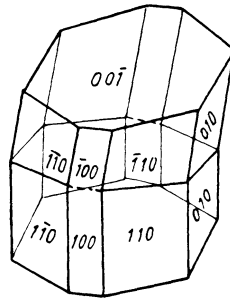


Fig. 3. Albit.  
Einfache Schiebung nach [010].

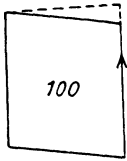


Fig. 6 a

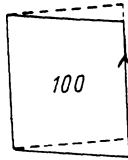
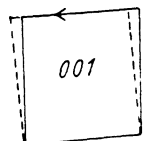
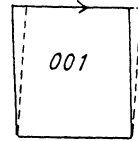
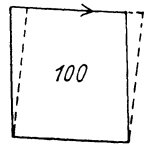
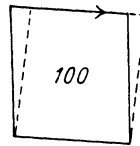
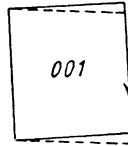
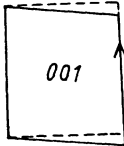


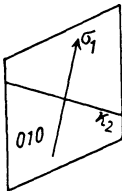
Fig. 6 b



Albit  
Anorthit  
einfache Schiebung nach [010].

Fig. 4 a.

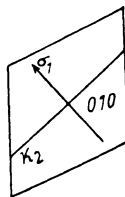
Fig. 4 b.



Albit

Einfache Schiebungen nach (010).

Fig. 5 a.



Anorthit

Fig. 5 b.

gestellt; für die einfachen Schiebungen nach (010) sind die Schiebungsrichtungen und die Spuren der zweiten Kreisschnittsebenen in Fig. 5 a und b dargestellt, die Umrißänderungen für die Achsenebenen (001) und (100) in Fig. 6 a und b.

Der Umstand, daß die Spuren der künstlichen Lamellen nach [010] auf (0 $\bar{2}$ 1) und (1 $\bar{1}$ 0) denen der gewachsenen, wie oben schon bemerkt, nur fast parallel laufen, wurde anfänglich nur als eine „Unregelmäßigkeit“ der Zusammensetzungsfläche angesehen, die möglicherweise mit der Irrationalität ihrer Lage zusammenhinge. Da aber Beobachtungen an gewachsenen Anorthitzwillingen nach [010] ergeben hatten<sup>5</sup>, daß die Spur ihrer Zusammensetzungsflächen auf (010) an allen untersuchten 14 Kristallen unter kleinerem Winkel zu [100] geneigt waren, als der Rechnung entsprach, wurde die Lage der künstlichen Lamellen genauer untersucht. Es war dies nur an drei gepreßten Kristallen möglich und ergab für  $\sigma$  [die d. i. Neigung ihrer Spur auf (010) zur Spur von (001)] die Werte der Tabelle II, denen die an gewachsenen Lamellen derselben Kristalle in Tabelle I gegenübergestellt sind.

Tabelle I.

Werte von  $\sigma$  an natürlichen Lamellen der gepreßten Anorthite (Vesuv).

Nummer d. Kr.	Lamellen auf	Kante zu	gem.	daraus $\sigma$	Bemerkungen
2	010	001	14,4	14,4	} gemessen unter dem Mikroskop im auffallenden Licht.
2	1 $\bar{1}$ 0	110	63,9	15,1	
2	1 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{2}$ 1	60,5	15,1	
2	0 $\bar{2}$ 1	001	19,4	14,5	
2	0 $\bar{2}$ 1	1 $\bar{1}$ 0	75,7	15,0	
2	010	001	14,4	14,4	an Spaltfl. im durchfallenden Licht.

Es ist demnach  $\sigma$  für alle künstlichen Lamellen rd. 4<sup>0</sup> größer gefunden als für die gewachsenen Lamellen. Da nun der Anorthit vom Vesuv zweifellos bei stark erhöhter Temperatur entstanden ist, gab dies Veranlassung, zu untersuchen,

<sup>5</sup> O. M., Gött. Nachr. 1930. S. 219, auch Zs. f. Krist. 75. 1930. 337.

Tabelle II.

Werte von  $\sigma$  an künstlichen Lamellen der gepreßten Anorthite.

Num- mer d. Kr.	La- mellen auf	Kante zu	gem.	daraus $\sigma$	Bemerkungen
2	010	001	18,4	18,4	Lamellen auf Spaltfl. (010).
2	1 $\bar{1}$ 0	110	61,2	18,7	} Lamellen auf Kristallfl., nament- lich auf (0 $\bar{2}$ 1), weniger genau zu messen als in Tabelle I.
2	1 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{2}$ 1	63,5	19,2	
2	0 $\bar{2}$ 1	001	25,4	19,3	
2	0 $\bar{2}$ 1	1 $\bar{1}$ 0	70,6	18,9	
2	010	001	18,3	—	Winkel der Absonderungsfl. d. La- mellen zur Spaltfl. (001).
4	010	001	17,8	17,8	} gem. an Spaltfl. im durchfallenden Licht.
5	010	001	18,2	18,2	

ob seine Winkel sich etwa mit steigender Temperatur so ändern, daß daraus der kleinere Wert von  $\sigma$  für seine gewachsenen Lamellen erklärlich wird. Darüber kann erst später berichtet werden.

### Erklärung der Figuren 1 und 2 der Tafel VIII.

Fig. 1. Künstliche Lamellen auf  $(1\bar{1}0)$ ; rechts, vertikal verlaufend, die Kante zu  $(110)$ . Links unten Lamellen nach  $(010)$ , oben und rechts unten nach  $[010]$ . Reflektiertes Licht. Vergr. ca.  $20\times$ .

Fig. 2. Künstliche Lamellen auf  $(1\bar{1}0)$ ; in der Mitte und unten und links nach  $[010]$ . Sie weichen von den beiden angekreuzten natürlichen Lamellen merklich nach unten rechts ab. Künstliche Lamellen nach  $(010)$  oben rechts. Reflektiertes Licht. Vergr. ca.  $20\times$ .



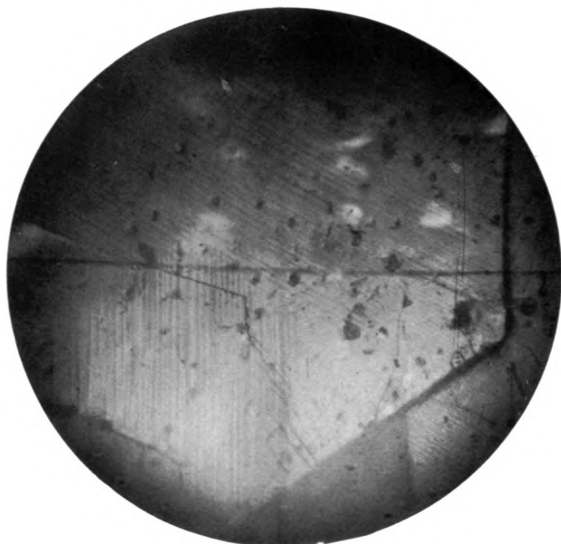


Fig. 1.



Fig. 2.



## Zur Frage der natürlichen mechanischen Deformation von Steinsalzkristallen.

Von

FRIEDRICH RINNE in Freiburg i. Br.

Mit Tafel IX und X, sowie 8 Textabbildungen.

### 1.

Es ist ein erfreuliches Zeichen für die schwesterliche Verwandtschaft von Mineralogie und Geologie, daß seit einer Reihe von Jahren kristallographische Methoden zur Erkenntnis der tektonischen Beanspruchung von Gesteinen in systematischer Weise mit großem Erfolg herangezogen werden. Die Ergebnisse der einschlägigen Studien von B. Sander, W. Schmidt und mancher anderer Forscher sind bedeutsame Zeugnisse dafür, daß sich das Wesen der Gesteinstektonik in der Form und im Gefüge des einzelnen Mineralkorns sowie in dessen geregelter Verbandsmit seinen gleich- und ungleichartigen Nachbarn widerspiegelt, ganz wie es die Metallkristalliten in bekannter Weise zeigen, welche als Bestandteile technisch zu verwertender Massen durch Drücken, Ziehen, Walzen, Wellen und Drillen mechanisch beansprucht wurden.

Ein zufolge leichter Deformierbarkeit, Durchsichtigkeit und seiner großen Verbreitung in geeigneter Beschaffenheit ganz besonders geeignetes Versuchs- und Vergleichsobjekt in der in Rede stehenden Angelegenheit ist das Steinsalz. Es wurde daher der Gegenstand einer bereits sehr ausgedehnten einschlägigen Literatur. Ihre Durchsicht zeigt, wie es bei einer sich entwickelnden Forschung naturgemäß ist, daß ein Abschluß der Tatsachendeutungen noch in mancherlei Hinsicht aussteht. Auch das Ziel der nachstehenden Überlegungen ist es daher, zum Fortschritt der Erkenntnisse beim Steinsalz beizutragen. Es soll sich um den besonders eigenartigen Fall

einzelnen und gruppenweise im Salztone liegender Steinsalzkristalle handeln, und zwar um die Frage, ob in diesen von normalen, regulären Gebilden oft sehr weit abweichenden Kristallen das Produkt einer natürlichen mechanischen Deformation zufolge auf sie ausgeübten geologischen Druckes und evtl. auch noch damit zusammenhängender anderer Umstände vorliegt oder nicht.

Als Unterlage der Erörterungen hat natürlich eine Übersicht des einschlägigen Materials zu dienen, wobei insbesondere das vom Verfasser geschilderte Vorkommen von Gräfentonna in Thüringen<sup>1</sup> sowie das von R. Görgey gekennzeichnete Material von Wittelsheim im Oberelsaß<sup>2</sup> berücksichtigt werden soll. Letzteres wurde mir durch freundliche leihweise Überlassung seitens des Herrn Kollegen H i m m e l b a u e r zugänglich gemacht. Steinsalzbildungen aus dem Kalisalzbergwerk Buggingen in Baden, die ich Herrn Oberbergrat Dr. S c h n a r r e n b e r g e r verdanke, stimmen mit dem geologisch gleich horizontierten Wittelsbacher Vorkommen überein.

## 2.

Die Kristalle von Gräfentonna entstammen dem grauen Zechstein-Salztone einer Tiefbohrung und wurden mir seinerzeit von Herrn Kollegen Zimmermann zur Untersuchung überlassen. Sie besitzen rote, meist glänzende Farbe, sind 1 mm bis 1 cm groß und fallen durch verzerrte Gestalten auf, von denen einige Typen in nachstehender Bildreihe wiedergegeben sind.

Fig. 1 Bild 1 stellt eine triklin erscheinende Form mit den Winkeln  $\alpha = 108^\circ$ ;  $\beta = 113^\circ$ ;  $\gamma = 118^\circ$  statt jeweils  $90^\circ$  des Würfels dar. Bild 2 und 3 erscheinen mit monoklinem Äußeren als Kombination von (110) (001) bzw. (100) (010) (001) mit  $\beta = \text{ca. } 65^\circ$ . Bild 4 hat ungefähr Hornblendegestalt mit (110) : (1 $\bar{1}$ 0) = ca.  $60^\circ$ . Rhombischen Typ besitzen die Bilder 5 und entsprechende Kristalle, von denen einer einen Prismenwinkel von  $40^\circ$ , also eine Abweichung um  $50^\circ$  von der Rechtwinkligkeit aufwies. Zuweilen treten vereinzelte (hol)-

<sup>1</sup> F. R i n n e, Zeitschr. f. Kristallogr. **50**. 259. 1912.

<sup>2</sup> R. G ö r g e y, T s c h e r m a k's Min.-petrogr. Mitt. **31**. 339. 1912.

Flächen hinzu (Bild 6). Ohne Figurbeigabe sei erwähnt, daß nicht selten Steinsalztäfelchen der rhombischen Kombination von (001) als groß entwickeltem Flächenpaar mit (100) und (010) an den Schmalseiten erscheinen, wobei kleine Abwei-

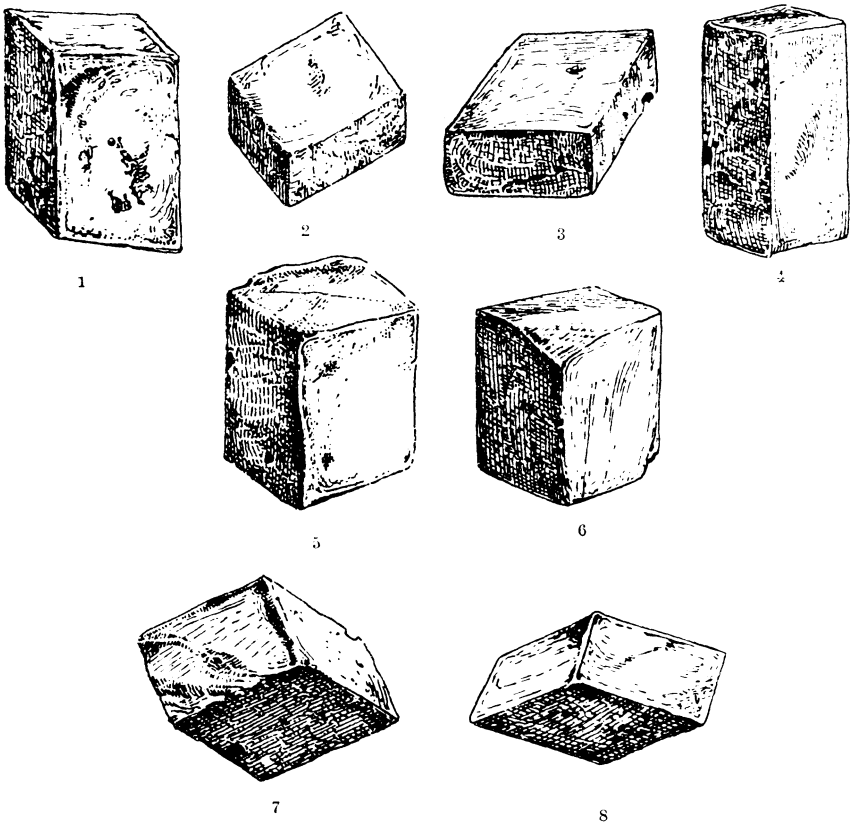


Fig. 1. Bild 1—8. Irregulär gestaltete Steinsalzkristalle von Gräfentonna in Thüringen.

chungen der rechtwinkligen Begrenzung von (001) ins Monokline und Triklone hinüberspielen können. Häufig sind rhomboedrisch ausgestaltete Kristalle etwa mit Winkeln des Magnesits, also mit ca.  $105^\circ$  Innenwinkel an den Polkanten oder auch in noch beträchtlich flacherer Ausgestaltung (Bild 7 und 8).

Die Oberfläche der Gräfentonnaer Kristalle ist leidlich eben oder auch nach außen oder innen flach gewölbt, wobei konvexe und konkave Stellen auf derselben Fläche vorkommen und sich auch narbige Vertiefungen zeigen können. Dem entspricht ein gerader oder leichtgeschwungener Kantenverlauf;

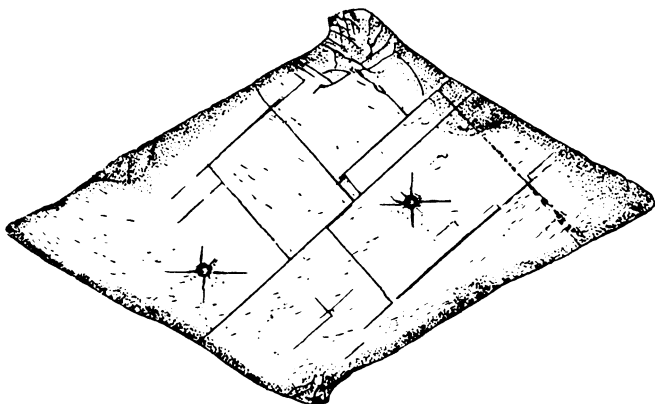


Fig. 2. Spaltplatte aus einem irregulär gestalteten Steinsalzkristall von Gräfentonna in Thüringen.

gelegentlich ist er unregelmäßig. Die stumpfwinkligen Kristallkanten gehen öfter in leisten- oder kammartige Gebilde aus, wie sie z. B. in Fig. 1, Bild 7 u. 8 angedeutet und im Schnitt der Fig. 2 deutlicher zu erblicken sind. Gelegentlich finden sich ziemlich fest zusammenhaltende unregelmäßige Vereinigungen von zwei oder mehr Kristallen, wofür Fig. 3 ein Beispiel darbietet.



Fig. 3. Vereinigung zweier irregulär gestalteter Steinsalzkristalle von Gräfentonna in Thüringen.

Ausgeprägt skelettförmige oder faserige Steinsalzbildung wurde am Material des Gräfentonnaer Bohrkerns nicht beobachtet.

Spaltversuche zeigen, daß der Blätterbruch nach dem Würfel gleichmäßig durch den einzelnen Steinsalzkristall hindurchgeht, gleichgültig, welche Form letzterer hat, was von älteren Autoren bereits F. Scharff hinsichtlich entsprechender Kristalle von Berchtesgaden berichtet. Die Spaltflächen sind meist nicht völlig eben,

vielmehr leicht mosaikartig geknickt. Ihr Verlauf entspricht im allgemeinen nicht den Umgrenzungsflächen der Kristalle, vielmehr treffen die Risse auf Schnitten, wie Fig. 2 einen solchen darstellt, schief in die Begrenzungslinien ein. Der Abweichungswinkel beträgt  $0^{\circ}$  bis etwa  $25^{\circ}$ . Wie die Spaltrisse, so liegen auch die Arme der an wechselnden Stellen hervorgerufenen Schlagfigurenkreuze auf der Schnittfläche zueinander parallel. Fig. 2 zeigt das auf der abgespaltenen Fläche eines „monoklinen“ Kristalls. Wirre Lagerung wird gelegentlich in den kleinen Arealen der obenerwähnten Kämmen gefunden (Fig. 2).

Optische Anomalien beobachtete ich an den Gräfontonnaer Kristallen nicht. Die Brechungsquotienten stimmen mit denen normalgeformten Steinsalzes völlig überein.

### 3.

Als willkommene Ergänzung der am Gräfontonnaer Vorkommen beobachteten morphologischen und physikalischen Umstände ist die eingehende vortreffliche Schilderung R. Görgeys von entsprechenden Steinsalzgebilden aus den tertiären Salztonen von Wittelsheim im Oberelsaß zu erwähnen.

Als Weiterführung der Erkenntnis interessiert hier zunächst die Görgey'sche Untersuchung der Lage der Kristalle zu den Schichtflächen des sie einschließenden Salztons. Nach dem genannten Forscher sind die Ausmaße der Steinsalzgebilde in der Schichtfläche stets beträchtlich größer denn senkrecht dazu. Als Idealfälle hebt R. Görgey folgende Lagebeziehungen heraus: 1. Eine Spaltwürfeläche (001) geht der Schichtung des Tons parallel, die Seitenflächen des Spaltkörpers stehen also senkrecht zu letzterer. Die Begrenzungsebenen der Kristalle sind in diesem Falle mit den Spaltflächen annähernd parallel. 2. Eine trigonale Achse des Spaltwürfels verläuft senkrecht zur Schichtfläche. Die äußere Kristallform ist die eines Rhomboeders, dessen Hauptachse mit der Trigyre der Spaltgestalt zusammenfällt und dessen Polkanten jeweils in einer Normalebene zur Schichtung liegen, während die Neigung dieser Kanten zur Schichtfläche flacher ist als die der entsprechenden Spaltwürfelkanten, so daß auch die Rhomboederebenen einen kleineren Winkel mit der Schicht-

tung einschließen als die Flächen des Spaltwürfels. 3. Eine diagonale Achse des Spaltwürfels verläuft normal zur Schichtfläche; der Würfel liegt also mit vier Kanten parallel zu letzterer, seine übrigen acht Kanten neigen unter ca.  $45^{\circ}$  zur Schichtung und ebenso daher die zwei oberen und zwei unteren tautozonalen Seitenflächen der Spaltgestalt. Die äußere Kristallform ist die eines rhombischen Prismas mit den stumpfen Kanten

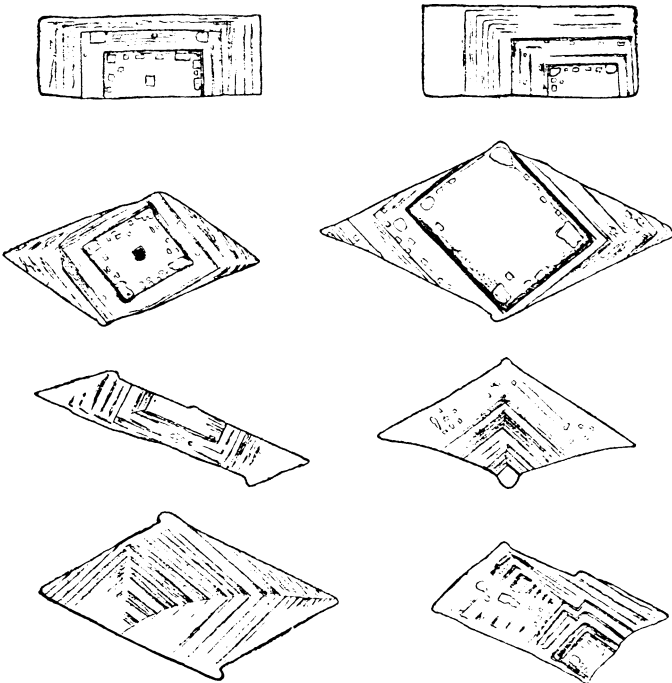


Fig. 4. Schnitte durch irregulär gestaltete Steinsalzkristalle von Wittelsheim im Elsaß. Nach R. Görgey.

oben und unten parallel zur Schichtung und mit symmetrischer Lage seiner Flächen zu letzterer. Zwischenstellungen erhöhen die Mannigfaltigkeit durch Ausbildung monokliner oder trikliner Formen.

Im Gegensatz zu dem im allgemeinen ziemlich einheitlich befundenen Innern der Gräfentonnaer Kristalle, bei denen die rote, etwas ungleich intensive Farbzone, ausgenommen einzelne innere streifige und inselartige Partien, unweit der



Oberfläche schnell verklings, zeigen die Wittelsheimer Kristalle nach Görgey unter der äußeren, durch tonige Massen dunklen Oberfläche verwickelte Krusten aus Dolomit, Eisenkies, Anhydrit, Kalkspat, zudem auch tiefer eingewachsenen Dolomit. Hinsichtlich einer Erklärung der besonders in Rede stehenden morphologischen und strukturellen Umstände sind aber vor allem Einschlüsse von Lauge und zonenförmige Wachstumserscheinungen durch ihre Orientierung im Kristall bedeutsam. Es finden sich nämlich in den so häufig von der Würfelform stark abweichenden Gebilden kleine „negative Kristalle“, deren Umrisse nicht den äußeren schief liegenden Flächen und Kanten parallel gehen, sondern mit quadratisch oder oblong rechtwinkliger Form wie der Spaltwürfel bzw. nur wenig davon abweichend lagern. Die nach den Görgey'schen Zeichnungen reproduzierte Bildreihe der Fig. 4 sowie Taf. IX Bilder 1 und 2 mögen hier eine Anschauung diese Umstände geben, deren Beschreibung sich also erübrigt; jedoch sei auf die unerwartete, oft mehr oder weniger exzentrische Lage der Keimpunkte in Fig. 4 besonders hingewiesen.

## 4.

In der älteren Literatur findet man mannigfache Erklärungsversuche der in Rede stehenden „mißgebildeten“ Steinsalzkristalle (Angaben bei R. Görgey, l. c.). Sei hier in Kürze nur erwähnt, daß G. Nöggerath von Berchtesgadener Kristallen annahm, Würfelkristalle hätten „noch im Zustande einer gewissen Weichheit oder während ihrer Ausbildung“ einen Druck in dem sie umschließenden Salzton erlitten. Auch nach der Meinung von W. Haidinger (Vorkommen von Aussee, Hallstadt, Hallein) wurden Salzschlamm und Salzwürfel nach und nach zusammengepreßt. E. Weiß deutete Kristalle von Westeregeln als Pseudomorphosen von Steinsalz nach Steinsalz, insofern echte Würfel ausgelaut, die hinterlassenen Hohlräume zusammengedrückt und danach wieder von Steinsalz ausgefüllt wurden. Blum hielt die Kristalle für Pseudomorphosen nach Bitterspat, schloß sich aber später Nöggerath und Haidinger an.

Verfasser sprach in einem Vortrage auf der Versammlung der Mineralogischen Gesellschaft in Karlsruhe die Ansicht

aus, daß es sich bei den von ihm untersuchten Kristallen von Gräfentonna um eine Verschiebung der normalen Steinsalzgestalt durch den Hangenddruck unter Erhaltung der Parallelstellung der inneren Kristallteile handelte, und erwähnte später in seiner Veröffentlichung (l. c.), daß dabei Translationen eine Rolle gespielt hätten.

Demgegenüber machte R. Görgey (l. c.) auf eine Reihe von Eigentümlichkeiten aufmerksam, welche nach ihm mit der Annahme einer Umformung ursprünglicher Würfelkristalle nicht gut vereinbar seien. Zunächst erschien ihm das anzunehmende Maß einer Zusammendrückung der Steinsalzkristalle unter Auspressen von Wasser aus dem Ton zu hoch, als daß es sich in Wirklichkeit hätte vollziehen können. An Hand eines besonders großen, tafelig nach der Schichtfläche des Tons gelagerten Kristalls berechnete Görgey eine Zusammendrückung im Ausmaße von 10 % der einstigen Höhe des Würfelkristalls und die ausgequetschte Wassermasse auf 15 l/qm. Diese Menge hätte nach ihm die 5 cm dicke, harte, undurchlässige, dolomitische Anhydritschicht im Hangenden des Tons, die meist keine Spur von Chloriden enthalte und oft viele Meter weit nicht einmal Andeutungen von Rissen, geschweige größere, mit Salz erfüllte Spalten zeige, nicht passieren können. Indes ist natürlich zunächst kein Beweis dafür angängig, daß der in Rede stehende besonders große Kristall wirklich ein genauer Kubus war, und im Grunde wäre schließlich das von R. Görgey berechnete Maß der Zusammendrückung von Steinsalz in Ansehung vieler tektonisch geologischer Erscheinungen an diesem Material nicht außerhalb der Möglichkeit. Weiterhin ist ein seitliches Abfließen der plastischen Tonmasse samt dem imbibierten Wasser unter dem Einfluß des Hangenddruckes nicht ausgeschlossen. Der Görgey'sche Beweis ist also nicht bindend, so wenig wie die Annahme, daß eine mechanische Deformation doch wohl abgerundete, linsenförmige Formen hätte liefern müssen, da der Akt nicht bei Gestalten wie den vorliegenden hätte stehen bleiben können. Gegen letzteres Argument sprechen bereits künstliche Deformationen von Steinsalzkristallen<sup>3</sup>. Es kommt

<sup>3</sup> F. Rinne, N. Jb. f. Min. etc. 1916. I. 1.

ganz auf die herrschenden, an sich variablen Umstände an, ob eine Deformation im Anfangsstadium stecken bleibt, weiter durchgeführt wird oder bis zu extremen Verhältnissen gelangt. Auch in der Natur sind in der Hinsicht alle Stadien möglich.

Wohl aber hat Görgey's Hinweis auf die Schwierigkeiten einer Formgebung des in Rede stehenden Steinsalzes lediglich unter Translationsumständen durchaus Berechtigung. Indes sollen dazu weiter unten aufklärende Bemerkungen gemacht werden, durch welche auch einige andere Einwände sich erledigen, wie die Betonung des Vorhandenseins der mit Lauge oder Luft erfüllten negativen Kristalle mit Begrenzungselementen parallel den Spaltrissen und des häufigen Vorkommens schichtiger Trübungen und der sonstigen Wachstumsstreifen, die sich schräg gegen die äußere Begrenzung der Kristalle hinziehen.

R. Görgey nimmt zur Erklärung der ungewöhnlichen Form der Steinsalzkristalle des Salztons an, daß eine Erscheinung des Wachsens von Keimen vornehmlich unter folgenden Umständen vorliege: 1. Die Zufuhr des Wachstumsmaterials geschah viel leichter und reichlicher in den Richtungen parallel zu den Schichtflächen des Tons als senkrecht dazu. 2. Das Wachstum erfuhr den größten Widerstand in Richtung normal zu den Schichtflächen und andererseits eine Begünstigung in den Richtungen letzterer. Intensives Zusammenpressen konnte nach Görgey diese Faktoren noch steigern. Die Erscheinung negativer Kristalle findet hinsichtlich Form und Lage durch obige Annahme einer Wachstumsverzerrung nach Görgey eine einfache Erklärung. R. Görgey sieht nur in der gelegentlichen sekundären Doppelbrechung, ferner in Krümmungen und Knickungen der Spaltflächen, auch in von Ton erfüllten Rissen an der Kristalloberfläche Zeichen von Druckausübung.

In eingehender Weise hat sich auch O. Mügge<sup>4</sup> mit der in Rede stehenden Steinsalzangelegenheit beschäftigt. Er betont, daß die Annahme einer Translationsbetätigung nach  $T = (110)$  parallel  $t = (1\bar{1}0)$  mit ihren sechs Gleitebenen und sechs Gleitrichtungen, von welchen letzteren keine eine Durch-

<sup>4</sup> O. Mügge, Zeitschr. f. Kristallogr. 59. 366.

schnittlinie zweier T-Ebenen ist, stets eine Krümmung der Spaltrisse, sowie eine Deformierung der negativen Kristalle und Abweichungen aus ihrer Parallelität mit den Spalt-richtungen mit sich gebracht haben müßte. GleichermäÙen würden die Wachstumszonen bei einer mechanischen Kristalldeformation den neuen Umrissen folgen, während sie in Wirklichkeit mit letzteren spitze Winkel bilden.

In der Tat sprechen diese Umstände gegen die Deutung, daß die gesamte jetzt vorliegende Art der Steinsalzkristalle

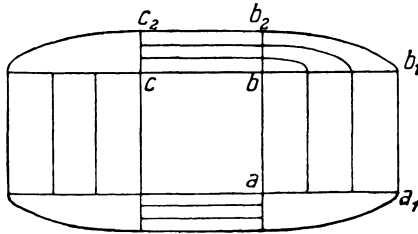


Fig. 5. Wachstumsschema eines Steinsalzwürfels im Sinne der Görgey'schen Annahme. Nach O. Mügge.

auf eine mechanische Deformation unter Translation der Teile zurückzuführen sei.

Aber auch die Görgey'sche Auffassung fand nicht die Zustimmung von O. Mügge. Sie wurde von ihm bestritten auf Grund der Ableitung von Verzerrungsformen, wie sie sich unter der Görgey'schen Annahme einer selektiven Zufuhr und einer Wachstumshinderung in Richtung senkrecht zur Tonschichtung sowie Wachstumsförderung in den dazu senkrechten Richtungen ergeben müßten. Bei der Lage eines Steinsalzwürfels mit (001) parallel zur Schichtung des Tons sollten, wie die Fig. 5 nach O. Mügge zeigt, die auf ihrer ganzen Ausdehnung gleichmäßig bevorzugten Seitenflächen und ebenso die im Wachstum schlechter versorgten (001)-Flächen parallel sich selbst verschieben, also eben und rechtwinklig zueinander verbleiben, und im übrigen durch viertel-elliptische Kristallstücke verbunden sein. Im Falle der Lage eines Steinsalzwürfels wie in Fig. 6 würde das neugebildete Verbindungsstück halbelliptische Form haben müssen bei gleichfalls verbleibender Rechtwinkligkeit zwischen den in

ihrer Ebenheit erhaltenen Flächen. Beide aus den Görgey'schen Annahmen abzuleitenden Konstruktionen bewahrheiten sich in den Vorkommnissen aber nicht, so daß der zugrunde liegenden Görgey'schen Hypothese nicht zugestimmt werden kann.

O. Mügge stellte nun eine neue Erklärung der umstrittenen Steinsalzmorphologie auf und nahm dabei an, daß nicht eine

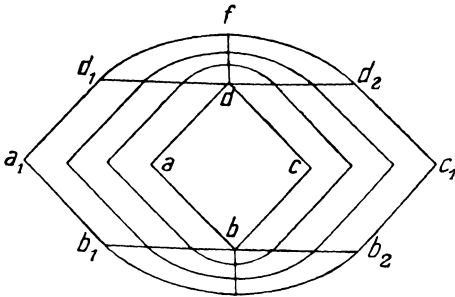


Fig. 6. Wachstumsschema eines Steinsalzwürfels im Sinne der Görgey'schen Annahme. Nach O. Mügge.

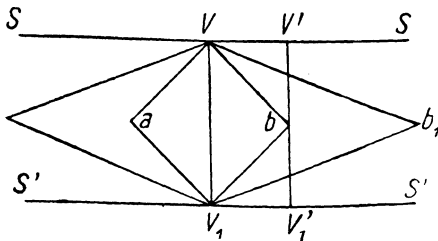


Fig. 7. Wachstumsschema eines Steinwürfels im Sinne der Mügge'schen Annahme. Nach O. Mügge.

mechanische Deformation des Steinsalzes, sondern eine solche des die Kristalle umgebenden, von übersättigter NaCl-Lösung durchtränkten, plastischen Tons stattgefunden habe, der nach allen Richtungen in der Schichtebene ausweichen konnte. Bei einem Steinsalzwürfel der Lage wie in Fig. 7 fand nach O. Mügge in  $VV_1$  keine Zusammenpressung und kein Ausweichen des Tons statt; in  $V'V'_1$  kam es hingegen dazu unter Lageveränderung des Tons von  $b$  nach  $b_1$ . Das den Steinsalzwürfel einbettende plastische Material rückte also von den

Flächen  $V_b$  und  $V_1b$  ab in die Lage  $V_b, V_1$ . Entsprechendes vollzog sich im linken Teile der Fig. 7. Die Verbindungen von  $V$  und  $V_1$  nach  $b_1$  werden in dem Schema als Gerade gezeichnet. Zugleich mit dem Rückzug des Tons nimmt nach O. Mügge das schnellwachsende Steinsalz, ohne daß je ein Raum zwischen ihm und dem zurückweichenden Ton offen bleibt, die von letzterem verlassene Räumlichkeit ein. Eine Gelegenheit zur Drusenbildung sich ausscheidenden Steinsalzes ist somit nicht gegeben. Vielmehr wächst letzteres im Parallelabsatz zum Kernkristall, wobei etwaige hexaedrische Einschlüsse von Flüssigkeiten („negative Kristalle“) und zonare Schichtung gleichorientiert mit dem Ausgangswürfel kristallographisch eingeordnet werden. Mechanische Deformationen mögen nach O. Mügge an einigen Stellen in geringem Maße stattgefunden haben, so in den schwachen Kammansätzen.

## 5.

Nach O. Mügge liegt in den oben beschriebenen Vorkommnissen von irregulären Steinsalzkristallen im Salztouren ein Analogieschulbeispiel für die bekannten Höfe um Porphyroblasten schiefriger Gesteine vor. Diese Annahme umfaßt aber die Vorstellung, daß bei dem erläuterten Verzerrungsvorgang durch sekundäres Wachstum ein ungemein verwickeltes Harmonieren von Eigenschaften zweier Substanzen statt hatte, nämlich einerseits des Tons als Umhüllungsmittel und andererseits der Salzkristalle. Der Ton müßte unter Wirkung des Hangenddruckes auf das Salz und auf ihn in sehr regelmäßiger Weise seitlich ausgewichen sein, derart, daß beim allgemeinen Anblick förmlich kristallographisch aussehende, mit ziemlich ebenen Flächen und geraden Kanten ausgestattete Negativgestalten als Ausweichungsräume entstanden. In diese wuchs das Steinsalz schon bei deren Bildung sogleich und mit entsprechender Geschwindigkeit unter Parallelabsatz zu sich selber, ohne Faser- oder Skelettbildung, hinein. Dabei ist noch nötig, mit O. Mügge anzunehmen, daß der von Lauge durchtränkte, also gewiß sehr geschmeidige Ton in seiner Plastizität doch so zähe war, daß er sich als einheitliche Masse vom Salz abheben konnte. Das Zusammenpressen, Abheben und das seitliche Ausweichen, zunächst wohl unter Abgleiten von schräg-

liegenden Flächen des Steinsalzes, geschah im Bezirke  $Vbb_1$  der Fig. 7 unter Wirkung einer von oben, im Felde  $V_1bb_1$  unter dem Einfluß einer von unten angreifenden Druckkomponente, entsprechend einem allseitigen Druck, wie er sich im Ton ja entwickeln kann. Vorausgesetzt wird von O. Mügge ferner, daß der Druck während dieses Vorganges sich nicht soweit steigerte, daß im Steinsalz (das gegenüber Pressung sehr empfindlich ist, denn nach Joffé genügen zum Eintreten des Fließens bei Einkristallen ca. 900 g, nach Obreimow und Schubnikoff ca. 100 g/qmm) eine Translationsbewegung sich einstellte.

Unter diesen erforderlichen Umständen fällt ganz besonders die große Regelmäßigkeit der Ausweichungsräume des Tons

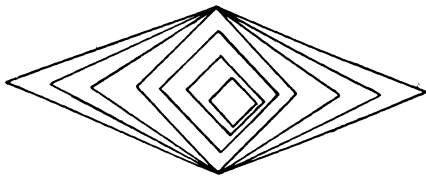


Fig. 8. Wachstumsschema eines Steinsalzwürfels nach O. Mügge.

auf, die sehr stark abweicht von der Gestalt der Höfe, wie man sie in Phylliten mit Porphyroblasten von Eisenkies oder Magnetit antrifft, wo zumeist konkav oder konvex geschwungene, auch recht unregelmäßige Konturen der Höfe auftreten. Natürlich wird man indes bei solchen Schiefen der geringeren Plastizität des Hüllmittels Rechnung tragen. Dennoch empfiehlt es sich, die hohen Anforderungen hinsichtlich der Regelmäßigkeit der Rückzugsräume am Steinsalz näher zu würdigen.

In der Mügge'schen Fig. 7, S. 181 werden diese Umstände an Hand des einfachen Falles einer Lage des Ausgangswürfels auf hoher Kante anschaulich gekennzeichnet. Allerdings geht O. Mügge an der Stelle nicht auf eine Erklärung dafür ein, daß die Winkel der resultierenden Wachstumskörper bei  $V$  und  $b_1$  an den verschiedenen irregulären Kristallen beträchtlich wechseln, indes läßt sich dieser Umstand wohl durch voneinander abweichende Konsistenz des Tons erklären. Die Ausweichungsstrecke von  $b$  nach  $b_1$  würde damit verschieden groß ausfallen und die Winkelvariabilität bei  $V$  und  $b_1$  erklären können. Auch zeichnet O. Mügge eine Fig. 8, bei der

die Anwachszonen fächerartig mit wechselnder Neigung vom obersten und untersten Punkte des Schemas ausstrahlen. Allerdings entspricht ein solcher Bau nicht den Abbildungen von O. Görghey, bei denen die äußeren Wachstumsgrenzen nicht in V bzw.  $V_1$ , sondern seitlich links und rechts von diesen Punkten in die Konturen einschneiden. Ob Verhältnisse entsprechend der Mügge'schen schematischen Figur beobachtet sind, ist mir nicht bekannt.

Weit verwickelter gestalten sich indes die Anforderungen an Regelmäßigkeit in den häufigen Fällen einer Stellung des Ausgangswürfels auf einer seiner Ecken. Das Ausweichen des unter Druck stehenden Tones müßte zu einem fiktiven (d. h. gleich wieder durch Steinsalz ausgefüllten) Hohlraum mit drei oberen und drei unteren stumpfen und sechs im Zickzack in schräger Richtung zur Tonschichtung sich öffnenden, randlichen, spitzeren Kanten führen, um das Ergebnis der oft so regelmäßigen Steinsalzhomboeder zu erzielen. Dabei würden, wengleich der Ausgangskörper als Würfel jeweils  $90^\circ$  Flächen- und Kantenwinkel besitzt, doch nach Umständen, wie sie schon bei den rhombischen und monoklinen Gebilden erwähnt wurden, bald mehr oder bald weniger flache Rhomboeder entstehen.

Am meisten häufen sich solche zur Erklärung erforderlichen Komplikationen, wenn die Möglichkeit eines solch regelmäßigen Ausweichens der Tonteile zufolge eng benachbarter Ausgangswürfel beschränkt war. Das ist ganz besonders der Fall auf den Schichtflächen von geschlossenen Steinsalzbänken, die dem Salzton von Gräfentonna in roten, einige cm starken Lagen eingeschaltet sind. Sie lassen wirr und dicht aneinander liegende, mehr oder weniger verzerrte Kristalle, entsprechend Bild 3, Taf. IX, erkennen, die mit ihren Ecken, Kanten und Flächen etwas aus den Schichtflächen der Steinsalzbänke herausragen. Es stecken aber auch auf der Oberfläche sichtbare, irreguläre Kristalle in so tiefer Lage zwischen ihren unmittelbar anschließenden Nachbarn, daß sich seitlich zwischen ihnen kein Ton befunden haben kann, in dessen Rückzugsräume solche Kristalle hätten hineinwachsen können. Bild. 1 und 2 Taf. X geben zwei Schnitte durch die äußere Zone einer der erwähnten Steinsalzbänke in Dünnschliffen wieder, und zwar



sind beide Schnitte durch denselben besonders herausragenden irregulären Kristall geführt, der seitlich beträchtlich in die Gesteinsmasse versenkt ist. Da hier kein Ton vorhanden war, so scheidet er als lateraler Mitwirker bei Wachstumsverzerrungen des Steinsalzes aus.

Somit liegt nach meinem Dafürhalten immerhin Veranlassung vor, auch nach den sehr dankenswerten Erörterungen von R. Görgey und O. Mügge die Angelegenheit der verzerrten Steinsalzkristalle in den Salztönen noch weiter durchzudenken und Umschau nach einer weniger verwickelten Deutung zu halten.

## 6.

Eine befriedigende Erklärung des geschilderten eigenartigen Falles dürfte sich nach meiner Ansicht bei der Annahme folgender Vorgänge ergeben.

1. Mechanische Deformation der einzelnen liegenden Steinsalzkristalle unter dem Einfluß des Hangenddruckes, der sich durch zwangsweise Umgestaltung des Steinsalzes, das dabei den Ton seitlich wegdrängte, auswirkte. Naturgemäß spielte bei dieser Deformation des Steinsalzes die ihm ausgeprägt innewohnende Translationsfähigkeit eine Rolle. Es entstanden also auf mechanische Weise äußerlich umgeformte Gebilde mit inneren Verbiegungen des Baus. Auch erfuhren Steinsalzkristalle in von Ton freien, kompakten Steinsalzbänken mechanische Deformationen.

2. Verwischung der inneren Deformationseffekte unter Erhaltung der verzerrten äußeren Gestalt durch vereinheitlichendes Umkristallisieren. Die Rekristallisation setzte an Keimpunkten ein, die nicht zentral im deformierten Kristall zu liegen brauchten (Fig. 4, S. 176), ordnete den verbogenen inneren Bau zu einem normalen um und markierte im speziellen ihr Fortschreiten öfter durch Zonenbau unter evtl. Einfügung regelmäßig umgrenzter und gelagerter flüssiger Einschlüsse, unter Umwachsung größerer fester Fremdkörper. Feinere, feste Partikel wurden, wie auch sonst bei erstmaligen Kristallisationen und bei Umkristallisationen beobachtet wird, nach außen geschoben und zonenweise eingebaut. Naturgemäß gehen die Kanten der neugebildeten regelmäßigen Einschlüsse und Zonen den verbliebenen Verzerrungskonturen der Kristalle

im allgemeinen nicht parallel. Im Falle die mechanische Deformation während der Umkristallisation noch voranschritt, wurden auch die neugebildeten Zonen mehr oder minder weitgehend umgestaltet. Die nur an Kanten, die stumpfer als  $90^\circ$  sind, befindlichen Kämme erklären sich wohl als restliche Zeugen der früheren Position der einst  $90$  gradigen Kantenteile mit Hilfe der Fig. 2, S. 174. Der Druck auf den Ton besagt ja in seiner Allseitigkeit auch einen waagrecht gegen den Kristall gerichteten Vektor und preßte bei starker Adhäsion des Tons am Steinsalz das betreffende Kantenmaterial in die Form flügelartiger Gebilde. Sofern bei diesen Deformationen in den Kämmen Risse entstanden, machte die Rekristallisation in bekannter Art an diesen den Austausch der Feinbauteile hemmenden Spalten halt; solche Teile wurden also in die Vereinheitlichung nicht einbezogen, gleichwie sonstige rissführende Partien der Kristalle davon ausgeschlossen waren. Relikte mechanischer Deformation liegen auch in den von R. Görgey beobachteten gelegentlichen Translationsstreifen und optischen Anomalien vor. Der geothermisch erhöhte Wärmegrad und das zur Verfügung stehende lange Zeitmaß begünstigten die mechanischen Wirkungen und Umkristallisationen, welche letztere man mehr oder minder ausgeprägt auch in den großen, tektonisch beanspruchten Salzlagerstätten vorfindet und wie bekannt in Versuchen nachahmen kann.

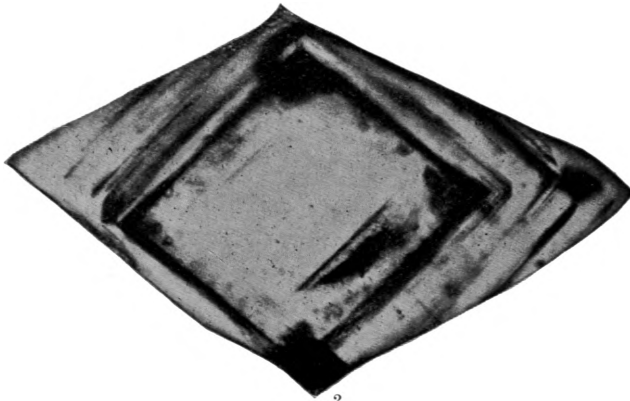
Über weitere einschlägige Erfahrungen experimenteller Art gedenke ich andernorts zu berichten.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität  
Freiburg i. Br., den 15. Dezember 1930.

---



1



2



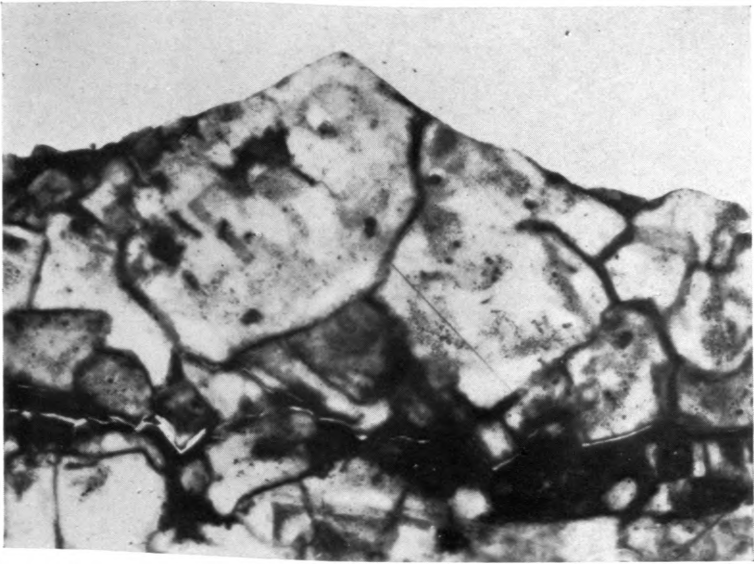
3

**Bild 1 und 2.** Schnitte durch irregulär gestaltete Steinsalzkristalle von Wittelsheim im Elsaß. Nach R. Görgey.

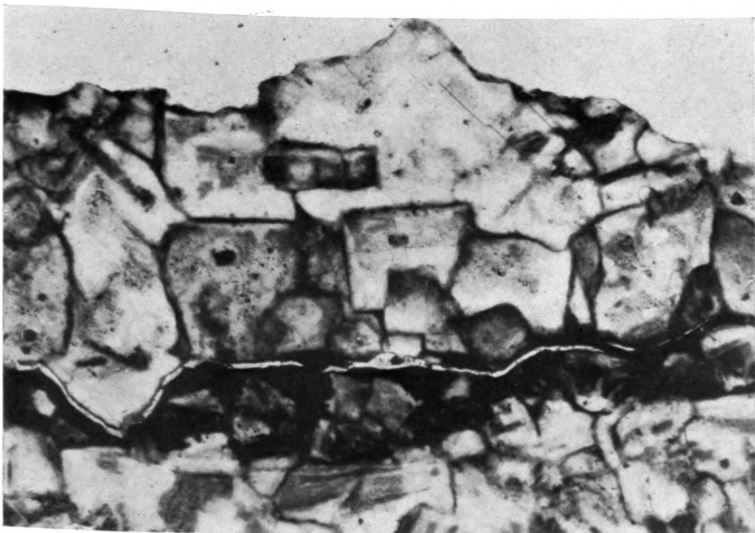
**Bild 3.** Irregulär gestaltete, gedrängt auf der Oberfläche einer Steinsalzbank liegende Steinsalzkristalle von Gräfentonna in Thüringen.

**Friedr. Rinne:** Natürliche mechanische Deformation von Steinsalzkristallen.





1



2

Dünnschliffe durch eine der äußeren Zonen einer Steinsalzbank von Gräfen-  
tonna in Thüringen. Vergr. Bild 1 1:12; Bild 2 1:10.

Friedr. Rinne: Natürliche mechanische Deformation von Steinsalz-  
kristallen.



## Über komplexe Karbonspäte.

Von

H. v. PHILIPSBORN, Freiberg/Sa.

Mit 2 Textabbildungen und 4 Tabellen.

In einem Tetraeder mit Magnesit ( $M$ ), Siderit ( $S$ ), Rhodochrosit ( $R$ ) in den vorderen drei Ecken und Kalzit ( $K$ ) in der hinten liegend gedachten Ecke liegen auf den drei Kanten  $KM$ ,  $KS$  und  $KR$  die darstellenden Punkte des Magnesium-

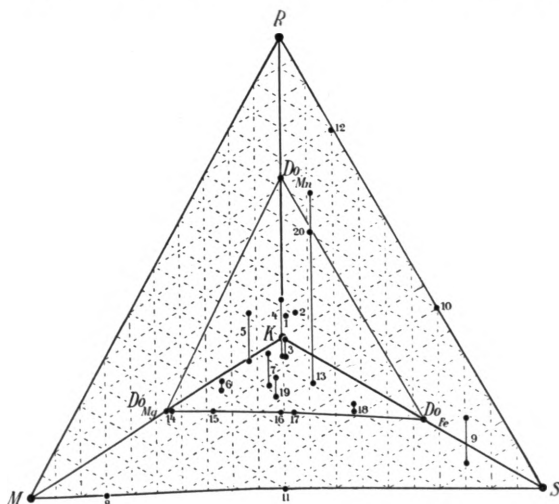


Fig. 1.

Tetraeder mit Magnesit ( $M$ ), Siderit ( $S$ ), Rhodochrosit ( $R$ ), Kalzit ( $K$ ), Magnesiumdolomit ( $Do_{Mg}$ ), Ferrodolomit ( $Do_{Fe}$ ), Mangandolomit ( $Do_{Mn}$ ).  
Analysen 1—20 in Gewichtsprozenten nach Tabelle 1.

dolomits ( $Do_{Mg}$ ), des Ferrodolomits ( $Do_{Fe}$ ) und des Mangandolomits ( $Do_{Mn}$ ), s. Fig. 1.

In der Nähe der vier Eckpunkte liegen die Mischungs-  
glieder mit  $K$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $R$  als vorherrschende Komponente.

Tabelle 1.

Mischungsglieder des Systems  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$ .

Analysen 1—13 geordnet nach abnehmendem Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  (1—7),  $\text{MgCO}_3$  (8),  $\text{FeCO}_3$  (9—11),  $\text{MnCO}_3$  (12—13);  
Analysen 14—20 Dolomite.

## Gewichtsprocente.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	90,7	83,3	81,7	68,9	69,1	62,8	57,4	—	0,4	—
$\text{MgCO}_3$ . . . . .	0,5	0,4	5,8	6,2	14,0	29,0	18,4	85	6,6	—
$\text{FeCO}_3$ . . . . .	0,8	4,9	6,8	6,2	0,6	4,9	13,0	15	77,2	59,8
$\text{MnCO}_3$ . . . . .	8,0	11,4	5,7	18,7	16,3	3,3	11,2	—	15,8	40,2
$\left\{ \begin{array}{l} \text{gem.} \\ \text{ber.} \end{array} \right.$ . . . . .	1,669	—	—	1,687—1,695	1,683—1,686	1,687	1,714—1,717	1,726	1,849	—
$\omega$ . . . . .	—	—	—	1,710	1,704	—	1,690	—	—	—
$\left\{ \begin{array}{l} \text{ber.} \\ \text{gem.} \end{array} \right.$ . . . . .	1,673	1,687	1,684	1,704	1,691	1,686	1,712	1,726	1,853	1,852
$\left\{ \begin{array}{l} \text{gem.} \\ \text{ber.} \end{array} \right.$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1,527	1,615	—
$\varepsilon$ . . . . .	1,496	1,506	1,504	1,517	1,508	1,504	1,522	1,528	1,619	1,619
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
$\text{MgCO}_3$ . . . . .	—	0,8	4,9	53,8	52,8	50,8	49,9	48,3	53,9	48,3
$\text{FeCO}_3$ . . . . .	49,8	—	9,5	45,0	37,5	25,2	22,7	11,3	21,2	—
$\text{MnCO}_3$ . . . . .	50,2	19,9	21,3	1,2	9,7	23,3	27,4	37,9	18,4	11,3
$\left\{ \begin{array}{l} \text{gem.} \\ \text{ber.} \end{array} \right.$ . . . . .	—	79,3	64,3	—	—	0,7	—	2,5	6,5	40,4
$\omega$ . . . . .	1,788	1,826	> 1,75	1,681	1,692	1,719	1,727	1,749	—	—
$\left\{ \begin{array}{l} \text{ber.} \\ \text{gem.} \end{array} \right.$ . . . . .	1,788	1,827	1,810	1,680	1,695	1,720	1,727	1,749	1,717	1,747
$\left\{ \begin{array}{l} \text{gem.} \\ \text{ber.} \end{array} \right.$ . . . . .	1,570	1,605	—	1,502	1,510	1,519	1,527	1,547	—	—
$\varepsilon$ . . . . .	1,571	1,603	1,591	1,498	1,509	1,527	1,532	1,547	1,525	1,547



		Molprozent.									
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
CaCO <sub>3</sub>	· · · · ·	91,7	85,0	82,2	70,5	68,8	60,2	57,3	—	0,5	—
MgCO <sub>3</sub>	· · · · ·	0,6	0,6	6,9	7,5	16,6	33,0	21,8	88,6	8,8	—
FeCO <sub>3</sub>	· · · · ·	0,7	4,3	5,9	5,4	0,5	4,0	11,2	11,4	75,2	59,6
MnCO <sub>3</sub>	· · · · ·	7,0	10,1	5,0	16,6	14,1	2,8	9,7	—	15,5	40,4
ω ber.	· · · · ·	1,671	1,684	1,682	1,699	1,689	1,685	1,707	1,720	1,850	1,852
ε ber.	· · · · ·	1,495	1,504	1,502	1,514	1,506	1,503	1,518	1,523	1,636	1,619
CaCO <sub>3</sub>	· · · · ·	—	0,9	5,5	49,7	50,0	50,1	49,6	50,0	53,5	51,8
MgCO <sub>3</sub>	· · · · ·	57,7	—	12,4	49,3	42,1	29,5	26,8	13,9	25,1	—
FeCO <sub>3</sub>	· · · · ·	42,3	19,8	20,3	1,0	7,9	19,8	23,6	33,9	15,8	10,5
MnCO <sub>3</sub>	· · · · ·	—	79,3	81,8	—	—	0,6	—	2,3	5,6	37,7
ω ber.	· · · · ·	1,774	1,827	1,805	1,681	1,693	1,696	1,721	1,741	1,711	1,741
ε ber.	· · · · ·	1,562	1,603	1,587	1,499	1,507	1,523	1,527	1,543	1,521	1,543

Die Analysen wurden umgerechnet auf Summe = 100,0 und sind entnommen: 1—7, 13, 19, 20 N. Sundius, Tscherm. Mitt. 35 (1925). 175; 8, 9, 11, 12, 18 P. Niggli, Lehrb. d. Min. II. 77; 14—17 P. Niggli, Zs. f. Krist. 56 (1921). 230; 10 P. Hintze, Hdb. d. Min. I. 961.

Auf der Dreiecksfläche, die die Punkte  $Do_{Mg}$ ,  $Do_{Fe}$ ,  $Do_{Mn}$  verbindet, liegen die Mischungen dieser drei Dolomite untereinander, im Tetraederraum jenseits die Dolomite mit einem Überschuß an  $CaCO_3$  [bezw. wenn man will, die Mischungsglieder mit dem Kalkdolomit  $Ca_2(CO_3)_2$ ], im Tetraederraum diesseits die Dolomite mit einem Unterschluß an  $CaCO_3$ , d. h. mit einer Zumischung von  $MgCO_3$ ,  $FeCO_3$ ,  $MnCO_3$ .

In der Fig. 1 sind einige typische Mischungsglieder binären, ternären und quaternären Charakters entsprechend den Ana-

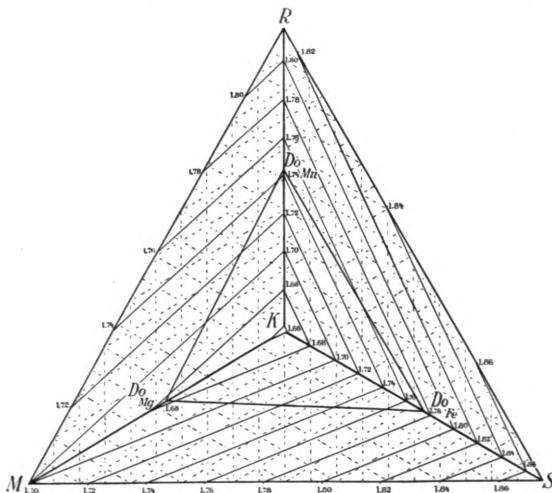


Fig. 2.

Flächen gleicher Lichtbrechung  $N_{\omega_{589}} \mu\mu$  im Tetraeder mit Magnesit ( $M$ ), Siderit ( $S$ ), Rhodochrosit ( $R$ ), Kalzit ( $K$ ), Magnesiumdolomit ( $Do_{Mg}$ ), Ferrodolomit ( $Do_{Fe}$ ), Mangandolomit ( $Do_{Mn}$ ).

lysen der Tabelle 1 in Gewichtsprozenten eingetragen. Quaternäre und ternäre Komplexe der vorderen Tetraederfläche  $MSR$  sind durch Strecken, ternäre auf den übrigen Tetraederflächen und binäre Komplexe durch Punkte dargestellt<sup>1</sup>.

14—20 sind Dolomite, und zwar 18 Mischung von  $Do_{Mg} + Do_{Fe} + Do_{Mn}$ . Der darstellende Punkt von 18 liegt auf der Fläche  $Do_{Mg} Do_{Fe} Do_{Mn}$ , wie durch eine einfache graphische

<sup>1</sup> Vgl. H. v. Philipsborn, Zur graphischen Behandlung quaternärer Systeme. N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 57. Abt. A. Mügge-Festband S. 973.

Operation ermittelt werden kann. 20 ist ein Dolomit mit einem kleinen (3,5 Mol.-%) Überschuß von  $\text{CaCO}_3$ , 19 ist ein Dolomit mit einem etwas größeren (7,5 Mol.-%) Überschuß von  $\text{CaCO}_3$ . Lage und Charakter der übrigen Analysen ergeben sich entsprechend.

Von W. E. Ford<sup>2</sup> und N. H. u. A. N. Winchell<sup>3</sup> wurden für die reinen Endglieder  $K$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $R$  und für die reinen dolomitischen Doppelsalze  $Do_{Mg}$ ,  $Do_{Fe}$ ,  $Do_{Mn}$  Werte von  $N_{\omega 589 \mu\mu}$  und  $N_{\epsilon 589 \mu\mu}$  angenommen, wie sie in Tabelle 2 verzeichnet sind.

Tabelle 2.

		$N_{\omega 589 \mu\mu}$ und $N_{\epsilon 589 \mu\mu}$					
$K$	1,658	$M$	1,700	$S$	1,875	$R$	1,818
	1,486		1,509		1,633		1,597
$Do_{Mg}$	1,677	$Do_{Fe}$	1,774	$Do_{Mn}$	1,743		
	1,497		1,565		1,545		
$\frac{K + M}{2}$		1,679	$\frac{K + S}{2}$		1,767	$\frac{K + R}{2}$ 1,738	
		1,498			1,560		

W. E. Ford fand, daß die Abhängigkeit bei gewichtsprozentischer Berechnung additiv ist.

Diese Werte haben sich bisher bei einem Vergleich errechneter und gemessener  $N_{\omega}$ -Werte von Mischungsgliedern gut bewährt.

Der Wert  $N_{\omega}$  von  $Do_{Mg}$  ist fast genau das arithmetische Mittel der Werte von  $K$  und  $M$ . Die Werte  $N_{\omega}$  von  $Do_{Fe}$  und  $Do_{Mn}$  sind wenig größer als die zugehörigen Mittelwerte.

Eine Darstellung der Flächen gleicher Werte von  $N_{\omega}$  im Tetraederdiagramm mit  $K$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $R$  in den vier Ecken gibt die Fig. 2.

Die Tabelle 3 gibt die Werte für die Konstruktion eines solchen Diagramms<sup>4</sup>.

Für die  $N_{\epsilon}$ -Werte gelten die Zahlen der Tabelle 4.

<sup>2</sup> Trans. Connect. Acad. of Arts. a. Sc. 22. (1917.) 211.

<sup>3</sup> Elem. of opt. Mineralogy. II. (1927.) 73 u. 75.

<sup>4</sup> Vgl. H. v. Philipsborn, Beziehungen zwischen Lichtbrechung, Dichte und chemischer Zusammensetzung in der Granatgruppe. Abh. Math.-phys. Kl. Sächs. Akad. d. Wiss. XI. Bd. Nr. III. 1928.

Tabelle 3.

$N\omega_{589\mu\mu}$ -Werte für die 6 binären Teilsysteme des Systems Kalzit (*K*), Magnesit (*M*), Siderit (*S*), Rhodochrosit (*R*).

$N\omega_{589\mu\mu}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	<i>K-M</i> Gew.-% <i>M</i>	<i>K-R</i> Gew.-% <i>R</i>	<i>K-S</i> Gew.-% <i>S</i>	<i>M-S</i> Gew.-% <i>S</i>	<i>M-R</i> Gew.-% <i>R</i>	<i>R-S</i> Gew.-% <i>S</i>
1,658	0,0	0,0	0,0	—	—	—
62	9,5	2,5	1,8	—	—	—
66	19,1	5,0	3,7	—	—	—
1,670	28,6	7,6	5,5	—	—	—
74	38,1	10,1	7,4	—	—	—
78	47,6	12,6	9,2	—	—	—
82	57,1	15,1	11,1	—	—	—
85	66,7	17,6	12,9	—	—	—
1,690	76,2	20,1	14,8	—	—	—
94	85,7	22,6	16,6	—	—	—
98	95,2	25,2	18,4	—	—	—
1,702	—	27,7	20,3	1,1	1,7	—
06	—	30,2	22,1	3,4	5,1	—
1,710	—	32,7	24,0	5,7	8,6	—
14	—	35,2	25,8	8,0	12,0	—
18	—	37,7	27,7	10,3	15,4	—
22	—	40,3	29,5	12,6	18,8	—
26	—	42,8	31,3	14,9	22,2	—
1,730	—	45,3	33,2	17,1	25,6	—
34	—	47,8	35,0	19,4	29,1	—
38	—	50,3	36,9	21,7	32,5	—
42	—	52,8	38,7	24,0	35,9	—
46	—	55,4	40,6	26,3	39,3	—
1,750	—	57,0	42,4	28,6	42,7	—
54	—	60,4	44,2	30,9	46,2	—
58	—	62,9	46,1	33,1	49,6	—
62	—	65,4	47,9	35,4	53,0	—
66	—	67,9	49,8	37,7	56,4	—
1,770	—	70,4	51,6	40,0	59,8	—
74	—	73,0	53,5	42,3	63,3	—
78	—	75,5	55,3	44,6	66,7	—
82	—	78,0	57,1	46,9	70,1	—
86	—	80,5	59,0	49,1	73,5	—
1,790	—	83,0	60,8	51,4	76,9	—
94	—	85,5	62,7	53,7	80,3	—
98	—	88,1	64,5	56,0	83,8	—
1,802	—	90,6	66,4	58,3	87,2	—

N <sub>ω</sub> 589 μμ	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	K—M Gew.-% M	K—R Gew.-% R	K—S Gew.-% S	M—S Gew.-% S	M—R Gew.-% R	R—S Gew.-% S
1,806	—	93,1	68,2	60,6	90,6	—
1,810	—	95,6	70,1	62,9	94,0	—
14	—	98,1	71,9	65,1	97,4	—
18	—	—	73,7	67,4	—	1,7
22	—	—	75,6	69,7	—	8,6
26	—	—	77,4	72,0	—	15,5
1,830	—	—	79,3	74,3	—	22,4
34	—	—	81,1	76,6	—	29,3
38	—	—	83,0	78,9	—	36,2
42	—	—	84,8	81,1	—	43,1
46	—	—	86,6	83,4	—	50,0
1,850	—	—	88,5	85,7	—	56,9
54	—	—	90,3	88,0	—	63,8
58	—	—	92,0	90,3	—	70,7
62	—	—	94,0	92,6	—	77,6
66	—	—	95,9	94,9	—	84,5
1,870	—	—	97,7	97,1	—	91,4
74	—	—	99,5	99,4	—	98,3
1,875	—	—	100,0	100,0	—	100,0

Man kann, ohne ein ganzes Diagramm zu zeichnen, mit Benützung der entsprechenden Werte der Tabellen 3 und 4 in einfacher graphischer Operation nach der in den früheren Veröffentlichungen schon angegebenen Methode die chemische Zusammensetzung aller der komplexen Mischkristalle bestimmen, die ein und dieselbe Lichtbrechung haben.

Es wurden die gemessenen Brechungsexponenten der Analysen in der Tabelle 1 verglichen mit den Brechungsexponenten, die in Diagrammen nach den Tabellen 3 und 4 ermittelt wurden. Die gemessenen Werte und die aus den zwei Diagrammen abgelesenen Werte sind in der Analysentabelle eingetragen.

Der Vorteil einer Darstellung und einer graphischen Behandlung in einem einzigen Diagramm, nämlich in einem Tetraeder-Diagramm gegenüber einer Darstellung in mehreren Dreiecks-Diagrammen, wie sie N. H. und A. N. Winchell

Tabelle 4.

$N_{\epsilon_{589\mu\mu}}$ -Werte für die 6 binären Teilsysteme des Systems Kalzit (*K*), Magnesit (*M*), Siderit (*S*), Rhodochrosit (*R*).

$N_{\epsilon_{589\mu\mu}}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	K—M Gew.-% M	K—R Gew.-% R	K—S Gew.-% S	M—S Gew.-% S	M—R Gew.-% R	R—S Gew.-% S
1,486	0,0	0,0	0,0	—	—	—
90	17,4	3,6	2,7	—	—	—
94	34,8	7,2	5,4	—	—	—
98	52,2	10,8	8,2	—	—	—
1,502	69,6	14,4	10,9	—	—	—
06	87,0	18,0	13,6	—	—	—
10	—	21,6	16,3	0,8	1,1	—
14	—	25,2	19,1	4,0	5,7	—
18	—	28,8	21,8	7,3	10,2	—
22	—	32,4	24,5	10,5	14,8	—
26	—	36,0	27,2	13,7	19,3	—
1,530	—	39,6	29,9	16,9	23,9	—
34	—	43,2	32,7	20,2	28,4	—
38	—	46,9	35,4	23,4	33,0	—
42	—	50,5	38,1	26,6	37,5	—
46	—	54,1	40,8	29,8	42,1	—
1,550	—	57,7	43,5	33,1	46,6	—
54	—	61,3	46,3	36,3	51,1	—
58	—	64,9	49,0	39,5	55,7	—
62	—	68,5	51,7	42,7	60,2	—
66	—	72,1	54,4	46,0	64,8	—
1,570	—	75,7	57,1	49,2	69,3	—
74	—	79,3	59,9	52,4	73,9	—
78	—	82,9	62,6	55,7	78,4	—
82	—	86,5	65,3	58,9	83,0	—
86	—	90,1	68,0	62,1	87,5	—
1,590	—	93,7	70,8	65,3	92,1	—
94	—	97,3	73,5	68,6	96,6	—
98	—	—	76,2	71,8	—	2,8
1,602	—	—	78,9	75,0	—	13,9
06	—	—	81,6	78,2	—	25,0
1,610	—	—	84,4	81,5	—	36,1
14	—	—	87,1	84,7	—	47,2
18	—	—	89,8	87,9	—	58,3
22	—	—	92,5	91,1	—	69,4
26	—	—	95,2	94,4	—	80,6
1,630	—	—	98,0	97,6	—	91,7
1,633	—	—	100,0	100,0	—	100,0

geben, auch für nur binäre oder ternäre Mischkristalle, ist ersichtlich.

Für die manganreichen quaternären Karbonspäte, die N. Sundius beschrieb, gibt erst das Tetraeder-Diagramm eindeutige und allgemein gültige Darstellung.

Die natürlichen Bildungen der Spatgruppe sind nur ausnahmsweise einheitliche, ein bestimmtes Mischungsglied darstellende Minerale. Gemenge mehrerer Mischungsglieder, Gemenge dolomitischer und nichtdolomitischer Glieder sind die Regel. Die Zuordnung von Werten der Lichtbrechung und Dichte zu den Werten einer Analyse darf nur erfolgen, wenn aus der Mitteilung hervorgeht, daß nicht ein Gemenge analysiert wurde. Eine sorgfältige gravimetrische Vorbehandlung und optische Voruntersuchung des Analysenpulvers ist notwendig. Hierauf wurde schon von N. Sundius (a. a. O.) hingewiesen.

Diagramme und Tabellen, die die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Konstanten in der Spatgruppe zeigen und die zu einer graphisch-mikroskopischen Bestimmung der Mischungsglieder möglichst ohne chemische Bestimmungen geeignet sind, werden in einer größeren Arbeit veröffentlicht werden.

---

### Zusammenfassung.

Es werden Diagramme und Tabellen mitgeteilt, die die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Lichtbrechung  $N_{\omega_{589\mu\mu}}$  und  $N_{\epsilon_{589\mu\mu}}$  für die dolomitischen und nichtdolomitischen Mischungsglieder des Systems  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$  darstellen. Die vom Verfasser vorgeschlagenen Tetraederdiagramme und graphischen Verfahren lassen sich für diese quaternäre Mischkristallgruppe mit Vorteil verwenden.

Freiberg (Sa.), Institut für Mineralogie der Bergakademie,  
Dezember 1930.

---



# Über „molybdänhaltigen Stolzit“ von Zinnwald i. Sa.

Von

H. JUNG, Jena.

Mit Taf. XI und 5 Tabellen.

## Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	197
II. Chemische Untersuchungen . . . . .	201
III. Dichtebestimmungen . . . . .	206
IV. Röntgenographische Untersuchungen . . . . .	209
V. Zusammenfassung . . . . .	215

### I.

Das Bleiwolframat  $\text{PbWO}_4$  kommt in der Natur in zwei verschiedenen Modifikationen vor. Die eine ist der tetragonal kristallisierende *Stolzit*, bei welchem das Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 1,5606$  ist; die andere kristallisiert monoklin mit  $a : b : c = 1,3440 : 1 : 1,1136$  und  $\beta = 107^\circ 33'$  und wird als *Raspit* bezeichnet.

Es ist bekannt, daß allgemein zwischen heteromorphen Modifikationen eines Körpers enge morphotrope Beziehungen bestehen, die sich in Winkelähnlichkeit und gesetzmäßigen Verwachsungen kennzeichnen. Aus diesen Gründen ist es meist leicht, für die Kristalle der verschiedenen Modifikationen eine vergleichbare Aufstellung und Auswahl der kristallographischen Achsen zu finden.

Vergleicht man unter dieser Voraussetzung der vergleichbaren Aufstellung die verschiedenen Modifikationen einer Substanz, so findet man einfache Beziehungen bezüglich des Kristallvolumens und des spezifischen Gewichts. Wenn man nämlich die Kristallvolumina mit den dazu gehörigen spezifischen Gewichten multipliziert, so ergeben sich Zahlenwerte, die

sich zueinander wie einfache rationale Zahlen verhalten<sup>1</sup>. Statt des Kristallvolumens kann man natürlich auch das röntgenographisch bestimmbare Elementarvolumen verwenden.

Auf Grund dieser Betrachtungen ergibt sich für den Vergleich von Stolzit und Raspit folgende Tabelle:

Tabelle I.

PbWO <sub>4</sub>	Krist. Syst.	Achsenverhältn. a : b : c	KV	Spez. Gewicht	KV.D	Verhältniss
Stolzit . . .	tetrag.	1 : 1,5606	1,5606	8,305	13,01	13
Raspit . . .	mkl.	1,3440 : 1 : 1,1136 $\beta = 107^\circ 33'$	1,427	8,465	12,07	12

Wie aus der Tabelle hervorgeht, handelt es sich um relativ hohe Verhältniszahlen, wie man sie bei anderen polymorphen Reihen nicht beobachtet. Wenn andererseits die Werte für KV.D gleich sein sollten, dann ist der entsprechende Wert für Stolzit entweder zu hoch oder für Raspit zu niedrig.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß KV.D für Stolzit zu hoch sei. Unter der Voraussetzung eines richtigen Achsenverhältnisses kann der Fehler nur am falschen spezifischen Gewicht liegen. Für die natürlichen Stolzitkristalle schwanken die Werte zwischen 7,87 und 8,305. Nimmt man nun nicht den höchsten Wert, sondern den Mittelwert<sup>2</sup>, nämlich 8,04, so ist KV.D gleich 12,59. Auch mit diesem Wert kommt man also nicht zu einfachen Verhältniszahlen.

Versucht man bei Raspit durch Erhöhung des spezifischen Gewichts einen höheren Wert für KV.D zu erreichen, so stößt man auf Schwierigkeiten insofern, als von diesem Mineral nur eine Dichtebestimmung vorliegt. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, durch Einsetzen der angegebenen höheren Werte für das Achsenverhältnis zum Ziel zu kommen. So ergibt sich:

$$\text{KV.D (Raspit)} = 1,34497 \cdot 1,11468 \cdot \sin 107^\circ 37' \cdot 8,465 = 12,1.$$

<sup>1</sup> G. Linek, Grundriß der Kristallographie. 5. Aufl. S. 272.

<sup>2</sup> H. Jung, Wasserfreie Molybdate, Wolframate, Uranate. Hintze, Handb. d. Min. Bd. I. 4088, 4096. 1929.

Würde man das niedrigste spezifische Gewicht bei Stolzit verwenden, so hätte man den Wert  $KV.D = 12,28$ .

Der Vergleich dieses Wertes mit dem größeren von Raspit zeigt, daß nur eine Differenz von 0,18 besteht. Das entspricht einer Differenz von nur etwa 1,5%. Man könnte also geneigt sein, auf Grund der vorstehenden KV.D-Werte das Verhältnis 1 : 1 anzunehmen. Jedoch muß man bedenken, daß der niedrige Wert 7,87 für die Dichte des Stolzits nicht richtig sein kann. Wenn dieser Wert wirklich an Kristallen von Stolzit beobachtet worden ist, so wird hierfür wohl der teilweise Ersatz des Bleis durch die leichteren Elemente Eisen, Calcium und Magnesium verantwortlich zu machen sein.

Um nun hier eine Entscheidung treffen zu können, ist es notwendig, das spezifische Gewicht vom Raspit und das vom Stolzit neu zu bestimmen. Da vom Raspit kein Material zur Verfügung stand, so kam hierfür nur der Stolzit in Frage. Abgesehen davon, daß Stolzit leichter zu beschaffen ist, läßt sich dieses Mineral auch künstlich herstellen.

Diese Unstimmigkeiten, wie sie im vorhergehenden beschrieben worden sind, gaben die Veranlassung zu neuen Untersuchungen am Stolzit. Dabei zeigte sich, daß das Problem viel umfassender ist, als zuerst vermutet worden ist. Außer den Dichtebestimmungen sollten auch chemische und röntgenographische Untersuchungen ausgeführt werden. Das setzte natürlich größere Mengen einheitlichen Materials desselben Fundorts voraus. Sehr geeignet für diese Zwecke erwies sich eine Stufe von Zinnwald in Sachsen. Die Kristalle waren auf Rauchquarz (etwa  $4 \times 2$  cm Größe) aufgewachsen. Die größten von ihnen hatten eine Länge von 1—2 mm. Indessen zeigte sich, daß es sich nicht um einheitliche Kristalle handelte, sondern um Parallelverwachsungen noch kleinerer Individuen. Das Material zeigte eine graue Farbe mit einem Stich ins Gelbgrüne. Durch leichten Druck ließen sich die Kristalle von der Unterlage abheben. Stolzit tritt in Zinnwald auf Zinnerzlagern in Begleitung von Zinnstein, Lithiumglimmer, Wolframit, Scheelit und Pyrit auf. Das verwendete Material wurde vom Mineralienkontor der Bergakademie Freiberg i. S. geliefert.

Bevor die neuen Untersuchungsergebnisse mitgeteilt werden, seien noch einige Bemerkungen über das Refraktionsäquivalent gemacht. Bekanntlich können polymorphe Körper im Verhältnis der Polymerie oder der Metamerie stehen. Das heißt, daß das chemische Verhalten der verschiedenen Modifikationen einer Substanz durch die Größe oder die Bauweise des Moleküls bedingt ist. Es gibt polymorphe Körper von Substanzen, welche man ziemlich leicht voneinander unterscheiden kann. Bei anderen wiederum ist eine Unterscheidung nicht möglich. Zu diesen scheinen Raspit und Stolzit zu gehören.

Nun hat *Landolt* gefunden, daß metamere organische Flüssigkeiten sich im Refraktionsäquivalent sehr wenig, polymere dagegen sehr stark unterscheiden. Man hat dieses Gesetz auch auf natürliche Mineralien anwenden können. Man kann also durch Vergleich der Refraktionsäquivalente Aussagen machen über Bindungsverhältnisse und Dimensionierung der Bausteine in den Kristallen polymorpher Körper. Verwendet man für das Refraktionsäquivalent die Formel  $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{s}$  und zur Bestimmung des mittleren Brechungsindex die Formeln  $\sqrt[3]{\omega^2 \cdot \epsilon}$  bzw.  $\sqrt[3]{n \alpha \cdot n \beta \cdot n \gamma}$ , so ergibt sich nachstehende Zusammenstellung:

	$n \alpha$	$n \beta$	$n \gamma$	$n^2$	$s$	R
Stolzit . . .	2,19	2,27	2,27	5,031	8,305	0,08048
Raspit . . .	2,27	2,27	2,30	5,198	8,465	0,08001

Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß die optischen Daten relativ ungenau sind. Für Stolzit werden auch noch folgende Werte angegeben:  $\omega = 2,2685$ ,  $\epsilon = 2,182$ . Für Raspit liegen weiter keine Bestimmungen vor, jedoch wurde die Lichtbrechung von *Hlawatsch* zu 2,6 geschätzt. Dennoch zeigt sich hier sehr schön, daß die Abweichung der Refraktionskonstanten sehr klein ist. Sie beträgt nur ca. 0,6 ‰. Es ist demnach anzunehmen, daß die Stolzit- und Raspitstruktur trotz eventueller einzelner Verschiedenheiten doch enge Beziehungen bezüglich der Bindungsverhältnisse erkennen lassen.

Mit herzlichem Dank möchte ich an dieser Stelle das freundliche Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. F. *Heide* erwähnen, der mir das nötige Material, die Arbeitsräume und die Apparaturen zur Verfügung stellte.

## II.

Vom Zinnwalder Stolzit liegen bis jetzt zwei chemische Analysen vor. Die eine stammt von *Lampadius*<sup>3</sup>, die andere von *Kerndt*<sup>4</sup>.

Für die folgenden analytischen Bestimmungen wurden einige Kristalle von ihrer Unterlage abgelöst und in einer Achatschale fein pulverisiert. Wegen der geringen Härte (= 3) läßt sich das Pulverisieren leicht bewerkstelligen. Es wurden zwei Analysen ausgeführt. Für die erste Analyse betrug die Einwaage 0,1986 g. Das Material wurde in einem Platintiegel mit Natriumcarbonat aufgeschlossen<sup>5</sup>. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser wurde filtriert. Das mit konzentrierter Salpetersäure angesäuerte Filtrat blieb zunächst über Nacht stehen. Am nächsten Morgen hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet. Als noch etwas Säure hinzugefügt worden war, löste sich der Niederschlag bis zum Nachmittag wieder auf. Durch Ammoniak wurde die Azidität der Lösung wieder herabgesetzt, worauf sich der gelbe Niederschlag wiederum einstellte. Nun wurde filtriert und das Filtrat nochmals mit etwas Ammoniak versetzt, um die Azidität der Lösung weiter zu vermindern. Da sich kein Niederschlag bildete, wurde der auf dem Filter befindliche Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure (1 Teil Säure : 3 Teile Wasser) ausgewaschen. Beim Zusammentreffen des Waschwassers mit der filtrierten Lösung entstand eine Trübung.

Ohne diese Trübung zunächst zu berücksichtigen, wurde der Niederschlag weiterhin mit verdünnter Ammonitratlösung ausgewaschen, das Filter getrocknet und verascht. Nach der Wägung stellte sich heraus, daß der Niederschlag nur ca. 10 %  $\text{WO}_3$  entsprach. Theoretisch beträgt der  $\text{WO}_3$ -Gehalt 51 %. Dieser Umstand legte sofort den Gedanken nahe, daß beim Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure der größte Teil der Wolframsäure wieder in Lösung gegangen war und beim Zusammentreffen mit dem schwach

<sup>3</sup> Rammelsberg, Min.-Chem.; Schweigg. Journ. 31. 254.

<sup>4</sup> Kerndt, Journ. f. prakt. Chem. 42. 113. 1847.

<sup>5</sup> Doelter und Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV. 2. Teil. — F. P. Treadwell, Quantitative Analyse. 4. Aufl.

ammoniakalischen Filtrat die Trübung hervorgerufen hatte. Die getrübbte Lösung wurde nun mit Ammoniak versetzt, daß sie eben gerade noch sauer war. Am nächsten Tage wurde filtriert, der Niederschlag wurde diesmal nicht mit verdünnter Salpetersäure, sondern mit 5 %iger Ammonnitratlösung ausgewaschen. Mit dem ersten Niederschlag ergab sich nun zusammen ein  $\text{WO}_3$ -Gehalt von 50,45 %.

Die soeben geschilderten Beobachtungen standen mit den in der Literatur vorhandenen Angaben in Widerspruch. Danach soll sich nämlich Wolframtrioxyd im Überschuß von Säuren nicht lösen. Auch in konzentrierter Schwefelsäure soll  $\text{WO}_3$  nicht löslich sein, nur in konzentrierter Salzsäure. Dagegen soll das Molybdäntrioxyd in überschüssigen Säuremengen leicht löslich sein.

Trotz dieser Bedenken wurde zunächst auf eine Anwesenheit von Molybdän nicht geprüft.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Sodaschmelze wurde in Salpetersäure gelöst und das Blei nach den entsprechenden Vorschriften als Bleisulfat gefällt. Da die Bestimmung im Porzellantiegel vorgenommen wurde, so mußte das geglühte Bleisulfat mehrmals mit Schwefelsäure behandelt werden, um zu Metall reduziertes Blei wieder in Sulfat zu verwandeln. Dennoch ergab die Umrechnung nur ca. 30 %  $\text{PbO}$ . Theoretisch sind 49 % zu erwarten. Es zeigte sich nun, daß ein kleiner Teil des  $\text{PbO}$  im Platintiegel als feiner Beschlag zurückgeblieben war. Nach dem Glühen des Platintiegels konnte aus der Differenz gegenüber dem leeren Tiegel das fehlende  $\text{PbO}$  direkt bestimmt werden. Zusammen ergab sich dann 42,35 %  $\text{PbO}$ .

Das Filtrat vom  $\text{PbSO}_4$  wurde mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt und bis zum Blasenwerfen erhitzt, alsdann Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt. Die Trennung ergab nur eine Spur von Tonerde. Das Calcium wurde als Oxalat gefällt und als  $\text{CaO}$  bestimmt. Das Magnesium kam als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung. Hierbei ist aber zu bedenken, daß auch das Mangan mitgefällt wurde. Deshalb mußte das Glühprodukt in Salpetersäure wieder gelöst werden. Nach der Oxydation des Mangans zu Permanganat durch Ammonpersulfat ließ sich die Bestimmung kolorimetrisch vornehmen.

Tabelle II.

	1.	2.
MoO <sub>3</sub> . . . . .	50,45	50,48
PbO . . . . .	42,35	42,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,02	3,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Sp.	—
MnO . . . . .	0,04	—
MgO . . . . .	1,40	1,72
CaO . . . . .	3,32	2,45
	100,58	100,41

Bisher war der gelbe Niederschlag, der sich bei Zusatz von Säure zu dem wäßrigen Auszug des Aufschlusses ergeben hatte, als reines WO<sub>3</sub> angesehen worden. Als jedoch nach Abschluß der ersten Analyse eine Probe des Stolzitpulvers in einer Porzellanschale mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wurde, ergab sich die für Molybdän charakteristische Blaufärbung.

Da der Niederschlag bereits stark geglüht worden war, so wurde auf eine quantitative Bestimmung des Molybdäns in der ersten Analyse verzichtet. Die Phosphorsalzperle ergab in der Reduktionsflamme die charakteristische grasgrüne Färbung, jedoch keinen Hinweis auf Wolfram. Es mußte also demnach das Molybdän in überwiegender Menge vorhanden sein. Im Scheelit hatte H. Traube<sup>6</sup> bei Kristallen verschiedener Fundorte einen beträchtlichen Molybdängehalt festgestellt<sup>6a</sup>.

Bei der zweiten Analyse wurde der Aufschluß nicht mit Natriumcarbonat vorgenommen, sondern das Stolzitpulver wurde mit Salpetersäure (1 : 1) etwa 1 Stunde erhitzt und die Lösung mit Wasser verdünnt. Da von der ersten Analyse kein Material übriggeblieben war, wurden hierzu abermals einige Kristalle von der Stufe abgenommen und für die neue Analyse verwendet. Die Einwaage betrug diesmal nur 0,1140 g. Der in Säure unlösliche Rückstand wurde nach dem Filtrieren zunächst beiseite gestellt. Das Filtrat wurde auf 500 ccm aufgefüllt und davon 250 ccm verwendet. Die Bleibestimmung geschah auch diesmal als Bleisulfat, nur kam ein Filtertiegel

<sup>6</sup> H. Traube, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. VII. 242. — <sup>6a</sup> s. a. Reuning, N. J., Abt. A. B.-B. LII. 1925. 192.

nach Hüttig in Anwendung, wodurch das unliebsame Veraschen des Filters vermieden wurde. Die Bleibestimmungen stimmen ganz gut überein. Man muß hierbei, ebenso wie bei den anderen Komponenten, bedenken, daß bei beiden Analysen das Pulver verschiedener Kristalle verwendet wurde.

Um den Gehalt an Wolfram und Molybdän zu bestimmen, wurde ein Teil des Pulvers mit Salpetersäure aufgeschlossen. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst und dann zur Trockne eingedampft. Als Trennungsmethode kam die Schwefelsäuremethode nach Hommel<sup>7</sup> in Anwendung.

Dabei ergab sich nun folgendes. Nachdem einige ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und eine halbe Stunde über freier Flamme digeriert worden war, war alles gelöst. Hieraus war zu schließen, daß nur Molybdän anwesend war. Als jedoch nach dem Abkühlen mit der angegebenen Menge Wasser verdünnt worden war und die Lösung über Nacht gestanden hatte, war ein gelber Niederschlag ausgefallen.

Daraufhin wurde ein neuer Versuch angesetzt. Da die Annahme berechtigt war, daß bei der ersten Trennung zu wenig konzentrierte Schwefelsäure verwendet worden war, so wurden diesmal bei einer Einwaage von 0,1157 g 20 ccm Schwefelsäure benutzt. Auch diesmal löste sich alles glatt auf. Es trat jedoch nach dem Verdünnen mit Wasser und Stehenlassen der Lösung keine Fällung ein. Ein dritter Versuch, bei dem wieder weniger Säure in Anwendung kam, brachte wieder einen Niederschlag. Als dieser Niederschlag nach entsprechender Weiterbehandlung im Platintiegel bei mittlerem Teklubrenner erhitzt wurde, gingen fast drei Viertel verloren.

Aus diesen Versuchen ist der Schluß zu ziehen, daß es sich in der Tat nur um Anwesenheit von Molybdän handelt. Allerdings muß eine genügende Menge an konzentrierter Schwefelsäure verwendet werden, um alles Molybdäntrioxyd in Lösung zu bringen. Ein qualitativer Versuch zeigte übrigens, daß sich das Mineralpulver auch ohne Vorbehandlung in konzentrierter Schwefelsäure löst.

Nach diesen Darlegungen wird auch verständlich, warum die Ausfällung der Molybdänsäure bei der ersten Analyse

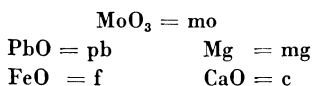
<sup>7</sup> W. Hommel, Inaug.-Diss. Gießen, 1902.



nur bei ganz schwacher Azidität der Lösung vollkommen gelang, da Molybdän zuerst gar nicht vermutet worden war.

Die Analysenwerte sind in Tabelle II zusammengestellt. Auf Grund der vorstehenden Analysen ist es nicht berechtigt, im vorliegenden Falle von einem Stolzit zu sprechen. Es handelt sich vielmehr um einen kalkhaltigen Wulfenit. Allerdings bestehen zwischen der vorliegenden Analyse und den theoretischen Werten für die Zusammensetzung des Wulfenits erhebliche Unterschiede. Theoretisch enthält Wulfenit: 60,7% PbO, 39,3% MoO<sub>3</sub>.

Um die Analysenresultate besser überblicken zu können, wurden sie auf Niggli-Werte umgerechnet. Die Gewichtsprozentage werden zunächst auf Molekularprozentage umgerechnet und mit 1000 multipliziert. Alles Eisen wird als FeO berechnet. Die Stoffgruppen werden folgendermaßen bezeichnet:



	1.	2.
mo . . . . .	108,7	110,4
pb. . . . .	59,0	60,0
f . . . . .	11,5	12,5
mg . . . . .	11,0	13,5
c . . . . .	18,5	14,0

Die Summe der Basenwerte wird auf 100 gebracht und im selben Verhältnis mo berechnet. Wie aus der Zusammenstellung der Niggli-Werte hervorgeht, besteht ein Säureüberschuß, d. h. das Verhältnis der Summe der Basenmoleküle zu den Säuremolekülen ist nicht gleich 1 : 1. Nimmt man an, daß ein Teil des Molybdäns durch das schwerere Wolfram ersetzt ist, so würden dazu ca. 12% WO<sub>3</sub> erforderlich sein, um die Summe der Säuremoleküle auf 100 herabzudrücken. Diese 12% sind aber ein Viertel der gesamten Molybdänmenge, so daß sich das Wolfram bei der Trennung hätte bemerkbar machen müssen.

Es ist nun interessant, daß ein Säure- bzw. Basenüberschuß bei wasserfreien Molybdaten und Wolframaten öfters zu beobachten ist. So seien folgende Beispiele aufgeführt:

1. Powellit von Idaho (Jung, l. c. 4036) weist bei Anwesenheit von 100 Basenmolekülen nur 95,7 Säuremoleküle auf, wobei  $\text{SiO}_2$  als eingeschlossener Quarz betrachtet wird.

2. Wulfenit von Chile (dgl. 4058) zeigt bei 100 Basenmolekülen nur 95,8 Säuremoleküle.

3. Scheelit von Frankford (Pennsylvanien) (dgl. 4084) hat statt 100 Säuremolekülen 112.

Im 4. Teil dieser Arbeit soll versucht werden, diese Erscheinungen auf Grund der Gitterstruktur zu verstehen. Im übrigen hat die Zusammensetzung des Zinnwalder Wulfenits große Ähnlichkeit mit der des Wulfenits von Chile, dessen Analyse nachstehend angegeben sei.  $\text{MoO}_3 = 46,12\%$ ;  $\text{PbO} = 47,00\%$ ;  $\text{CaO} = 6,88\%$ .

Die mitgeteilte Analyse ist die erste vom Zinnwalder Wulfenit. Der Kalkgehalt, den auch die Wulfenite von Kärnten und Chile zeigen, läßt sich als isomorphe Mischung von  $\text{PbMoO}_4$  und  $\text{CaMoO}_4$  deuten. Auch  $\text{MgMoO}_4$  und  $\text{FeMoO}_4$  ist in isomorpher Mischung vorhanden. Bei dem Powellit von Transbaikalien (dgl. 4036) bleibt nach Abzug von  $\text{CaMoO}_4$  noch 5,95%  $\text{MoO}_3$ , so daß also auch hier  $\text{FeMoO}_4$  in isomorpher Mischung vorliegt. Über die Mischungsverhältnisse dieser Komponenten sollen später weitere Versuche angestellt werden.

### III.

Folgende Untersuchungen wurden angestellt, als noch angenommen wurde, daß das Zinnwalder Material wirklich Stolzit sei.

In der Einleitung wurde erwähnt, daß die Ungenauigkeit in den Angaben für das spezifische Gewicht die Erkennung der Beziehungen zwischen Stolzit und Raspit erschweren. Es lag also Grund vor, neue Bestimmungen vorzunehmen.

Von den Zinnwalder Kristallen stand leider relativ wenig Material zur Verfügung, sonst wäre die Erkennung des Wulfenits gleich zu Anfang möglich gewesen. Da nur die Pyknometermethode in Frage kam, so schienen diese Versuche von vornherein aussichtslos. Nun kann man ja den Stolzit künstlich herstellen. So hat N. S. Manroß<sup>8</sup> durch Zusammenschmelzen

<sup>8</sup> N. S. Manroß, Ann. d. Chem. u. Pharm. **81**. 243; **82**. 357. 1852.

von Ammoniumwolframat, Kochsalz und Bleichlorid kleine Stolzitkristalle erhalten. H. Traube<sup>9</sup> gelang die Herstellung von künstlichem Stolzit durch Sublimation. Schließlich stellten F. M. Jaeger und H. C. Germs<sup>10</sup> synthetischen Stolzit her, indem sie eine Lösung von Natriumwolframat mit Bleiacetat versetzten.

Wenn man nun das spezifische Gewicht des künstlichen Stolzits bestimmen und mit dem der natürlichen Kristalle identifizieren wollte, so müßte man selbstverständlich auch sicher sein, daß man es in beiden Fällen mit chemisch und kristallographisch gleichen Substanzen zu tun hat. Nun war aber das Pulver, das nach dem Verfahren von Jaeger und Germs hergestellt worden war, außerordentlich feinkörnig und daher mikroskopisch schlecht zu bestimmen. Es blieb daher nur die Anwendung der Röntgenmethode nach Debye-Scherrer zur Identifizierung übrig. Wie im nächsten Kapitel gezeigt werden soll, stimmen die Röntgendiagramme vom Wulfenit und künstlichen Stolzit genau überein<sup>11</sup>. Deshalb konnte ohne Bedenken das künstliche Material verwendet werden.

Für die Dichtebestimmungen wurde ein Pyknometer verwendet, das 7,1052 ccm faßte. Bei der Fällung des verwendeten Pulvers waren die Bedingungen möglichst so gestaltet, daß ein relativ grobkörniges Aggregat entstehen konnte. Nachdem das Pulver eingewogen worden war, wurde das Pyknometer zur Hälfte mit Wasser gefüllt, mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht und in einem mit Wasser gefüllten Becherglase erwärmt. Nach der Entfernung der eingeschlossenen Luft und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde mit Wasser ganz aufgefüllt. Das Aufsetzen des Stöpsels wurde zur Mittelwertbildung mehrere Male vorgenommen und nach jedem Aufsetzen gewogen. Um die Genauigkeit der Bestimmungen und der Fehlergrenzen zu zeigen, seien folgende Beispiele mitgeteilt:

<sup>9</sup> H. Traube, Centralbl. f. Min. 1901. 682.

<sup>10</sup> F. M. Jaeger und H. C. Germs, Zs. anorg. Chem. **119**. 162. 1921.

<sup>11</sup> Vgl. darüber auch das letzte Kapitel!

1. Einwaage: 0,8048 g. Stolzit + Pykn. = 9,5572 g.

Pykn. + Stolzit + Wasser = 16,5590 g

16,5520

16,5490

16,5524

16,5524

16,5550

Mittelwert:  $\frac{16,5533}{g}$ .

Unter Berücksichtigung der Wassermenge von 7,1052 g, welche das Pyknometer ohne Substanz fassen kann, ergibt sich hieraus das spezifische Gewicht von 7,38.

Dieser Wert ist außerordentlich niedrig und ist bisher bei Stolzit noch nicht beobachtet worden. Besonders, wenn man bedenkt, daß es sich hier um reines Bleiwolframat handelt, bei dem nicht ein Teil des Bleis durch leichtere Metalle ersetzt ist.

Diese Tatsache ist nun in erster Linie durch folgendes bedingt. Das verwendete Stolzitpulver bestand zum Teil aus allerfeinstem Material, was zur Folge hatte, daß etwas von dem Pulver als dünne Schicht oben auf dem Pyknometer schwamm. Durch das wiederholte Ab- und Aufsetzen des Stöpsels entstand natürlich ein Substanzverlust. Am Ende der 6 Wägungen betrug dieser Verlust 10 mg, wie sich nach dem Verdampfen des Wassers im Trockenschranke leicht feststellen ließ. Nimmt man daher als mittleren Verlust 5 mg an, so muß man bei der Berechnung statt 0,8048 den Wert 0,7998 einsetzen. Damit berechnet man die Dichte zu 7,68.

Um die Fehlergrenze bei diesen Bestimmungen zu erkennen, braucht man aus der vorhergehenden Zusammenstellung nur den größten und kleinsten Wert zu berücksichtigen. Damit ergeben sich die Grenzwerte 8,13 bzw. 7,38. Die Fehlergrenze beträgt demnach  $\pm 0,4$  ca.

Auch dieser Wert liegt noch unterhalb denen, welche in der Literatur angegeben sind. Daher wurden noch zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt. Hierbei ergaben sich die Mittelwerte 7,67 bzw. 7,61, welche mit dem ersten recht gut übereinstimmen.

Um den Substanzverlust bei den Dichtebestimmungen zu vermeiden, schien eine kompaktere Beschaffenheit des Versuchsmaterials sehr angebracht. Da dies bei der Fällung des Pulvers nicht erreicht werden konnte, wurde erhöhte Tempera-

tur zu Hilfe genommen. Dabei darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß Stolzit bei  $877^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt besitzt, über den allerdings genauere Untersuchungen noch nicht angestellt worden sind. Das Pulver wurde nun im elektrischen Ofen ca. 1 Stunde erhitzt. Um sicher zu sein, daß sich bei dieser Erhitzungstemperatur von  $800^{\circ}$  keine Umwandlung in eine andere Modifikation vollzogen hatte, wurde ein Röntgendiagramm hergestellt. Daraus war zu entnehmen, daß die erhitzte Substanz keinerlei Veränderungen erlitten hatte. Im nächsten Kapitel soll über diese Aufnahmen Näheres mitgeteilt werden.

Das erhitzte Pulver war zu einem einheitlichen Stück zusammengebacken und ließ sich leicht vom Tiegel ablösen. Ein kleineres einheitliches Stück davon wurde zu einer Versuchsreihe verwendet. Jedoch zeigte sich, daß dieses Stück sehr viel Luft eingeschlossen enthielt, welche ohne Pulverisierung nicht entfernt werden konnte. Das Pulverisieren wurde allerdings nun nicht so weit getrieben, daß eine dünne Schicht auf dem Wasser herumschwimmen konnte. Das Austreiben der Luft geschah wieder durch Erwärmen und Wasserstrahlpumpe.

Die mit diesem Pulver vorgenommenen Versuche ergaben einen Mittelwert von 8,09. Das ist also die obere Grenze der vorhin angegebenen Werte. Dieser Wert entspricht auch dem in der Literatur angegebenen Mittelwert.

Da im Zinnwalder Stolzit ein Teil des Bleis durch leichtere Elemente ersetzt ist, so ist anzunehmen, daß seine Dichte noch unterhalb 8,09 liegt. Darüber sollen nach Anschaffung geeigneter Apparaturen weitere Versuche ausgeführt werden.

#### IV.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde das Debye-Scherrer-Verfahren verwendet. Diese Versuche hatten als Ziel nicht die Strukturbestimmung des Wulfenits, sondern sie sollten zunächst nur diagnostischen Zwecken dienen.

Da zur Bestimmung des spezifischen Gewichts künstlicher Stolzit benutzt wurde, so war zu entscheiden, ob das synthetische Pulver mit dem natürlichen Stolzit identisch war<sup>12</sup>. Das

<sup>12</sup> Da natürlicher Wulfenit und Stolzit praktisch die gleichen Gitterkonstanten haben, konnte der Zinnwalder Wulfenit benutzt werden.

Pulver wurde in dünne Glasröhrchen gefüllt und der Kupferstrahlung einer Media-Röhre eine Stunde lang bei 40 KV und 12 MA ausgesetzt. Der Kameradurchmesser betrug 57.3 mm. so daß die Abstände entsprechender Interferenzlinien ohne weitere Umrechnung direkt die Glanzwinkel angeben.

In Tafel I, Abb. 1 ist die Aufnahme vom natürlichen Wulfenit wiedergegeben. Abb. 2 ist die Reproduktion der Aufnahme vom künstlichen Stolzit. Der Vergleich, wie auch die Ausmessung zeigt, daß die beiden Materialproben identisch sind. Allerdings erkennt man bei näherer Betrachtung, daß die Interferenzen des Diagramms vom künstlichen Stolzit gegenüber denen vom Wulfenit nicht so scharf begrenzt sind. Diese Erscheinung ist dadurch bedingt, daß wir es beim künstlichen Material mit viel feinerem Pulver zu tun haben als beim natürlichen. Bekanntlich läßt sich auch rechnerisch nachweisen, daß mit abnehmender Korngröße die Linienbreite zunehmen muß.

Auf S. 209 wurde erwähnt, daß bei den Dichtebestimmungen auch geglühtes Pulver verwendet wurde. Die von diesem Pulver hergestellte Aufnahme ist auf Tafel I, Abb. 3, dargestellt, und zwar handelt es sich um das Material, das eine Stunde lang bei  $800^{\circ}$  geglüht wurde. Da der Umwandlungspunkt bei  $877^{\circ}$  liegen soll, so waren Veränderungen am Diagramm nicht zu erwarten. Die Röntgenaufnahme hat diese Vermutung bestätigt. In einer Hinsicht allerdings unterscheiden sich die beiden Diagramme, die in den Abb. 2 und 3 dargestellt sind. Das letztere Diagramm weist dünnere und schärfer begrenzte Linien auf, ein Zeichen dafür, daß durch das Glühen eine Sammelkristallisation eingetreten ist.

Weiterhin wurde eine Aufnahme von künstlichem Stolzitpulver hergestellt, das bei  $1000^{\circ}$  eine Stunde lang geglüht worden war. Wenn der Umwandlungspunkt bei  $877^{\circ}$  enantiotrop ist, so muß nach dem Glühen die ursprüngliche Modifikation sich wieder einstellen, wobei allerdings zu beachten ist, daß Verzögerungserscheinungen auftreten können. Bei der monotropen Umwandlung ist eine Rückverwandlung nicht möglich. Das Diagramm Abb. 4 zeigt deutlich, daß keine Veränderungen eingetreten sind. Es liegt also bei Stolzit ein enantiotroper Umwandlungspunkt vor. Das Diagramm 4

Tabelle III.  
Kristalle von Zinnwald + Steinsalz.

Linien-Nr.	2d'	2d	Intens.	Linien-Nr.	2d'	2d	Intens.
1	28,2	27,6	st.	17	80,3	79,7	s.
2	32,6	32,0	st.	18	82,8	82,2	s.
3	41,2	40,6	s.	19	85,8	85,2	m.-s.
4	45,5	44,9	st.	20	88,0	87,4	m.-s.
5	46,0	45,4	s.	21	92,5	91,9	s.
6	48,0	47,4	s.	22	96,6	96,0	m.-s.
7	51,0	50,4	s.	23	101,8	101,2	s.
8	52,0	51,4	s.	24	104,8	104,2	s.
9	56,6	56,0	s.	25	112,0	111,4	m.
10	57,5	56,9	s.	26	116,8	116,2	s.
11	62,6	62,0	s.	27	122,0	121,4	m.
12	65,6	65,0	s.	28	124,7	124,1	s.
13	68,1	67,5	s.	29	127,5	126,9	s.
14	70,6	70,0	s.	30	130,0	129,4	s.
15	73,5	72,9	m.	31	134,0	133,4	m.-s.
16	77,0	76,4	m.-s.	32	140,8	140,2	m.-s.

unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß einzelne größere Interferenzpunkte auftreten. Daraus geht hervor, daß bei dieser Temperatur die Sammelkristallisation noch viel weiter vorgeschritten ist, als es bei der Glüh-temperatur von 800° beobachtet werden konnte. Die Diagramme 2—4 zeigen also eine schöne Reihe zunehmender Sammelkristallisation.

Tabelle IV.  
Künstlicher Stolzit (ungeglüht) + Steinsalz.

Linien-Nr.	2d'	2d	Intens.	Linien-Nr.	2d'	2d	Intens.
1	28,3	27,7	st.	10	76,7	76,1	m.
2	32,5	31,9	st.	11	82,5	81,9	s.
3	41,4	40,8	m.	12	85,5	84,9	m.
4	46,5	45,9	st.	13	88,0	87,6	s.
5	52,0	51,4	m.	14	96,7	96,1	s.
6	57,5	56,9	st.	15	104,0	103,6	s.
7	62,5	61,9	s.	16	112,2	111,6	m.-s.
8	67,7	67,1	s.	17	121,5	120,9	m.-s.
9	73,7	73,1	m.	18	127,0	126,4	s.

Um die Frage zu entscheiden, ob bei  $877^{\circ}$  überhaupt eine Umwandlung eintritt, müßte die Röntgenaufnahme während des Erhitzens hergestellt werden. Diese Untersuchung erfordert jedoch eine besondere Aufnahmekamera, die leider nicht zur Verfügung stand. Nach Anschaffung einer geeigneten Apparatur sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Tabelle V.  
Steinsalz.

Linien-Nr.	2d'	2d	Intens.	Linien-Nr.	2d'	2d	Intens.
1	28.4	27.8	st.	18	76.9	76.3	st.
2	29.7	29.1	st.	19	85.5	84.9	st.
3	31.6	31.0	st.	20	89.8	89.2	s.
4	33.2	32.6	st.	21	91.8	91.2	s.
5	40.7	40.1	s.	22	97.0	96.4	s.
6	42.0	41.4	m.	23	102.5	101.9	m.
7	45.3	44.7	s.	24	103.6	103.0	s.
8	46.8	46.2	st.	25	109.4	108.6	s.
9	—	—	—	26	111.6	111.0	st.
10	51.6	51.0	s.	27	118.6	118.0	s.
11	55.0	54.4	s.	28	121.2	120.6	st.
12	56.6	56.0	s.	29	124.2	123.6	s.
13	57.8	57.2	st.	30	127.2	126.6	s.
14	60.3	59.7	s.	31	128.5	127.9	s.
15	67.8	67.2	st.	32	131.6	131.0	st.
16	74.2	73.6	s.	33	136.3	135.7	m.
17	75.4	74.8	s.	34	144.2	133.6	st.-m.

Vom künstlichen Stolzit wurden nun noch Mischungen mit Steinsalz hergestellt und davon Aufnahmen gemacht. Diese sollen späteren Strukturuntersuchungen zugrunde gelegt werden. Die Ausmessung der Films geht aus den Tabellen IV—VI hervor.

Diese Aufnahmen wurden sämtlich mit einem Spektroanalyt-Röntgenapparat von R. Seifert und Co. in Hamburg unter Verwendung einer Media-Materialprüfungsrohre von C. H. F. Müller in Hamburg hergestellt, wobei mir Herr Assistent F. K. Mayer in freundlicher Weise behilflich war. In den Tabellen bedeutet 2d' den Abstand zweier entsprechenden Linien (in mm gemessen). 2d ist der korrigierte Wert,



welcher unter Benutzung der Haddingschen Korrekursionsformel erhalten wurde. Auf Streuung wurde nicht korrigiert. Die Intensitäten sind mit dem Auge geschätzt worden, wobei zwischen stark = st., mittel = m. und schwach = s. unterschieden wurde.

Es ist eigentlich sonderbar, daß die Diagramme von Wulfenit und künstlichem Stolzit vollkommen übereinstimmen. Die chemische Untersuchung hat ziemlich erhebliche Abweichungen ergeben, überdies ist Säureüberschuß festgestellt worden. Unter diesen Umständen hätte eine, wenn vielleicht auch nur eine geringe, Abweichung in den Diagrammen erwartet werden können. Zur Erklärung dieser Verhältnisse sei daher folgendes bemerkt.

Zunächst steht durch die Untersuchungen von Hiortdahl<sup>13</sup> fest, daß die wolfram- und molybdänsauren Salze von Blei und Calcium in ihren Achsenverhältnissen sehr ähnlich sind. Dies geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor.

CaMoO <sub>4</sub> a : c = 1 : 1,5457	CaWO <sub>4</sub> a : c = 1 : 1,5268
PbMoO <sub>4</sub> a : c = 1 : 1,5771	PbWO <sub>4</sub> a : c = 1 : 1,5606

Durch die röntgenographischen Untersuchungen von L. Vegard sind entsprechende Resultate erhalten worden.

	CaMoO <sub>4</sub>	PbMoO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	PbWO <sub>4</sub>
a . . . . .	5,23	5,41	5,24	5,44
c . . . . .	11,44	12,08	11,38	12,01
c/a . . . . .	2,19	2,23	2,17	2,21

Wenn also, wie beim Zinnwalder Wulfenit, ein Teil des Bleis durch Calcium ersetzt wird, so wird dadurch keine Beeinflussung der Gitterkonstanten zu erwarten sein. Über das Magnesiumwolframat liegen leider noch keine Untersuchungen vor.

Nach den Angaben von V. M. Goldschmidt<sup>14</sup> ist der

<sup>13</sup> Hiortdahl, Zs. f. Krist. **12**. 411. 1887.

<sup>14</sup> V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII. 1926. 43 und 101.

Scheelittypus dadurch bedingt, daß ein Atom B mit ziemlich großem Radius vorliegt, und zwar in Hinsicht auf andere Zentralatome vom Typus  $ABX_4$ . Merkwürdigerweise ist diese Struktur weitgehend unempfindlich beim Ersatz des Atoms A durch entsprechend andere.

Was nun den Basen- und Säureüberschuß anbelangt<sup>15</sup>, so muß man am besten eine Erklärung auf Grund der Atom- bzw. Ionenradien suchen. Bei der Aggregation der Bausteine eines Kristalls kommt es nicht allein auf den Ionisierungsgrad an, sondern auch auf die Größe der Bausteine.

In der folgenden Zusammenstellung erkennt man nun sehr schön die Beziehungen der Radien der Elemente (entsprechend ihrem Ionisierungsgrad), die für die chemische Konstitution des untersuchten Materials in Frage kommen.

Mg <sup>++</sup>	0,78	O <sup>-</sup>	1,32
Ca <sup>++</sup>	1,06	Mo <sup>VI</sup>	0,78
Fe <sup>++</sup>	0,83	W <sup>VI</sup>	0,83
Pb <sup>++</sup>	1,32		

Daraus geht ohne weiteres hervor, daß die zweiwertigen Elemente Magnesium und Eisen die sechswertigen Elemente Molybdän und Wolfram im Gitter ersetzen können.

Aus der Kristallstruktur des Scheelits ist ersichtlich, daß um die Wolframatomatome 4 Sauerstoffatome in den Ecken eines kubischen Tetraeders angeordnet sind, welches längs der tetragonalen Achse leicht gestaucht ist. Um die Ca-Atome

---

<sup>15</sup> Anmerkung während der Korrektur: Inzwischen ist das Zinnwalder Material spektrographisch bei der Fa. Zeiß durch frdl. Vermittlung von Herrn Dr. Löwe untersucht worden. Dabei ist neben Molybdän auch Wolfram festgestellt worden. Es wurde dazu nicht reines Kristallpulver verwendet, sondern der Rückstand vom ersten Aufschluß. Da dieser Rückstand vorher stark geglüht worden war (wobei sich Molybdän verflüchtigt hatte), so ist das Wolfram relativ angereichert worden. Nach der Beschaffenheit des Spektrogramms zu urteilen, könnten einige Prozente Wolfram vorhanden sein. Ob diese zur Beseitigung des Säureüberschusses ausreichen, läßt sich noch nicht feststellen. Weitere chemische und spektrographische Untersuchungen sind in Vorbereitung. Jedenfalls scheint die Erkennung und Trennung von wenig Wolfram neben viel Molybdän bei geringer Substanzmenge auf chemischem Wege ziemlich schwierig zu sein.

finden sich acht fast gleich entfernte O-Atome, von denen je vier unter sich gleichwertig sind; sie ordnen sich in einem flachen und in einem länglichen Tetraeder an. Hierbei sind die Parameter  $x = 0,11$ ,  $y = 0,25$ ,  $z = 0,32$  verwendet worden. Benutzt man die von L. Vegard angegebenen Parameter  $x = y = 0,11$ ,  $z = 0,30$ , so wird das  $WO_4$ -Tetraeder wesentlich flacher. Außerdem wird das flache Tetraeder um die Ca-Atome dem um die W-Atome gleich. Man kann sehr schwer entscheiden, ob Radikale  $WO_4$  oder  $CaO_4$  vorhanden sind. Auch damit scheint ein Hinweis gegeben zu sein, daß das Wolfram bzw. Molybdän leicht durch entsprechend zweiwertige ersetzt werden können.

## V.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Auf Grund vorliegender Daten aus der Literatur wurden die Beziehungen zwischen Stolzit und Raspit erläutert. Dabei wurde auf das Bedürfnis weiterer Daten hingewiesen.

2. Ein als Stolzit von Zinnwald bezeichnetes Mineral wurde chemisch analysiert und als Wulfenit erkannt. Die vorliegenden beiden neuen Analysen sind die ersten von dem Zinnwalder Vorkommen. Charakteristisch ist der Kalk- und Magnesiumgehalt und der hohe Gehalt an Molybdänsäure.

3. Es wurden Dichtebestimmungen nach der Pyknometermethode von künstlichem Stolzit und geglühtem künstlichem Stolzit vorgenommen.

4. Die röntgenographischen Untersuchungen nach der Debye-Scherrer-Methode ergaben eine völlige Übereinstimmung der Diagramme von Zinnwalder Wulfenit, von künstlichem  $PbWO_4$  und von bei verschiedenen Temperaturen geglühtem künstlichem Bleiwolframat.

5. Die chemische Zusammensetzung des Zinnwalder Wulfenits wurde mit derjenigen der Wulfenite anderer Fundorte verglichen.

6. Es wurde zur Erklärung der vorliegenden chemischen Verhältnisse auf den Bau des Scheelittypus hingewiesen und dabei Bemerkungen über den Atomradius der daran beteiligten Elemente hinzugefügt.

Jena, Mineralogisches Institut der Universität,  
im Dezember 1930.

---

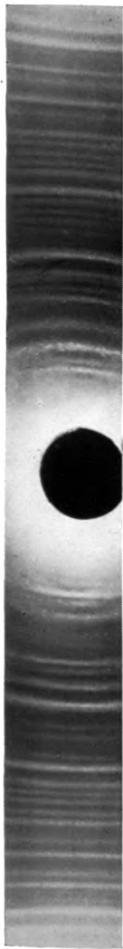


Abb. 1. Wulfenit von Zinnwald i. Sa.

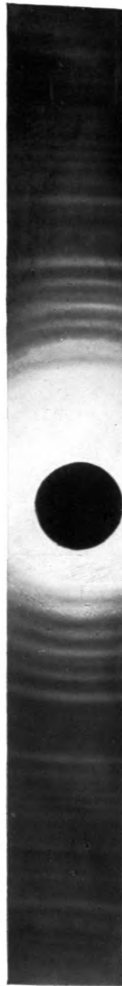


Abb. 2. Künstliches  $PbWO_4$ .



Abb. 3. Bei 800° gegl. künstl.  $PbWO_4$ .



Abb. 4. Bei 1000° gegl. künstl.  $PbWO_4$ .



## Pyroxen von Hiva Oa, Marquesas-Inseln und die Formel titanhaltiger Augite.

Von

TOM. F. W. BARTH.

Geophysical Laboratory, Washington D.C.

Die Inseln des Stillen Meeres, ostwärts der Tonga-Tiefe und Neu-Seeland gehören bekanntlich alle der Intra-Pazifischen Eruptionsprovinz an, in der fast nur Basalte mit sehr untergeordneten Mengen von anderen Gesteinstypen wie Trachyten, Phonolithen u. a. vorhanden sind.

Obwohl nun die Gesteine dieses riesengroßen Gebietes ganz gut bekannt sind<sup>1</sup>, so fehlen uns noch in den meisten Fällen genauere Kenntnisse der gesteinsbildenden Minerale; so gibt es z. B. nur eine chemische Analyse vom Pyroxen dieser Gegend, einem diopsidischen Augite, der in Form von „Phenokristallen“ in einem Basalt von Haleakala (Insel Maui, Hawaii) zu Hause ist<sup>2</sup>.

Um weitere Kenntnisse der pazifischen Pyroxene zu gewinnen, erschien es zunächst wünschenswert, auch einen Pyroxen der Hauptkristallisationen der Basaltmagmen einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, insbesondere weil er hier weitaus das häufigste der femischen Minerale ist.

<sup>1</sup> Über Gesteine der nördlicheren Hälfte dieses Ozeanes vergleiche besonders H. S. Washington, *Petrology of the Hawaiian Islands*, I—VI. *Am. Journ. Sci.* 5. 465. 1923; 6. 100. 1923; 6. 338. 1923; 6. 409. 1923; 12. 336. 1926; 15. 199. 1928. Und von der südlicheren Hälfte: A. Lacroix, *Constitution lithologique de la Polynésie Australe*. *Mém. Acad. Sciences.* 59. 1927.

<sup>2</sup> H. S. Washington and H. E. Merwin, *Augite of Haleakala*. *Am. Journ. Sci.* 3. 117. 1922.

Aus einem equigranularen, grobkörnigen Basalt vom Atuana-Tale auf der Insel Hiva Oa, einer der Marquesas-Inseln, wurde durch schwere Lösungen der Pyroxen in der Grundmasse abgetrennt<sup>3</sup> und analysiert. Die Analysenergebnisse sind unter 1, Tabelle 1, wiedergegeben.

Tabelle 1.

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	47,11	48,74	47,70	45,53	49,08
TiO <sub>2</sub> . . . . .	3,75	3,35	1,89	4,31	1,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,00	2,82	6,82	14,70	13,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,84	n. best.	3,36	1,09	6,49
FeO . . . . .	12,20	12,36	4,43	10,10	5,92
MgO . . . . .	16,65	15,27	13,34	9,94	9,58
CaO . . . . .	13,54	16,55	21,35	10,84	8,92
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,22	n. best.	0,65	2,46	3,42
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,03	n. best.	0,03	0,78	1,00
Summe . . . . .	100,34	99,19	100,11 <sup>4</sup>	100,52 <sup>5</sup>	100,49

1. Pyroxen von Basalt, Hiva Oa, Marquesas. Barth, Anal.
2. Pyroxen von Dolerit, Londorf, Vogelsberg. Streng, Anal.  
A. Streng, Über den Dolerit von Londorf. N. Jb. 1888. II. S. 192.
3. Pyroxen von Basalt, Haleakala, Maui. Washington. Anal.  
H. S. Washington, H. E. Merwin, Augite of Haleakala. Am. Journ. Sci. 3. 119. 1922.
4. Basalt, Marquesas, Keyes, Anal.; Washington. Barth, Keyes, Petrology of the Marquesas Islands. In Manuskript.
5. Dolerit von Londorf, Streng, Anal.; l. c. S. 211.

Die optischen Konstanten des Marquesas-Pyroxens sind:  $\alpha = 1,695$ ,  $\beta = 1,701$ ,  $\gamma = 1,728$ , alle  $\pm 0,003$ ;  $(\pm) 2V = 46^\circ \pm 2^\circ$ ;  $c : c = 39^\circ$ .

<sup>3</sup> In Methylenjodid (spez. Gew. = 3,32) hielt sich der Pyroxen eben schwebend, während Olivin und Erz durch Absinken abgetrennt wurden. — Durch einen ganz kleinen Zusatz von Bromoform sank auch der Pyroxen, der dadurch von den Feldspäten getrennt wurde. Durch wiederholte Behandlung des Gesteinspulvers in dieser Weise wurde schließlich ein sehr reines Pyroxenmaterial geschafft, in dem auch u. d. M. keine Verunreinigungen zu sehen waren. Jedoch muß bemerkt werden, daß die optischen Eigenschaften von Olivin denen des Pyroxens in diesem Gestein so ähnlich sehen, daß es kaum möglich wäre, vereinzelt kleine Olivinkörner im Augitpulver zu entdecken; es kann aber dennoch jedenfalls nur eine äußerst geringe Menge von Olivin vorhanden sein.

<sup>4</sup> Enthält auch noch: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,23, MnO = 0,16, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> = 0,15.

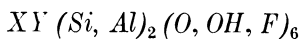
<sup>5</sup> Enthält auch noch: MnO = 0,14, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,13, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> = 0,07, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> = 0,43.



Der kleine Gehalt an  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch der große Gehalt an  $\text{TiO}_2$  — der sich größer als irgendwelche der in Doelter's Handbuch angegebenen Zahlen erwies — sind somit in die Augen fallende Merkmale dieses Minerals. Eine Einsichtnahme in das schon vorhandene Analysenmaterial zeigt, daß ähnliche Pyroxene wenig bekannt sind; so konnte nur ein einziger Pyroxen (aus einem Dolerite von Londorf) aufgefunden werden, der in chemischer Hinsicht dem pazifischen Pyroxen nahe steht (Tab. 1 Anal. 2). Besonders beachtenswert ist es nun, daß auch die Muttergesteine dieser beiden Pyroxene, der Dolerit von Londorf und der grobkörnige Basalt von Hiva Oa, sowohl petrographisch als chemisch einander sehr ähnlich sehen (Tab. 1 Anal. 4 und 5).

Die dritte Analyse der Tabelle 1 bezieht sich auf den eingangs erwähnten pazifischen Augit der Erstkristallisationen der Basaltschmelze. Durch Vergleich der beiden Analysen (1 und 3) sieht man deutlich die allgemeine Neigung des Pyroxens der Hauptkristallisationen (Anal. 1) unter Anreicherung von Eisen an Kalk zu verarmen.

Wenn man die Analyse auf einzelne Grundmolekel berechnen will, muß man sich zunächst bewußt sein, daß unsere Auffassung der Mischkristalle durch die Atomphysik, insbesondere durch die von Goldschmidt und Grimm aufgestellten Theorien der Isomorphie, wesentliche Änderungen erlitten hat. Auf dieses Thema kann aber freilich hier nicht näher eingegangen werden. Es sei lediglich erwähnt, daß Machatschki<sup>6</sup> auf mineralogische Fragen diese Theorien konsequent angewendet hat und dadurch — was uns hier besonders interessiert — für die monoklinen Pyroxene die folgende Formel hat aufstellen können:



worin unter  $X$  und  $Y$  im wesentlichen  $\text{Ca—Na}$ ,  $(\text{K})$ ,  $(\text{Mg})$ ,  $(\text{Mn})$ ; bzw.  $\text{Mg—Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $(\text{Zn})$ ,  $(\text{Ti})$  zu verstehen sind.

Die augenfälligste Eigenschaft dieser Formel besteht wohl darin, daß das Magnesium, nicht aber das Silicium, durch das Titan ersetzt wird. Nun haben aber  $\text{Mg}$  und  $\text{Ti}$  verschiedene

<sup>6</sup> F. Machatschki, Über die Formel der monoklinen Amphibole und Pyroxene. Zeitschr. f. Krist. 71. 219. 1929.

Valenzzahl, und damit keine ungesättigten Valenzen entstehen sollen, muß der Austausch des  $Mg^{+2}$  durch das  $Ti^{+4}$  von einem gleichzeitigen Austausch des  $Si^{+4}$  durch das  $Al^{+3}$  begleitet werden, etwa durch die Bildung eines Teilmolekels der folgenden Form:  $CaTiAl_2O_6$ , wodurch aber nur bezeichnet werden soll, daß im Raumgitter die Atomlagen von Mg durch Ti und die von Si durch Al teilweise eingenommen werden.

Berechnung der obenstehenden Analyse zeigt aber, daß die Tonerdemenge viel zu gering ist um die vorhandene Titansäure zu binden, und man muß deshalb, um die Valenzen abzusättigen, das Vertreten von  $Si^{+4}$  durch  $Fe^{+3}$  annehmen.

Die Möglichkeit einer solchen Vertretung soll im Anhang näher besprochen werden. Hier muß zuletzt nur noch aus-

Tabelle 2.

Analyse	Mol.- Quot.	Oliv. Fa 34	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaTi (Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaSiO <sub>3</sub> MgSiO <sub>3</sub> FeSiO <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> . . . . .	781	10	16	—	751
TiO <sub>2</sub> . . . . .	47	—	—	47	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	29	—	—	29	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24	—	4	18	—
FeO . . . . .	170	7	—	—	163
MgO . . . . .	411	14	—	—	397
CaO . . . . .	241	—	—	47	194
Na <sub>2</sub> O . . . . .	4	—	4	—	—

Hieraus berechnet sich:

1.	oder	2.
NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 1,8		NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 1,8
CaTi(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 10,9		(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 6,1
Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 22,4		Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 27,7
Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 46,0		Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 45,7
Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 18,9		Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . . 18,7

drücklich betont werden, daß die Annahme einer Vertretung von  $Si$  durch  $Fe$  keineswegs eine der Machatschki'schen Formel angehörige Schwierigkeit ist. Ganz im Gegenteil begnet uns, selbst wenn man die Formel ablehne und die Anwesenheit des  $Fe_2O_3$  als solches in fester Lösung mit dem

Klinoenstatitmolekül annehme, genau dieselbe Schwierigkeit; denn hier muß ebenfalls derselbe Ersatz stattfinden ( $MgSiO_3 - FeFeO_3$ ).

### Die Formel titanhaltiger Pyroxene.

Da die isomorphe Mischbarkeit zweier Substanzen von dem Größenunterschiede der Atom- (Ionen-) Radien der sich ersetzenden Elemente stark abhängig ist, seien zunächst der Übersicht halber die in Frage kommenden Ionenradien zusammengestellt <sup>7</sup>.

$Mg^{+2}$	$Ti^{+4}$	$Si^{+4}$	$Al^{+3}$	$Fe^{+3}$
0,78	0,64	0,39	0,57	0,67

Von Machatschki wurde die bis jetzt übliche Auffassung einer gegenseitigen Vertretung von *Si* und *Ti* deshalb abgelehnt, weil das kleine Si-Ion nicht durch das viel größere Ti-Ion ersetzt werden könne. Dagegen könnten  $Mg^{+2}$  und  $Ti^{+4}$  und auch  $Si^{+4}$  und  $Al^{+3}$  sich gegenseitig vertreten.

Die folgenden Fragen sollen nun behandelt werden:

1. Werden  $Mg^{+2}$  oder  $Si^{+4}$ , oder alle beide durch  $Ti^{+4}$  ersetzt?
2. Wie kann  $Fe^{+3}$ , das noch größer als  $Ti^{+4}$  ist, als Ersatz für  $Si^{+4}$  dienen?

Daß  $Mg^{+2}$  durch  $Ti^{+4}$  in Kristallgittern tatsächlich ersetzt werden kann, geht schon daraus hervor, daß Goldschmidt <sup>8</sup> Mischkristalle des Systems  $Al_2MgO_4 - Mg_2TiO_4$  herstellen konnte; später haben auch Posnjak und ich <sup>9</sup> nachgewiesen, daß hier eine vollständige Mischbarkeit besteht. Da demzufolge das Magnesium in einfachen Kristallgebäuden ganz glatt durch das Titan ersetzt wird, so ist ohne weiteres anzunehmen, daß auch in Silikaten diese Vertretung stattfindet.

<sup>7</sup> Nach V. M. Goldschmidt, Geoch. Verteilungs-Gesetze VII. Vid. Akad. Skr. Oslo 1926. Nr. 2.

<sup>8</sup> V. M. Goldschmidt, l. c. S. 82.

<sup>9</sup> Noch nicht veröffentlicht.

Kann aber *Ti* auch *Si* vertreten?

Da man bis jetzt keinen entscheidenden Beweis dafür gefunden hat, schien es von Interesse, diese Frage durch synthetische Studien nachzuprüfen.

Wie schon erwähnt, ist es eine notwendige Begleiterscheinung des Ersatzes von  $Mg^{+2}$  durch  $Ti^{+4}$ , daß auch irgend ein anderer Austausch im Kristallgebäude erfolgt (z. B.  $Si^{+4}$  durch  $Al^{+3}$  etc.). Wenn aber dieser andere Austausch nicht erfolge, sollte man ja annehmen, daß dadurch auch der Austausch Mg—Ti unmöglich gemacht wurde.

Es wurde deshalb versucht, Mischkristalle der folgenden Zusammensetzung herzustellen:



in denen also für das Titan, wenn es in die Kristalle eintrete, nur die Möglichkeit einer Vertretung des Siliciums bestehe.

Durch zweistündige Erhitzung der konstituierenden Oxyde auf 1300° zeigte es sich, daß ausgezeichnete, homogene Mischkristalle gebildet waren<sup>10</sup>.

Die optischen Konstanten sind in Tabelle 3 zusammengestellt<sup>11</sup>.

Tabelle 3.

Diopsid $CaMgSi_2O_6$	Mischkristalle	
	$94 CaMgSi_2O_6$ $6 CaMgTi_2O_6$	$90 CaMgSi_2O_6$ $10 CaMgTi_2O_6$
$\alpha$ . . . 1,664	1,685	$1,700 \pm 0,003$
$\beta$ . . . 1,672	1,691	$1,708 \pm 0,003$
$\gamma$ . . . 1,695	1,712	$1,730 \pm 0,003$
2V 59°	60°	$60^\circ \pm 4^\circ$

<sup>10</sup> Eine Reduktion unter Bildung von  $Ti_2O_3$  wäre in dem benutzten elektrischen Ofen ausgeschlossen. Auch die Farbe der Mischkristalle hätte sich dadurch ändern müssen (vgl. E. Dittler, Zur Frage der Oxydationsstufe von Titan in Silikaten. Sitzber. Akad. Wiss. Wien. I. 138. 371. 1929).

<sup>11</sup> Hieraus können auch quantitative Daten über die Wirkung von Titan auf die optischen Eigenschaften der Pyroxene ausgeleitet werden. Es ergibt sich, daß unter Zusatz von  $TiO_2$  alle Indizes gleichmäßig ansteigen, und zwar um etwa 5 Einheiten in der dritten Dezimale bei jedem Prozent  $TiO_2$ .

Demnach kann also  $Ti^{+4}$  sowohl  $Si^{+4}$  als  $Mg^{+2}$  ersetzen. Man kann aber wohl noch nichts Bestimmteres darüber aussagen, welche dieser beiden Ersatzmöglichkeiten in Pyroxen verwirklicht sei<sup>12</sup>.

Da das Titan somit trotz seiner Größe das Silicium ersetzen kann, wird es auch verständlicher, daß das große  $Fe^{+3}$ -Ion in das Siliciumgitter eintritt.

Ganz allgemein ist die Frage, wie die zu ersetzenden Bausteine beschaffen sein müssen, damit die für die Mischbarkeit notwendige Ähnlichkeit der Ionenabstände im Kristall bestehen bleiben, so zu beantworten, daß beide Ionen, das ursprüngliche und das ersetzende, im Kristallgebäude ähnliche physikalische Wirkungen ausüben müssen.

Nun haben Fajans und Herzfeld<sup>13</sup> mit Hilfe der Gittertheorie von Born und Landé eine Näherungsgleichung für die Ionenabstände der Alkalihalogeniden abgeleitet. Die Gleichung, die man auch auf kompliziertere Verbindungen anwenden darf, lautet:

$$r = a + \beta k,$$

in der  $r$  den Ionenabstand,  $a$  und  $k$  die Radien von Anion und Kation,  $a$  und  $\beta$  Konstanten, die von den elektrischen Feldwirkungen abhängen, bedeuten.

Die ältere Forderung nach der chemischen Ähnlichkeit der zu mischenden Substanzen ist also nicht notwendig, auch brauchen die beiden Ionen nicht gleichen Radius und gleiche elektrische Feldwirkung aufzuweisen, sondern die Radiusunterschiede können mitunter durch Unterschiede der Feldwirkungen kompensiert werden. Es muß aber betont werden, daß bei Benutzen der Goldschmidt'schen empirischen Radien, in denen Ladungszahl und auch andere auf die Feldwirkung einwirkenden Faktoren mit einbezogen sind, die Konstanten  $a$  und  $\beta$  nahe an 1 sein sollten (d. h. daß die Größe des Ions der weitaus wichtigste Faktor ist). Da trotzdem  $Si^{+4}$  sowohl durch  $Ti^{+4}$  als  $Fe^{+3}$  ersetzt werden kann, muß es wohl

<sup>12</sup> Machatschki nimmt an, daß bei hohen Temperaturen das Ti das Si zu substituieren vermöge, daß aber solche Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur instabil (bezw. metastabil) seien. CBI. f. Min. A. 1930. S. 192.

<sup>13</sup> K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik. 2. 309. 1920.

darauf beruhen, daß das Silikatgebäude besonders fähig sei, aufgelockert zu werden, ohne daß dadurch der Strukturtypus verloren geht.

Leider läßt sich noch nicht die Richtigkeit dieser Auffassung beweisen. Die Forschungen über das Wesen der chemischen Bindungen und den Bau von verbundenen Atomen sind nur noch angefangen. Das Problem entzieht sich auch noch einer exakteren Behandlung, obwohl der erste Anfang schon gemacht ist.

Immerhin ist gezeigt worden, daß  $Ti^{+4}$  sowohl  $Mg^{+2}$  als  $Si^{+4}$  isomorph vertreten kann, und daß der Ersatz von  $Si^{+4}$  durch das viel größere  $Fe^{+3}$ -Ion wohl durch Berücksichtigung der noch nicht näher bestimmbareren Feldwirkungen im Gitter geklärt werden könnte.

---

## Über die chemische Zusammensetzung in der Granatgruppe.

Von

B. GOSSNER in München.

Den Mineralien der Granatgruppe liegt ein Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{MeO} : \text{Me}_2\text{O}_3 = 3 : 3 : 1$  zugrunde. Es sind aber schon wiederholt Abweichungen hievon festgestellt worden. Im Falle des Almandins wurde vor einiger Zeit<sup>1</sup> die Frage der Anpassung solcher Analysen an die allgemeine Granatformel einer Prüfung unterzogen. Häufiger und auch größer scheinen die Abweichungen vom normalen Verhältnis der drei Oxyde beim Melanit zu sein. Die Frage der Zusammensetzung dieses Silikates war wiederholt Gegenstand von Erörterungen. Vor allem hat ihr M. Piners<sup>2</sup> eine besondere Abhandlung gewidmet. Es möge im folgenden eine Untersuchung an beiden Silikaten, bei denen die fraglichen Abweichungen in deutlicher Ausprägung anscheinend mit großer Häufigkeit vorkommen, an Almandin und an Melanit, mitgeteilt werden; anschließend an neue Analysen soll ein Versuch der Deutung unternommen werden, welche sich aus dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis vom Bau der Silikatkristalle ergibt.

Bezüglich der Methoden bei der Analyse sei auf eine frühere Mitteilung<sup>3</sup> verwiesen. Es wurde genau das dort angegebene Verfahren eingehalten. Im einzelnen ist zu bemerken, daß Titandioxyd sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch bestimmt wurde.

### 1. Almandin.

Bei unserer früheren Mitteilung über die Zusammensetzung dieses Silikates haben wir Vorkommnisse aus dem Bayerischen Walde der Analyse unterzogen. Im folgenden wird ein Alman-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1929. **42**. 175.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Kristallographie. 1892. **22**. 489.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Kristallographie. 1930. **72**. 112.

din aus dem gleichen Gebirge benützt. Östlich von Waldsassen, am Dillenberge bei Neu-Albenreut, findet sich Granat im Glimmerschiefer<sup>4</sup>. Stellenweise ist er dort so stark angereichert, daß das Gestein zum Granatglimmerfels wird. Das braungefärbte Mineral zeigt die Form des Rhombendodekaeders. Das Silikat hat bei seinem Wachstum eine große Menge von Biotitblättchen eingeschlossen und ist dann für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung ungeeignet. An anderen Orten dagegen ist der Almandin von größter Reinheit. Rollstücke dieser Art sind in den Bach gelangt. Solcher Herkunft ist der Granat, welchen A. Besnard<sup>5</sup> schon 1849 analysiert hat. Von derselben Art von Fundstelle entstammt der Almandin, über dessen Untersuchung im folgenden berichtet wird und es dürfte somit wohl Übereinstimmung bezüglich der stofflichen Natur beider Proben bestehen.

Almandin vom Dillenberge bei Neu-Albenreut, O.-Pf.

	I.	II.	Mittel	Mol.-Verhältniszahlen	
SiO <sub>2</sub> . . . .	36,96	37,05	37,00	0,616	} 0,213
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	20,55	20,18	20,36	0,1997	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	2,19	1,99	2,09	0,0131	
FeO . . . .	30,62	30,97	30,80	0,4282	} 0,590
MnO . . . .	7,47	7,66	7,57	0,1067	
MgO . . . .	1,47	1,57	1,52	0,0377	
CaO . . . .	0,94	1,01	0,98	0,0175	
			100,32		

Die Dichte ist  $s = 4,232$  (Mittel aus 4,234 und 4,230, bestimmt mit Hilfe des Pyknometers).

Ein Blick auf die Molekularverhältniszahlen ergibt, daß auch im vorliegenden Falle das geforderte Verhältnis 3 : 3 : 1 nicht ganz erreicht ist. Doch sind bei diesem Almandin die Unterschiede nicht sehr groß. Es liegen auch hier die beiden früher festgestellten Abweichungen vor, nämlich ein kleiner Überschuß von Kieselsäure gegenüber dem Verhältnis SiO<sub>2</sub> : MeO = 1 : 1 und vor allem ein Überschuß von Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber dem Verhältnis Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MeO = 1 : 3.

<sup>4</sup> C. W. v. Gümbel, Geognostische Beschreibung des Königreiches Bayern. 2. Abtlg. 1868. 389.

<sup>5</sup> Correspondenzblatt des zoolog.-mineralog. Vereines in Regensburg. 1849. 3. 30—32.



Die Abweichung vom Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{MeO} = 1 : 1$  konnte noch nicht befriedigend gedeutet werden. Es wurde als eine mögliche Ursache die Anwesenheit von kleinen Mängeln im Kristallbau vermutet, die darin bestehen, daß an einzelnen Stellen des Gitters Me-Atome fehlen.

Für den Überschuß an  $\text{Me}_2\text{O}_3$  haben wir wohl die richtige Erklärung gefunden. Es ist im Bestandteil  $3\text{SiO}_3\text{Fe}$  eine gewisse Menge der zweiatomigen Gruppe  $\text{SiFe}$  durch  $\text{Al}_2$  ersetzt. Der Betrag ist im vorliegenden Falle nicht sehr groß. Wenn die  $\text{SiO}_2$ -Zahl als richtig angesehen wird, dann ergibt sich folgende Verteilung der Molekularverhältniszahlen:

$$\begin{array}{r} 0,617 \text{ SiO}_3\text{Fe} \\ 0,006 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ \hline 0,623 \end{array} \quad 0,208 \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Trotzdem hiernach ein Granat von fast normaler Zusammensetzung vorliegt, so liefert die Analyse doch einen Beitrag zur Kenntnis der isomorphen Vertretung  $\text{SiFe} = \text{Al}_2$ . Auch im vorliegenden Falle ist nicht etwa  $\text{Al}_2$  durch  $\text{SiFe}$  ersetzt, wie auch in früheren Granatanalysen nur einseitig die Ersetzung von  $\text{SiFe}$  durch  $\text{Al}_2$  festgestellt wurde. Dieses gleichartige Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den gegenwärtigen Vorstellungen von der Koordinationszahl der Kationen gegenüber Sauerstoff in den Silikaten.  $\text{Al}^{3+}$  hat die Koordinationszahlen 6 bzw. 4. Mit Rücksicht auf diese letztere Zahl vermag Aluminium an Stelle von  $\text{Si}^{4+}$  mit der Koordinationszahl 4 und von  $\text{Mg}^{2+}$  mit der Koordinationszahl 6 in das Gitter einzugehen. Andererseits wird  $\text{Si}^{4+}$  nicht die Stelle von  $\text{Al}^{3+}$  einnehmen können.

Es ist somit zu erwarten, daß beim Almandin eine Ersetzung der zweiatomigen Gruppen  $\text{Al}_2$  durch  $\text{SiFe}$  sich nicht vorfinden wird. Der bisherige Befund an einer größeren Zahl von Analysen steht durchaus im Einklang mit solchen Überlegungen. Es wurde kein Almandin mit einem Überschuß von  $\text{SiO}_3\text{Fe}$  gegenüber dem Verhältnis  $3\text{SiO}_3\text{Fe} : 1\text{Al}_2\text{O}_3$  gefunden.

Der Granat von Albenreut liefert wieder den Fall eines  $\text{MnO}$ -reichen Almandins. Die Summe ( $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaO}$ ) umfaßt (in Mol.-Proz.) 72,5  $\text{FeO}$ , 18,1  $\text{MnO}$ , 6,4  $\text{MgO}$ , 3,0  $\text{CaO}$ ). Dieser Typus ist bis jetzt nicht sehr häufig gefunden worden. In dieser Hinsicht erscheint es erwähnenswert, daß

im Gebiete des bayerisch-böhmischen Grenzgebirges jetzt an einem dritten Ort der MnO-reiche Almandin festgestellt wurde, nachdem die beiden früher untersuchten Granaten von Irchenrieth (nicht Irschenrieth, wie es irrtümlich in der früheren Mitteilung heißt) und von Pleystein einen ähnlich hohen Gehalt an Manganoxydul aufweisen.

Mit der Ausführung der Analyse des Almandins von Neu-Albenreut war Frl. Ilg betraut.

## 2. Melanit.

Um neue analytische Bestimmungen zur Verfügung zu haben, hat Herr F. Spielberger den Melanit von Frascati untersucht. Die Kristalle sind nicht alle gleichmäßig rein. Ein Teil davon enthält reichlich Einschlüsse von feinen dunklen Nadeln, offenbar Rutil. Es konnte aber leicht ein Kristall ausgesucht werden, der vollkommen frei von Beimengungen war. Im folgenden ist das Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Analysen mitgeteilt.

### Melanit von Frascati.

		Mol.-Verhältniszahlen	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	35,08	0,5841	} 0,629
TiO <sub>2</sub> . . . . .	3,60	0,0453	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21,37	0,1338	} 0,179
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,77	0,0458	
CaO . . . . .	33,10	0,5903	} 0,635
FeO . . . . .	2,10	0,0292	
MnO . . . . .	0,41	0,0059	
MgO . . . . .	0,39	0,0096	
	100,82		

M. Seebach<sup>6</sup> hat früher einige Analysen des Silikates vom gleichen Fundort mitgeteilt. Die gefundenen Prozentzahlen sind meist den neuen Zahlen ähnlich. Jedoch findet er weniger TiO<sub>2</sub> (1,47—2,63) und etwas mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,17—5,74).

Ein Blick auf die Molekularverhältniszahlen zeigt eine beträchtliche Abweichung vom Verhältnis (Si + Ti)O<sub>3</sub>Ca : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3 : 1 und zwar besteht jetzt ein Mangel an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Fall liegt scheinbar entgegengesetzt gegenüber dem Befund beim Almandin.

<sup>6</sup> CBl. f. Min. etc. 1906. 774.

Zur weiteren Prüfung der Frage dient folgende Tabelle von Molekularverhältniszahlen, wobei noch weitere, von M. Piners mitgeteilte Analysen einbezogen sind. Nr. 1 ist die neue Analyse, Nr. 2, 3 und 4 sind Melanite von der Burgumer Alp, von der Malgola und von Zermatt.

Tabelle der Molekularverhältniszahlen.

	1.	2.	3.	4.
SiO <sub>2</sub> . . .	0,5841	0,5817	0,5729	0,5783
TiO <sub>2</sub> . . .	0,0453	0,0654	0,0596	0,0749
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,1338	0,1139	0,1242	0,1133
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,0458	0,0583	0,0491	0,0443
CaO . . .	0,5903	0,5919	0,5753	0,5849
FeO . . .	0,0292	0,0368	0,0261	0,0463
MnO . . .	0,0059	0,0039	0,0090	0,0039
MgO . . .	0,0096	0,0093	0,0186	0,0156
	0,629	0,647	0,633	0,653
	0,179	0,172	0,173	0,158
	0,636	0,642	0,629	0,651

Das Ergebnis bezüglich des Verhältnisses der Komponenten ist bei allen Analysen das gleiche. Es besteht gute Übereinstimmung mit dem Verhältnis (Si + Ti)O<sub>2</sub> : MeO = 1 : 1; dagegen liegt ein beträchtlicher Mangel an (Fe + Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber dem Verhältnis (Si + Ti)O<sub>3</sub>Ca : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3 : 1 vor.

M. Piners sucht eine Erklärung darin, daß ein Teil des Titans als Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Eisenoxyd isomorph vertrete und sieht darum den Gehalt an FeO als durch Reduktion beim Aufschließen und Lösen entstanden an. Die gefundene FeO-Menge wird darum gleichzeitig als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Rechnung gesetzt. Dadurch erhöht sich natürlich die Summe des Anteiles Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es sei erwähnt, daß immer noch ein Rest von TiO<sub>2</sub> bleibt, welcher in isomorpher Vertretung von SiO<sub>2</sub> zu zählen ist.

Si<sup>4+</sup> und Ti<sup>4+</sup> haben in Silikaten verschiedene Koordinationszahlen. Eine isomorphe Vertretung beider Kationen ist darum sehr unwahrscheinlich. Wir können eine solche im vorliegenden Falle auch vollständig umgehen, wenn wir die Gleichsetzung TiO<sub>3</sub>Me = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> machen, entsprechend der Gleichheit der Koordinationszahlen (= 6) von Ti<sup>4+</sup>, Me<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>. Es wird dabei anderseits notwendig sein, daß ein kleiner Betrag von Me<sup>3+</sup>, entsprechend der möglichen Koordinationszahl 4, als strukturell gleichwertig mit Si<sup>4+</sup> angenom-

men wird. Es ergibt sich folgende Möglichkeit der Verteilung der Molekularverhältniszahlen:

Nr.	3 SiO <sub>3</sub> Ca	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.	0,584 SiO <sub>3</sub> Ca	0,157 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,022 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,045 TiO <sub>3</sub> Me
	0,606	0,202
2.	0,582 SiO <sub>3</sub> Ca	0,139 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,030 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,065 TiO <sub>3</sub> Me
	0,612	0,204
3.	0,573 SiO <sub>3</sub> Ca	0,142 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,030 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,060 TiO <sub>3</sub> Me
	0,603	0,202
4.	0,578 SiO <sub>3</sub> Ca	0,128 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,030 Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075 TiO <sub>3</sub> Me
	0,608	0,203

Im Anteil 3 SiO<sub>3</sub>Ca sind nur etwa 5 Mol.-Prozente durch Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vertreten, während im Bestandteil 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa ein Drittel im Höchstoffalle durch TiO<sub>3</sub>Me ersetzt wird. Dieser Versuch zur Deutung der Zusammensetzung der vier genannten Melanite vermeidet vollständig die unwahrscheinliche Vertretung von Silicium durch Titan und entspricht andererseits in der Hauptvertretung Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = TiO<sub>3</sub>Me den gegenwärtigen Vorstellungen von den Eigenschaften der Atome im Silikatkristall und der sich ergebenden Forderung, daß Gleichartigkeit im Kristallgitter verschiedener Stoffe, die wesentliche Voraussetzung für eine isomorphe Vertretung, eine Übereinstimmung der unterscheidenden Bausteine in der Koordinationszahl bedeutet.

Eine Komponente Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in diesem Versuche der Deutung der chemischen Zusammensetzung nicht benutzt worden. Die quantitative Analyse selbst lieferte in den vorliegenden Fällen, wo die FeO-Menge nur klein ist, keinerlei Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob Titan in dieser Wertigkeitsstufe vorliege oder nicht. Bei Umrechnung in die Form Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zugehöriger Umrechnung einer entsprechenden Menge TiO<sub>2</sub> in Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommt in diesem Falle bei der Molekularverhältniszahl

für die MeO-Summe und bei jener für die Summe ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ) ungefähr der gleiche Betrag in Abzug.

Eine größere Prozentzahl für den Bestandteil FeO könnte sich bei der Analyse von Melaniten mit größerem Titangehalt vorfinden. Es liegen zwei neuere Analysen von solchen vor; aber die Prozentzahl für FeO ist angenähert gleichgeblieben. Die zugehörigen Molekularverhältniszahlen sind (Nr. 1 = Melanit vom Kaiserstuhl nach M. Piners und Nr. 2 = Melanit vom Laacher See nach J. Uhlig):

Nr.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MgO	MnO
1.	0,4744	0,1946	0,1152	0,0243	0,5525	0,0462	0,0258	—
	0,669		0,139		0,625			
2.	0,5446	0,1039	0,1120	0,0560	0,5223	0,0467	0,0330	0,0073
	0,649		0,168		0,609			

In beiden Fällen besteht jetzt zunächst eine größere Abweichung vom Verhältnis ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ):MeO = 1:1, bei einem gewissen Überschuß an ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ), den man unter Umständen wie beim Almandin durch die Annahme kleiner Mängel im Gitterbau an Orten, die durch  $\text{Me}^{2+}$  besetzt sein sollten, erklären könnte.

In den beiden vorliegenden Fällen stellt sich angesichts des kleinen Überschusses in der Summe ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ) die Vermutung ein, einen Teil des Titans als  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in Rechnung zu setzen. Aber damit läßt sich das Verhältnis ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ):MeO nicht verbessern. Es ist notwendig, dann bei der Summe für den Bestandteil MeO eine entsprechende Menge FeO in Abzug zu bringen und in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umzurechnen. Denn im Verlauf der Analyse hat ohne Zweifel etwa vorhandenes  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  eine entsprechende Menge Eisenoxyd reduziert, welche dann in der Analyse als FeO erscheint. Aus diesem Grunde könnte auch mehr Titan in der Form von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  nicht vorhanden sein als dem gefundenen Gehalt an Eisenoxydul entspricht. Setzt man den gesamten Gehalt an FeO als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und eine entsprechende Menge von  $\text{TiO}_2$  als  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in Anrechnung, dann bleibt ein noch

größerer Rest von  $\text{TiO}_2$ , für welchen man die isomorphe Vertretung von  $\text{SiO}_2$  annehmen müßte.

Diese unwahrscheinliche Vertretung läßt sich auch im vorliegenden Falle unter gleichzeitiger Ausscheidung einer Komponente  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  umgehen, wenn wir folgende Verteilung der Molekularverhältniszahlen (für den Melanit Nr. 1 mit dem höchsten Gehalt an  $\text{TiO}_2$ ) vornehmen:

$3\text{SiO}_3\text{Ca}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
0.475 $\text{SiO}_3\text{Ca}$	0.009 $\text{Me}_2\text{O}_3$
0.130 $\text{Me}_2\text{O}_3$	0.193 $\text{TiO}_3\text{Me}$
0.605	0.202

Es liegt angenähert ein Grenzglied  $3\text{SiO}_3\text{Ca}.\text{TiO}_3\text{Ca}$  in einer Melanitreihe vor, wobei im Anteil  $3\text{SiO}_3\text{Ca}$  etwa ein Fünftel zusätzlich durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ersetzt ist.

Die Frage der Rolle des Titans in Silikaten <sup>7</sup> und vor allem auch die Frage der Oxydationsstufe <sup>8</sup> des Titans in solchen ist in neuerer Zeit mehrfach erörtert worden. E. Dittler hat sich für die Anwesenheit von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  im Melanit ausgesprochen und diese Auffassung im besonderen durch eine Synthese des Silikates zu stützen versucht. Wie schon erwähnt, gibt die quantitative Analyse des natürlichen Granaten allein keine Antwort auf die Frage, ob  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  vorhanden sei oder nicht. Es läßt sich wohl die eine Behauptung ableiten, daß im natürlichen Silikat der Gehalt an  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  höchstens nur einen kleinen Bruchteil der gefundenen  $\text{TiO}_2$  ausmache, weil sonst eine größere Menge von  $\text{FeO}$ , entsprechend einer umfangreicheren Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , gefunden werden müßte. Andererseits erweist sich dann die Annahme eines größeren Umfanges der Vertretung von Silicium durch Titan als notwendig. Bei unserem obigen Versuch der Deutung der Zusammensetzung des Melanit war es möglich, diese nach den neueren Erfahrungen unwahrscheinliche Art der isomorphen Vertretung gänzlich auszuschneiden. Die so gewonnene Auffassung besagt, daß der

<sup>7</sup> F. Machatschki, CBl. f. Min. etc. Abt. A. 1930. 191 u. 255.

<sup>8</sup> E. Dittler, Sitz.-Ber. Akad. Wissensch. Wien. Math.-naturw. Kl. Abt. I. 1929. 138. 398.

Melanit die Zusammensetzung  $3\text{SiO}_3\text{Ca}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  habe und daß ihm als wichtigste und kennzeichnende isomorphe Vertretung ein Ersatz von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch  $\text{TiO}_3\text{Me}$  zukomme. Diese Auffassung ist bereits 1924 in meinem Lehrbuch der Mineralogie (S. 279) ausgesprochen worden. Die Frage, ob außerdem noch  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  sich als Bestandteil in geringen Mengen im natürlichen Melanit sich vorfinde, ist damit nicht endgültig verneint. Die oben angeführten Vorkommnisse liefern keine Beweise für das Vorhandensein des Titans von dieser Oxydationsstufe im natürlichen Melanit. Wahrscheinlicher erscheint vielmehr, wenigstens in den vorliegenden Fällen, daß diese Oxydationsstufe nicht oder nur im geringen Umfange vorhanden ist, weil sich dann notwendig zusätzlich die Annahme der wenig wahrscheinlichen Vertretung  $\text{Ti} = \text{Si}$  ergibt.





## Über den Steenstrupin.

Von

F. MACHATSCHKI, Tübingen.

Mit 2 Tabellen.

Der Steenstrupin ist bekanntlich ein Erdsilikat, das zuerst im Jahre 1881 von Lorenzen (Lit. 1) aus den Pegmatitgängen in grönländischen Sodalithsyeniten (Julianahaab-Distrikt) beschrieben wurde. In den Gängen ist er nach O. B. Bøggild (Lit. 2) eine der ältesten Bildungen, jedenfalls älter als die Hauptminerale der Gänge, vielleicht etwas jünger als der Aegirin.

Beim Durchsehen der Mineralogia Groenlandica von O. B. Bøggild (Lit. 2) fielen mir die kristallographischen Ähnlichkeiten zwischen den beiden Mineralen Eudialyt und Steenstrupin auf, übrigens Ähnlichkeiten, auf welche schon Joh. Chr. Moberg (Lit. 3) hingewiesen hat. Es erschien wünschenswert, festzustellen, ob diese Ähnlichkeit sich auch auf Summenformel und Kristallbau erstreckt. Prof. Dr. V. M. Goldschmidt hatte etwas Steenstrupinmaterial im Privatbesitz und stellte mir dieses zur Aufklärung der angeschnittenen Frage bereitwilligst zur Verfügung. Auch sonst konnten die Untersuchungen hauptsächlich im mineralogischen Institute in Göttingen durchgeführt werden, wofür ich Herrn Prof. Goldschmidt sehr zu Dank verpflichtet bin.

Die beiden Minerale Steenstrupin und Eudialyt (Eukolit) kristallisieren rhomboedrisch und man kann sie derart aufstellen, daß ihre Achsenverhältnisse einander sehr ähnlich werden.

Moberg (Lit. 3) gibt für den Steenstrupin u. a. folgende Winkel an:

$$o : c = (10\bar{1}1) : (0001) = 51^{\circ} 23'$$

$$z : c = (40\bar{1}1) : (0001) = 78^{\circ} 42'$$

$$d : c = (02\bar{2}1) : (0001) = 68^{\circ} 14'$$

$$f : c = (04\bar{4}5) : (0001) = 45^{\circ} 3'$$

$$a : c = 1 : 1,0842$$

Ich selbst führte an mehreren Kristallen Messungen aus. Die Meßergebnisse büßen an Genauigkeit infolge der vielfach unvollkommenen Ausbildung der Flächen, auf welchen Moberg schon Moberg hingewiesen hat, viel ein, jedoch entsprachen die zuverlässigsten Meßwerte innerhalb enger Fehlergrenzen den Meßergebnissen von Moberg:

	gemessen	berechnet aus o : z
o : c	51° 11'	51° 22'
z : c	78° 29'	78° 42'
d : c	68° 11'	68° 13'
f : c	46° 22'    45° 56'    44° 53'	45° 2'
o : z	27° 20' beste Messung	—

Außerdem beobachtete ich noch einzelne Flächen eines sehr steilen Rhomboeders (Winkel  $c : \zeta = (0001) : (0x\bar{1}) = 84^\circ 50'$ ). Der gemessene Winkel, den dieses Rhomboeder mit der Basis bildet, liegt dem theoretischen Werte  $(0001) : (0991) = 84^\circ 55'$  näher als dem theoretischen Werte  $(0001) : (0881) = 84^\circ 18'$ , so daß ich dieses Rhomboeder lieber als  $\zeta (0991)$  betrachten würde. Jedoch wird die Form  $\xi (0881)$  von Moberg genannt.

Als Achsenverhältnis ergibt sich aus meinen Messungen:

$$a : c = 1 : 1,0836.$$

Miller gibt als Achsenverhältnis für den Eudialyt an:

$$a : c = 1 : 2,1116 = 1 : 2 \times 1,0558.$$

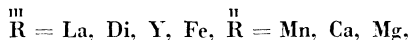
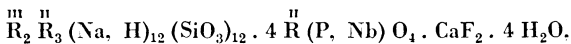
Die Richtigkeit dieses Wertes und der Grundrhomboederwahl wurde kürzlich von B. Goßner und F. Mußgnug (Lit. 4) durch die röntgenographische Untersuchung nachgewiesen.

Will man das Achsenverhältnis des Steenstrupin jenem des Eudialyt angleichen, so hat man die auf die horizontalen Achsen bezogenen Indizes durch 2 zu dividieren. d wird damit zum Grundrhomboeder, o zu  $(10\bar{1}2)$ , z zu  $(20\bar{2}1)$  und f zu  $(02\bar{2}5)$ . Nach Bøggild beherrscht auch d häufig den Habitus der Steenstrupinkristalle weit mehr als o, an den mir zur Verfügung stehenden Kristallen, die tafelig nach c  $(0001)$  ausgebildet sind, kann von dem Überwiegen irgendeines der beobachteten Rhomboeder nicht gesprochen werden.

Beide kristallographisch vergleichbaren Minerale sind spaltbar nach der Basis, wenn auch Steenstrupin sehr schlecht,

auch im optischen Verhalten sind die Unterschiede zwischen beiden nicht derart groß, daß man deswegen nicht beide Minerale einer Mineralgattung zurechnen könnte und Ähnliches gilt für Härte, Bruch, Löslichkeit in Säuren, Verhalten vor dem Lötrohr usw.

Und nun zum wesentlichen Punkte, der chemischen Zusammensetzung! Steenstrupin enthält auf Grund der vorliegenden Analysen viel weniger  $\text{SiO}_2$  als der Eudialyt, dafür beträchtliche Mengen an  $\text{P}_2\text{O}_5$ , es wird angegeben, daß er kaum  $\text{ZrO}_2$  enthält und wesentlich weniger  $\text{CaO}$  als der Eudialyt. Dafür enthält er aber ziemlich viel  $\text{ThO}_2$  und um ein Vielfaches mehr Oxyde der seltenen Erden als der Eudialyt. Doch sind bei roher Betrachtung die Unterschiede im Chemismus zwischen beiden Mineralen nicht so groß, als daß man unter Anwendung neuerer Gesichtspunkte für die Atomzusammenfassung bei der Formelstellung nicht daran denken könnte, beide Minerale einem Kristalltypus und damit einer Mineralgattung im Sinne meiner Ausführungen in Zs. f. Krist. (73. 171. 1930) zuzuordnen. Der Steenstrupin wäre in diesem Falle als ein Erdeneudialyt in gewöhnlich metamiktem Zustande aufzufassen, in welchem die Kieselsäure teilweise durch Phosphorsäure ersetzt ist. Doch muß die Frage der Steenstrupinformel noch näher erörtert werden. Sie läßt sich nach den vorliegenden Analysen nicht eindeutig entscheiden, doch kann eine Deutung als die wahrscheinlichere angeführt werden. Boggild (Lit. 2) gibt als Formel für den Steenstrupin an

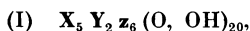


er hält aber seine Zusammensetzung für derart kompliziert, daß es nicht möglich sei, eine relativ einfache Darstellung für die Zusammensetzung zu geben.

Betrachtet man die fünf vorliegenden Steenstrupinanalysen, so stellt sich heraus, daß sie je nach dem Erhaltungszustand des Materials zu zwei verschiedenen Summenformeln führen. Steenstrupin kommt entweder (seltener) ohne bestimmte kristallographische Begrenzung („unkristallisiert“ nach Boggild) oder in Kristallen vor. Letztere wieder sind nach

Bøggild selten frisch, sondern meist „umgewandelt“. Auch in den Analysen unterscheidet sich der frische Steenstrupin, wie die Zusammenstellung der Atomzahlen in Tabelle I zeigt, wesentlich von dem umgewandelten. Besonders zeigt sich dies nach Zusammenfassung der Kationen nach ihrer Raumbeanspruchung zu einzelnen Gruppen.

Der unkristallisierte Steenstrupin (Analyse 2 und 3) besitzt nach Moberg ein viel geringeres spezifisches Gewicht ( $s = 3,19$ ) als der frische, kristallisierte nach Bøggild ( $s = 3,51$ ). Das läßt schon ebenso wie der hohe Wassergehalt und der Mangel an Doppelbrechung darauf schließen, daß dieser Steenstrupin sekundär in seinem chemischen Bestande verändert ist. Die beiden Analysen dieses unkristallisierten Steenstrupin ergeben nun, wenn man die Metallatome nach ihrer Raumbeanspruchung zu isomorphen Gruppen zusammenfaßt und wenn man von dem gewaltigen Überschusse an Wasser absieht, eine Formel, welche der von mir für den Eudialyt vorgeschlagenen (Lit. 5)<sup>1</sup> entspricht. Man könnte nämlich die Formel diesen beiden Analysen entsprechend folgendermaßen schreiben



in welche Einheit allerdings angesichts der hohen durchschnittlichen Wertigkeit der Kationen nur sehr wenig Wasser aufgenommen werden könnte. Dieser Formulierung entspricht auch die Teilung von  $z$ ,  $Y$  und  $X$  bei Nr. 2 und Nr. 3 der Tabelle I.

Die drei anderen Analysen (Nr. 1, 4 und 5), von denen besonders jene von Christensen (Nr. 5), die an frischen Kristallen ausgeführt wurde — man beachte den niedrigen Gehalt an  $H_2O$  — sehr ins Auge zu fassen ist, führen dagegen nie auf die Eudialytformel, da der analytisch festgestellte Gehalt an den kleinen Kationen der Gruppe  $z$  dafür viel zu

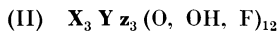
<sup>1</sup> Entgegen einer fast gleichzeitigen Mitteilung von W. H. Zachariasen (Lit. 6) halte ich an der obigen Formulierung des Eudialyt, die ich im CBl. f. Min. etc. 1930. A. angegeben habe, fest. Nach den bisherigen Erfahrungen erscheint es mir richtiger, wegen ungefähr gleicher Raumbeanspruchung  $Zr$  und  $Fe$  als strukturell gleichwertig zusammenzufassen, als wie Zachariasen  $Fe$  mit den größeren Kationen  $Na$  und  $Ca$  zu vereinigen.

Tabelle I. Metallatomzahlen und Formelableitung aus den 5 Steenstrupinanalysen.  
 1. Erste Analyse, Analytiker Lorenzen.  
 2. u. 3. „Unkristallisierter“ Steenstrupin, Analytiker Blomstrand.  
 4. Nicht ganz frische, aber noch doppelbrechende Kristalle, Analytiker Blomstrand.  
 5. Frische Kristalle, Analytiker Christensen.  
 Sämtliche Analysen berechnet aus den Angaben von Moberg (Lit. 3) und Bøggild (Lit. 2).

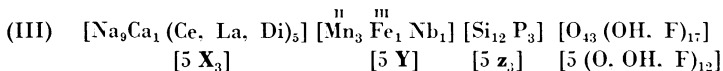
Metallatom- zahlen	1.	2.	3.	4.	5.
Si	466	343	355	443	445
P	—	z = 456	z = 494	z = 525	z = 561
Be	—	= 3 × 171	= 6 × 82	= 3 × 175	= 3 × 187
Al	47	8	12	50	—
Ta	4	—	—	—	—
Nb	—	12	8	10	33
Fe <sup>III</sup>	122	Y = 158	Y = 167	Y = 173	Y = 168
Mn <sup>III</sup>	—	65	61	57	34
Mn <sup>II</sup>	59	73	86	23	—
Mg	—	—	—	33	93
Th	27	15	16	11	8
Ce <sup>IV</sup>	—	104	113	—	8
Ce <sup>III</sup>	65	—	—	88	—
La, Di	103	94	101	96	180
Y	55	X = 507	X = 412	X = 548	X = 594
Ca	—	= 3 × 169	= 5 × 82	= 3 × 182	3 × 198
Pb	—	18	15	72	3
Na	257	75	81	2	41
K	—	5	4	269	362
OH	808	82	82	10	—
F	—	1414	1144	842	382
	—	—	—	—	65
	—	—	—	—	447

niedrig ist. Auch das Material der von Blomstrand ausgeführten Analyse Nr. 4 stammt nach Moberg von doppelbrechenden Kristallen, die aber nach Boggild einem Typus angehören, dessen Angehörige als nicht vollkommen frisch anzusehen sind.

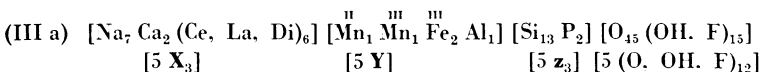
Die Analyse Nr. 5 ergibt nun mit großer Annäherung folgende einfache Summenformel:



oder ausführlicher, indem die Symbole X, Y und z durch die von ihnen dargestellten Ionen im einigermaßen richtigen Verhältnisse für den speziellen Fall ersetzt werden, wobei die einfachste Formel zweckmäßig vervielfacht wird:



In analoger Weise kann man dem von Blomstrand analysierten, kristallisierten Steenstrupin (Nr. 4) die spezielle Summenformel:

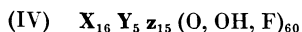


zuschreiben.

Die Formel (II) wäre dann vielleicht noch in einen silikatischen Anteil von der Form  $X_3 z_3 O_9$  und in einen hydroxydischen Anteil von der Form  $Y(OH)_3$  zu zerlegen. Der silikatische Anteil wäre sonach dem Metatypus zuzurechnen und dies entspricht den Feststellungen von Boggild hinsichtlich der Ausscheidungsfolge, insofern als danach Aegirin und Steenstrupin ungefähr gleichaltrig, älter als Steenstrupin nur Silikate vom Orthotypus wie etwa Epistolit sind, während die Silikate vom Feldspattypus unzweifelhaft jünger sind<sup>2</sup>. Doch kann die Zerlegung in hydroxydische und silikatische Komponenten noch auf andere Weise durchgeführt werden, ohne daß gegenwärtig für die eine oder die andere Deutung Belege beigebracht werden können.

<sup>2</sup> Grundsätzlich sind die Silikate des Orthotypus älter als jene des Metatypus und diese wieder älter als jene des Glimmer- und des Feldspattypus. (Man vgl. darüber auch W. Eitel, Die Naturwissenschaften. 18. Heft 47/49. Dezember 1930, und meine Ausführungen im CBI. f. Min. etc. 1928. A., bes. 101.)

Die oben unter (II) vorgeschlagene Formulierung ist wohl die einfachste, auf die die komplizierte Zusammensetzung des Steenstrupin gebracht werden kann. Sie ist, verglichen mit den Analysenergebnissen, vielleicht nicht ganz befriedigend, man könnte noch daran denken, die einfachste Formel in der Form



zu schreiben, was den Analysen Nr. 4 und 5 etwas besser entsprechen würde. Doch halte ich das unter (II) vorgeschlagene einfachere Verhältnis für wahrscheinlicher. Die Abweichungen gegenüber Formel (II) sind nicht derart groß, als daß sie nicht durch Beimengungen und angesichts der komplizierten Zusammensetzung durch Analysenmängel erklärt werden könnten. Völlige Sicherheit in dieser Hinsicht wird wohl nur durch eine neue Analyse von besonders geübter Hand und an einwandfreistem Steenstrupinmaterial erbracht werden können.

Auch die Analyse Nr. 1 würde der Formel (II) recht gut entsprechen, wenn man die Tonerde mit Si vereinigt. Trotzdem halte ich sie für nicht beweisend, da sie als erste Steenstrupinanalyse vermutlich unvollständiger als die späteren Analysen ist. Besonders auffallend in dieser Hinsicht ist ja, daß sie im Gegensatz zu den späteren Analysen, die einen hohen Prozentsatz an  $P_2O_5$  aufweisen, keine Phosphorsäure angibt.

Die von mir bei der Auswertung der Analysen in Anwendung gebrachte Zusammenfassung von Si und P unter einem einzigen Symbol steht in Übereinstimmung mit der von mir schon wiederholt geäußerten Anschauung<sup>3</sup>, daß sich  $Si^{IV}$ ,  $P^V$ ,  $V^V$  und  $As^V$  strukturell weitgehend gleichartig verhalten, so daß anzunehmen ist, daß diese, oft in Silikaten in größerer oder geringerer Menge festgestellten fünfwertigen Ionen das vier-

<sup>3</sup> Z. B. Lit. 7 (dort auch Angaben über Anhaltspunkte in Frage der isomorphen Ersetzbarkeit von Si durch P aus der älteren Literatur). Ferner Lit. 8. — Auf die strukturelle Verwandtschaft zwischen  $Si^{IV}$  und  $Al^{III}$  einerseits (am Beispiele Albit—Anorthit),  $Si^{IV}$ ,  $B^{III}$  und  $P^V$  andererseits (vom Standpunkte weitgehend analoger Komplexverbindungen aus) wies F. Zambonini hin (Rend. R. Acc. Linc. (5.) 31. I. 1922, 295 und Gazz. Chim. Ital. 59. 1929, 415).

wertige Silicium ersetzen. Diese Anschauung steht auch in Übereinstimmung mit der schon längst bekannten Isomorphie  $\text{YPO}_4$  (und  $\text{YVO}_4$ ) und  $\text{ZrSiO}_4$  und kann über die Brücke der Isomorphie Monazit-Krokoit, die beide wohl durch den Eintritt der besonders großen Kationen Ce, bezw. Pb monoklin deformierte Zirkonstrukturen besitzen, noch zu den Chromaten hin erweitert werden. Die Isomorphie Monazit-Krokoit ergibt sich aus den kristallographischen Messungen, ferner aus Gitterkonstantenbestimmungen, die vor längerer Zeit im Mineralogischen Institute Göttingen von den Herren N. W. Taylor und W. Bruhns ausgeführt wurden, und die auch hinsichtlich der absoluten Dimensionen sehr nahe Übereinstimmung zwischen Krokoit und Monazit ergaben. Übrigens ist auch aus einer kurzen Angabe von J. H. Clouse (Lit. 9) zu ersehen, daß  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$  und Monazit isomorph sind. In derselben Mitteilung wurde auch von Clouse gezeigt, daß das Calciumchromat (Ca wesentlich kleiner als Ce, Sr und Pb) völlig isomorph mit dem Zirkon ist.

In diesem Zusammenhange ist es vielleicht erwähnenswert, daß sich einige der seltenen gewöhnlich metamikten und sehr kompliziert zusammengesetzten Minerale aus den Nephelinsyenitpegmatiten des Langesundfjords eventuell als „Silikatapatite“ auffassen lassen, d. h. als Apatite, in denen  $\text{P}^{\text{V}}$  größtenteils durch  $\text{Si}^{\text{IV}}$  und  $\text{B}^{\text{III}}$  ersetzt ist, dafür aber das Calcium durch dreiwertige seltene Erden. Ähnlich liegt die Sache beim Ardennit, der wohl nichts anderes ist als ein Mineral der Zoisit-Epidotgruppe, in dem ein Teil des Si durch As und dafür Al teilweise durch Mg ersetzt ist. Soweit kristallographische und optische Untersuchungen einen zuverlässigen Vergleich gestatten, ist ferner anzunehmen, daß die Pyrophosphate und Pyroarsenate vom Typus  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  isomorph mit dem Silikat Thortveitit  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sind. — Prof. Goldschmidt, Göttingen, hat mir freundlicherweise eine Pulveraufnahme von einem  $\text{AlAsO}_4$ -Präparat zur Verfügung gestellt. Ein Vergleich mit Pulveraufnahmen von Quarz zeigt, daß  $\text{AlAsO}_4$  und Quarz sehr nahe verwandte Strukturen mit sehr ähnlichen Dimensionen besitzen müssen.

Zur Formulierung des Steenstrupin ist noch zu bemerken, daß die Zusammenfassung der Kationen zu bestimmten



Gruppen ohne Rücksicht auf ihre Wertigkeit im Sinne meiner Ausführungen in Zs. f. Kr. 73. 136. 1930 und in CBl. f. Min. etc. 1930. A. 257 erfolgte. Die in der vorgeschlagenen Summenformel unter Berücksichtigung der Wertigkeit der Kationen unterbringbare Menge an OH und F entspricht ungefähr den Werten von  $F + H_2O$  in der Analyse des frischen Steenstrupin (Nr. 5).

In Ergänzung der vorliegenden chemischen Analysen erschien es wünschenswert, sich über die Zusammensetzung der Erden im Steenstrupin näher zu informieren. Herr Kr. Stenvik am Mineralogischen Institut in Göttingen hatte die Freundlichkeit, mir von nicht mehr doppelbrechenden Steenstrupinkristallfragmenten ein Röntgenanalysenspektrogramm herzustellen. Die Auswertung dieses Analysenspektrogramms bestätigte in großen Zügen die Ergebnisse der vorliegenden chemischen Analysen:

Unter den reichlich vorhandenen seltenen Erden überwiegen Cer, Neodym, Lanthan, Praseodym und Samarium. Die angegebene Reihenfolge entspricht den relativen Mengen, Cer ist am stärksten vertreten, dann folgt Neodym usw. Gadolinium und Dysprosium sind in geringer Menge vorhanden. Fraglich sind wegen Koinzidenzen in ohnehin schon schwachen Linien Europium und Holmium. Auf Grund dieses Befundes wird man den Sesquioxyden der seltenen Erden ein durchschnittliches Molekulargewicht von 332 zuschreiben dürfen, welcher Wert auch allen Berechnungen zugrundegelegt wurde.

Thorium und Yttrium sind stark vertreten. Sie sind in dem mir zur Verfügung stehenden Material zweifellos in größerer Menge vorhanden als die Analyse von Christensen angibt.

Niob tritt stark zurück. Die Menge entspricht eher der Analyse Nr. 4 von Blomstrand als jener von Christensen. Dafür muß Zirkonium, das bisher für den Steenstrupin nicht angegeben wurde, in größerer Menge in meinem Material vorhanden sein, jedenfalls wesentlich mehr als Niob.

Wenig Blei und sehr viel Mangan und besonders Eisen.

Eine weitgehende Konstanz in der chemischen Zusammensetzung ist natürlich gar nicht zu erwarten. Während Chri-

stensen seine Analyse an Steenstrupinkristallen von mehr isometrischem Habitus ausführte, stammte das von Blomstrand zur Analyse 4 verwendete Material ebenso wie das von mir für die Röntgenanalyse gebrauchte von Kristallen mit tafeligem Habitus. Diese beiden Kristalltypen stammen nach Bøggild von verschiedenen Lokalitäten. Vielleicht ist darin die Ursache zu suchen, daß der röntgenanalytische Befund mehr der Analyse von Blomstrand entspricht als jener von Christensen. — Daß der von mir festgestellte Zirkongehalt von Fremdeinschlüssen stamme, dafür habe ich keine Anhaltspunkte.

Der röntgenographischen Untersuchung des Steenstrupin stellten sich insoferne größere Schwierigkeiten entgegen, als sich das mir zur Verfügung stehende Material der Hauptsache nach als „umgewandelt“ im Sinne Bøggild's erwies. Vermutlich ist der Steenstrupin gewöhnlich metamikt und in diesem Zustande Umwandlungseinflüssen unter teilweiser Entfernung der größeren Kationen der Gruppe X, wie die Analysen des „nicht kristallisierten“ Steenstrupin (Nr. 2 und 3) zeigen, und unter Hydratisierung mehr ausgesetzt als ein nichtmetamikt Mineral. Erst später gelang es, einige Kristalle zu finden, die wenigstens partiell der von Bøggild gestellten Bedingung entsprachen, daß der frische Steenstrupin deutlich doppelbrechend und sein Strich farblos sei. Das meiste Steenstrupinmaterial, darunter auch wohlausgebildete Kristalle mit noch gut für die kristallographischen Messungen verwendbaren Flächen, zeigte dagegen den nach Bøggild für „umgewandelten“ Steenstrupin charakteristischen kräftigbraunen Strich.

Auch die genannten wenigen frischen Kristalle waren nur teilweise doppelbrechend und von weicheren, strichgebenden Partien reichlich durchsetzt.

Unter diesen Umständen schien es nicht sehr aussichtsreich, die röntgenographische Untersuchung auf Verfahren aufzubauen, welche einwandfreie Einkristalle verlangen und es wurde daher zunächst zum Pulververfahren gegriffen, indem aus den härteren Kristallen doppelbrechende Partien ausgelesen und für die Aufnahmen verwertet wurden.

Die erhaltenen, allerdings schwachen Pulveraufnahmen zeigten bei Vergleich mit Pulveraufnahmen des Eudialyt sofort, daß die beiden Mineralien nicht derselben Kristallart angehören können.

Es wurde der Versuch gemacht, aus den am besten meßbaren Linien der Pulveraufnahmen die Gitterkonstanten zu ermitteln. Über die dazu erforderliche Indizierung gibt Tabelle II Aufschluß (meßbare Linien waren nur bei kleinen Glanzwinkeln vorhanden!).

Tabelle II. Pulverdiagramm von frischem Steenstrupin.  
Cu-Strahlung. Kameradurchmesser: 57,65 mm.

2 d—s	Int.	2 $\theta$ gef.	2 $\theta$ korr.	$\sin^2 \theta$		Indizes
				gef.	berechnet	
22.7	sss	22.55	22,0	0,0364	0,0364	11 $\bar{2}$ 2
25.3	sss	25.15	24,7	0,0457	0,0452	20 $\bar{2}$ 2
28.3	s	28.15	27,75	0,0575	0,0577	20 $\bar{2}$ 3
29.1?	sss?	28,9	28,5	0,0610	0,0616	21 $\bar{3}$ 0
30.3	s	30.1	29,7	0,0657	0,0664	11 $\bar{2}$ 4
31.5	ss	31.3	30,9	0,0710	0,0716	21 $\bar{3}$ 2
33.4	st +	33.2	32,7	0,0792	0,0792	30 $\bar{3}$ 0
34.1?	sss	33.9	33,4	0,0826	0,0817; 0,0841	?30 $\bar{3}$ 1; ?21 $\bar{3}$ 2
35.4	st	35.2	34,7	0,0889	0,0889; 0,0892	11 $\bar{2}$ 5; 30 $\bar{3}$ 2
38.7	sss	38.5	38,0	0,1060	0,1056	22 $\bar{4}$ 0
39.3	ss	39.0	38,5	0,1087	0,1081	22 $\bar{4}$ 1
43.4	sss	43.1	42,5	0,1314	0,1313	10 $\bar{1}$ 7
44.3	ss	44.0	43,4	0,1367	0,1369	31 $\bar{4}$ 3
45.85	s	45.55	45,0	0,1464	0,1456	22 $\bar{4}$ 4
48.0	s	47.7	47,2	0,1603	0,1600	0008
49.1	s	48.8	48,3	0,1674	0,1672; 0,1681	32 $\bar{5}$ 0; 22 $\bar{4}$ 5
50.5	ss	50.2	49,6	0,1759	0,1769	31 $\bar{4}$ 5
51.7	s	51.4	50,8	0,1840	0,1848; 0,1841	41 $\bar{5}$ 0; 21 $\bar{3}$ 7
52.4	s	52.1	51,4	0,1881	0,1873	41 $\bar{5}$ 1
53.5	s	53.15	52,5	0,1956	0,1956; 0,1952	22 $\bar{4}$ 6; 20 $\bar{2}$ 8
56.0	s	55.65	54,8	0,2118	0,2113	10 $\bar{1}$ 9
57.6	ss	57.25	56,4	0,2233	0,2225	50 $\bar{5}$ 1
58.5	s	58.15	57,3	0,2299	0,2300; 0,2308	50 $\bar{5}$ 2; 40 $\bar{4}$ 6

Aus der vorgeschlagenen Indizierung ergäbe sich als quadratische Form:

$$\sin^2 \theta = 0,00880 (h^2 + h k + k^2) + 0,00250 l^2$$

und als Gitterkonstanten erhielte man hiermit:

$$a = 9,47 \text{ \AA}, \quad c = 15,39 \text{ \AA}$$

$$a : c = 1,625 = \frac{3}{2} \times 1,084.$$

Das Volumen der hexagonalen Elementarzelle wäre somit  $\frac{a^2c}{2} \sqrt{3} = 1195 \text{ \AA}^3$  und ihr Gewicht  $G$  unter Annahme von  $s = 3,51$  (frischer Steenstrupin nach Bøggild)  $= 4195 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ .

Da ich es für sehr gut möglich hielt, daß es sich beim „umgewandelten“ Steenstrupin um den metamikten Zustand dieses Minerals handelt und nicht einfach um Umwandlungspseudomorphosen nach demselben, wurde versucht, nicht doppelbrechendes Steenstrupinmaterial, von Kristallfragmenten stammend, nach dem besonders von O. Mügge (Lit. 10) bei vielen metamikten Mineralien mit Erfolg angewendeten Verfahren durch Erhitzen zu rekristallisieren.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst von dem strichgebenden Steenstrupin Pulveraufnahmen gemacht. Es ergaben sich, wie zu erwarten war, keine Interferenzen. Darauf wurde das Material fortschreitend auf 100, 200, 300—900° je eine Stunde lang erhitzt und von jedem Stadium Material für eine Pulveraufnahme entnommen. Bis etwa 800° wurden keine Interferenzen wahrgenommen. In dem Diagramm des auf 800° erhitzten Steenstrupin traten einige ziemlich breite, schwache Interferenzen auf und in dem auf 900° erhitzten Präparat waren deutliche und scharfe Linien in großer Anzahl zu beobachten, jedoch fielen diese nicht mit den Interferenzen, die der frische Steenstrupin gibt, zusammen. Eine Rückumwandlung in den ursprünglichen Zustand hatte somit beim Erhitzen nicht stattgefunden. Die Ursache des Versagens der Methode mag im vorliegenden Falle wohl darin liegen, daß von Anfang an nicht einfach unzersetzer metamikter Steenstrupin vorlag, sondern sekundär in seinem chemischen Bestande verändertes Material.

Die oben genannten schwachen Interferenzlinien in den Pulveraufnahmen des auf 800° erhitzten, umgewandelten Steenstrupin koinzidieren mit den stärkeren Linien in den Pulverdiagrammen des auf 900° erhitzten Materials. Hier stimmt auffallenderweise ein großer Teil der Linien auch der relativen Intensität nach recht gut mit den Interferenzlinien eines Pyrochlors mit der abnormal großen Gitterkonstante  $10,80 \text{ \AA}$  (die Gitterkonstanten der Pyrochlore liegen nach H. R. v. Gaertner [Lit. 11] je nach der Zusammensetzung

zwischen 10,33 und 10,38 Å). Da jedoch einige mittelstarke, für den Pyrochlor charakteristische Linien wie z. B.  $\alpha$  (731, 553) nicht zu beobachten sind, ferner noch eine Anzahl von schwächeren Linien auftreten, die sich mit der Pyrochlorstruktur nicht vereinbaren lassen, so ist es wohl nicht am Platze, weitergehende Schlüsse aus der genannten Beobachtung zu ziehen. Am wahrscheinlichsten ist, daß sich durch das Erhitzen neben anderen Kristallarten kristallines Cerdioxyd (bezw. Mischkristalle mit demselben) von Flußspatstruktur ( $a = 5,41$  Å nach V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Lit. 12) gebildet hat und daß dessen Linien, die ja mit den stärksten Linien eines Pyrochlors mit der Gitterkonstante 10,82 Å zusammenfallen, im Diagramm des auf 900° erhitzten, umgewandelten Steenstrupin dominieren, während jene schwächeren Linien, welche die für den Pyrochlor charakteristische Verdoppelung der Gitterkonstante anzeigen, wie die übrigen schwächeren Linien, einer anderen Kristallart angehören.

Zum Schlusse wurde noch versucht, an Bruchstücken von Kristallen, die möglichst durchgehends doppelbrechend waren, Drehaufnahmen um die c- und die a-Achse zu machen. Die erhaltenen Schichtliniendiagramme waren wie die Pulveraufnahmen recht flau, jedoch sprachen die Schichtlinienabstände nicht gegen die an den Pulveraufnahmen vorgenommene Indizierung.

Die Ausmessung von je 5 Schichtlinienabständen verschiedener Ordnung aus den Drehdiagrammen um die a- und die c-Achse ergaben als Durchschnittswerte:

$$\begin{aligned} a &= 9,64 \text{ \AA} \\ c &= 15,25 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Auf eine weitere Auswertung der Drehdiagramme mußte mit Rücksicht auf die mangelhafte und spärliche Ausbildung der Interferenzflecke, die wohl mit den Mängeln im Aufbau des verwendeten Materials in Zusammenhang steht, verzichtet werden. Jedoch konnte keine Schichtlinie, die eine Vergrößerung der Identitätsabstände bedingen würde, beobachtet werden.

Erfolgte die Indizierung der Pulverdiagramme richtig, so können wegen Nichterfüllung der Rhomboederbedingung in zahlreichen Fällen rhomboedrische Teilgitter der Struktur nicht zugrunde liegen.

Läßt sich nun die früher für den Steenstrupin vorgeschlagene einfachste Summenformel mit der aus den Pulverdiagrammen ermittelten Größe der Elementarzelle (S. 246) vereinbaren?

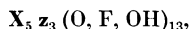
Das möge wieder an Analyse Nr. 5 geprüft werden. Auch Analyse Nr. 4 kommt dafür wohl noch in Betracht, wenn auch aus der Beschreibung von Bøggild hervorgeht, daß das dazu verwendete Material nicht ganz so frisch war wie das zur Analyse Nr. 5 verwendete. Das etwas geringere spezifische Gewicht beim Material von Analyse Nr. 4 besagt natürlich wegen der Variabilität in der Zusammensetzung in dieser Hinsicht nicht viel, jedoch läßt der beträchtlichere Gehalt an  $H_2O$  an beginnende Umwandlung denken.

Das Gewicht der fünffachen Formeleinheit [(III) S. 240] kann unter möglichster Berücksichtigung der isomorphen Vertretungen zu  $4305 \cdot 10^{-24}$  g angenommen werden. Etwas größer errechnet sich nach Formel (IIIa) das Gewicht derselben Einheit für den der Analyse 4 zugrundeliegenden Steenstrupin. Die kleinste Formeleinheit hat demnach den fünften Teil dieses Gewichtes, das ist  $861 \cdot 10^{-24}$  g. Da das Gewicht der für möglich gehaltenen Elementarzelle nach S. 246  $4195 \cdot 10^{-24}$  g beträgt, enthält diese  $\frac{4195}{861} = 4,9 \sim 5$  kleinste Einheiten von der Form  $X_3Yz_3(O, OH, F)_{12}$ .

Die vorgeschlagene einfachste Formel des Steenstrupin ließe sich somit mit der allerdings nicht genügend sicher festgestellten Größe der Elementarzelle vereinbaren. Weiter kann ich gegenwärtig das Problem der Zusammensetzung des Steenstrupin und seiner Struktur mit dem mir zur Verfügung stehenden Material nicht mehr fördern. Neue Analysen und röntgenographische Untersuchungen an besserem Material wären wünschenswert. Doch glaube ich gezeigt zu haben, daß man nunmehr in der Lage ist, auch sehr kompliziert zusammengesetzte Minerale einem relativ einfachen Formelbilde einzuordnen und als ein Versuch in dieser Hinsicht am Beispiele des Steenstrupin möge die vorliegende Mitteilung gewertet werden.

Die von W. C. Brögger (Lit. 13) vermutete enge Verwandtschaft zwischen Steenstrupin und Melanocerit besteht wohl nicht. Der Melanocerit gehört nach dem Ver-

hältnis  $\text{Si} (+ \text{P} + \text{B}) : \text{O}$  dem Orthotypus an. Das Verhältnis  $z : X$  (Y [für Fe, Mn, Ta] dürfte man wegen der geringen Menge vernachlässigen können!) führt auf Grund der von Cleve (bei Brogger, l. c.) ausgeführten Analyse des Melanocerit zu einer einfachsten Summenformel:



welche der Summenformel des Apatites ( $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$ ) entspricht. Dabei wurde angenommen, daß man mit Si noch P, Al und B vereinigen darf. X ist vorwiegend Ce, La, Y, Di und Ca. Dazu fällt noch auf, daß man, wenn man beim Melanocerit die Formen erster Art als Formen zweiter Art aufstellt, auf dasselbe Achsenverhältnis wie beim Apatit kommt. Es entsprechen sich:

Apatit	Melanocerit (nach Brogger)
$s : c = (11\bar{2}1) : (0001) = 55^\circ 45'$	$o : c = (10\bar{1}1) : (0001) = 55^\circ 24'$
$\psi : c = (11\bar{2}4) : (0001) = 20^\circ 10'$	$z : c = (01\bar{1}4) : (0001) = 19^\circ 53\frac{1}{2}'$
$v : c = (11\bar{2}2) : (0001) = 36^\circ 18'$	$r : c = (01\bar{1}2) : (0001) = 36^\circ 3\frac{1}{2}'$
$(d : c = (22\bar{1}1) : (0001) = 71^\circ 12'$	$d : c = (02\bar{2}1) : (0001) = 70^\circ 58'$

Sollte dies nur ein Zufall sein oder sollten zwischen beiden Mineralien nicht engere strukturelle Beziehungen bestehen? An völlige Isomorphie ist ja kaum zu denken, da der Melanocerit nach Brogger rhomboedrisch kristallisiert.

Mineralogisches Institut Tübingen, im Januar 1931.

(Literatur umstehend).

**Literatur.**

1. Lorenzen: Medd. om Grønland. **2**. 73. 1881; angeführt nach Bøggild (Lit. 2).
  2. O. B. Bøggild: Mineralogia Groenlandica, Medd. om Gronland. **32**. 1905. 518—521.
  3. Joh. Chr. Moberg: Zs. Kr. **29**. 1898. 386—398.
  4. B. Goßner und F. Mußgnug: CBl. f. Min. etc. A. 1930. 81—88.
  5. F. Machatschki: CBl. f. Min. etc. A. 1930. 360—364.
  6. W. H. Zachariassen: CBl. f. Min. etc. A. 1930. 315—317.
  7. F. Machatschki: Zs. Kr. **71**. 1929. 224.
  8. — Zs. Kr. **73**. 1930. 138.
  9. J. H. Clouse: Zs. Kr. **76**. 1930. 285—286.
  10. O. Mügge: CBl. f. Min. etc. 1922. 721. 753.
  11. H. R. v. Gaertner: N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **61**. A. 1930. 1—30.
  12. V. M. Goldschmidt und L. Thomassen: Vid. Selssk. Skr. I. Math. Naturv. Kl. Oslo No. 2. 1923.
  13. W. C. Brøgger: Zs. Kr. **16**. 1890. 468—477.
-



# Über die Isomorphie der Feldspatmineralien.

Von

E. SCHIEBOLD, Leipzig.

(Mitt. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig. N. F. Nr. 279.)

Mit 15 Textabbildungen, 11 Tabellen und 1 Tabellenbeilage.

---

## Einleitung.

Eine der wichtigsten Mineraliengruppen ist die Gruppe der Feldspäte, besteht doch nach den statistischen Untersuchungen von F. W. Clarke (1) nahezu 60% des uns zugänglichen Teiles der festen Erdkruste aus Feldspat. In Anbetracht dieser Wichtigkeit für die Geologie und Petrographie waren die Feldspatmineralien schon frühzeitig ein Hauptgebiet der mineralogisch-kristallographischen und chemisch-petrographischen Forschung, ihr Studium und die Ergebnisse der Untersuchungen haben wesentlich zur Begründung der exakten mineralogischen Wissenschaft und zur Ausbildung der mineralogisch-petrographischen Forschungsmethoden beigetragen.

In einer kaum zu übersehenden Anzahl von Einzelarbeiten wurden die engen Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den morphologischen, physikalischen und besonders optischen Eigenschaften der Feldspatmineralien nachgewiesen. Eine restlose Klärung der komplizierten Verhältnisse ist erst zu erwarten, wenn das nicht nur vom rein mineralogischen, sondern auch vom allgemeinen physikalischen und chemischen Standpunkt aus erstrebte Ziel der qualitativen wie quantitativen Ableitung der physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften aus der Kristallstruktur und der Größe und dem Bau der Feinbauteilchen erreicht ist, wozu durch die grundlegenden Arbeiten von H. W. und W. L. Bragg (2), M. v. Laue (3), M. Born (4), P. Niggli (5), V. M. Goldschmidt (6),

P. Debye (7), P. P. Ewald (8), N. Bohr (9), K. Fajans und K. F. Herzfeld (10), H. G. Grimm (11) u. a. der Weg eröffnet ist.

Die genetischen Verhältnisse der Feldspatminerale und die Zustandsdiagramme sind wegen ihrer großen Bedeutung für die Petrographie in mühevoller Kleinarbeit einerseits auf statistischem Wege [A. L. Vogt (12), R. Herzenberg (13), E. Mäkinen (14) u. a.], andererseits synthetisch nach den physikalisch-chemischen Methoden [A. Day und E. T. Allen (15), N. L. Bowen (16), P. Eskola (17), J. W. Greig (18), C. Doelter (19), E. Dittler (20) u. a.] untersucht worden. Eine ausgezeichnete neuere Übersicht über die physikalisch-chemischen Verhältnisse gibt W. Eitel (21) im Anschluß an die früheren Darlegungen von E. Boeke und W. Eitel (28). Einer widerspruchsfreien, gesetzmäßigen und vom physikalisch-chemischen Standpunkt verständlichen Ableitung eines Gesamtbildes stellen sich jedoch außerordentliche Schwierigkeiten entgegen, da die systematische Bearbeitung der Gleichgewichtsverhältnisse besonders bei den sauren Gliedern der Feldspatreihe infolge ihrer großen Reaktions-trägheit und des geringen Kristallisationsvermögens sehr erschwert wird.

Hier vermag vielleicht die röntgenographische Methode der Strukturforchung prüfend und ergänzend die thermischen und anderen physikalisch-chemischen Methoden zu unterstützen und Hinweise darauf zu geben, wo die weitere systematische Forschung einzusetzen hat. Speziell bei den Silikaten haben sich durch die Untersuchungen von W. L. Bragg (23) u. a. gewisse allgemeine Prinzipien ergeben, die auf die Konstitution dieser wichtigen Mineralgruppe ein ganz neues Licht werfen und die Stabilität gewisser allgemeiner Bautypen erwiesen haben.

Aus diesen Erwägungen heraus erschien es dem Verf. von Interesse, die auf Grund seiner langjährigen experimentellen Untersuchungen über den Feinbau der Feldspäte gewonnenen Ergebnisse bei der Deutung der Isomorphieverhältnisse und der relativen Stabilität der verschiedenen Gittertypen zu verwerten, und auf diese Weise zur Klärung der komplizierten Verhältnisse beizutragen.

## I. Die Struktur der Feldspatminerale.

## 1. Kantenlängen und Winkel des Elementarkörpers.

In einer größeren Arbeit (24), über deren Einzelergebnisse bereits mehrfach vom Verf. berichtet worden ist (25), wurde die Struktur der Feldspäte röntgenographisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die monoklinen Feldspäte auf einen basisflächenzentrierten, vierfach primitiven Elementarkörper zu beziehen sind, dessen Kanten den kristallographischen Achsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  parallel liegen. Mit Benutzung der kristallographischen Winkeldaten ergaben sich aus den direkten Messungen von Netzebenenabständen und Identitätsperioden für verschiedene Feldspäte die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für die Kantenlängen des Elementarkörpers:

Tabelle 1.

Kantenlängen und Winkel des Elementarkörpers verschiedener Feldspäte.

Mineral	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Vorkommen
Adular . . .	8,61 Å	13,07 Å	7,26 Å	90°	116° 03'	90°	St. Gotthard <sup>1</sup>
Sanidin . . .	8,42	12,92	7,14	90°	115° 35'	90°	Laach <sup>2</sup>
Mikroklin . .	8,44	13,00	7,21	90° 07'	115° 50'	89° 55'	Hirschberg
Hyalophan . .	8,50	12,92	7,12	90°	115° 35'	90°	Binnental <sup>3</sup>
Albit . . . .	8,23	13,0	7,25	94° 03'	116° 29'	88° 09'	St. Gotthard <sup>4</sup>
Oligoklas . .	8,16	12,90	7,13	93° 04'	116° 22,5'	90° 04,5'	Bakersville <sup>5</sup>
Labradorit . .	8,23	12,91	7,16	93° 31'	116° 03'	89° 54,5'	Labradorküste
Anorthit . . .	8,185	12,895	7,09	93° 13'	115° 55,5'	91° 12'	Vesuv <sup>6</sup>

(Genauigkeit ca. 0,25 %.)

In dieser Tabelle sind auch die triklinen Feldspäte zum Vergleich auf den entsprechenden basiszentrierten Elementarkörper bezogen worden. Da die Translationsgruppe der Feld-

<sup>1</sup> 82,86% Or, 13,74% Ab, 1,09% An, 1,94% Ce, 0,34% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,03% MgO (L. Ahlers).

<sup>2</sup> 60,42% Or, 36,11% Ab, 2,47% An, 0,99% Ce.

<sup>3</sup> 37,2% Or, 15,5% Ab, 3,7% An, 43,6% Ce.

<sup>4</sup> 99% Ab, 1% An.

<sup>5</sup> 3,30% Or, 73,81% Ab, 22,81% An, 0,08% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>6</sup> 1,54% Or, 2,37% Ab, 94,17% An, 0,90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,38% MgO, 0,64% Cg (L. Ahlers).

späte bezüglich des kristallographischen Elementarkörpers  $\Gamma_m'$  ist, so kann ein nur noch zweifach primitiver Elementarkörper mit einfacher Translationsgruppe  $\Gamma_m$  abgeleitet werden, dessen Kanten den kristallographischen Richtungen  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  und  $[001]$  parallel gehen, und dessen Flächen parallel zu den Flächen  $(110)$ ,  $(1\bar{1}0)$ ,  $(001)$  liegen. Zur Veranschaulichung seien in der folgenden Tabelle 2 die Werte der Kantenlängen und Winkel dieses zweifach primitiven Parallelepipeds angegeben.

Tabelle 2.

Kantenlängen und Winkel des zweifach primitiven Elementarkörpers verschiedener Feldspäte.

Mineral	$a_0'$	$b_0'$	$c_0'$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	Vorkommen
Adular . . .	7,82 Å	7,82 Å	7,26 Å	103° 59'	103° 59'	113° 16'	St. Gotthard
Sanidin . . .	7,71	7,71	7,14	103° 59'	103° 59'	113° 49'	Laach
Mikroklin . .	7,745	7,76	7,21	103° 49'	103° 38'	114° 00'	Hirschberg
Hyalophan . .	7,73	7,73	7,12	103° 44'	103° 44'	113° 17'	Binnental
Albit . . . .	7,58	7,80	7,25	107° 07'	100° 28'	115° 20'	St. Gotthard
Oligoklas . .	7,635	7,63	7,16	106° 26'	101° 04'	115° 25'	Bakersville
Labrador . .	7,65	7,66	7,16	106° 43'	100° 38'	114° 57'	Labradorküste
Anorthit . . .	7,71	7,56	7,09	106° 35'	100° 43'	115° 12'	Vesuv

( $\alpha' = \sphericalangle [110] : [001]$ ,  $\beta' = \sphericalangle [1\bar{1}0] : [001]$ ,  $\gamma' = \sphericalangle [110] : [1\bar{1}0]$ .)

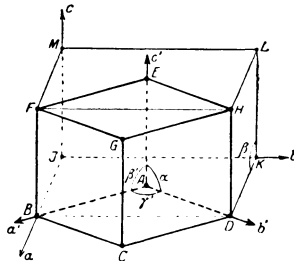


Fig. 1. Vierfach primitiver kristallographischer Elementarkörper von Feldspat B D K I F H L M und zweifach primitiver Elementarkörper B C D A F G H E, welcher durch eine geringe Verzerrung in den triklinen Elementarkörper übergeht.

Dieser zweifach primitive Elementarkörper geht, wie aus den Zahlen ersichtlich, durch eine kleine Deformation in den entsprechenden Elementarkörper der triklinen Feldspäte über, wie dies auch aus der Fig. 1 zu ersehen ist.

## 2. Pseudokubischer bzw. pseudotetragonaler Bau der Feldspäte.

Die schon frühzeitig von Großmann, Wallerant, v. Fedorow, Friedel u. a. aus kristallographischen Untersuchungen vermutete pseudokubische Symmetrie der Feldspatminerale tritt auch in den feinbaulichen Verhältnissen auffällig hervor. Wählt man die kristallographischen Rich-

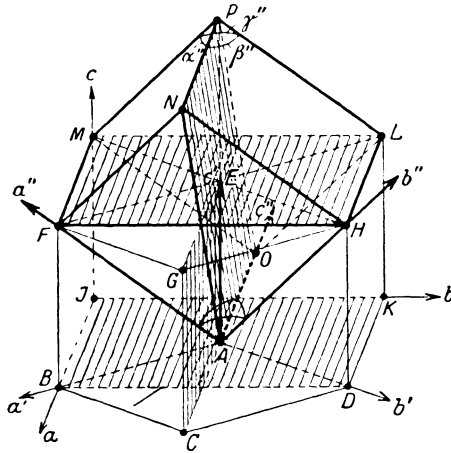


Fig. 2. Pseudokubischer Elementarkörper von Feldspat A H N F O L P M und seine Beziehung zum kristallographischen Elementarkörper B D K I F H L M, sowie zum zweifach primitiven Elementarkörper B C D A F G H E.

tungen  $[112]$ ,  $[1\bar{1}2]$  und  $[\bar{1}00]$  als neue strukturelle Achsen, so ist der gebildete Elementarkörper mit 4 Molekülen Feldspatsubstanz körperzentriert und einem Würfel sehr ähnlich, wie aus den Zahlen der folgenden Tabelle 3 und auch aus Fig. 2 hervorgeht.

Es soll hier nicht auf die engen Beziehungen dieses pseudokubischen Baues zu den kristallographischen Gesetzmäßigkeiten (Formenentwicklung, Zwillingsgesetze, Parallelverwachsungen usw.) eingegangen werden, indem auf die ausführliche Untersuchung hingewiesen wird (24). Vgl. ferner E. Schiebold (25, 26). Auch die Röntgeninterferenzen sind mit diesem Verhalten in erster Näherung im Einklang, wie die folgende Tabelle zeigt, indem die pseudokubisch zusammengehörigen

Flächen von  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{112\}$  in den verschiedenen Ordnungen ähnliches Verhalten zeigen.

Tabelle 3.

Kantenlängen und Winkel des pseudokubischen Elementarkörpers verschiedener Feldspäte.

Mineral	$a_0''$	$b_0''$	$c_0''$	$\alpha''$	$\beta''$	$\gamma''$	Vorkommen
Adular . .	9,30 Å	9,30 Å	8,61 Å	97° 13'	97° 13'	89° 18'	St. Gotthard
Sanidin . .	9,15	9,15	8,42	96° 36'	96° 36'	89° 43,5'	Laach
Mikroklin .	9,25	9,24	8,44	96° 46'	96° 36'	89° 18,5'	Hirschberg
Hyalophan	9,19	9,19	8,51	97° 22'	97° 22'	89° 23,5'	Binnental
Albit . . .	9,49	8,955	8,235	97° 01'	94° 04,5'	89° 34,2'	St. Gotthard
Oligoklas .	9,39	8,89	8,155	95° 50'	95° 37'	90° 07,3'	Bakersville
Labradorit	9,465	8,855	8,23	96° 14'	95° 50'	89° 32,5'	Labradorküste
Anorthit .	9,45	8,76	8,185	95° 31,5'	96° 45'	90° 01'	Vesuv

$$(a_0'' = [112], \quad b_0'' = [1\bar{1}2], \quad c_0'' = [\bar{1}00]; \quad \alpha'' = \sphericalangle [100] : [112], \\ \beta'' = \sphericalangle [\bar{1}00] : [1\bar{1}2], \quad \gamma'' = \sphericalangle [112] : [1\bar{1}2].)$$

Tabelle 4.

Vergleich der Röntgeninterferenzen von verschiedenen pseudokubisch zusammengehörigen Netzebenen.  
(Molybdän  $K_\alpha$ -Strahlung.)

$h''k''l''$	hkl	$\alpha$	Int. beob.	$h''k''l''$	hkl	$\alpha$	Int. beob.
110	001	3° 06'	s	112	$\bar{2}02$	6° 07'	stst
$\bar{1}10$	020	3° 06'	ss	$11\bar{2}$	200	5° 15'	mst
011	$\bar{1}11$	3° 26'	ss	$\bar{1}2\bar{1}$	130	5° 21'	mst
01 $\bar{1}$	110	3° 03'	s	$\bar{2}1\bar{1}$	$13\bar{1}$	5° 35'	m
—	—	—	—	$\bar{1}12$	$\bar{2}21$	5° 42'	ms
020	021	4° 30'	s	040	042	8° 49'	ms
002	$\bar{2}01$	4° 47'	stst	004	$\bar{4}02$	9° 36'	mst
220	002	6° 13'	stst	224	$\bar{4}04$	12° 18'	m
$\bar{2}20$	040	6° 13'	stst	$22\bar{1}$	400	10° 33'	stst
022	$\bar{2}22$	6° 52'	mst	$\bar{2}4\bar{2}$	260	—	s
02 $\bar{2}$	220	6° 06'	stst	$\bar{4}2\bar{2}$	$26\bar{2}$	11° 12'	ss
—	—	—	—	$\bar{2}24$	$\bar{4}42$	11° 28'	s

( $h''k''l''$  pseudokubische Indizes, hkl kristallographische Indizes,  $\alpha$  Glanzwinkel; wie üblich sind die Interferenzen höherer Ordnung durch Multiplikation der Indizes mit der Ordnungszahl  $n = 1, 2, 3$  angegeben.)

In zweiter Näherung erweist sich der Bau der Feldspate als pseudotetragonal, worauf besonders die Winkel und Parameterverhältnisse in der Zone der pseudotetragonalen a-Achse

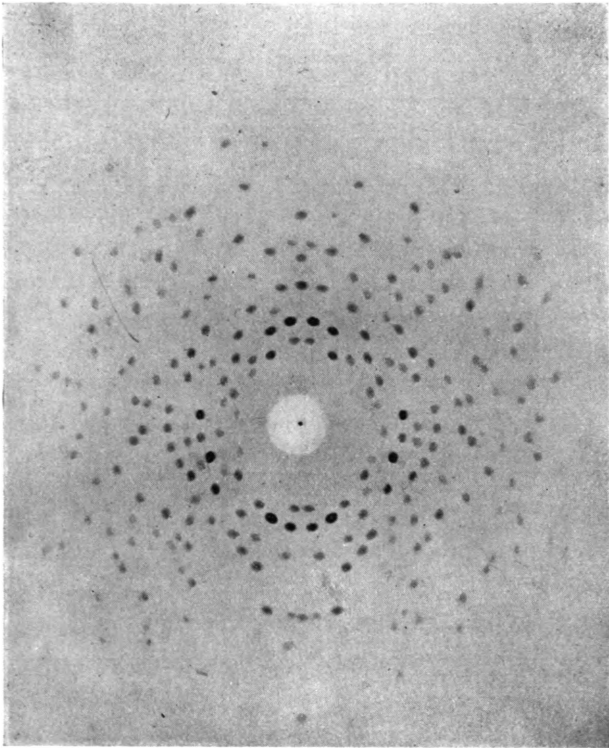


Fig. 3. Lauediagramm von Adular // a-Achse mit pseudotetragonaler Symmetrie der Interferenzpunkte.

hinweisen, ebenso die Flächenentwicklung, Spaltbarkeit, thermische Ausdehnung und die Lage der ersten Mittellinie<sup>7</sup>. In der Fig. 3 ist die pseudotetragonale Pseudosymmetrie im

<sup>7</sup> Auch aus den Röntgenintensitäten der Tabelle 4 auf S. 256 ist dies ersichtlich, indem z. B. die Interferenzen an (021) (pseudotetragonales Prisma) von den Interferenzen an ( $\bar{2}$ 01) (pseudotetragonale Basis) abweichen. Ähnlich sind auch die zur a-Achse parallelen Flächen des „Rhombendodekaeders“ verschieden von den schrägliegenden Flächen.

Tabelle 5.  
Vergleich von beobachteten und gemessenen Röntgenintensitäten verschiedener Netzebenen<sup>s</sup>  
(in pseudokubischer Auffassung).

Form pseudok.	h''k''l''	hkl	Int. beob.	Int. ber.	Form pseudok.	h''k''l''	hkl	Int. beob.	Int. ber.	Form pseudok.	h''k''l''	hkl	Int. beob.	Int. ber.	
{110}	110	020	ms	186	{110}	011	111	ss	154	{211}	112	202	m	83	
	220	040	stst	1280		022	222	stst	5000		224	404	stst	142	
	330	060	st	600		033	333	m	37		336	606	ms	112	
	440	080	mst	360		044	444	ss	45		448	808	s	6	
	550	0100	ms	170		055	555	—	2	{211}	112	221	m	2000	
	660	0120	ms	305		066	666	—	—		224	442	s	350	
		110	001	ss	18	{200}	020	021	s	290		336	663	ss	—
		220	002	stst	880		040	042	—	61		448	884	—	12
		330	003	ms	200		060	063	—	34	{211}	211	131	ms	1400
		440	004	mst	500		080	084	s	300		422	262	ss	180
{110}	550	005	sss	75	{200}	002	201	stst	10000		633	393	?	44	
	660	006	m	220		004	402	st	5400		844	4.12.4	—	83	
		011	110	s	700		006	603	sss	3	{211}	121	130	mst	670
		022	220	stst	5300		008	804	s	53		242	260	ss	112
		033	330	m	320	{211}	112	200	stst	970		363	390	?	—
		044	440	s	20		224	400	m	220		484	4.12.0	—	11
		055	550	sss	20		336	600	s	7					
		066	660	ss	150		448	800	—	—					

<sup>s</sup> Beim Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten ist zu beachten, daß diese relative Intensitäten darstellen und daß nur jeweils die verschiedenen Ordnungen an ein und derselben Fläche direkt vergleichbar sind, da die Messungen an verschiedenen Platten gemacht wurden. Die Abweichungen, besonders bei den höheren Ordnungen, beruhen darauf, daß die Parameter hier nur näherungsweise festgelegt wurden, die genaue Bestimmung soll in einer ausführlichen Veröffentlichung erfolgen.



Lauebild a-Achse deutlich zu erkennen<sup>9</sup>. Damit steht auch im Einklang der tetragonale oder pseudotetragonale Bau vieler feldspatähnlicher Mineralien, besonders unter den Zeolithen.

### 3. Beschreibung der Feldspatstruktur.

In einer ausführlichen Untersuchung, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, wurde die Atomanordnung der Feldspatstruktur, im Rahmen der Symmetrie der Raumgruppe  $C_{2h}^3$  bei den monoklinen und  $C_1^1$  bei den triklinen Feldspäten, in erster Annäherung hergeleitet. Wie der Vergleich der gemessenen und berechneten Interferenzen einer Anzahl Netzebenen in der vorangehenden Tabelle zeigt, ist die gefundene Struktur mit den Röntgeninterferenzen im Einklang, die Übereinstimmung würde noch besser sein, wenn die 21 Parameter noch genauer festgelegt sind, was in einer späteren Arbeit vorgenommen werden soll.

Diese Werte wurden mit Hilfe der folgenden vorläufigen Parameter, bezogen auf die pseudokubischen Achsen, berechnet (s. Tab. 6).

Die gefundene Struktur läßt sich kurz so beschreiben, daß sowohl die  $Si^{+4}$ - wie  $Al^{+3}$ -Ionen tetraedrisch von  $O^{-2}$ -Ionen umgeben sind. Alle Tetraeder haben die O-Atome an den Ecken gemeinsam, so daß ein Bindungstypus, ähnlich wie bei den Quarzmodifikationen, entsteht, wenn man sich eine gewisse Anzahl der Si-Atome durch Al-Atome ersetzt denkt<sup>10</sup>. Es gehören somit jedem Si- wie jedem Al-Atom nur zwei O-Atome voll zu. Diese Tetraeder bilden ein pseudokubisches Gerüst, in dessen Hohlräume die Alkali- bzw. Alkalikationen:  $K^{+1}$ ,  $Na^{+1}$  usw. bzw.  $Ca^{+2}$  usw. eingelagert sind. Der Einbau von  $Al^{+3}$  an Stelle von  $Si^{+4}$  ins  $O^{-2}$ -Tetraeder

<sup>9</sup> Hierauf hat bereits F. Rinne am Beispiel des Oligoklas hingewiesen (38).

<sup>10</sup> Von Fr. Machatschki wurde vermutet, daß das Feldspatgitter „in der Anordnung seiner Bausteine einem reinen  $SiO_2$ -Gitter grundsätzlich entsprechen muß“ (29). Experimentell wurde aber in den Feldspäten ein neuer Typus der Atomanordnung gefunden, der weder mit dem Quarz- gitter noch mit dem Gitter des Tridymits oder Cristobalits identisch ist, so daß der von M. geprägte Ausdruck „Feldspattypus“ für Strukturen mit Viererkoordination der Al-Atome wenig glücklich erscheint.

Tabelle 6.  
Angenäherte Koordinaten der Atomlagen im Feldspat.

Atom	Lage	Zähl- keit	Koordin.	Symm.	x	y	z	$2\pi x/360^\circ$	$2\pi y$	$2\pi z$	Symm. bei monokl. Transl.-Gr.
$O_{1a}$	5	4	$x_1 y_1 z_1$	$C_1$	$\sim \frac{1}{4}$	0	$\sim \frac{3}{4}$	$80^\circ$	$12^\circ$	$290^\circ$	$C_1$
$O_{1b}$	5	4	$x'_1 y'_1 z'_1$	$C_1$	0	$\sim \frac{1}{4}$	$\sim \frac{3}{4}$	$12^\circ$	$80^\circ$	$290^\circ$	$C_1$
$O_{2a}$	5	4	$x_2 y_2 z_2$	$C_1$	$\sim \frac{1}{4}$	0	$\sim \frac{1}{4}$	$82^\circ$	$-12^\circ$	$75^\circ$	$C_1$
$O_{2b}$	5	4	$x'_2 y'_2 z'_2$	$C_1$	0	$\sim \frac{1}{4}$	$\sim \frac{1}{4}$	$-12^\circ$	$82^\circ$	$75^\circ$	$C_1$
$O_3$	5	4	$x_3 y_3 z_3$	$C_1$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{2}$	$50^\circ$	$50^\circ$	$190^\circ$	$C_s$
$O_4$	5	4	$x_4 y_4 z_4$	$C_1$	$\sim \frac{5}{8}$	$\sim \frac{3}{8}$	$\sim \frac{1}{2}$	$230^\circ$	$130^\circ$	$180^\circ$	$C_2$
$O_5$	Id	2	$x_5 y_5 z_5$	$C_i$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$C_{2v}$
$O_6$	Ic	2	$x_6 y_6 z_6$	$C_i$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$90^\circ$	$90^\circ$	$270^\circ$	$C_{2h}$
$O_7$	$2a\alpha$	2	$x_7 y_7 z_7$	$C_i$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$270^\circ$	$90^\circ$	$270^\circ$	$C_i$
	$2a\beta$	2	$x_7 y_7 z_7$	$C_i$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$90^\circ$	$270^\circ$	$270^\circ$	$C_i$
Al	5	4	$u_0 v_0 w_0$	$C_1$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{6}$	$48^\circ$	$48^\circ$	$120^\circ$	$C_s$
Si <sub>1</sub>	5	4	$u_1 v_1 w_1$	$C_1$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{1}{6}$	$48^\circ$	$48^\circ$	$255^\circ$	$C_s$
Si <sub>2</sub>	5	4	$u_2 v_2 w_2$	$C_1$	$\sim \frac{5}{8}$	$\sim \frac{3}{8}$	$\sim \frac{1}{6}$	$230^\circ$	$130^\circ$	$118^\circ$	$C_1$
Si <sub>3</sub>	5	4	$u_3 v_3 w_3$	$C_1$	$\sim \frac{5}{8}$	$\sim \frac{3}{8}$	$\sim \frac{1}{6}$	$230^\circ$	$130^\circ$	$240^\circ$	$C_1$
Na <sub>1</sub>	$2b\alpha$	2	$u_4 v_4 w_4$	$C_i$	$\frac{1}{2}$	0	0	$180^\circ$	0°	0°	$C_i$
Na <sub>2</sub>	$2b\beta$	2	$u'_4 v'_4 w'_4$	$C_i$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$180^\circ$	0°	$180^\circ$	$C_i$

kann prinzipiell an verschiedenen Stellen des Gitters erfolgen. Geschieht die Substitution in den Symmetrieebenen, so entsteht ein monokliner Feldspat, geschieht die Substitution dagegen an den  $O^{-2}$ -Ionen in den Symmetriezentren, so erhält man einen triklinen Typus wie beim Albit und Anorthit (vgl. unten).

- Die Verteilung der  $Si^{+4}$ -,  $Al^{+3}$ -,  $K^{+}$ - (bezw.  $Na^{+}$ -,  $Ca^{+2}$ -) Ionen mit Bezug auf die Sauerstoff-Ionen genügt den empirischen Regeln von W. L. Bragg (30) und den aus theoretischen Betrachtungen gefolgerten Kriterien von L. Pauling (31). Insbesondere ist das „elektrostatische Valenzprinzip“ erfüllt, welches besagt, daß in einer stabilen Koordinationsstruktur die Ladung eines jeden Kations die Gesamtladung der elektrostatischen Valenzbindungen zu kompensieren sucht, welche von den Anionen ausgehen, die als mehr oder minder verzerrte Tetraeder (oder Oktaeder bzw. Würfel) das Zentralion umgeben. Speziell sind danach alle Sauerstoff-Ionen elektrostatisch abgesättigt, welche die Brücke zwischen je zwei Si-Atomen bilden; denn da jedes  $Si^{+4}$ -Ion mit der Ladung  $-4e$  an vier benachbarte  $O^{-2}$ -Ionen gebunden ist, ist die elektrostatische Valenz auf ein  $O^{-2}$ -Ion gleich  $+1e$  von jedem der beiden  $Si^{+4}$ -Ionen, zusammen also gleich  $+2e$  und kompensiert somit die negative Ladung  $-2e$  des  $O^{-2}$ -Ions. Entsprechend ergibt sich, daß an jeder Al—O—Si-Bindung  $\frac{1}{4}$  Elektrovalenz unabgesättigt bleibt, da das Al nur dreifache Elementarladung zeigt, an jeder Al—O—Al-Bindung  $\frac{1}{2}$  Elektrovalenz. Da im Gitter pro zweifach primitive Elementarzelle im ganzen 9 Si—O—Si-Bindungen, 6 Si—O—Al-Bindungen und 1 Al—O—Al-Bindung vorhanden sind, genügen die freibleibenden:  $6 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot \frac{1}{2} = 2$  Elektrovalenzen gerade, um zwei einwertige Alkali-Ionen elektrostatisch abzusättigen. Dies erklärt die elektrische Stabilität der Gitter des Kali- und Natronfeldspates<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> Man muß sich bei solchen überschlägigen Berechnungen immer vor Augen halten, daß die „Pauling'sche Regel“ nur eine Näherung an die wirklichen Verhältnisse darstellt, in dem Maße, wie eine unendliche Potenzreihe für das Potential aller Gitterpunkte auf ein Ion durch die ersten Glieder dargestellt wird. Ferner ist zu bedenken, daß die Auffassung,

In der nebenstehenden Fig. 4 ist die Photographie eines Strukturmodelles von Kalifeldspat wiedergegeben, aus der das Gerüst der Si—O—Al-Gruppen gut zu erkennen ist. Die

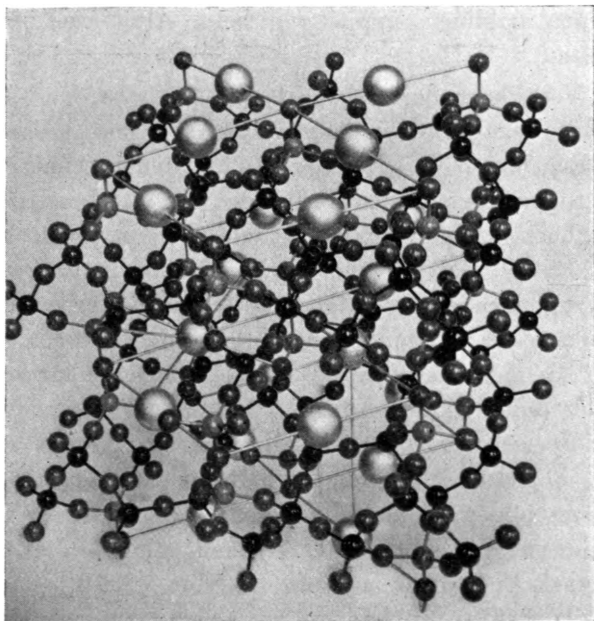


Fig. 4. Photographie eines Modells der Feldspatstruktur mit monokliner Atomanordnung.

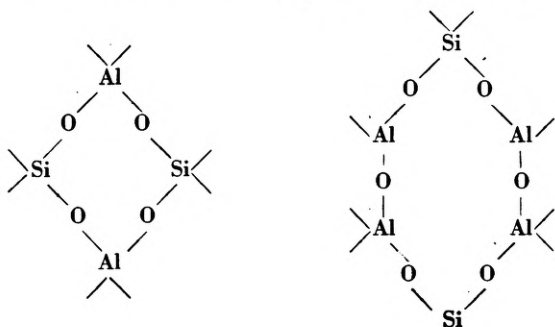
Kleine helle Kugeln inmitten der O-Tetraeder stellen Al-Atome, kleine dunkle Kugeln Si-Atome dar. Die kürzesten Verbindungslinien Si—O—Si bzw. Si—O—Al und Al—O—Al sind ausgezogen. Die Kalium-Ionen sind als große Kugeln in den Symmetriezentren wiedergegeben, links sind die kürzesten Bindungsrichtungen nach 8 benachbarten O-Atomen von einem K-Ion durch Stäbe bezeichnet.

Kalium-Ionen sind als große Kugeln in den Kantenmitten des durch ausgezogene Linien umrissenen zweifach primitiven Elementarkörpers eingezeichnet. Besonders charakteristisch ist z. B. im Anorthit das Auftreten von ineinander verflochtenen Viererringen (vgl. Fig. 14) und von Sechseringen

---

die Si-Atome seien im Gitter als vierfach ionisierte Ionen vorhanden, nicht genau zutrifft, wie aus den Messungen von Bragg und West hervorgeht (32), rein formal dürfte aber eine solche Rechnung und Zuordnung berechtigt sein.

(vgl. Fig. 11, 12), die nach neueren Untersuchungen in allen feldspatähnlichen Mineralien (Skapolith, Analcim, Sodalith, u. a.) auftreten (28). In der Fig. 5 ist das Modell in Rich-



tung einer pseudotetragonalen Achse aufgenommen, aus der man den relativ einfachen Bau und die Pseudosymmetrie gut erkennen kann. Schließlich ist in Fig. 6 noch die Aufsicht auf

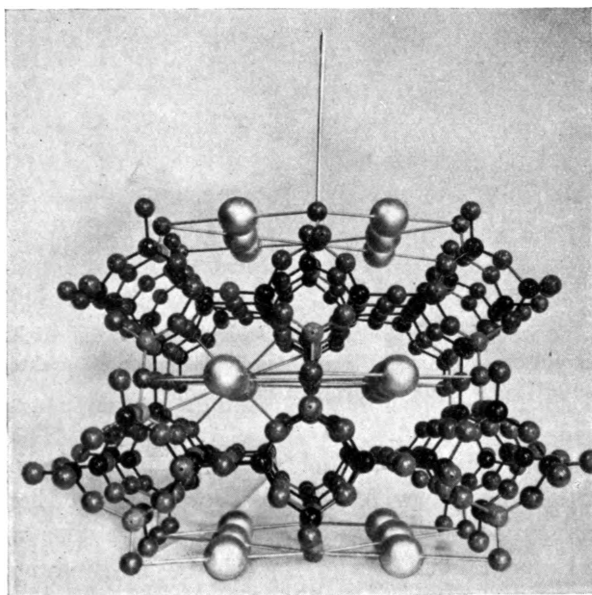


Fig. 5. Photographie eines Modells der Feldspatstruktur mit monokliner Atomanordnung. Blick in Richtung der pseudotetragonalen a-Achse. Kleine helle Kugeln inmitten der O-Tetraeder stellen Al-Atome, kleine dunkle Kugeln stellen Si-Atome dar. Die K-Ionen sind als große helle Kugeln wiedergegeben.

das Modell in Richtung der *c*-Achse wiedergegeben, aus welcher der pseudo-hexagonale Charakter dieser Zone deutlich hervorgeht.

#### 4. Spaltbarkeit und Gitterbau.

Als Beispiel für den Zusammenhang mit den beobachteten physikalischen und chemischen Eigenschaften sei darauf hingewiesen, daß aus der Fig. 5 eine Trennung nach Schichten parallel  $\{001\}$  und  $\{010\}$  (wie auch nach  $\{110\}$ ) möglich ist,

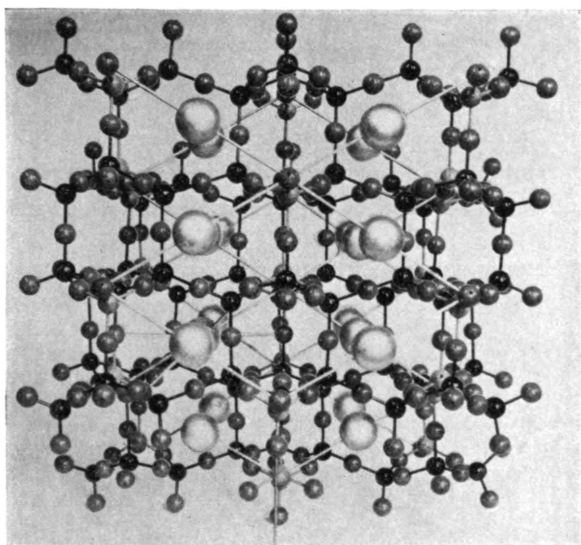


Fig. 6. Photographie des Modells der Feldspatstruktur in Richtung der kristallographischen *c*-Achse. Der pseudo-hexagonale Charakter dieser Zone ist deutlich zu erkennen.

da diese Schichten in sich dicht gepackt sind und nur durch wenige Si—O—Si- bzw. Al—O—Al-Bindungen pro Elementarkörper zusammengehalten werden. Beim Orthoklas wechseln senkrecht zur Spaltfläche  $\{001\}$  Al—O—Al-Bindungen mit Si—O—Si-Bindungen ab, während senkrecht zur Spaltfläche  $\{010\}$  in gleicher Zahl nur Si—O—Si-Bindungen vorhanden sind. Wegen der geringeren Ladung und Ionisierungsspannung des Aluminiums gegenüber dem Silicium kann angenommen werden, daß die Festigkeit der Al—O—Al-Bindung geringer

ist als die der Si—O—Si-Bindung, womit vielleicht die etwas vollkommeneren Spaltbarkeit nach  $\{001\}$  (Perlmutterglanz) beim Orthoklas gegenüber der Spaltbarkeit nach  $\{010\}$  in Verbindung steht<sup>12</sup>.

### 5. Verhältnis von Mikroklin zu Orthoklas.

Es ist eine bisher ungelöste Frage, ob der Mikroklin nur eine Abart des Orthoklases darstellt, welche sich durch etwas größere Verzerrung des Gitters und vergrößerten Zwillingslamellenbau unterscheidet (vgl. A. Hadding, 33). Aus den Intensitätsberechnungen ergab sich, daß bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten erzielt wird, wenn man gewisse Verrückungen der Aluminium- und Silicium-Atome und mancher Sauerstoff-Atome aus den Spiegelebenen heraus vornimmt, so daß der trikline Charakter des Orthoklases und Adulars hierdurch deutlicher zum Ausdruck kommt als in den Winkelverhältnissen. Dieses Ergebnis würde im Einklang mit den Beobachtungen von Th. Barth (34) stehen, welcher am Adular deutliche Zwillingslamellen beobachtet hat. Aus der Erfahrung bei Messungen der Gitterkonstanten möchte ich jedoch annehmen, daß die Winkelabweichungen des einzelnen Orthoklaskristalles von der monoklinen Syngonie geringer sind als beim Mikroklin, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß die Zwillingslamellen beim Mikroklin mikroskopische Größe erreichen, während sie beim Orthoklas viel feiner sind, entsprechend den geringeren Abweichungen.

In Anbetracht der wahren triklinen Natur des Orthoklases läge, wie auch bereits schon früher auf Grund der kristallographischen Untersuchungen geschlossen wurde, die Möglichkeit vor, daß keine Dimorphie des Kalifeldspats besteht, daß die Unterschiede zwischen Orthoklas und Mikroklin vielmehr nur auf einer verschieden großen Kompensation der triklinen Natur durch verschieden feine polysynthetische Zwillingslamellierung beruhen (32). Bei Betrachtung des Gittermodells des Kalifeldspats könnte sich aber noch eine andere Erklärung bieten: wird nämlich wie in Fig. 7 (oben) die Substitution der

<sup>12</sup> An Hand eines Modells ist auch die Spaltbarkeit nach  $\{110\}$  erklärbar, vgl. auch die Fig. 6 und 7.

Al-Ionen an Stelle der Si-Ionen in der Symmetrieebene vorgenommen, so erhält man eine pseudomonokline Struktur entsprechend Abb. 4—6, wenn dagegen wie in Fig. 7 (unten) die

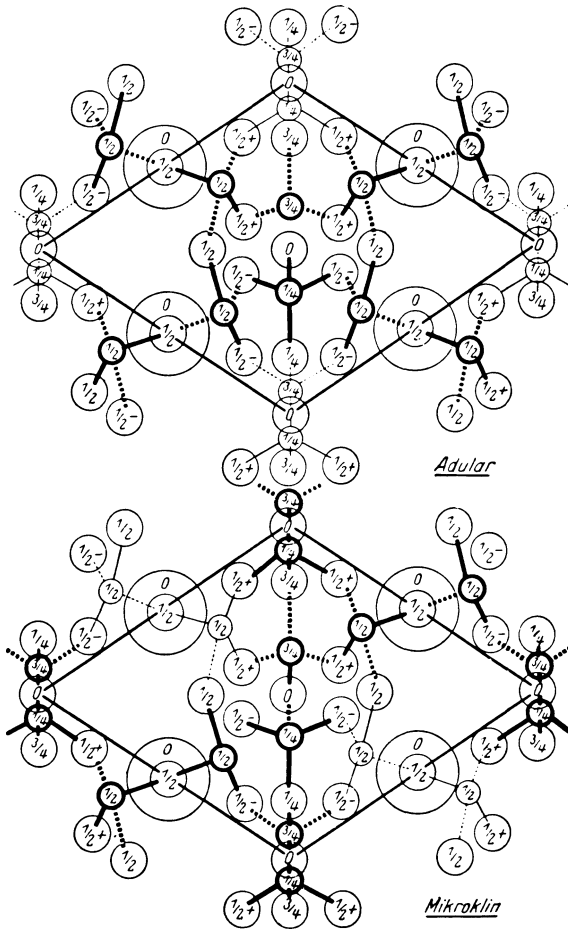


Fig. 7. Obere Hälfte: Projektion der Adularstruktur // zur c-Achse auf die Ebene  $(001)_0$  bezüglich zweifach primitiven Elementarkörper. Große leere Kreise stellen  $K^+$ -Ionen, mittelgroße leere Kreise  $O^{-2}$ -Ionen, kleine leere Kreise  $Al^{+3}$ -Ionen, kleine Kreise mit dickem Rand  $Si^{+4}$ -Ionen dar. Die Bindungen der 4 O-Ionen an ein  $Si^{+4}$ -Ion in den Ecken eines Tetraeders ist durch starke Linien gekennzeichnet.

Fig. 7. Untere Hälfte: Projektion der Mikroklinstruktur in entsprechender Ausführung. Die Höhen über der Tafelenebene sind in Bruchteilen der c-Achse angegeben.



Substitution der zwei Aluminium-Ionen an den Si-Atomen außerhalb der Symmetrieebenen an zwei gegenüberliegenden Stellen des Elementarkörpers erfolgt, so tritt ein ausgesprochener trikliner Aufbau ein, der auch zu einer beobachtbaren Verzerrung der Gitterdimension führen kann<sup>13</sup>. Die beiden Gittertypen würden sich vor allen Dingen dadurch unterscheiden, daß im ersten Falle die Absättigung der Alkali-Ionen hauptsächlich in den Ebenen parallel {001} geschieht, im zweiten Falle in den Ebenen parallel {010}. Dadurch werden kleine Unterschiede in der geometrischen Lage der Atome auftreten, die geringe Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten beim Orthoklas und Mikroklin verursachen (vgl. E. Schiebold, 25, 26).

#### 6. Verschiedene Substitutionstypen bei triklinen Feldspäten.

Prinzipiell bestände auch im Albitgitter die Möglichkeit einer verschiedenartigen Substitution der Al-Ionen an Stelle von Si-Ionen in ähnlicher Weise wie im Orthoklasgitter. Da indessen noch sehr zweifelhaft ist, ob ein monokliner Natronfeldspat (Barbierit) existiert, so ist zu vermuten, daß infolge der größeren Verzerrung des Gitters beim Einbau der kleineren Natrium-Ionen die Möglichkeit der Substitution von Al-Ionen in der Symmetrieebene unterdrückt wird. Auch im Anorthitgitter sind verschiedenartige Substitutionen der Al-Ionen an Stelle der Si-Ionen stereometrisch denkbar, was hier nicht näher erörtert werden soll. Jedenfalls ergibt sich hieraus ein Hinweis darauf, daß der isomorphe Ersatz in den Feldspäten viel komplizierter ist, als man nach der einfachen chemischen Formel erwarten sollte.

---

<sup>13</sup> Auf die Möglichkeit einer „Isomerie“ des Kalifeldspats und Natronfeldspats haben bereits W. Asch und D. Asch auf Grund ihrer Hexit-Pentit-Theorie hingewiesen (49).

## II. Feinbauliche Deutung der Isomorphie der Natronkalkfeldspäte.

### 1. Allgemeines über den Zusammenhang von Isomorphie und Zonenbau.

Nach der ursprünglichen Definition von E. Mitscherlich sollten chemisch analog zusammengesetzte Verbindungen eine gleiche oder ähnliche Kristallform zeigen. Später wurde die Definition dahin beschränkt, daß im „engeren Sinne isomorphe Substanzen“ die Fähigkeit haben, Mischkristalle mit wechselnden stöchiometrischen Verhältnissen zu bilden (J. H. van't Hoff). Entsprechend der Vorstellung, daß in isomorphen Mischkristallen sich die Moleküle wechselweise ersetzen, wurde bald die Notwendigkeit erkannt, daß die Molekularvolumina beider Komponenten gleiche oder ähnliche Größe haben (Volumenisomorphismus). Im Falle der Plagioklase ist diese Bedingung erfüllt, da beim Albit das Molekularvolumen 100,2, beim Anorthit 101,1 beträgt (bezogen auf die Formel  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  bzw.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Andererseits ist die chemische Analogie in diesem Beispiel nicht so ausgeprägt, da Na und Ca, ebenso Si und Al chemisch nicht äquivalent sind, es besteht nur Gleichartigkeit der Atomanzahlen. Um diese Schwierigkeit suchte man durch den Begriff des „Massenisomorphismus“ herumzukommen, indem man die Erfahrung heranzog, daß auch zwei einander relativ fernstehende chemische Elemente oder Radikale sich in bestimmten Kristallen, insbesondere komplexen Silikaten, um so eher zu vertreten vermögen, je größer der gleichbleibende Rest des Moleküls ist.

Später (1887) machte T. Hiorthahl darauf aufmerksam, daß in gewissen Fällen von Isomorphismus die totale Valenzsumme der einander ersetzenden Atome gleich bleibt, was auch im Falle des behandelten Systems in der Schreibweise Albit:  $(\text{NaSiAlSi}_2\text{O}_8)$  und Anorthit:  $(\text{CaAlAlSi}_2\text{O}_8)$  zutrifft, wobei nach P. v. Groth's Vorschlag ein Ersatz des Atomkomplexes (NaSi) durch den Komplex (CaAl) beim Übergang von Albit zum Anorthit angenommen wird, in beiden Fällen beträgt die totale Valenzsumme fünf.

Aus diesen Tatsachen zogen bereits Barlow und Pope (1906) (35) auf Grund ihrer Vorstellungen über den Aufbau der Kristalle aus dichtgepackten kugelförmigen Bausteinen den Schluß, daß die vikariierenden Atome in Mischkristallen ähnliche „Größe“ und Valenz haben müssen, was später durch die experimentellen Erfahrungen der Röntgenstrukturanalyse, insbesondere die von W. L. Bragg aufgefundene annähernde Konstanz der „Atomdurchmesser“ (Wirkungsbereiche) in Kristallen eine Stütze fand. Unter Zugrundelegung der Bragg'schen „Atomdurchmesser“ haben Zambonini (1922) (36) und Werry (1923) (37) die Isomorphie von Albit und Anorthit dadurch verständlich zu machen gesucht, daß der Atomdurchmesser von Si (2,35 Å) dem des Al (2,70 Å), der des Ca (3,40 Å) dem des Na (3,55 Å) nahekommt, und daß sogar die Summe der „Durchmesser“  $\text{Na} + \text{Si} = 5,90 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ca} + \text{Al} = 6,10 \text{ \AA}$  bis auf 3% einander gleich werde, was in Anbetracht der großen Zahl der Restatome zu vernachlässigen wäre. Zambonini zeigte außerdem, wie sich die Forderung der konstanten Valenzsumme auf Grund stereochemischer Vorstellungen erklären ließe<sup>14</sup>.

Auch F. Rinne (38) hat die Isomorphiebeziehungen der Feldspäte als stereochemisches Problem auf Grund der Ähnlichkeit der Lauediagramme und an Hand hypothetischer Gitterstrukturen gedeutet und kam zum Schluß, daß bei der Mischkristallbildung die „Gestalt und Größe“ der vikariierenden Atome und ihr „chemisches Feld“ (d. i. das Kraftfeld in der Umgebung eines Atoms) die ausschlaggebende Rolle spielen. Für den Fall der typischen Ionengitter sind diese Vorstellungen durch H. Grimm (11), sowie K. Fajans

<sup>14</sup> „The fact that the replacement, in the crystal edifice of albite of an atom of silicon by one of aluminium is accompanied by the replacement of an atom of sodium by one of calcium is, in my opinion, of special interest, because it offers strong support to the ideas of those who believe that the forces which hold together the atoms in the crystal structures of many substances are comparable with the principal valencies. Indeed we can think that when we replace an atom of silicon by one of aluminium in the structure of albite, the eight oxygen atoms remaining fixed with their sixteen valencies, it necessarily happens, in order that all the valencies of the oxygen atoms may be satisfied, that the atom of sodium must be replaced by one of a bivalent element, such as is calcium.“

und K. F. Herzfeld (10) erheblich präzisiert und quantitativ geprüft worden. Nach Grimm sind zum Zustandekommen von Isomorphiebeziehungen gleicher Gittertypus, vergleichbare Gitterabstände, wie gleicher chemischer Bautypus und vergleichbare Feldwirkung der einander ersetzbaren Ionen (bedingt durch Ladung und Struktur der Ionen, insbesondere Bau und Größe der Außenelektronenschale) notwendig. Durch die umfangreichen und grundlegenden Untersuchungen und die Ableitung der allgemeinen Baugesetze von Kristallen von V. M. Goldschmidt (6) und P. Niggli (5) konnten die Isomorphiebeziehungen und die verschiedenen Grade der Isomorphie bei typisch heteropolaren Kristallen einfacher Bauart an einem großen Material sehr weitgehend klargestellt werden, wobei L. Pauling (31) gewisse halbempirische Regeln aufgestellt hat.

## 2. Spezielle stereochemische Verhältnisse im Feldspatgitter.

Die Übertragung dieser Vorstellungen auf kompliziertere Gitter, die nicht rein heteropolare Bindung aufweisen, wie die meisten Silikate, begegnet jedoch gewissen Schwierigkeiten, insbesondere bei der Deutung des „Massenisomorphismus“ und des „Valenzisomorphismus“<sup>15</sup>.

Die Isomorphie hat im vorliegenden Falle tiefere Ursachen. Sie beruht auf dem wechselseitigen Ersatz von tetraedrischen  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ - und  $[\text{AlO}_4]^{-3}$ -Baugruppen mit angenähert gleicher Größe, aber um eins verschiedener Gesamtladung. Diese Tetraeder bilden im Feldspat ein räumliches Netzwerk, in welches die Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen gesetzmäßig eingelagert sind. Die Kräfte, welche das  $[\text{SiO}_4]$ — $[\text{AlO}_4]$ -Gerüst einerseits zusammenhalten, andererseits die eingelagerten Ionen an ihre Gleichgewichtslagen binden, sind verschieden. Die Bindung der Si-, Al-, O-Atome aneinander ist wahrscheinlich mehr unpolarer Natur, die Bindung der ein- und zwei-

<sup>15</sup> Der Kritik R. W. G. Wyckoff's an den Vorstellungen (39) von Wherry und Zambonini kann man nur beipflichten, da gerade bei Gittern mit niederer Symmetrie der Ersatz von Elementgruppen sicher viel komplizierter ist als der Austausch einfacher Ionen bei hochsymmetrischen Gittern wie im Falle KCl und KBr.

wertigen Ionen an das Gerüst mehr heteropolar, was bereits in der Formel von Jakob (52) und der Schreibweise als Werner'sche Koordinationsverbindung zum Ausdruck kommt [vgl. auch F. Machatschki (29)]. Die relativ schwach gebundenen, leichter beweglichen Kationen (Alkali- und Alkalkationen) stehen einem relativ starren komplexen Anionengitter von räumlich verknüpften  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern gegenüber, welches als „Gitterträger“ im Sinne von E. Herrlinger (40) durch seinen in allen Feldspäten nahezu gleichbleibenden Aufbau die Möglichkeit zum isomorphen Fortwachsen bietet, da sich der Ersatz von  $[\text{SiO}_4]$ -Baugruppen durch  $[\text{AlO}_4]$ -Baugruppen morphotropisch nur wenig bemerkbar macht. Andererseits hängt die Größe des räumlichen Netzwerkes auch von den eingelagerten Kationen ab, so daß diese für die Isomorphie indirekt eine Rolle spielen (vgl. S. 287). Die große Ähnlichkeit im Bau der Außenelektronenschalen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{+2}$  (vgl. Tab. 7) und die annähernde Gleichheit ihres Ionenradius ( $\text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ca}^{+2} = 1,06 \text{ \AA}$ ) in Verbindung mit der vergleichbaren Größe der  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Baugruppen ergibt nur wenig verschiedene Gitterabstände (vgl. die Tabelle 1 S. 253), wodurch die Isomorphie nach den modernen Anschauungen verständlich wird.

In den Fig. 8 und 9 ist angedeutet, wie sich in den Plagioklassen der Ersatz von  $\text{NaSi}$  durch  $\text{CaAl}$  feinbaulich auffassen läßt. Im Natronfeldspat ist jedes  $\text{Na}^+$ -Ion von acht O-Ionen in kürzesten Abständen zwischen  $2,4\text{--}3,5 \text{ \AA}$  umgeben und dadurch abgesättigt, da jede Bindung  $\text{Na—O}$  gerade  $\frac{1}{2}$  Elektrovalenz zählt (im Pauling'schen Sinne). Im Anorthit dagegen würde das zweiwertige  $\text{Ca}$ -Ion nicht abgesättigt sein, wenn nicht durch gleichzeitigen Ersatz von zwei weiteren  $\text{Al}$ -Ionen an Stelle von zwei  $\text{Si}$ -Ionen weitere 8 Elektrovalenzen an den nunmehr nicht nur an 2  $\text{Si}$ -, sondern an 1  $\text{Si}$ - und 1  $\text{Al}$ - jeweils gebundenen Sauerstoffatomen frei würden. Das Calcium-Ion ist danach jetzt an 16 Sauerstoff-Ionen mit je  $\frac{1}{2}$ , also insgesamt mit 2 Elektrovalenzen gebunden und nunmehr abgesättigt. Bei diesem Ersatz wird die Konstellation der Sauerstoffatome um das Calcium-Ion nicht viel geändert, wie die große Annäherung der Anorthitkonstanten an die Werte von Albit und Orthoklas zeigt (vgl. S. 256). Infolge der

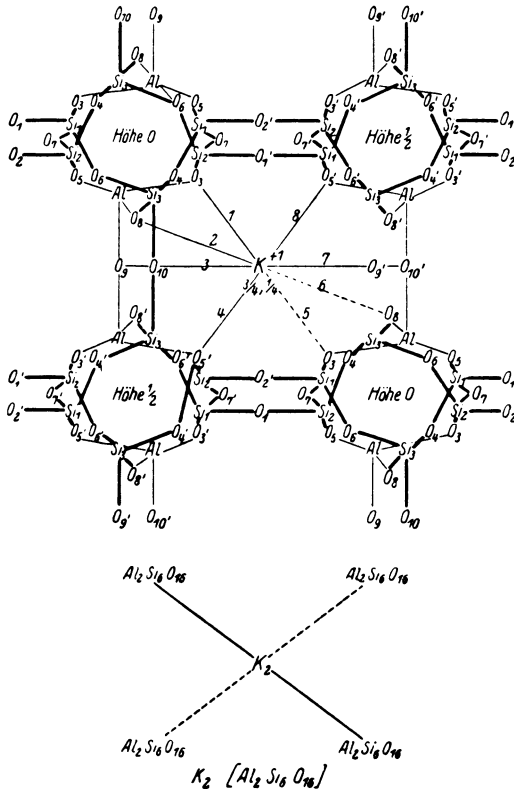


Fig. 8. Projektion eines Teiles der Orthoklas- bzw. Albitstruktur in Richtung der pseudotetragonalen Achse mit Bindungsverhältnissen eines  $K^{+1}$ -Ions in  $\frac{1}{4}$  (oder  $\frac{3}{4}$ ) Höhe (beim Albit ist an Stelle von  $K^{+1}$  ein Ion  $Na^{+1}$  zu setzen).

höheren Ladung des  $Ca^{+2}$ -Ions und seiner geringeren Größe tritt im ganzen eine geringe Kontraktion des Gitters ein, wie aus den Daten der Tabelle 1 hervorgeht. Außerdem wird der pseudokubische Charakter des Anorthits mehr hervorgehoben, der auch in der Flächenentwicklung deutlich zu beobachten ist (vgl. Fig. 9).

### 3. Über die Strukturformel der Feldspäte.

Nachdem erst in letzter Zeit durch die fundamentalen Arbeiten von W. L. Bragg (23) ein neues Licht auf die Konstitution der kristallisierten Silikate gefallen ist, läßt sich

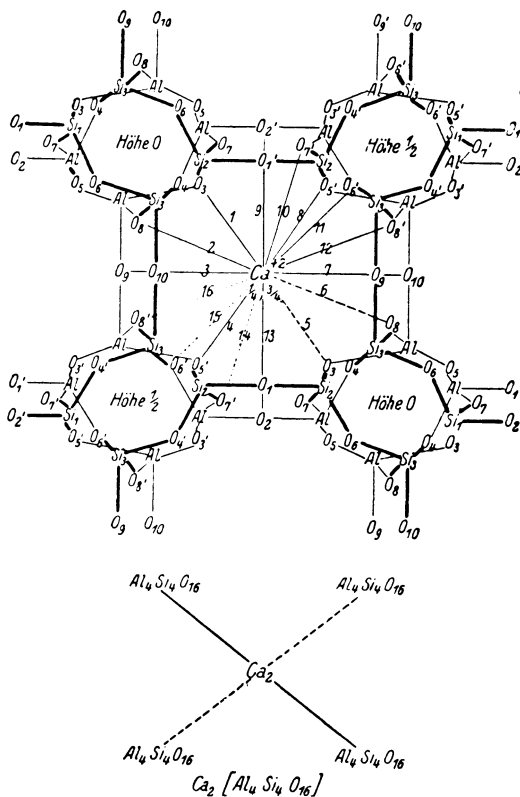
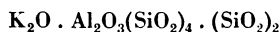


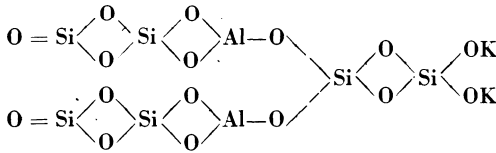
Fig. 9. Projektion eines Teiles der Anorthitstruktur in Richtung der pseudotetragonalen Achse mit Bindungsverhältnissen eines  $\text{Ca}^{++2}$ -Ions in  $\frac{1}{4}$  (oder  $\frac{3}{4}$ ) Höhe.

verstehen, warum die früheren Vorstellungen über die Bindung der Atome in den Silikaten zu keinem klaren Ergebnis führen konnten. Dies gilt speziell auch für die Konstitution der Feldspatminerale, wie folgender historischer Überblick zeigt.

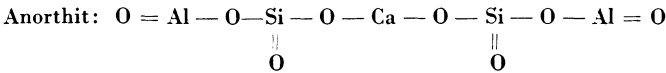
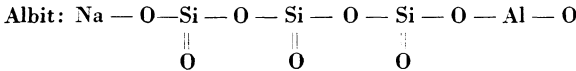
Auf Grund einiger Pseudomorphosenprozesse faßte G. Tschermak den Orthoklas anfänglich als Molekülverbindung auf:



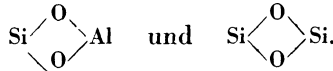
später deutete er ihn atomistisch mit Si und Al unter Verdoppelung der Formel:



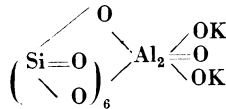
Für Albit und Anorthit schreibt G. Tschermak (41) die Konstitutionsformeln



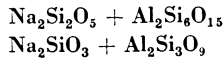
Hier treffen wir bereits die charakteristische Bindung Si—O—Si und Si—O—Al, daneben aber noch



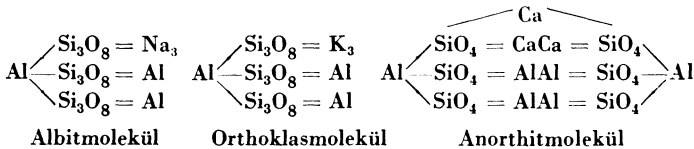
Nach Wartha (42) ist die Strukturformel des Orthoklases



Rammelsberg (43) faßt dagegen den Albit als mehrfaches Doppelsalz auf und schreibt:



Nach Clarke (44) werden die Strukturformeln in folgender Weise geschrieben:

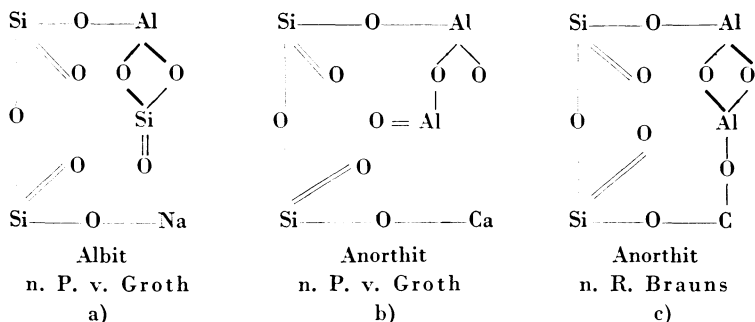


Hieraus kann zwar auf eine Isomorphie zwischen Albit und Orthoklas, aber kaum zwischen Albit und Anorthit geschlossen werden, man müßte sonst annehmen, daß Radikale (SiO<sub>4</sub>) durch (Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) ersetzt werden können.

P. v. Groth (45) betrachtete den Kalifeldspat und Natronfeldspat als ein Salz der Metakieselsäure und Metadikieselsäure, welche dadurch verbunden sind, daß Aluminium den



Wasserstoff in beiden Säuren vertritt. Der Kalkfeldspat wird dadurch abgeleitet, daß Al an Stelle von einem Si tritt und Ca an Stelle des Na, wobei das Ca mit dem schon vorhandenen Al in Bindung tritt (vgl. Formeln a, b). Nach R. Brauns (46) wird dagegen angenommen, daß das Ca mit dem neu eintretenden Al in Bindung tritt, was zu der etwas abgeänderten Formel (c) führt.



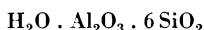
Hier treffen wir neben den charakteristischen Bindungen Si—O—Al bereits die Bindung Al—O—Al an.

Thugutt (47) gibt dem Orthoklas auf Grund seiner Experimentaluntersuchungen die Konstitutionsformel:



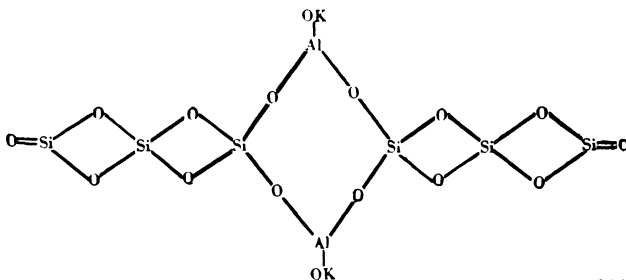
da sich bei Behandlung mit 2% K(OH)  $\frac{1}{3}$  des Siliciums anders verhält wie der Rest und Kieselsäure abgespalten wird.

Vernadsky (48) faßt den Orthoklas als komplexes Salz einer Säure



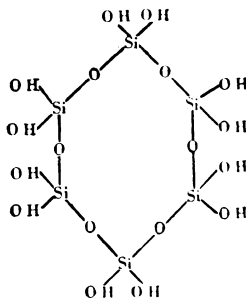
auf und legt der Struktur, wie derjenigen aller Alumosilikate, die in Kaolin-Tone verwandelt werden können, einen besonders stabilen Restkomplex in Form eines Viererrings zugrunde, den er als „Kaolinkern“ bezeichnet.

Danach hat der Orthoklas die Strukturformel



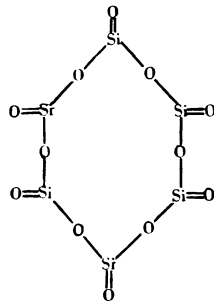
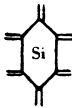
Es ist von großem Interesse, daß dieser von Vernadsky mit fast genialer Intuition vorausgeahnte Viererring tatsächlich durch die Röntgenuntersuchung im Prinzip bestätigt worden ist und auch in den feldspatähnlichen Mineralien nachgewiesen wurde (48).

Im Gegensatz dazu nehmen W. A s c h und D. A s c h in ihrer Hexit-Pentittheorie (49) unter Beibehaltung der Vierwertigkeit des Siliciums und der Dreiwertigkeit des Aluminiums Sechseringe der Form:



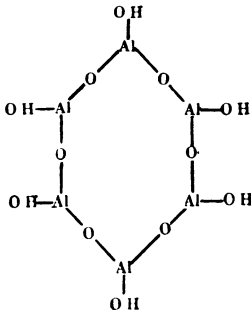
I. Silicium-Hydrohexit

Symbol



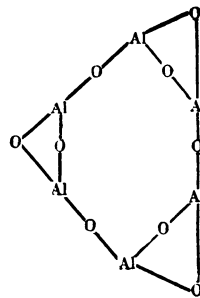
II. Silicium-Hexit

Symbol



III. Aluminium-Hydrohexit

Symbol



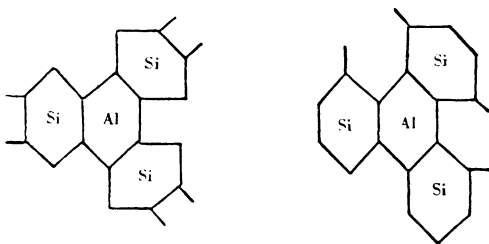
IV. Aluminium-Hexit

Symbol



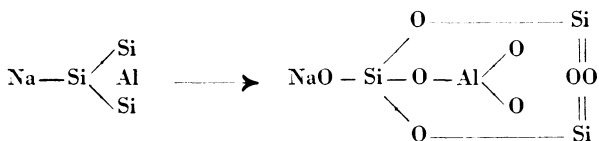
II entsteht aus I durch Abspaltung von  $6\text{H}_2\text{O}$ , IV aus III durch Austritt von  $3\text{H}_2\text{O}$ . In ähnlicher Weise entstehen Fünferinge (Pentite und Hydropentite) von  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_5$ ,  $[\text{SiO}_2]_5$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_5$  und  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_5$ .

Die Formel des Orthoklas und Albits entsteht aus diesen Säuren durch Ersatz der H-Atome durch Alkali, wobei infolge „Basisisomerie“ zwei Isomere möglich sind, die symbolisch durch

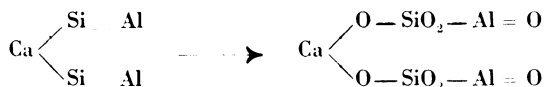


dargestellt sind. Auch die Existenz solcher Sechser- und Fünferinge ist prinzipiell durch die neuen Strukturuntersuchungen von Silikaten bestätigt worden, z. B. von  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  im Beryll (32) und von  $[\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{14}]$  im Gehlenit (50, 51), worauf jedoch hier nicht weiter eingegangen werden soll.

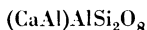
J. E. Reynolds (52) leitet den Albit aus der Oxydation eines von ihm hergestellten Doppelsilicids  $\text{NaAlSi}_3$  her.



Anorthit wurde aus einem Calciumsilikatcyanid  $\text{CaSi}_2\text{Al}_2$  durch Oxydation im heißen Strom von Sauerstoff und Wasserdampf erhalten, wonach sich als Konstitutionsformel ergäbe:

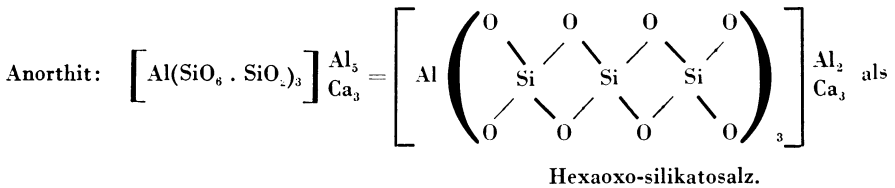
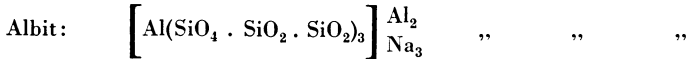
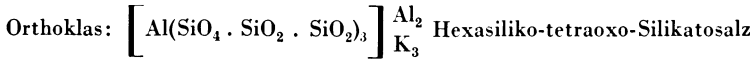


H. S. Washington (53) leitet den Anorthit von der Säure  $\text{H}_3\text{AlSi}_2\text{O}_8$  ab, wonach die Formel wäre:



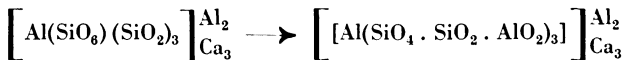
Es wird danach eine ganz verschiedene chemische Bindung des Aluminiums angenommen, die sich nicht bestätigen läßt.

J. Jacob (54) faßt in seiner interessanten Studie die Silikate als Koordinationsverbindungen auf und speziell die Feldspatmoleküle als höchst silifizierte Moleküle in dreifacher Polymerisation:



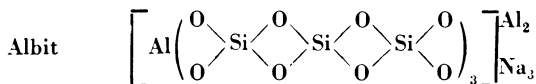
Die Formeln sind vor allem dadurch charakterisiert, daß ein Teil des Aluminiums in den Kern eintritt, ein anderer Teil in zweiter Sphäre gebunden ist, wobei ein Vergleich mit den Strukturformeln des festen Zustands nicht direkt möglich ist, da sich die Formeln auf hypothetische Moleküle in der Lösung bzw. Schmelze beziehen.

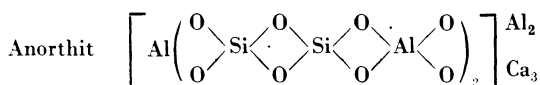
In einer späteren Arbeit (55) kommt Jakob zu dem Schluß, daß dem Anorthitmolekül im kristallisierten Zustand eine andere Konstitution zukommt, die durch eine Art „sekundärer Umlagerung“



Anorthit im Ionenzustand    Anorthit im Kristallzustand

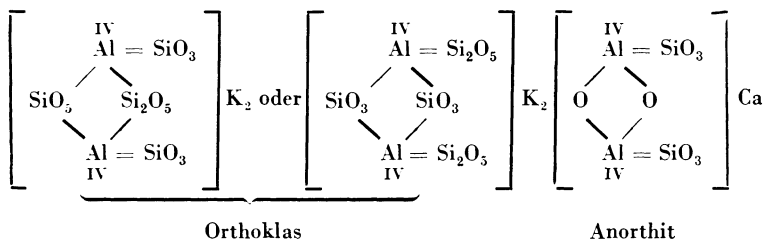
erhalten wird. Mit diesem Schema läßt sich die Isomorphie zwischen Albit- und Anorthit im kristallisierten Zustand formal verstehen:





Die Formeln gewinnen eine gewisse Ähnlichkeit mit den neuen Strukturformeln, es besteht aber ein wesentlicher Unterschied darin, daß hier das Al z. T. in erster, z. T. in zweiter Sphäre angelagert erscheint.

W. Wahl (56) hat in Anlehnung an die Konstitution von komplexen Alkalialuminiumoxalaten stereochemische Formeln für Orthoklas (Albit) und Anorthit abgeleitet, in denen der Charakter als Koordinationsverbindung deutlich hervortritt. Das Aluminium wird dabei als koordinativ vierwertig angenommen.



Von Interesse ist, daß, ähnlich wie bei Asch, zwei verschiedene stereochemische Konstellationen für den Kalifeldspat prinzipiell möglich sind, was in gewissem Sinne durch die feinaulichen Untersuchungen bestätigt wird (vgl. S. 261) und dem Dimorphismus von Adular (Orthoklas) und Mikroklin entsprechen könnte. Andererseits geht, wie bereits Machatschki bemerkt hat, die enge Isomorphie zwischen Albit und Anorthit aus den Formeln von Wahl schwerlich hervor (56).

An Hand der Abb. 7, welche die Projektion der Adular-Mikroklin- bzw. Albitstruktur auf die Basisspaltfläche darstellt, kann man versuchen, eine relativ einfache Strukturformel für die Feldspäte abzuleiten, wie es in den Fig. 10 und 11 gesehen ist.

Diese Formeln stellen Werner'sche Koordinationsverbindungen im erweiterten Sinne dar, insofern die Si- und Al-

Ionen zusammen mit den O-Ionen ein dreidimensional gebautes Gerüst bilden, welches als „Kern“ den Alkali- bzw. der Alkali-Ionen gegenübersteht. Aus diesen Prinzipien erklärt sich auch, daß das Verhältnis der Atomzahl von Al + Si zur Zahl der Sauerstoffatome den Wert  $\frac{1}{2}$  besitzt, entsprechend der Zugehörigkeit von je 2 Sauerstoffatomen zu einem Al- bzw. Si-Atom. Ferner ist das Verhältnis Alkali zu Aluminium

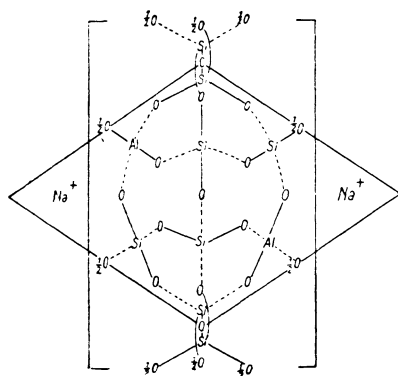


Fig. 10

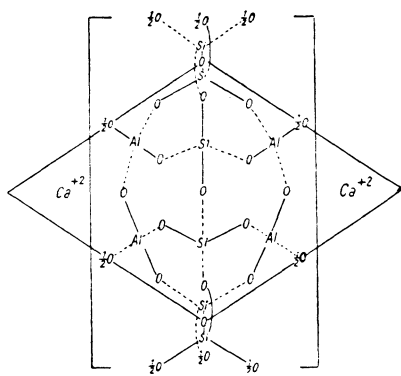


Fig. 11

Fig. 10. Stereochemische Strukturformel von Albit (NaSiAlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (schematisch).

Fig. 11. Stereochemische Strukturformel von Anorthit (CaAlAlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (schematisch).

bei den Feldspäten und feldspatähnlichen Mineralien stets 1 : 1, worauf auch L. Pauling (31) hingewiesen hat<sup>16</sup>.

Im kristallisierten Zustand kann natürlich nicht von einem Aufbau der Feldspatstruktur aus isolierten Molekülen gesprochen werden, da eine koordinative Verknüpfung aller

<sup>16</sup> Vgl. auch F. Machatschki (29), wo die monomolekularen Formeln geschrieben werden, z. B.  $K^{+1} \left[ \begin{matrix} (SiO_2)_3 \\ AlO_2 \end{matrix} \right]^{-1}$  usw. Da aber die kleinste Elementarzelle des Feldspats zwei Moleküle enthält und auch das chemische Verhalten eher auf eine höhermolekulare Formel hindeutet (29), so möchte ich in Übereinstimmung mit C. Hintze und W. J. Vernadsky den dimeren Formeln den Vorzug geben. Die Punkte zwischen den SiO<sub>2</sub>- bzw. AlO<sub>2</sub>-Gruppen sollen die räumliche Valenzverknüpfung des Si-Al-O-Gerüsts versinnbildlichen.

Atome im Gitter vorhanden ist. Die Fig. 12 läßt erkennen, daß die Struktur sich ableiten läßt, wenn Baukomplexe an der Zusammensetzung  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  zentrosymmetrisch verknüpft werden, weshalb in den Figuren 10 und 11 die betreffenden O-Atome nur je zur Hälfte den Si-Atomen zugeteilt wurden. Es entstehen Ringe von Vierer- und Sechsergruppen ihn ähnlicher Weise, wie bereits früher von Vernadsky und

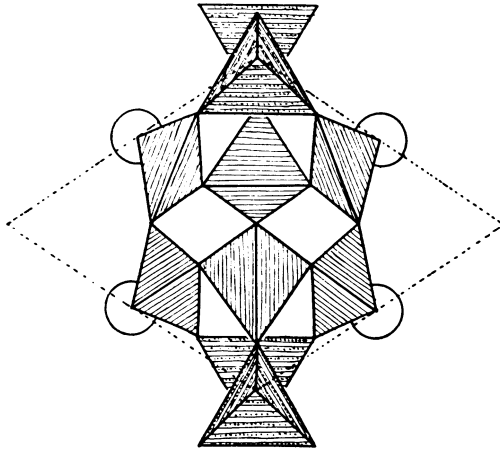
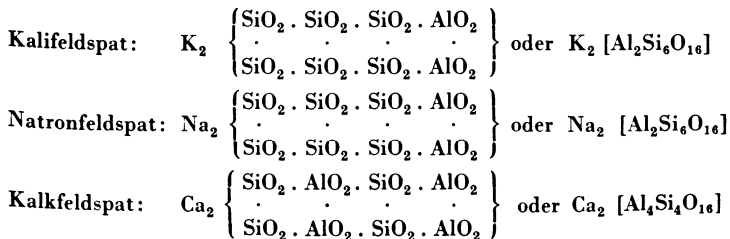


Fig. 12. Räumliche Verknüpfung der  $[SiO_4]$ - und  $[AlO_4]$ -Tetraeder zu Vierer- und Sechsergruppen. Baukomplex ( $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ). Große Kreise stellen K-Ionen in den Symmetriezentren dar. Die Ecken der 4 Tetraeder liegen in der Höhe  $\frac{1}{2}c$  darüber. (Si-Tetraeder schraffiert, Al-Tetraeder punktiert.)

Asch angenommen wurde. Die Gegenüberstellung der Fig. 10 und 11 läßt ohne weiteres die Isomorphiebeziehungen zwischen Albit und Anorthit erkennen.

Die chemischen Formeln der verschiedenen Feldspatarten lassen sich im kristallisierten Zustand schematisch wie folgt schreiben<sup>16</sup>:



Auf die chemischen Konsequenzen der Strukturformel soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, im Hinblick auf die Versuche von Lemberg und Thugutt (vgl. 49) sei nur vermerkt, daß die kristallstrukturell verschiedenartige Lage der  $(2 + 2 + 2)$  Si-Atome (vgl. Fig. 10) damit verträglich ist, daß sich  $\frac{1}{3}$  des Siliciums anders verhält wie der Rest.

### III. Die Stabilitätsverhältnisse der Feldspattypen bei Variation der 1-, 2-, 3-, 4wertigen Kationen.

#### 1. Allgemeines über die Gitterenergie und Bildungswärme aus den Elementen.

Es soll nunmehr versucht werden, auf Grund der beobachteten Isomorphieverhältnisse in der Feldspatgruppe unter Zuhilfenahme der Vorstellungen über den Bau und die Größe der beteiligten Kationen und Anionen eine Aussage über die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Gitterarten zu gewinnen, welches geeignet ist, vom feinbaulichen Standpunkte aus die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen zu ergänzen.

Zu diesem Zwecke sei zunächst in der Tabelle 7 (am Schluß) ein Überblick über die Elemente im periodischen System gegeben, die ihrer (chemischen) Natur nach als 1-, 2-, 3- und 4wertige Ionen bekannt sind.

Die Energiebilanz, welche für die Entstehung einer chemischen Verbindung maßgebend ist, setzt sich aus einer Reihe von positiven und negativen Beträgen zusammen, die aus einem Kreisprozeß nach Born und Haber entnommen werden können (57). Da es hier nur auf einen Überschlag ankommt, begehen wir wohl keinen wesentlichen Fehler, wenn wir die Feldspate als Ionenverbindungen ansehen und einerseits die Bildung des Ionengitters aus freien Ionen, andererseits die Bildung des Kristalls aus den festen Metallen und gasförmigem Sauerstoff betrachten. Wir erhalten das vorliegende Schema im Falle des Kalifeldspats.

Ausgehend von je einem Grammatom festem (kristallisiertem) [K],[Al], drei Grammatomen kristallisiertem [Si] und vier Molen gasförmigem Sauerstoff verdampfen wir durch Verbrauch der



Tabelle 7.

Übersicht über die 1-, 2-, 3-, 4-wertigen Atome und Kationen sowie ihre Eigenschaften.

Element	Atom-Typ	Ion	Ionen-Typ	r (Ion) in Å	r/r <sub>O</sub> <sup>-2</sup>	I in Volt	S <sub>0</sub> in Volt	Element	Atom-Typ	Ion	Ionen-Typ	r (Ion) in Å	r/r <sub>O</sub> <sup>-2</sup>	I in Volt	S <sub>0</sub> in Volt	Element	Atom-Typ	Ion	Ionen-Typ	r (Ion) in Å	r/r <sub>O</sub> <sup>-2</sup>	I in Volt	S <sub>0</sub> in Volt	
Li . . . . .	s <sup>1</sup>	Li +	s <sup>2</sup>	0,78	0,59	5,37	1,98	B . . . . .	s <sup>2</sup> p	B +3	s <sup>2</sup>	0,20*	0,15	70,4	(3,5)	Si . . . . .	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Si +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,39	0,29	102	~ 4	
Na . . . . .	s <sup>1</sup>	Na +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,98	0,74	5,12	1,31	Al . . . . .	s <sup>2</sup> p	Al +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,57	0,43	53,0	2,60	Ge . . . . .	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Ge +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,44	0,33	103,5	—	
K . . . . .	s <sup>1</sup>	K +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,33	1,0	4,32	1,15	Sc . . . . .	ds <sup>2</sup>	Sc +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,83	0,63	44,1	2,20	Sn . . . . .	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Sn +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,74	0,55	93,0	(3,3)	
Rb . . . . .	s <sup>1</sup>	Rb +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,49	1,13	4,16	1,08	Y . . . . .	ds <sup>2</sup>	Y +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,06	0,80	39,4	1,90	Pb . . . . .	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Pb +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,84	0,64	98,2	2,2	
Cs . . . . .	s <sup>1</sup>	Cs +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,65	1,25	3,88	1,04	La . . . . .	ds <sup>2</sup>	La +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,22	0,92	~ 37?	1,60	Ti . . . . .	d <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	Ti +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,64	0,48	~ 92	—	
Cu . . . . .	d <sup>10</sup> s	Cu +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,96*	0,77	7,69	3,30	Ga . . . . .	s <sup>2</sup> p	Ga +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,62	0,47	57,0	2,50	Zr . . . . .	d <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	Zr +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,87	0,66	~ 82?	—	
Ag . . . . .	d <sup>10</sup> s	Ag +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	1,13	0,85	7,54	2,79	In . . . . .	s <sup>2</sup> p	In +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,92	0,70	50,5	2,06	Ce . . . . .	f <sup>1</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	Ce +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,02	0,77	~ 92?	—	
Au . . . . .	d <sup>10</sup> s	Au +	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	1,37*	1,04	9,25	3,61	Tl . . . . .	s <sup>2</sup> p	Tl +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	1,05	0,80	57,2	1,90	Hf . . . . .	f <sup>14</sup> d <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	Hf +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	?	—	~ 80?	—	
Tl . . . . .	s <sup>2</sup> p	Tl +	s <sup>2</sup>	1,49	1,13	6,08	1,90	V . . . . .	d s <sup>2</sup>	V +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>2</sup>	0,62	0,47	(51,1)	—	Th . . . . .	d <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	Th +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,10	0,84	~ 80?	—	
								Cr . . . . .	d <sup>5</sup> s <sup>1</sup>	Cr +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>3</sup>	0,65	0,49	(54)	3,60									
								Mn . . . . .	d <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	Mn +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>4</sup>	0,62	0,47	(55)	2,71									
								Fe . . . . .	d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	Fe +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>5</sup>	0,67	0,51	(54)?	4,66									
Be . . . . .	s <sup>2</sup>	Be +2	s <sup>2</sup>	0,34	0,26	27,6	1,80?	Ce . . . . .	f <sup>1</sup> ds <sup>2</sup>	Ce +3	f <sup>1</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,18	0,90	~ 38?	?	Mo . . . . .	d <sup>5</sup> s	Mo +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>2</sup>	0,68	0,51	~ 91?	—	
Mg . . . . .	s <sup>2</sup>	Mg +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,78	0,59	22,6	1,77	Pr . . . . .	f <sup>2</sup> ds <sup>2</sup>	Pr +3	f <sup>2</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,16	0,88	} ~ 39 bis 46?		W . . . . .	d <sup>4</sup> s <sup>2</sup>	W +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>2</sup>	0,68	0,51	~ 90?	—	
Ca . . . . .	s <sup>2</sup>	Ca +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,06	0,80	17,9	1,7	Nd . . . . .	f <sup>3</sup> ds <sup>2</sup>	Nd +3	f <sup>3</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,15	0,87		U . . . . .	d <sup>5</sup> s	U +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>2</sup>	1,05	0,80	~ 94?	—		
Sr . . . . .	s <sup>2</sup>	Sr +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,27	0,96	16,7	1,7	Il . . . . .	f <sup>4</sup> ds <sup>2</sup>	Il +3	f <sup>4</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	—	—		Mn . . . . .	d <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	Mn +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>3</sup>	0,52	0,39	(107)	—		
Ba . . . . .	s <sup>2</sup>	Ba +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,43	1,08	15,1	1,7	Sm . . . . .	f <sup>5</sup> ds <sup>2</sup>	Sm +3	f <sup>5</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,13	0,85		Ru . . . . .	d <sup>7</sup> s	Ru +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>4</sup>	0,65	0,49	~ 101?	—		
Ra . . . . .	s <sup>2</sup>	Ra +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	?	?	~ 13?	—	Eu . . . . .	f <sup>6</sup> ds <sup>2</sup>	Eu +3	f <sup>6</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,13	0,85		Os . . . . .	d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	Os +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>4</sup>	0,67	0,51	~ 99?	—		
Zn . . . . .	d <sup>10</sup> s <sup>2</sup>	Zn +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	0,83	0,63	27,2	1,40	Gd . . . . .	f <sup>7</sup> ds <sup>2</sup>	Gd +3	f <sup>7</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,11	0,84		Ir . . . . .	d <sup>7</sup> s <sup>2</sup>	Ir +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>5</sup>	0,66	0,50	~ 104?	—		
Cd . . . . .	d <sup>10</sup> s <sup>2</sup>	Cd +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	1,03	0,78	25,8	1,21	Tb . . . . .	f <sup>8</sup> ds <sup>2</sup>	Tb +3	f <sup>8</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,09	0,82		V . . . . .	d <sup>3</sup> s <sup>2</sup>	V +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>1</sup>	0,61	0,46	(99,4)	—		
Hg . . . . .	d <sup>10</sup> s <sup>2</sup>	Hg +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>10</sup>	1,12	0,85	29,1	0,8	Dy . . . . .	f <sup>9</sup> ds <sup>2</sup>	Dy +3	f <sup>9</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,07	0,81		Nb . . . . .	d <sup>4</sup> s	Nb +4	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>1</sup>	0,69	0,52	~ 87?	—		
Mn . . . . .	d <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	Mn +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>5</sup>	0,91	0,69	23,1	2,71	Ho . . . . .	f <sup>10</sup> ds <sup>2</sup>	Ho +3	f <sup>10</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,05	0,80		Te . . . . .	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	Te +4	s <sup>2</sup>	0,89	0,68	~ 98	—		
Fe . . . . .	d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	Fe +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>6</sup>	0,83	0,63	24,3	4,66	Er . . . . .	f <sup>11</sup> ds <sup>2</sup>	Er +3	f <sup>11</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,04	0,79		Pr . . . . .	f <sup>2</sup> ds <sup>2</sup>	Pr +4	f <sup>1</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> ?	1,00	0,76	~ 81?	—		
Co . . . . .	d <sup>7</sup> s <sup>2</sup>	Co +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>7</sup>	0,82	0,62	25,0	4,54	Tu . . . . .	f <sup>12</sup> ds <sup>2</sup>	Tu +3	f <sup>12</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,04	0,79	Tb . . . . .	f <sup>8</sup> ds <sup>2</sup>	Tb +4	f <sup>7</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> ?	0,89	0,68	~ 92?	—			
Ni . . . . .	d <sup>8</sup> s <sup>2</sup>	Ni +2	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>8</sup>	0,78	0,59	25,8	4,38	Yb . . . . .	f <sup>13</sup> ds <sup>2</sup>	Yb +3	f <sup>13</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	1,06	0,80											
Pb . . . . .	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Pb +2	s <sup>2</sup>	1,32	1,00	22,4	2,2	Cp . . . . .	f <sup>14</sup> ds <sup>2</sup>	Cp +3	f <sup>14</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	0,99	0,75											
								Rh . . . . .	d <sup>8</sup> s <sup>1</sup>	Rh +3	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>6</sup>	0,69	0,52	~ 54?										

In der zweiten Spalte sind die Terme und Elektronenzahlen der äußersten Schale des Atoms im sog. Normalzustand angegeben, wo zur Unterscheidung notwendig auch die Besetzung der nächst inneren Schalen. In ähnlicher Weise ist in Spalte 4 die Besetzung der äußersten Schalen des Ions angegeben, aus welcher der Typus eindeutig zu erkennen ist. Die weiteren Spalten enthalten den Ionenradius (nach V. M. Goldschmidt und L. Pauling \*), den Radienquotienten gegenüber Sauerstoff (Werte nach V. M. Goldschmidt und L. Pauling), ferner die Ionisierungsenergien der entsprechenden Ionen aus dem atomaren Normalzustand (abgerundet und z. T. extrapoliert, mit ~ bezeichnet) und die Sublimationswärmen der Metalle extrapoliert auf den absoluten Nullpunkt (Werte nach Rabinowitsch und E. Thilo l. c.).

Adular	$[\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$ , $Q^* = -131.2 \text{ k cal/Mol}$
Mikroklin	$[\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$ , $Q^* = -104.2 \text{ k cal/Mol}$

Die Sublimationswärmen der Metalle und Metalloide können aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen werden [vgl. auch (61)]. Da sich diese Werte meist auf die Temperatur des Siedepunktes beziehen, im Born-Haber'schen Kreisprozeß aber die Sublimations- und Bildungswärmen für den absoluten Nullpunkt gelten, so muß an den Werten von  $S$  eine Korrektur angebracht werden, die nach der Kirchhoff'schen Formel:  $S_T = S_0 - T \cdot (C_{\text{fest}} - C_{\text{Dampf}})$  berechnet werden kann. Bei genügend hoher Siedetemperatur kann mit  $C_{\text{fest}} = \text{ca. } 3 R$  und  $C_{\text{Dampf}} = \text{ca. } \frac{5}{2} R$  (für einatomige Dämpfe) angenähert:  $S_0 = S_T + \frac{3}{2} RT = S_T + 3T$  (mit  $R = 2 \text{ k cal/Grammatom}$ ) gesetzt werden ( $C = \text{Molwärme bei konstantem Druck}$ ). Die so korrigierten Werte sind nach E. Rabinowitsch und E. Thilo (61) in der Tabelle 7 eingetragen. Leider ist gerade für Silicium der Wert von  $S_0$  noch recht unsicher.

Für die Dissoziationswärme des  $\text{O}_2$ -Moleküls ist der zurzeit sicherste Wert:  $D_{\text{O}_2} = 5,6 \text{ Volt} = 128 \text{ k cal g-Atom}$  (62).

Die Ionisierungsenergie  $J$  eines Metalls kann nach der Methode des Elektronenstoßes [Frank und Hertz (63)] oder aus den optischen Grundtermen der Atome berechnet werden ( $J = N \cdot h \cdot \nu_\infty$  pro 1 Mol,  $h = \text{Planck'sche Konstante} = 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ Erg. Sek}$ ,  $N = \text{Loschmidt'sche Zahl} = 6.06 \cdot 10^{23}$ ). Die Zahlenwerte für die in Frage kommenden Ionen sind, soweit bekannt, in der Tabelle 7 zusammengestellt, wobei häufig Extrapolationen nötig waren [in () gesetzt], so daß nur die ungefähre Größenordnung bei diesen Ionen stimmen dürfte. Die Elektronenaffinität (negative Ionisierungsenergie) wird frei, wenn ein Elektron aus dem Unendlichen in das neutrale Metalloidatom eintritt. Die Werte sind nur für die Halogene einigermaßen genau bekannt. für Sauerstoff kann der Wert  $E_0 = 47 \text{ k cal g-Atom} = 2.05 \text{ Volt}$  als gültig angenommen werden (53).

Eine Prüfung der Werte für Si und O kann beim Quarz erfolgen, da hier sowohl die Bildungswärme  $Q$  aus den Ele-

menten wie die Gitterenergie  $U$  (aus der Gittertheorie) bekannt ist. Mit Hilfe eines Kreisprozesses erhalten wir die Gleichung:

$$U = Q + S_{\text{Si}} + D_{\text{O}_2} + J_{\text{Si}^{+4}} - 2 E_{\text{O}^{-2}},$$

und nach Einsetzen der Werte  $S_{\text{Si}} = \text{ca. } 4 \text{ Volt}$ ,  $D_{\text{O}_2} = 5,5 \text{ Volt}$ ,  $J_{\text{Si}^{+4}} = 102 \text{ Volt}$ ,  $E_{\text{O}^{-2}} = 2,05 \text{ Volt}$ :

$$U = Q + 107,5 \text{ Volt} = (Q + 2470) \text{ k cal/Mol} \quad (1 \text{ Volt} = 23,046 \text{ k cal})$$

Die Bildungswärme von kristallisiertem Quarz aus  $[\text{Si}]_{\text{krist.}} + (\text{O}_2)$  wurde von W. G. Mixter (64) indirekt zu  $191 \text{ k cal Mol}$  bestimmt, nach v. Wartenberg (65) erhält man durch direkte Verbrennung von amorphem Silicium in der Bombe  $+ 194,9 \pm 4,1 \text{ k cal/Mol}$  für amorphes festes  $\text{SiO}_2$ , woraus sich mit der von O. Mulert (59) bestimmten Kristallisationswärme der Wert  $(194,9 \pm 4,1 - 2,21) \text{ k cal Mol} = 192,69 \pm 4,1 \text{ k cal/Mol}$  ergibt, der mit dem Wert von Mixter befriedigend übereinstimmt.

Damit ergibt sich für Quarz die Gitterenergie  $U = (192,7 + 2470) \text{ k cal/Mol} = 2662,7 \text{ k cal Mol}$ , während der von E. Hylleraas (66) gittertheoretisch bestimmte Wert für  $\alpha$ -Quarz  $3247 \text{ k cal Mol}$  beträgt<sup>17</sup>. Die Übereinstimmung ist wenig befriedigend, es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich die thermische Gitterenergie auf die Temperatur des absoluten Nullpunktes bezieht, während die im Kreisprozeß benutzten Zahlenwerte sich nur z. T. auf  $T = 0$  extrapolieren lassen, da ihr Verlauf mit der Temperatur nicht genügend bekannt ist.

Insbesondere gilt dies für die Bildungswärme, die sich nach der Messung auf die Temperatur des Sublimationspunktes bezieht, eine Reduktion wäre nach der Gleichung

$$Q = Q_0 + T \cdot [-\Sigma C_V(\text{Atome}) + C_V(\text{Silikat})]_T \quad [\text{vgl. W. Eitel (21)}]$$

möglich, jedenfalls dürfte der Hylleraas'sche Wert eine obere Grenze der Gitterenergie darstellen.

Es ist außerdem nicht sicher, auf welche Modifikation sich die experimentell bestimmte Kristallisationswärme bezieht<sup>18</sup>, die Größenordnung kommt aber richtig heraus.

<sup>17</sup> Vom Verf. (l. c.) wird die hexagonale Modifikation als  $\beta$ -Quarz bezeichnet.

<sup>18</sup> Die Abweichung kann auch durch den Umstand bedingt sein, daß die Kraftfelder der Ionen nicht ganz zentralsymmetrischer Natur sind, wie vorausgesetzt, bzw. nicht rein heteropolar, worauf die Abweichungen zwischen dem berechneten und beobachteten Wert des Achsenverhältnisses

Nach der obigen Formel berechnen wir die Gitterenergie für Adular ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) mit Hilfe der Werte:

$$\begin{aligned} S_{\text{K}} &= 1,15 \text{ Volt}, S_{\text{Al}} = 2,72 \text{ Volt}, 3 S_{\text{Si}} = \text{ca. } 12 \text{ Volt}, J_{\text{K}} \div = 4,32 \text{ Volt}, \\ J_{\text{Al}} + 3 &= 53 \text{ Volt}, 3 J_{\text{Si}} + 4 = 306 \text{ Volt}, 4 D_{\text{O}_2} = 22,4 \text{ Volt}, 8 E_{\text{O}^{--2}} \\ &= 16,4 \text{ Volt zu } U = Q \div 385,2 \text{ Volt} = (Q \div 8860) \text{ k cal/Mol.} \end{aligned}$$

Die Bildungswärme von Adular aus den Elementen erhalten wir nach:

$$2 [\text{K}]_{\text{krist.}} + 2 [\text{Al}]_{\text{krist.}} + 6 [\text{Si}]_{\text{krist.}} + 8 (\text{O}_2)_{\text{Gas}} = 2 [\text{KAlSi}_3\text{O}_8]_{\text{krist.}} \div 2 Q \\ = [\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2]_{\text{krist.}} \div 2 Q$$

Andererseits ist nach den Tabellen im Landolt-Börnstein:

$$\begin{aligned} 2 [\text{K}]_{\text{krist.}} + \frac{1}{2} (\text{O}_2) &= [\text{K}_2\text{O}]_{\text{krist.}} \div 86,8 \text{ k cal/Mol} \\ 2 [\text{Al}]_{\text{krist.}} + \frac{3}{2} (\text{O}_2) &= [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{amorph?}} \div 380,2 \text{ k cal/Mol} \\ [\text{Si}]_{\text{krist.}} + (\text{O}_2) &= [\text{SiO}_2]_{\text{krist.}} \div 191 \text{ k cal/Mol} \\ [\text{SiO}_2]_{\text{amorph}} &= (\text{SiO}_2)_{\text{krist.}} \div 2,21 \text{ k cal/Mol (18}^0\text{)} \end{aligned}$$

und nach Mulert für die Bildungswärme  $Q^*$  des Adulars aus den Oxyden:

$$[\text{K}_2\text{O}]_{\text{krist.}} + [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{amorph}} + 6 [\text{SiO}_2]_{\text{amorph}} = [\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2] \div Q^* \\ Q^* = 131,2 \text{ k cal/Mol (18}^0\text{)}$$

Mithin wird  $2 Q = Q^* + 86,8 + 380,2 + 6 \times (191 - 2,21) =$   
ca. 1731 k cal 2Mol, also  $Q = 865 \text{ k cal/Mol (KAlSi}_3\text{O}_8)$ .

Mit Benutzung dieses Wertes  $Q = 865 \text{ k cal Mol}$  erhalten wir als Gitterenergie für Adular  $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]_{\text{krist.}}$  (nach S. 283),

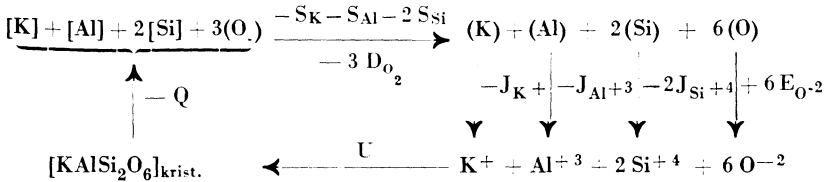
$U = 865 + 8860 = 9725 \text{ k cal Mol}$ , wobei wieder zu berücksichtigen ist, daß dieser Wert etwas kleiner als die wahre Gitterenergie  $U_0$  bei  $T = 0$  sein wird, weil die Daten nicht auf den absoluten Nullpunkt reduziert wurden.

Für Mikroklin berechnen wir mit Hilfe des von Mulert (59) angegebenen Wertes für die Bildungswärme aus den Oxyden:  $Q^* = + 104,2 \text{ k cal/Mol}$ , die Bildungswärme  $Q$  aus den Elementen:

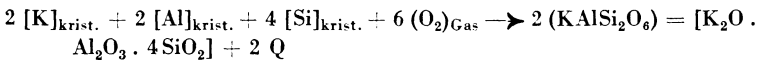
$2 Q = (Q^* \div 1600) \text{ k cal/2 Mol}$ , mithin  $Q = \text{ca. } 852 \text{ k cal/Mol}$ . Die Gitterenergie wird  $U_{\text{Mi}} = 852 + 8860 = 9712 \text{ k cal/Mol}$ , also nur wenig kleiner als beim Orthoklas. Bestehen die Mulert'schen Angaben zu Recht, so würde auch daraus folgen, daß Orthoklas und Mikroklin nicht strukturell völlig identisch sind.

Zum Vergleich seien noch Gitterenergie und Bildungswärme für Leucit ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) berechnet: Aus dem Kreisprozeß

sowie des Sauerstoffparameters hinweisen. Es käme dann noch eine Deformationsenergie in Frage. Hiezu kommt, daß der Wert für die Sublimationswärme des Si nicht ganz sicher ist, doch würde sich der Fehler in kleinen Grenzen halten.



folgt  $U = Q + (S_{\text{K}} + S_{\text{Al}} + 2 S_{\text{Si}}) + 3 D_{\text{O}_2} + (J_{\text{K}^+} + J_{\text{Al}^{+3}} + 2 J_{\text{Si}^{+4}} - 6 E_{\text{O}^{-2}})$  und mit den Werten der Tabelle:  $U = (Q + 6400) \text{ k cal Mol}$ . Die Bildungswärme  $2 Q$  aus den Elementen nach dem Reaktionsschema:



folgt mit Hilfe der Bildungswärmen der Oxyde (vgl. oben) und dem von O. Mulert experimentell aus der Lösungswärme gefundenen Wert der Bildungswärme von Leucit aus den Oxyden ( $Q^* = 101,8 \text{ k cal Mol}$  bei  $18^\circ$ ) zu  $2 Q = 101,8 + 86,8 + 380,2 + 755,2 = 1324 \text{ k cal Mol K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$  bezw.  $Q = 662 \text{ k cal Mol KAlSi}_2\text{O}_6$ ; mithin  $U = 6400 + 662 = 7062 \text{ k cal Mol}$ .

Es ist nicht zu erwarten, daß diese Werte genau sind, da die einzelnen Bildungswärmen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurden und eine exakte Reduktion auf gleiche tiefe Temperatur wegen der Unkenntnis des Verlaufs der spezifischen Wärme kaum zur Zeit möglich ist.

## 2. Beziehungen zwischen Gitterenergie und Ionenabstand bzw. -größe

Es wäre interessant, die Gitterenergie mit dem aus der Raumgitterstruktur des Adular berechneten Wert zu vergleichen, wobei wir den Wert von  $U$  zu verdoppeln haben, da in der kleinsten Elementarzelle zwei Moleküle  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  enthalten sind; leider verbietet die Kompliziertheit der Struktur vorläufig noch eine genaue Rechnung. Daß in obigem aber die richtige Größenordnung getroffen wurde, erkennt man durch folgende rohe Abschätzung: Für ein Ionengitter läßt sich die potentielle Energie ( $-\phi_0 = U = \text{Gitterenergie}$ ) nach M. Born in der Form ausdrücken:

$$U = -\phi_0 = 279,1 \frac{\sigma}{p} \cdot z^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{\rho}{M}\right)^{1/3} \text{ in k cal/Mol.}$$

Darin ist  $\sigma$  die Madelung'sche Konstante, welche von der geometrischen Anordnung der Ionen im Kristall abhängt,  $p$  die Zahl der Moleküle in der primitiven Zelle,  $z$  die Wertigkeit der Ionen,  $n$  der Abstoßungsexponent,  $\rho$  die Dichte und  $M$  das Molekulargewicht (4).

Für die Gitterenergie des Steinsalzes NaCl berechnet sich hieraus mit  $n = 9$ ,  $M = 58,3$ ,  $\rho = 2,17$ ,  $z = 1$ ,  $p = 1$ ,  $\sigma = 2.202$  der Wert 181 k cal Mol.

Schreiben wir die Gleichung in der Form:

$$U = 342 \cdot z \cdot \frac{\sigma'}{w_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ k cal Mol,}$$

worin die Madelung'sche Konstante  $\sigma'$  auf den kürzesten Ionenabstand  $w_0$  bezogen ist, so zeigt sich aus einer Übersicht über die verschiedenen Gittertypen, daß der Madelung'sche Faktor, soweit theoretisch berechnet, in erster Näherung von der Zahl der Ionen im Kristall und erst in zweiter Näherung von der speziellen Gitteranordnung abhängt. Wir können daraus eine Regel herleiten, welche sich zur Abschätzung der Gitterenergie von Silikaten wenigstens der Größenordnung nach geeignet erweist.

Tabelle 8.

Madelung'sche Faktoren für Typen AX und AX<sub>2</sub>.

[Nach M. Born (4).]

Gitter	Typ AX	K. Z.	$\sigma$	Gitter	Typ AX <sub>2</sub>	K. Z.	$\sigma'$
Caesiumchlorid . . .	CsCl	8,8	1,763	Flußspat . . .	CaF <sub>2</sub>	8,4	5,039
Steinsalz . . .	NaCl	6,6	1,7476	Rutil . . .	TiO <sub>2</sub>	6,3	4,82
Zinkblende . . .	ZnS	4,4	1,639	Anatas . . .	TiO <sub>2</sub>	6,3	4,80
Wurtzit . . .	ZnS	4,4	1,64	Cuprit . . .	Cu <sub>2</sub> O	2,4	4,115
				$\alpha$ -Quarz . .	SiO <sub>2</sub>	4,2	4,4394

[Für Typ AX<sub>3</sub>  $\sigma' \sim 9,5$ , für Typ AX<sub>4</sub>  $\sigma' \sim 15,4$  nach Rabinowitsch und Thilo (61).]

Daraus ist zu ersehen, daß  $\sigma'$  beim Typus AX im Mittel 1,70, beim Typus AX<sub>2</sub> im Mittel 4,70 beträgt. Polymorphe Modifikationen haben nur wenig verschiedene Werte von  $\sigma'$ , d. h. fast dieselbe Gitterenergie, andererseits zeigt sich eine

deutliche Abnahme von  $\sigma'$  mit abnehmender Koordinationszahl, entsprechend dem allmählichen Übergang von der rein heteropolaren Bindung (beim CsCl und CaF<sub>2</sub>) zur unpolaren Bindung. Wählen wir für  $\beta$ -Quarz entsprechend dem Wert von Cuprit:  $\sigma' \sim 4,11$ , so erhalten wir mit dem Abstoßungsexponenten  $n = 5$  (wie bei ZnS) und  $z = 2$  (für O<sup>-2</sup>-Ion) für die Gitterenergie:

$$U = \frac{342 \cdot 2^2 \cdot 4,11}{1,61} \left(1 - \frac{1}{5}\right) = 2800 \text{ k cal/Mol SiO}_2,$$

was mit dem beobachteten Wert 2662 k cal (vgl. S. 185) genügend übereinstimmt. Mit  $\sigma' = 4,4394$  und  $n = 8$  kommt der Wert von Hylleraas  $U = 3247$  k cal/Mol heraus.

Nach obigem und mit Benutzung, daß formal der Kalifeldspat  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  aus  $\text{Si}_4\text{O}_8$  durch Ersetzung von  $\text{Si}^{+4}$  durch  $\text{Al}^{+3}$  im Verhältnis 3 : 1 hervorgeht, wobei die elektrische Neutralität durch Anlagerung eines  $\text{K}^+$ -Ions erzielt wird, sowie auf Grund des prinzipiell ähnlichen Aufbaues beider Strukturen, würde als obere Grenze für die Gitterenergie von 1 Mol  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  die Gitterenergie von 4 Mol  $\text{SiO}_2$ :  $U = 4 \times 2662 \leq 10\,648$  k cal sich ergeben, während experimentell der Wert  $\bar{U} = 9725$  gefunden wurde. Der niedrigere Wert hängt damit zusammen, daß das substituierte  $\text{Al}^{+3}$ -Ion eine um Eins kleinere Ladung als das  $\text{Si}^4$ -Ion hat, doch soll dies hier nicht weiter verfolgt werden.

Entsprechend finden wir als obere Grenze für die Gitterenergie von Nephelin und Leucit (bzw. Phakelit und Analcim) unter Voraussetzung ähnlichen Aufbaues aus  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern [was für Nephelin und Analcim experimentell nachgewiesen wurde (91, 92, 101)], die Werte

$$\text{Nephelin: } U(\text{NaAlSiO}_4) \leq 2 \times U_{\text{Quarz}} \leq 5324 \text{ k cal/1 Mol,}$$

$$\text{Leucit: } U(\text{KAlSi}_2\text{O}_6) \leq 3 \times U_{\text{Quarz}} \leq 7986 \text{ k cal/1 Mol,}$$

während im letzteren Falle der Wert:  $U = 7062$  direkt berechnet wurde. Die Abweichung wird um so größer, je mehr Si durch Al ersetzt wird, sie beträgt beim Orthoklas:  $10\,648 - 9735 = 913$  k cal 1 Mol  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , beim Leucit:  $7986 - 7052 = 934$  k cal 1 Mol  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ . Bei sehr hoch silifizierten Alumosilikaten sollte man daher eine starke Annäherung der Gitterenergie (bezogen auf 1 g—Äquivalent Si) an diejenige

von Quarz erwarten, da der Einfluß des substituierten Al dann immer kleiner wird.

Andererseits ergibt sich eine untere Grenze für die Gitterenergie, wenn man bedenkt, daß die Gitterenergie eines Silikats größer als die Summe der Gitterenergien der einzelnen Oxyde sein muß, falls das erstere gegenüber den einzelnen Oxyden stabil sein soll.

Dies folgt einfach aus der Betrachtung der entsprechenden Kreisprozesse (vgl. S. 282)

$$U(K_2Al_2Si_6O_{16}) - U(K_2O) - U(Al_2O_3) - 6U(SiO_2) = Q(K_2Al_2Si_6O_{16}) - \Sigma Q,$$

wo  $\Sigma Q$  die Summe der Bildungswärmen der entsprechenden Oxyde ist. Da nun wenigstens für die Temperatur  $T = 0$  (und Druck  $p \sim 0$ ) für Stabilität erforderlich ist, daß

$$Q_{\text{Silikat}} > \Sigma Q_{\text{Oxyde}},$$

so muß unter sonst gleichen Bedingungen

$$U_{\text{Silikat}} > \Sigma U_{\text{Oxyde}}$$

sein.

Tabelle 9.

Vergleichende Übersicht über die berechneten Gitterenergien und Bildungswärmen gegenüber den freien Oxyden bei verschiedener Silifizierungsstufe.

Mineral	Formel	$\frac{1}{2} \Sigma U_{(Oxyde)}$ k cal/Mol	U ber. k cal/Mol	$\frac{1}{2} \Sigma Q_{(Oxyde)}$ k cal/Mol	Q ber. k cal/Mol
Quarz . . . . .	SiO <sub>2</sub>	—	2 662	—	191
Eukryptit . . . .	LiAlSiO <sub>4</sub>	4 341	(4 450)	452	(526)
Spodumen . . . .	LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7 003	(7 123)	643	(707)
(Lithionfeldspat)	LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ?	9 665	(9 796)	834	(888)
Petalit . . . . .	LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	12 327	(12 469)	1025	—
Nephelin . . . . .	NaAlSiO <sub>4</sub>	4 325	(4 434)	432	(506)
Natronleucit . . .	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6 987	(7 107)	623	(707)
Albit . . . . .	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9 649	(9 780)	814	(898)
Kaliophililit . . .	KAlSiO <sub>4</sub>	4 270	(4 379)	425	(459)
Leucit . . . . .	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6 932	7 052	616	662
Orthoklas . . . .	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9 594	9 725	807	865

(Eingeklammerte Zahlen extrapoliert und daher nur ganz rohe Schätzungen.)

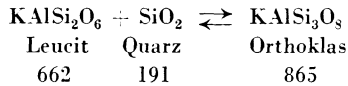
Aus den entsprechenden Kreisprozessen folgt ferner bei Anlagerung von 1 Mol Si<sub>2</sub>:

$$U(\text{Leucit}) - U(\text{Kaliophililit}) - U(\text{Quarz}) = Q(\text{Leucit}) - Q(\text{Kaliophililit}) - Q(\text{Quarz})$$

$$U(\text{Orthoklas}) - U(\text{Leucit}) - U(\text{Quarz}) = Q(\text{Orthoklas}) - Q(\text{Leucit}) - Q(\text{Quarz}) \text{ usw.}$$



Betrachten wir die Reaktion:



und schreiben die Bildungswärme der Verbindungen aus den Elementen an, so sehen wir, daß bei niedrigen Temperaturen, auf die sich die angegebenen Werte beziehen, Orthoklas gegenüber Leucit + freiem Quarz stabil ist, da eine + Wärmetönung von ca. 12 kcal/Mol Orthoklas auftritt. Bei hohen Temperaturen kann wegen des verschiedenen Verlaufs der spezifischen Wärmen der geringe Unterschied ev. verschwinden oder sogar negativ werden, so daß dann die Reaktion von rechts nach links verläuft. Damit würde die bekannte inkongruente Schmelzung des Kalifeldspats (bei 1200°) bzw. die Bildung des „Pseudoleucits“ als Erstausscheidung in orthoklasreichen Magmen (bes. in quarzarmen Oberflächengesteinen) im Einklang stehen.

### 3. Gitterenergie und Bildungswärmen bei verschiedener chemischer Substitution.

Für die Änderung der „chemischen Kräfte“ bei der Substitution von Atomen bzw. Ionen in einer chemischen Verbindung ist die Änderung der „freien Energie“ maßgebend. Bei Abnahme der freien Energie verläuft der Vorgang freiwillig. Für die folgenden Überschlagsrechnungen genügt es, die Änderung der Gesamtenergie, also die Bildungswärmen, zu betrachten [vgl. H. G. Grimm und K. F. Herzfeld (11)].

Die Bildungswärmen der Feldspäte sind meines Wissens noch nicht systematisch erforscht worden, so daß zur Beurteilung der Stabilitätsverhältnisse bei diesen Mineralien vorläufig ein indirekter Weg eingeschlagen werden muß. Es wurde versucht, in ähnlicher Weise, wie es bei einer großen Reihe von einfachen isomorphen Salzen ein- und zweiwertiger Metalle von H. G. Grimm angegeben wurde (67), Anhaltspunkte aus den Differenzen der Gitterenergien und Bildungswärmen zu finden.

Aus dem Kreisprozeß ergab sich die Formel bei Typus Kalifeldspat bzw. Natronfeldspat ( $\overset{+}{M}$  = einwert. Kation):

$$U = Q + (S_M^I + S_{Al} + 3 S_{Si}) + (4 D_{O_2} - 8 E_O) + (J_{M^+} + J_A + 3 + 3 S_{Si+4})$$

beim Typus Anorthit ( $M^II =$  zweiwertiges Metall) bzw.

$$U = Q + (S_M^{II} + 2 S_{Al} + 2 S_{Si}) + (4 D_{O_2} - 8 E_O) - (J_{M^{+2}} + 2 J_{Al^{+3}} + 2 J_{Si+4})$$

Unter Annahme, daß sich bei Variationen der Kationen der Gittertypus nicht wesentlich ändert, wenn auch geringfügige Verzerrungen der Atomlagen eintreten mögen, was durch die Erfahrung bestätigt wird, folgt durch Differenzbildung a) bei Substitution eines einwertigen Kations ( $M^+$ ) durch ein anderes:

$$U(M^I, Al) - U(K, Al) = Q(M^I, Al) - Q(K, Al) + [(S_M^I - S_K) + (J_{M^+} - J_{K^+})]$$

b) bei Variation des dreiwertigen Kations ( $M^{+3}$ ):

$$U(K, M^{III}) - U(K, Al) = Q(K, M^{III}) - Q(K, Al) + [(S_M^{III} - S_{Al}) + (J_{M^{+3}} - J_{Al^{+3}})]$$

c) bei Variation des zweiwertigen Kations im Anorthittypus:

$$U(M^{II}, Al) - U(Ca, Al) = Q(M^{II}, Al) - Q(Ca, Al) + [(S_M^{II} - S_{Ca}) + (J_{M^{+2}} - J_{Ca^{+2}})]$$

d) bei gleichzeitiger Variation von  $M^+ + Si^{+4} \rightarrow M^{II} + Al^{+3}$ , wie beim Übergang vom Albit zum Anorthit:

$$U(M^I, Al) - U(M^{II}, Al) = Q(M^I, Al) - Q(M^{II}, Al) + [(S_M^I - S_M^{II}) + (J_{M^+} - J_{M^{+2}})] + [(S_{Si} - S_{Al}) + (J_{Si^{+4}} - J_{Al^{+3}})]$$

a) Variation der einwertigen Ionen im Orthoklasstypus ( $M^I M^{III} Si_3 O_8$ ).

In der Tabelle 10 sind für eine Anzahl in Frage kommender Ionen die Differenzen der Sublimationswärmen und Ionisierungsenergien bei Variation des einwertigen Kations im Kalifeldspattypus berechnet und das Summenglied  $\Sigma \Delta [(S_M - S_K) + (J_M^+ - J_{K^+})]$  in kcal Mol angegeben. Wären die Bildungswärmen oder die Gitterenergien der verschiedenen möglichen Feldspäte bekannt, so könnten mit Benutzung der Werte für Kalifeldspat die entsprechenden Größen U bzw. Q berechnet werden.

Dieses wird hier auf indirektem Wege versucht, da sich innerhalb isomorpher Reihen nach den von Grimm (67) aufgestellten Regeln die Gitterenergie nur relativ wenig ändert, was ins-

besondere bei Salzen mit Ionen gleicher Außenschale nach Born und Landé aus dem Zusammenhang zwischen Gitterabstand und Gitterenergie folgt. Im allgemeinen gilt bei den Variationen der Alkali-Ionen, daß die Gitterenergie in der Reihenfolge vom Li zum Cs (etwas) mit wachsendem Kationenradius abnimmt (ebenso in der Reihenfolge Mg, Ca, Sr, Ba)<sup>19</sup>. In erster Näherung können wir für die Überschlagsrechnung die Gitterenergie für den Kalifeldspattypus konstant und gleich dem oben gefundenen Wert von 9594 k cal Mol setzen. Damit berechnen wir die in Spalte 6 der Tabelle 10 angegebenen Bildungswärmen der möglichen Alkalifeldspäte mit Al-Basis aus den Elementen. Um einen Überblick über die Stabilität zu gewinnen, vergleichen wir diese Werte mit den Summen der Bildungswärmen der entsprechenden freien Oxyde in äquivalenten Mengen, die aus den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923) entnommen wurden; sie gelten für die Bildung des kristallisierten Oxyds aus dem kristallinen Metall und gasförmigen Sauerstoff und wurden z. T. durch direkte Verbrennung in der Bombe erhalten (68):

[Li <sub>2</sub> O] = 143 k cal/Mol	[Cu <sub>2</sub> O] = 41 k cal/Mol	[Ti <sub>2</sub> O] = 42 k cal/Mol
[Na <sub>2</sub> O] = 101 ..	[Ag <sub>2</sub> O] = 6 ..	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] = 380 ..
[K <sub>2</sub> O] = 87 ..	[Au <sub>2</sub> O] = ? ..	[SiO <sub>2</sub> ] = 191 ..
[Rb <sub>2</sub> O] = 84 ..		
[Cs <sub>2</sub> O] = 83 ..		

Wegen der Verdoppelung des Formelgewichts müssen wir die Werte von 2 Q mit den Werten der Oxydsommen vergleichen und können ganz roh abschätzen, ob das Silikat gegenüber den freien Oxyden stabil ist, wenn  $2 Q > \Sigma \text{Oxyde}$  ist<sup>20</sup>. Bei typischen Salzen (Halogeniden, Oxyden, Sulfiden) ist nach Grimm und Herzfeld (11) sicher, daß die freie Energie abnimmt, wenn eine positive Wärmetönung von mehr als ca. 15 k cal/g-Atom Anion auftritt. Bei den wirklich beobachteten stabilen einfachen Verbindungen sind aber die Bildungswärmen vielfach größer (zwischen 30—400 k cal/Mol), so daß

<sup>19</sup> Der Einfluß der Polarisierbarkeit der Anionen O<sup>-2</sup> durch die Kationen wächst mit steigender Kationenladung und abnehmendem Kationenradius, kann bei der geringen Polarisierbarkeit von O<sup>-2</sup> vorläufig vernachlässigt werden.

<sup>20</sup> Aus diesem Grunde spielt die Abhängigkeit der Bildungswärmen von der Temperatur bei unseren überschlägigen Berechnungen keine Rolle.

Tabelle 10.

Differenzen der Sublimationswärmern und Ionisierungsspannungen der einwertigen Metalle bzw. Ionen und die Bildungswärmen der Feldspäte vom Orthoklastypus verglichen mit den Summen der Bildungswärmen der entsprechenden freien Oxyde.

Metall	$S_M - S_K$ Volt	$J_M - J_K$ Volt	$\Sigma J$ Volt	$\Sigma J$ k cal	$Q$ k cal/Mol für $U = U_{or}$	$2 Q$	$\Sigma$ Oxyde k cal Mol	
Li . . .	0,83	1,05	1,88	48,2	817	1634	1669	—
Na . . .	0,16	0,80	0,96	22,0	843	1686	1627	—
K . . .	0	0	0	0	865	1730	1613	—
Rb . . .	—0,07	—0,16	—0,23	— 5,3	870	1740	1610	—
Cs . . .	—0,09	—0,44	—0,53	—12,2	877	1754	1609	+
Cu . . .	2,15	3,37	5,52	127	738	1476	1567	—
Ag . . .	1,64	3,22	4,86	112	753	1406	1532	—
Au . . .	2,46	4,93	7,39	169	696	1392	1526 ?	—
Tl . . .	0,75	1,76	2,51	58	807	1614	1568	+

wir im Hinblick auf die große Beständigkeit der Feldspäte in der Natur annehmen können, daß ihre Bildungswärme aus den Elementen mindestens 100—200 k cal Mol größer ist, als die der entsprechenden freien Oxyde.

Wir erkennen aus der Tabelle 10, daß reine Cu-, Ag-, Au-Feldspäte gegenüber den oxydischen Komponenten instabil sind. Auch der reine Li-Feldspat scheint instabil zu sein, während der Tl-Feldspat stabil sein könnte. In der Tat wurden in der Natur die erstgenannten Feldspäte nie beobachtet, dagegen ist ein Tl-Gehalt im Kalifeldspat mindestens spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Anm. 21 auf S. 295). Wenn auch Li im Feldspat gefunden wurde, so ist zu berücksichtigen, daß ein gewisser isomorpher Ersatz erfahrungsgemäß möglich ist, auch wenn die reinen Komponenten selbst nicht stabil sind. Wegen der Gleichsetzung der Gitterenergien mit der von Kalifeldspat sind die angegebenen Werte bei Rb- und Cs-Feldspat als maximale Werte, beim Li- und Na-Feldspat als minimale Werte zu betrachten, da die Gitterenergie mit wachsendem Kationenradius etwas abnehmen wird, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Maße, wie bei binären Salzen beobachtet wurde (vgl. Tab. 9 S. 290). Aber auch wenn z. B. beim Cu-Feldspat die Bildungswärme um 100 k cal/Mol größer wäre

infolge einer entsprechend höheren Gitterenergie gegenüber Kalifeldspat, so würde das Ergebnis qualitativ kaum anders sein. Ähnliches gilt für den Li-Orthoklas.

b) Variation der zweiwertigen Ionen im Anorthittypus.

Dieses bemerkenswerte Ergebnis der Überschlagsrechnung, welches jedenfalls der Größenordnung nach richtig sein dürfte, berechtigt dazu, in ähnlicher Weise auch die Gitterenergien und Bildungswärmen im Anorthittypus bei Variation der zweiwertigen Ionen abzuschätzen. Hier ergibt sich die Schwierigkeit, daß bisher die Bildungswärme dieser Feldspate aus den Elementen nicht experimentell abgeleitet wurde. Es wurde folgender Ausweg versucht: Die Differenzen (vgl. S. 292)

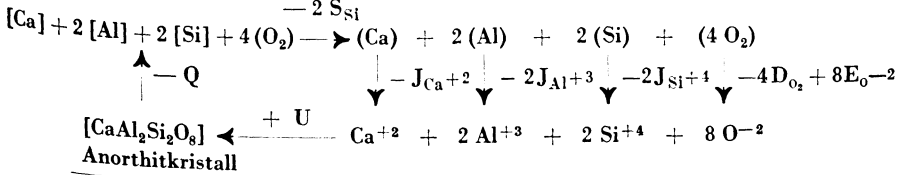
$$Q(\overset{n}{M}Al) - Q(CaAl) = -[(S_M^n - S_{Ca}) + (J_{M^{+2}} - J_{Ca^{+2}})] + U(\overset{n}{M}, Al) - U(Ca, Al)$$

wurden gegenüber dem Anorthit mit Hilfe der bekannten Sublimations- und Ionisierungsenergien der zweiwertigen Metalle (bezw. solcher Metalle, die zweiwertige Ionen bilden können) berechnet und in der Spalte 5 der Tabelle 11 als  $\Sigma \Delta$  in k cal/Mol eingetragen. Andererseits wurden aus den Bildungswärmen der zweiwertigen Oxyde die entsprechenden Summen bei äquivalenter Zusammensetzung berechnet unter Benutzung folgender Werte (59):

[BeO] = (180) k cal/Mol	[Zr.O] = 85 k cal/Mol	[Mn.O] = 91 k cal/Mol
[MgO] = 144 ..	[CdO] = ca. 63 ..	[FeO] = 66 ..
[CaO] = 131 ..		[CoO] = 58 ..
[SrO] = 128 ..		[NiO] = 58 ..
[BaO] = 124 ..		[PbO] = 53 ..

Mit Hilfe eines Kreisprozesses der Bildung von 1 Mol Anorthit (Ca Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>) aus den Elementen

$$\begin{aligned} & - S_{Ca} \\ & - 2 S_{Al} \\ & - 2 S_{Si} \end{aligned}$$



<sup>21</sup> A. de Gramont (69) fand in Mikroklinen von Madagaskar außer Rubidium spektroskopisch noch Caesium, Gallium und Thallium. Nach

folgt:

$$U_{An} = Q_{An} + S_{Ca} + 2 S_{Al} + 2 S_{Si} + J_{Ca+2} + 2 J_{Al+3} + 2 J_{Si+4} + 4 D_{O_2} - 8 E_{O^{2-}}$$

in Volt:            1,7        5,2        ~ 8        17,9        106        204        22,4        16,4

mithin  $U_{An} = Q_{An} + 348,8 \text{ Volt} = (Q_{An} + 8000) \text{ k cal/Mol}$ .

Wäre die molare Gitterenergie  $U_{An} = U_{Or} = 9735$ , d. h. gleich derjenigen von Orthoklas, so käme der viel zu hohe Wert  $Q_{An} = 1735$  heraus. Infolgedessen muß  $U_{An} < U_{Or}$  sein. Dies folgt aus den Betrachtungen auf S. 289, da der Eintritt von  $2 Al^{+3}$  an Stelle von  $2 Si^{+4}$  die Gitterenergie erheblich herabsetzen wird. Da jedenfalls die Bildungswäre des Anorthits größer als  $893 \text{ k cal Mol CaO} \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  sein muß, wie aus dem Vergleich mit der Summe der freien Oxyde in Tab. 11 folgt, so muß  $Q_{An} > 893$  sein, d. i.  $U_{An} > 8893 \text{ k cal Mol}$ , also:

$$9735 > U_{An} > 8893 \text{ k cal/Mol}$$

Um  $Q_{An}$  noch nach oben abzugrenzen, gehen wir von der begründeten Annahme aus (s. u.), daß der reine Mg-Anorthit gegenüber den Oxyden instabil ist, wonach gemäß Tab. 11 folgt:

$$Q_{An} - 110 < 906, \text{ d. h. } Q_{An} < 1016 \text{ k cal/Mol},$$

also gibt:

$$1016 < Q_{An} < 893 \text{ k cal/Mol}$$

Nehmen wir an, daß der richtige Wert etwa in der Mitte liegt, was wenigstens der Größenordnung nach stimmen dürfte, d. h. setzen wir  $Q_{An} = 954 \text{ k cal}$ , so können wir an Hand der Tab. 11 weitere Abschätzungen machen.

Der Vergleich der so gefundenen Zahlen in Spalte 7 mit den Werten für die Summen der Bildungswärmen der entsprechend freien Oxyde zeigt sofort die Instabilität des Be- (und Mg-) Anorthits, sowie des Zn-, Cd-, Hg-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-Anorthits gegenüber den freien Oxyden <sup>22, 23, 24</sup>. Dagegen sind die

W. Vernadsky sind in den Orthoklasen von Mursinka und Schaitanka Rb und Cs in gewichtsanalytischen Mengen enthalten. Li und Tl spektroskopisch. (Bull. de l'Acad. de Sc. St. Petersb. 3. 163. 1909.)

<sup>22</sup> Allerdings soll sich nach H. Schulze und A. Stelzner (74) in den Wandungen eines Zinkofens ein Zinkanorthit gebildet haben, neben Gahnit und Willemit.

<sup>23</sup> Vgl. C. Doelter (19, S. 988): „Mit Sicherheit ist ein Mg-Anorthit nicht dargestellt worden und man kann annehmen, daß ein solcher sich jedenfalls durch Instabilität auszeichnet. Es wäre aber immerhin denkbar,

Tabelle 11.

Bildungswärmen der Feldspäte vom Anorthittypus verglichen mit den Summen der Bildungswärmen der entsprechenden Oxyde bei Variation des zweiwertigen Metalls.

(Werte nur geschätzt.)

Metall	$S_M^II - S_{Ca}$	$J_M^II - J_{Ca}$	$\Sigma J$ Volt	$\Sigma J$ k cal	$\frac{Q}{\text{für } U=U_{Or}}$ k cal/Mol	$\Sigma Oxyde$ kcal/Mol	
Be . . . . .	~ 0,10	+ 9,7	~ 9,8	~ 226	728	942	—
Mg . . . . .	0,07	+ 4,7	+ 4,77	+ 110	844	906	—
Ca . . . . .	0	0	0	0	954	893	+
Sr . . . . .	~ 0	— 1,2	~ — 1,2	~ — 28	982	890	+
Ba . . . . .	~ 0	— 2,8	~ — 2,8	~ — 65	1019	886	+
Zn . . . . .	— 0,30	+ 9,3	+ 9,0	+ 207	747	847	—
Cd . . . . .	— 0,49	+ 7,9	+ 7,4	+ 170	784	825	—
Hg . . . . .	— 0,90	+ 11,2	+ 10,3	+ 238	716	~ 783	—
Mn . . . . .	+ 1,01	+ 5,2	+ 6,21	+ 143	811	853	—
Fe . . . . .	+ 2,96	+ 6,4	+ 7,36	+ 170	784	828	—
Co . . . . .	+ 2,84	+ 7,1	+ 9,94	+ 228	728	820	—
Ni . . . . .	+ 2,68	+ 7,9	+ 10,58	+ 243	711	820	—
Pb . . . . .	+ 0,50	+ 4,5	+ 4,55	+ 105	849	815	+

Ca-, Sr-, Ba- und auch Pb-Anorthite durch Stabilität ausgezeichnet<sup>25, 26</sup>. Es wurden dabei wieder die Gitterenergien

daß kleine Beimengungen eines solchen im Anorthit möglich sind, oder aber das MgO in fester Lösung von dem Anorthit-Silikat aufgenommen werden kann. Der Gehalt an diesem Bestandteil ist in vielen Anorthiten auffallend groß.“ Die Frage bleibt offen, trotz der anscheinend positiven Versuche von M. Schmidt (70).

<sup>24</sup> Versuche von C. Doelter (19), durch Zusammenschmelzen entsprechender äquivalenter Mengen einen Eisenanorthit herzustellen, liefen negativ, nach Untersuchungen von F. Becke bestanden die gebildeten Kristalle aus Wollastonit. Dagegen liegt möglicherweise im Babingtonit eine isomorphe Mischung mit dem Silikat  $CaFe_2Si_2O_8$ , wie S. Hillebrand (71) aus der verblüffenden Ähnlichkeit der Kristalle und des Achsenverhältnisses mit Anorthit vermutete:

Babingtonit a : b : c = 0,6845 : 1 : 0,5716,  $\alpha = 90^\circ 43'$   $\beta = 115^\circ 44'$   $\gamma = 93^\circ 48'$   
 Anorthit a : b : c = 0,6347 : 1 : 0,5501,  $\alpha = 90^\circ 13'$   $\beta = 115^\circ 55'$   $\gamma = 91^\circ 12'$

Auch die Spaltbarkeit ist ähnlich.

<sup>25</sup> Anorthite mit Barium, Strontium und Blei wurden von F. Fouqué und A. Michel-Levy (72) aus dem Schmelzfluß dargestellt.

<sup>26</sup> Über die mangelhafte Mischbarkeit von Ba-Anorthit mit Ca-Anorthit vgl. E. Dittler (73).

der mit Anorthit isomorphen möglichen Feldspäte gleich der des Anorthits angenommen, in Wirklichkeit müßten aber die Gitterenergien vom Mg- bis zum Ba-Anorthit abfallen, so daß die für Ba- und Sr-Feldspat berechneten Werte zu hoch, die von Be- und Mg-Feldspat berechneten Werte möglicherweise etwas zu niedrig sind. Auch unter Berücksichtigung dessen würde wohl ein Be-Feldspat kaum in der Natur stabil sein (vgl. 19). Beim Mg-Anorthit könnte man zweifelhaft sein, es sind auch mehrfach bereits früher die Existenzmöglichkeiten eines Mg-Feldspates diskutiert worden [vgl. die Angaben bei Doelter (19) S. 988]. Andererseits würde die Erniedrigung der wahren Bildungswärmen gegenüber den hier geschätzten Werten insbesondere beim Ba-Feldspat darauf hindeuten, daß der Ba-Anorthit in der Natur nicht besonders stabil sein kann, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß auch andere Modifikationen [Celsian und die neue hexagonale Modifikation von E. Dittler (73)] existieren.

Allgemein sei noch betont, daß die Bildungswärme für Anorthit höher herauskommt als die von Albit und Orthoklas, was mit den Erfahrungen in der magmatischen Ausscheidungsfolge übereinstimmt und was eine gewisse Analogie zu dem Verhalten der binären Salze ein- und zweiwertiger Elemente bildet. Es sollen jedoch hier noch keine weiteren Schlüsse auf die relative Stabilität dieser drei Feldspattypen zueinander gezogen werden, wenn auch diese Frage von petrographisch sehr großem Interesse ist. An Hand der Tabelle 9 kann der Schluß gezogen werden, daß  $Q$  (Albit)  $>$   $Q$  (Orthoklas) ist.

### c) Variation der drei- und vierwertigen Kationen im Orthoklastypus.

Wegen des Fehlens der experimentellen Unterlagen sollen hier auch die Diskussionen fortbleiben, welche ich im Anschluß an die Gleichungen auf S. 292 beim isomorphen Ersatz der drei- und vierwertigen Ionen unternommen habe. Es sei nur so viel gesagt, daß nach den überschlägigen Berechnungen die Existenz eines Kalifeldspattypus wahrscheinlich gemacht wird, in welchem das dreiwertige Aluminium durch Gallium, Eisen, Vanadium, Chrom, (Titan), Scandium, Mangan und Rhodium



ersetzt ist<sup>27,28</sup>. Dagegen ergeben sich die Bildungswärmen beim Ersatz des Aluminiums durch seltene Erden, soweit an dem sehr lückenhaften Zahlenmaterial feststellbar, anscheinend zu klein, so daß derartige Feldspate wenig wahrscheinlich sind. In der Tat hat man auch bisher unter natürlichen Vorkommen keine darauf hindeutenden Beobachtungen gemacht.

Über die Stabilitätsgrenzen beim Ersatz des vierwertigen Siliciums durch ähnlich gebaute Ionen gleicher Ladung können aus dem gleichen Grunde vorläufig noch keine Aussagen gemacht werden, soweit auf energetische Grundlagen zurückgegriffen werden kann (vgl. S. 303). Aus den ähnlichen Werten der Ionisierungsspannungen und Sublimationsenergien, welche bei den vierwertigen Ionen den Hauptteil der Gitterenergien ausmachen, könnte allenfalls geschlossen werden, daß das Silicium bis zu einem gewissen Grade durch Ge, Sn, Pb, Ti, Zr und gewisse andere vierwertige Schwermetall-Ionen mit ähnlichem Ionenradius ersetzbar ist.

#### d) Variation der drei- und vierwertigen Kationen im Anorthittypus.

In ähnlicher Weise wären die Änderungen der Bildungs- und Gitterenergien der drei- und vierwertigen Kationen im Anorthittypus zu diskutieren. Eine Überschlagsrechnung, die wegen der Unsicherheit und des Fehlens systematischer thermochemischer Daten nicht wiedergegeben werden soll, läßt immerhin erkennen, daß eine charakteristische Abhängigkeit der Bildungswärmen im Anorthittypus sowohl vom Radius des dreiwertigen Ions (an Stelle von  $\text{Al}^{+3}$ ) wie des zweiwertigen Kations (an Stelle von  $\text{Ca}^{+2}$ ) auftritt. Trägt man als Abszissen die Radien der zweiwertigen Ionen, als Ordinaten die Radien

<sup>27</sup> Eisenfeldspat mit der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$  wurde von P. Hautefeuille und H. Perrey (75) hergestellt. Beim Zusammenschmelzen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Kaliumvanadinat und Salpeter entstand zunächst Eisenleucit, der nach monatelangem Erhitzen sich in Eisenorthoklas umwandelte.

<sup>28</sup> Auf Grund der großen Ähnlichkeit der Ionenradien und der Gitterdimensionen von Al- und Ga-Verbindungen hat bereits V. M. Goldschmidt (76) darauf hingewiesen, daß sich das Gallium in allen Mineralien des weitaus häufigeren Aluminiums findet (Tarnung).

der dreiwertigen Ionen auf, so ergibt sich ein begrenztes Zustandsfeld für den Anorthittypus, in welchem die Bildungswärme größer ist als die Summe der oxydischen Komponenten. In horizontaler Richtung scheint die Grenze zwischen  $Cp^{+3}$  und  $Y^{+3}$ ,  $Tl^{+3}$  zu verlaufen, in vertikaler Richtung zwischen  $Ca^{+2}$  und  $Ba^{+2}$ . Insbesondere würden Anorthite mit Ersatz der Tonerde durch seltene Erden instabil sein, nach Eitel und Trömel kristallisiert die Verbindung  $CaY_2Si_2O_8$  tatsächlich bereits im Nephelintypus.

Die angedeuteten überschlägigen Rechnungen und die bemerkenswerte Übereinstimmung mit den mineralogischen Erfahrungen lassen es jedenfalls sehr erwünscht erscheinen, die Verhältnisse genauer zu erforschen, wozu vor allen Dingen eine systematische Untersuchung der Bildungswärmen möglichst zahlreicher Feldspäte und der zugehörigen Oxyde notwendig ist.

Es erscheint auch von großem Interesse, einen Vergleich der Gitterenergien und Bildungswärmen beim Nephelintypus im Vergleich zum Anorthittypus im Hinblick auf die wichtigen Versuche von W. Eitel (77) und Mitarbeitern, insbesondere G. Trömel (78) über die synthetische Herstellung von nephelinähnlichen Mineralien mit seltenen Erden anzustellen.

#### 4. Über die relative Stabilität der Gitterarten der chemischen Bautypen $M_2^I M_2^{III} Si_2 O_8$ und $MM_2^{III} Si_2 O_8$ bei Variation der 1-, 2- und 3-wertigen Kationen in Abhängigkeit von Ionenbau und -größe.

Eine gewisse Bestätigung und Ergänzung erfahren diese vorgenommenen Energiebilanzen durch eine Diskussion der Isomorphieverhältnisse an Hand der Ionenradien und des Ionenbaues in Analogie zu den grundlegenden Untersuchungen von V. M. Goldschmidt an einfacheren Gittertypen. Mit Benutzung des umfangreichen wertvollen Materials von W. Eitel und G. Trömel ergibt eine Übersicht und Prüfung der beobachteten Gittertypen eine Reihe von Folgerungen hinsichtlich der Abhängigkeit des Gittertypus vom ein-, zwei- und dreiwertigen Kation, die hier kurz angeführt seien.

1. Typus  $\overset{I}{M}_2\overset{III}{M}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Betrachten wir zunächst den chemischen Typus  $\overset{I}{M}_2\overset{III}{M}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , worin  $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$  usw.,  $\overset{III}{M} = (\text{B}), \text{Al, Sc, Jn, Ga, Tl, Y, La, Pr}$  usw. gesetzt werde und variieren sowohl das einwertige wie dreiwertige Ion entsprechend der Zunahme des Ionenradius:

		➤	zunehmender Radius des $M^{+3}$ -Ions	
$\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2(\text{Y, Er, Sm})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Li}_2\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{K}_2\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Rb}_2\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{K}_2\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
$\text{Rb}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$			$\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	
↙ zunehmender Radius des $M^+$ -Ions				

so können wir aus der beobachteten Existenz der angeschriebenen Verbindungen schließen, daß der Nephelintypus im ganzen zweidimensionalen Zustandsfeld stabil ist und weitgehend unabhängig von der Natur der Kationen, wie bereits W. Eitel und G. Trömel (77 78) als wesentliches Ergebnis ihrer grundlegenden Untersuchungen ausgesprochen haben.

Mit der Verkleinerung des dreiwertigen Ions scheint bei diesem Typus immerhin eine Verminderung der relativen Stabilität verknüpft zu sein, was daraus hervorgeht, daß die Tonerdenepheline in mehreren polymorphen Modifikationen existieren, so z. B. beim  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  als  $\beta$ -Eukryptit (nat. Mineral, hexagonal),  $\alpha$ -Eukryptit (synthetisch, rhombisch), sowie als eine rhomboedrische Kristallart dieser Zusammensetzung [Z. Weyberg (79)], beim  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  existieren Nephelin (hexagonal), Carnegieit (triklin) über  $1248^\circ$ , welcher seinerseits bei  $692^\circ$  enantiotrop in den  $\alpha$ -Carnegieit (kubisch) übergeht (70).  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  existiert bei gewöhnlicher Temperatur als stabile  $\beta$ -Form (hexagonal), bei höheren Temperaturen ( $> 1540$ ) als  $\alpha$ -Kaliophililit (rhombisch - pseudo-hexagonal), welcher aber metastabil auch bei niedrigen Temperaturen auftritt. Die Verbindung  $\text{Rb}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ist nach Eitel und Trömel kristallographisch-optisch dem rhombischen  $\alpha$ -Kaliophililit sehr ähnlich. Mit abnehmender Größe des einwertigen Kations scheint eine beträchtliche Erniedrigung des Umwandelungspunktes  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  einzutreten, sowie eine vergrößerte In-

stabilität, wie aus der vermehrten Zahl der polymorphen Modifikation beim Li- und Na-Tonerdenephelin folgt.

Es erscheint in diesem Zusammenhang von Interesse, daß auch komplexe Ionen mit einwertiger Gesamtladung möglicherweise in ein nephelin- bzw. kaliophilitähnliches bzw. anorthitähnliches Gitter eingebaut werden können. Vielleicht wäre der Euklas ( $\text{HBeAlSiO}_5$ ), welcher dem Datolith, Homilit, Gadolinit (Danburit) morphologisch sehr ähnlich ist, hierher zu rechnen. P. v. Groth faßte den Euklas als basisches Silikat  $\text{Be}(\text{Al.OH})\text{SiO}_4$  auf, in dem Be isomorph durch Ca und Fe, Al durch Fe und Si durch Sn, (OH) durch F z. T. vertreten werden kann. Man erhält aber sofort eine große Analogie zur Nephelinformel, wenn man den Komplex  $[\text{Be}(\text{OH})_2]^{+2}$  als einwertiges Radikal einsetzt und die Formel als  $[\text{Be}(\text{OH})_2]^{+2} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{-2}$  schreibt. Durch die Anlagerung des Hydroxyls (bzw. F-Ions) würde das kleine Be-Ion gerade die richtige Größe erhalten, um das  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ -Netzwerk zu stabilisieren (vgl. unten).

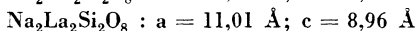
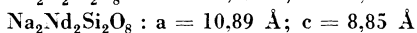
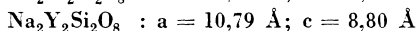
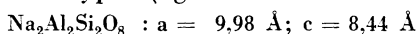
Über die Existenz von Borosilikaten mit einwertigen Metallen von einer dem Nephelin entsprechenden Zusammensetzung läßt sich aus der Literatur nichts Sicheres entnehmen. Anscheinend werden durch die starke Verkleinerung des räumlichen Netzwerkes die  $[\text{SiO}_4]$ — $[\text{AlO}_4]$ -Baugruppen beim Übergang vom  $\text{Al}^{+3}$ - zum  $\text{B}^{+3}$ -Ion und dessen abweichenden Bautypus, die Hohlräume für die einwertigen Ionen normaler Größe zu weit, so daß sich keine stabilen Gitter bilden können. Möglicherweise könnte der Datolith  $\text{Ca}(\text{B.OH})\text{SiO}_4$  nach P. v. Groth (vgl. S. 308), welcher monoklin-prismatisch, pseudotetragonal ist, mit  $a : b : c :: 0.6329 : 1 : 0.6345$ ;  $\beta = 90^\circ 09'$  hierher gerechnet werden, wenn wir die Formel schreiben:



wonach der Komplex  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  als einwertiges Ion das Alkali vertreten könnte. Durch den großen Radius dieses komplexen Ions würde die Zusammenziehung des  $[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{-2}$ -Kernes kompensiert werden (vgl. S. 308)<sup>29</sup>.

<sup>29</sup> Mit dem pseudorhombischen bzw. pseudotetragonalen Verhalten steht auch die Beobachtung im Einklang, daß die erste (negative) Mittellinie fast senkrecht auf (001) auftritt. Ähnlich wie beim Nephelin wurde Pyroelektrizität beobachtet (19) (G. Hankel).

Die starke Veränderung der Gitterdimensionen beim Ersatz des  $\text{Al}^{+3}$  durch die dreiwertigen Ionen der seltenen Erden [nach G. Trömel (78)] und möglicherweise auch der etwas verschiedene Ionentypus (vgl. Tabelle 7 zu S. 282)



sind wohl auch die Ursache für die von W. Eitel und G. Trömel gefundene Tatsache, daß sich die Tonerdenepheline und die Nepheline mit seltenen Erden nicht isomorph zu mischen vermögen, was im Hinblick auf ihr geochemisches Verhalten von besonderer Wichtigkeit ist<sup>30</sup>.

## 2. Typus $\overset{\text{II}}{\text{M}}\overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Beim chemischen Bautypus  $\overset{\text{II}}{\text{M}}\overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  läßt sich aus den Beobachtungen von W. Eitel und G. Trömel zusammen mit den hierzugehörigen natürlichen Mineralien eine sehr interessante Abhängigkeit des morphologischen Typus von Größe und Bau des dreiwertigen Ions feststellen.

1. Der Anorthittypus (triklin) tritt auf, solange der Radienquotient  $\text{M}^{+3} : \text{O}^{-2}$  sich zwischen den Grenzen 0,43 ( $\text{Al}^{+3}$ ) bis etwa 0,63 ( $\text{Sc}^{+3}$ ) bewegt (Existenz eines wirklich triklinen Skandiumanorthits). Diese Grenze könnte vielleicht noch etwas nach oben hin erweitert werden, sie läßt sich nicht genau feststellen, da vom  $\text{Cp}^{+3}$  (0,75) keine Beobachtungen vorliegen und da beim Eintritt des nächst größeren  $\text{Y}^{+3}$ -Ions (Quotient = 0,80) bereits der Nephelintyp gefunden wurde. (Über das Verhalten der zwischenliegenden  $\text{M}^{+3}$ -Ionen s. unten.)

2. Der Nephelintypus (hexagonal) tritt auf, wenn der Radienquotient  $\text{M}^{+3} : \text{O}^{-2}$  größer ist als 0,63, mit Sicherheit beim  $\text{Y}^{+3}$  (0,83) beobachtet (78). Dies beweist die Existenz der synthetisch dargestellten Nepheline mit der Zusammensetzung<sup>30a</sup>:

<sup>30</sup> Anm. b. d. Korr. Dies ist eine Bestätigung der von V. M. Goldschmidt vertretenen Auffassung, daß eine Isomorphie zwischen Al- und Ce-Verbindungen nicht besteht wegen des großen Unterschieds der Ionenradien. Andererseits ist man im obigen Fall zur Annahme gezwungen, daß  $\text{Al}^{+3}$  u. U. durch seltene Erden ersetzt werden kann.

<sup>30a</sup> Es wurden zwar nur die Ca-Verbindungen synthetisch dargestellt, es ist aber anzunehmen, daß auch die entsprechenden Sr-, Ba-Nepheline existieren (vgl. S. 297).

	$M^{+3} : O^{-2}$
$CaYSi_2O_8$	= 0.80
$CaEr_2Si_2O_8$	= 0.79 — 0.80
$CaSm_2Si_2O_8$	= 0.85
$CaNd_2Si_2O_8$	= 0.87
$CaPr_2Si_2O_8$	= 0.88
$CaLa_2Si_2O_8$	= 0.92

Beim Typus  $MM_2Si_2O_8$  ist ferner eine deutliche Abhängigkeit der relativen Stabilität vom Radius und Bau des zweiwertigen Kations festzustellen, insofern, als die entsprechenden Be- und Mg-Verbindungen im isolierten Zustand bisher anscheinend nicht beobachtet worden sind (vgl. auch S. 307). Offenbar ist wegen der höheren Ionenladung das Gitter der  $[M^{+3}O_4]$ - $[SiO_4]$ -Baugruppen gegen eine Änderung des  $M^{+2}$  viel empfindlicher als gegenüber der Änderung der einwertigen Ionen. Dies kann sich sowohl auf eine zu starke Verkleinerung des  $M^{+2}$ -Ions (bei  $Mg^{+2}$  und  $Be^{+2}$ ), wie auch auf eine zu starke Vergrößerung beziehen, da bereits beim Eintritt des relativ großen  $Ba^{+2}$ -Ions ins Gitter eine gewisse Instabilität bemerkbar wird, in welchem letzterem Falle bereits drei allotrope Modifikationen (Ba-Anorthit,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Celsian) gefunden wurden (vgl. S. 298).

In ganz ähnlicher Weise wie beim zuerst behandelten Typus zeigt sich eine Verringerung der Gitterstabilität bei Verkleinerung des dreiwertigen Ions. Beim  $CaAl_2Si_2O_8$  treten bereits zwei Modifikationen auf, die als Anorthit (triklin) und Barsowit<sup>31</sup> (rhombisch-bipyramidal) bekannt sind [M. Bauer (80)]. Beim Ersatz des  $Al^{+3}$ - durch das kleinere  $B^{+3}$ -Ion, welches sich gerade noch an der Grenze der Stabilität für Viererkoordination bezüglich des Sauerstoff-Ions befindet, geht anscheinend der Anorthittypus in einen höher symmetrischen rhombischen Typus über, welcher von C. Dunbar und F. Machatschki (81) beim Danburit ( $CaB_2Si_2O_8$ ) feinbaulich erforscht wurde. In der Tat haben die Gitter von Anorthit und Danburit eine gewisse Ähnlichkeit miteinander<sup>32</sup>, im ersten Falle bilden die  $[SiO_4]$ - und  $[AlO_4]$ -Tetraeder ein räumliches Netzwerk, wobei die  $Ca^{+2}$ -Ionen in Symmetrie-

<sup>31</sup> Vgl. die Zusammenfassung bei Doelter (19, S. 1000). Allerdings wird die Existenz des Barsowits von verschiedenen Seiten bezweifelt.

<sup>32</sup> Über die kristallographische Ähnlichkeit vgl. P. v. Groth (19, S. 1001), sowie C. Hintze, Handbuch I. c.

zentren eingelagert werden, im Falle des Danburits werden sie in Spiegelebenen des  $[\text{SiO}_4]$ — $[\text{BO}_4]$ -Netzwerkes eingeordnet, wie man aus den Projektionen der Fig. 13 und 14 erkennt. Eine Gegenüberstellung der Dimensionen des pseudotetra-

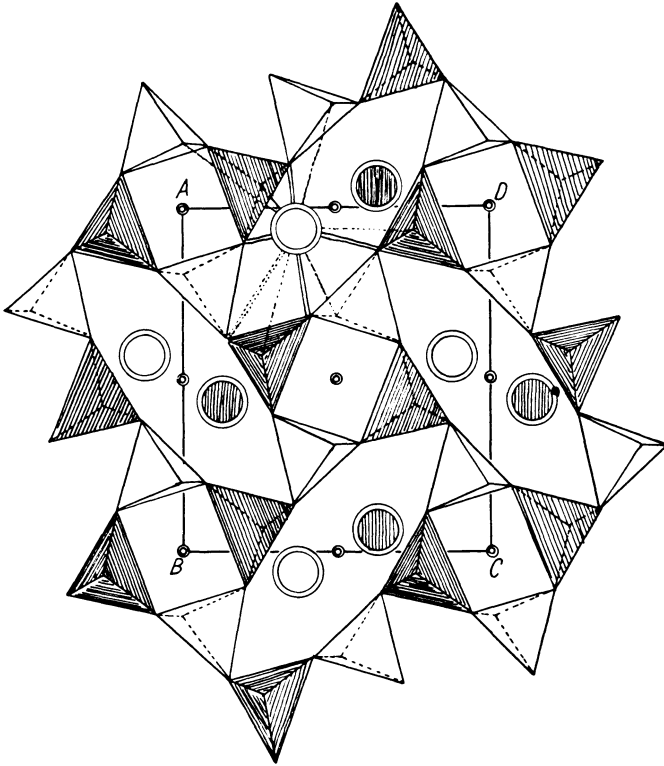


Fig. 13. Projektion des Danburitgitters auf die (001)-Ebene. A B C D Ecken des Elementarkörpers, kleine Doppelkreise sind Symmetriezentren in 0 und  $\frac{1}{2}c$ . Die Struktur zeigt den Aufbau aus Viererringen, die spiegelbildlich bezüglich der Ebenen  $(001)\frac{1}{2}$  und  $(001)\frac{3}{4}$  verknüpft sind. Große Ringe stellen die Ca-Ionen dar. (Si-Tetraeder weiß, Al-Tetraeder schraffiert.)

gonalen Elementarkörpers bei Anorthit und des pseudotetragonalen (rhombischen) Elementarkörpers beim Danburit mit jeweils 4 Molekülen  $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  bzw.  $[\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  läßt die Ähnlichkeit deutlich erkennen:

Anorthit:  $a_0'' = 9,45 \text{ \AA}$ ,  $b_0'' = 8,76 \text{ \AA}$ ,  $c_0'' = 8,185 \text{ \AA}$ ;  $\alpha'' = 95^\circ 31,5'$ .

$\beta'' = 96^\circ 45'$ ,  $\gamma'' = 90^\circ 01'$

Danburit:  $a_0 = 8,75 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 8,01 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,72 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

Entsprechend dem kleineren Ionenradius des  $B^{+3}$ -Ions ist beim Danburit eine Verkleinerung aller Gitterdimensionen eingetreten gegenüber dem Anorthit.

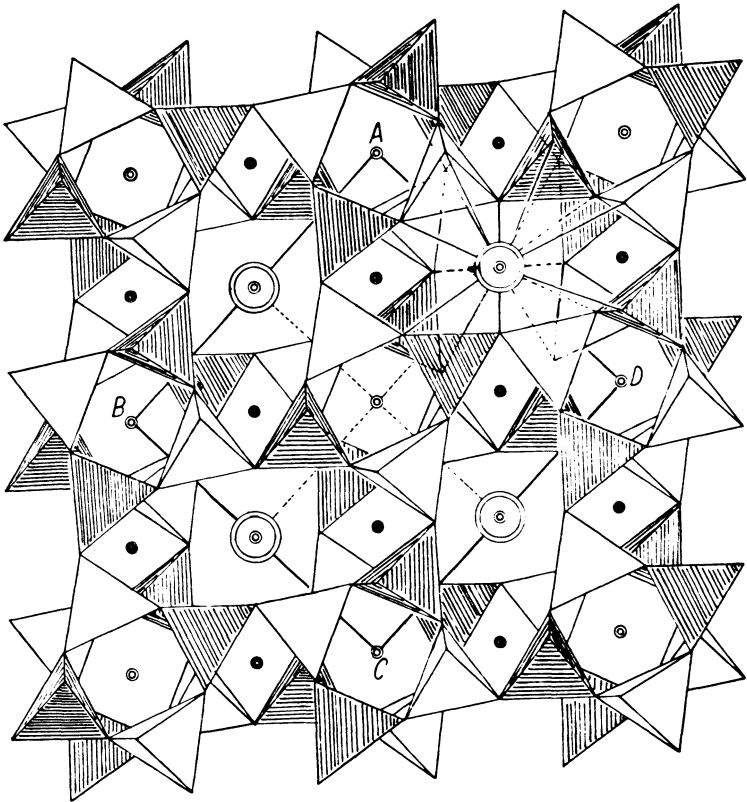


Fig. 14. Projektion des Anorthitgitters in Richtung der pseudotetragonalen Achse  $a$ . A B C D Ecken des pseudokubischen Elementarkörpers. Kleine leere Doppelkreise sind Symmetriezentren in  $0$  und  $\frac{1}{2} a$ , kleine schraffierte Doppelkreise solche in  $\frac{1}{4} a$  und  $\frac{3}{4} a$ . Die Struktur zeigt einen ähnlichen Aufbau aus Viererringen wie Danburit, die Verknüpfung geschieht aber hier durch die Symmetriezentren in  $0$  und  $\frac{1}{2}$ . Große Ringe stellen je zwei untereinanderliegende  $Ca^{+2}$ -Ionen dar (Si-Tetraeder weiß, Al-Tetraeder schraffiert).

Im Anorthit sind die  $Ca^{+2}$ -Ionen in Symmetriezentren an 16 O-Atome gebunden (vgl. S. 271), im Danburit ist dies wegen der Aufweitung der Hohlräume infolge des Einbaues des kleineren  $B^{+3}$ -Ions an Stelle des  $Al^{+3}$ -Ions in das räumliche



Tetraedernetzwerk nicht mehr möglich, so daß die Ca-Ionen aus den Symmetriezentren herausrücken und nur noch an 8 O-Atome unmittelbar gebunden sind<sup>33</sup>. Es ist denkbar, daß im Barsowit die Atomanordnung ähnlich ist wie im Danburit, übrigens hat bereits W. C. Brögger (82) auf die große chemische und P. v. Groth auf die morphologische Ähnlichkeit beider Mineralien hingewiesen.

Beim Eintreten des kleinen  $Mg^{+2}$ -Ions in die Hohlräume des Al—Si-Netzwerkes tritt anscheinend ein rhombischer, pseudohexagonaler Typus auf, wie er durch den Cordierit verwirklicht ist. Nach P. Niggli (5) wird der synthetisch von G. A. Rankin und H. E. Merwin (83) aus Schmelzfluß dargestellte Cordierit als Mischkristall von  $MgAl_2[Si_3O_{10}]$  mit  $Mg_2Al_4[Si_5O_{18}]$  aufgefaßt. Der  $SiO_2$ -Gehalt ist veränderlich, auch die Analysen von natürlichen Cordieriten ergeben Molekularverhältnisse von  $MgO : Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O$  zwischen 1 : 1 : 2,5 : 0,25 bis 1 : 1 : 2,67 : 0,33. Dies kommt dem Verhältnis  $MgO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 2$  nahe, so daß man den Cordierit auch als ein Silikat vom Typus  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  mit Überschuß von  $SiO_2$  auffassen kann, wenn vom Wassergehalt im Hinblick auf die Untersuchungen von F. Zambonini u. a. abgesehen wird. Tatsächlich ist Cordierit leicht mit Quarz zu verwechseln, da die Lichtbrechung sehr ähnlich ist. Charakteristisch ist die Paragenese dieses Minerals mit Quarz und Feldspat. Es würde bei dieser Auffassung eine gewisse Analogie zum Nephelin bestehen, bei dem ebenfalls stets ein Überschuß von  $SiO_2$  gefunden wird ( $SiO_2 : Al_2O_3$  zwischen 2,06 : 1 und 2,29 : 1), was nach C. Doelter (84), H. W. Foote und W. M. Bradley (85) auf eine feste Lösung von  $SiO_2$  im Nephelin zurückgeführt werden kann. Nach W. T. Schaller (86) und N. L. Bowen (87) ist jedoch eine isomorphe Vertretung von  $SiO_2$  wenig wahrscheinlich. Nach A. N. Winchell (88) soll vielmehr das überschüssige  $SiO_2$  im molekularen Zustand in die Lücken des Kristallgitters ein-

<sup>33</sup> Es soll in diesem Zusammenhange nur hingewiesen werden, daß je nach der topologischen Art der Substitution der dreiwertigen Ionen an Stelle der Si-Ionen im Anorthitgitter etwas verschiedene Strukturen herauskommen, worauf in einer späteren Publikation näher eingegangen wird.

gelagert sein. Es ist aber auch möglich, daß es sich um eine gesetzmäßige Verwachsung des „Wirtsgitters“ mit  $\text{SiO}_2$ -Lamellen handelt, die von submikroskopischer bis zu makroskopischer Größe ausgebildet sind, in ähnlicher Weise, wie bei der von G. M. Cardoso und E. Schiebold (89) studierten Verwachsung von Staurolith mit Cyanit, welche auf dem Vorhandensein von „Cyanitlamellen“ im Staurolithgitter beruht [vgl. Naray-Szabo (90)]. Speziell im Nephelin liegt nach den Untersuchungen von E. Schiebold und Powell eine tridymitähnliche Struktur vor (91, 92), in der die Hälfte der Si-Atome durch Al-Atome, beide mit der Koordinationszahl vier, gegen Sauerstoff ersetzt ist (vgl. unten!). Geschieht der Ersatz nicht genau stöchiometrisch, so treten im Raumgitter  $\text{SiO}_2$ -reiche Partien auf, was als Überschuß bei der Analyse erscheint.

Dies führt uns dazu, im Zusammenhang hiermit die Mineralien Gadolinit, Homilit, Euklas, Datolith, Lawsonit und Karpholith zu betrachten, deren morphologische und chemische Ähnlichkeit schon frühzeitig erkannt wurde <sup>34</sup>.

Auf die Analogie zwischen Lawsonit und Barsowit haben F. L. Ransome und Ch. Palache (93) hingewiesen, andererseits besteht nach W. C. Brögger (82) und P. v. Groth (45) eine gewisse Beziehung zwischen Danburit und Barsowit (über die Beziehungen zwischen Danburit und Anorthit vgl. S. 305). Um die übrigen Mineralien mit dem Danburit zu vergleichen, wurde die kristallographische b-Achse halbiert und als pseudotetragonale Achse ( $c'$ ) aufgefaßt, da sich das Verhältnis  $a' : b' = a : c$  nahe an 1 ergibt. Nach den Untersuchungen von Dunbar und Machatschki ist beim Danburit die kristallographische b-Achse ebenfalls zu halbieren, wenn das richtige Verhältnis der feinbaulichen röntgenographisch gemessenen Kantenlängen herauskommen soll.

Die genannten Mineralien lassen sich somit sämtlich in erster Näherung als „pseudotetragonal“ auffassen und würden

<sup>34</sup> Bereits Dana hatte auf einen Homöomorphismus von Datolith und Euklas aufmerksam gemacht. C. F. Rammelsberg (94) deckte die große Ähnlichkeit von Euklas, Datolith, Homilit und Gadolinit in den pseudorhombischen Achsenverhältnissen und Winkeln auf.

Tabelle 12.

Mineral	Kristall- system	a : b : c	$\beta$	Chem. Formel n. Groth	Chem. Formel neu	a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> *
Euklas . . . .	monokl. (pseudorh.)	1 : 1,0024 : 0,7932	91° 42'	Be (AlOH)SiO <sub>4</sub>	[Be (OH)] <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,24 Å	9,25 Å	7,32 Å
Datolith . . . .	dto.	1 : 1,0025 : 0,7900	90° 09'	Ca (BOH)SiO <sub>4</sub>	[Ca (OH)] <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,72	9,73	7,68
Gadolinit . . . .	dto.	1 : 1,2092 : 0,7971	90° 33,5'	Be <sub>2</sub> Fe (YO) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[Fe (BeO)] <sub>2</sub> [Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,29	11,2	7,40
Homilit . . . .	dto.	1 : 1,0276 : 0,8006	90° 02'	Ca <sub>2</sub> Fe (BO) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[Fe (CaO)] <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,14	9,27	7,30
Lawsonit . . . .	rhombsch	1 : 1,1102 : 0,7516	90° 00'	Ca [Al(OH)] <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[Ca (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,30	10,03	7,35
Karpholith . . . .	monokl. (pseudorh.)	?	?	Mn[Al(OH)] <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[Mn (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	—	—	—
Danburit . . . .	rhombsch)	1 : 0,9154 : 0,8822	90° 00	CaB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ca [B <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	8,75	8,01	7,72**
Anorthit . . . .	triklin (pseudokub.)	1 : 0,9280 : 0,856	—	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ca [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	9,45	8,76	8,185

\* Die Konstanten sind aus dem Achsenverhältnis und Winkeln unter Annahme von 4 Molekülen im Elementarkörper berechnet.

\*\* Gemessene Konstanten.

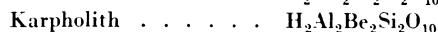
ähnliche Dimensionen ihrer Elementarkörper aufwiesen<sup>35</sup>, wie aus den letzten drei Spalten der Tabelle 10 hervorgeht. Während aus den älteren chemischen Formeln eine isomorphe Verwandtschaft und Vertretung nur schwer zu ersehen ist, wird dies mit einem Schlage offenkundig, wenn man diese Mineralien als Nephelin- bzw. Carnegieit- oder Anorthit-ähnliche Einlagerungsverbindungen auffaßt, wobei das  $\text{Ca}^{+2}$  (bzw. Mg, Be, Fe, Mn) durch komplexe Ionen mit ein- oder zweiwertiger Restladung ersetzt wird, das  $\text{Al}^{+3}$ -Ion durch  $\text{B}^{-3}$  oder andererseits durch dreiwertige Ionen der seltenen Erden ( $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$  usw.), das  $\text{Si}^{+4}$  durch  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Th}^{+4}$  usw. ersetzt wird. Euklas und Datolith würden dann zu den anderen hier genannten Mineralien in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie die Alkalinepheline zu den Kalknephelinen, wegen des pseudotetragonalen Charakters ist aber anzunehmen, daß nicht der hexagonale Strukturtypus des Nephelins, sondern ein pseudotetragonaler Typus, vielleicht ähnlich wie im Carnegieit, zugrunde liegt<sup>36</sup>.

<sup>35</sup> Mit Hilfe des Molekulargewichts und spezifischen Gewichts (Mittelwerte) unter Annahme von 4 Molekülen  $\overset{\text{II}}{\text{M}}\overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  in der pseudorhombischen bzw. pseudotetragonalen Elementarzelle berechnet. Eine röntgenmäßige Nachprüfung dieser hypothetischen Strukturen ist im Gange, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

<sup>36</sup> Von F. Machatschki (vgl. 76) ist die Isomorphie der Mineralien Homilit und Gadolinit damit in Zusammenhang gebracht worden, daß das  $\text{Ca}^{+2}$  durch  $\text{Y}^{+3}$  und gleichzeitig das  $\text{B}^{-3}$  durch  $\text{Be}^{-2}$  vertreten wird, entsprechend der Schreibweise



Diese Auffassung des Ersatzes von Bausteinen nach Maßgabe des Ionenradius an Stelle der Valenz, nach rein geometrischen Gesichtspunkten trifft sicherlich in vielen Fällen das Richtige, erscheint aber im Ganzen zu einseitig. Im vorliegenden Falle würde die Analogie zum Euklas, Datolith, Karpholith sowie zum Danburit und Anorthit verloren gehen, z. B. müßte man annehmen, daß im Euklas zwei H-Atome an Stelle eines Fe eintreten, ebenso im Datolith, ferner müßte im letzteren Falle entweder  $\text{Ca}^{+2}$  durch  $\text{Al}^{+3}$  oder  $\text{Be}^{-2}$  ersetzt werden:



was infolge der sehr abweichenden Ionenradien und der bei  $\text{Ca}^{+2}$  bzw.  $\text{Mn}^{+2}$  und  $\text{Al}^{+3}$  verschiedenen Koordinationszahl nicht wahrscheinlich ist.

Es sei in diesem Zusammenhang noch auf die große Ähnlichkeit hingewiesen, die zwischen den Gitterkonstanten von Anorthit und Axinit zutage tritt. Nach bisher unveröffentlichten Messungen (95) ergibt sich folgender Vergleich, wenn man in beiden Fällen einen pseudokubischen Elementarkörper zugrunde legt.

Anorthit (Vesuv)		Axinit (Burg D'Oisans)	
$\text{Ca}_4 [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$		$\text{Ca}_4 [\text{Al}_4\text{B}_2\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{32}]$	
s = 2,76		s = 3,3	
$v_0 = 670,3 \cdot 10^{-24}$		$v_0 = 525,6 \cdot 10^{-24}$ cm	
$a_0'' = 9,45 \text{ \AA}$	$\alpha'' = 95^\circ 31,5'$	$a_0'' = 8,966 \text{ \AA}$	$\alpha'' = 102^\circ 38'$
$b_0'' = 8,76 \text{ \AA}$	$\beta'' = 96^\circ 45'$	$b_0'' = 9,017 \text{ \AA}$	$\beta'' = 82^\circ 01'$
$c_0'' = 8,185 \text{ \AA}$	$\gamma'' = 90^\circ 01'$	$c_0'' = 7,020 \text{ \AA}$	$\gamma'' = 88^\circ 11'$

Es scheint nach allem eine gewisse Ähnlichkeit in der Struktur beider Mineralien zu bestehen. Auf die Analogien in den Winkelwerten von Axinit mit Datolith hat auch bereits P. Niggli (5) hingewiesen. Tatsächlich ist eine Paragenese von Axinit, Danburit, Datolith, Apophyllit, Kalkspat in unfrischen Diabasen und Gabbros, besonders auf Klüftflächen öfters beobachtet worden.

Ebenso bestehen gewisse Analogien im Bau von Skapolith und Anorthit (96), was auf Grund der chemischen Zusammensetzung verständlich ist. Offenbar hängt die Skapolithisierung der Plagioklase und das Auftreten von Pseudomorphosen damit zusammen, daß dieselben strukturellen Bestandteile (Vierer- und Achtringe) in beiden Mineralien existieren.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch strukturell sehr enge Beziehungen zwischen Epidot und Skapolith zu bestehen scheinen. Vergleicht man die tetragonal (innenzenrierte) Elementarzelle von Skapolith mit einer pseudotetragonalen Zelle im Epidot, deren Kanten parallel [102], [302] und [010] liegen, so ergibt sich (97):

Skapolith (Ar. ndal)	Epidot (Gosler Wand)
$[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot (\text{CO}_2)_2]\text{Ca}_8$	$[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot (\text{OH})_4]\text{Ca}_8$
$a_0 = 12,09 \text{ \AA}$	$a_0' \sim 12,6 \text{ \AA}$
$c_0 = 7,58 \text{ \AA}$	$c_0' \sim 5,6 \text{ \AA}$

Daß dies nicht nur eine rein formale Analogie ist, deutet die sehr häufig beobachtete hydrothermale Zersetzung von Skapolith in Epidot an, die unter Erhaltung gewisser stabiler Baugruppen erfolgt. Auf Einzelheiten wird in den angeführten Arbeiten eingegangen werden.

## V. Feinbauliche Deutung des sogenannten „Valenzisomorphismus“ im Nephelintyp bzw. verwandten Typen.

Zum Schluß sei noch kurz auf die bisher als Valenzisomorphismus gedeutete „isomorphe Vertretung“ von zwei  $\text{Na}^+$ -Ionen durch ein  $\text{Ca}^{+2}$ -Ion im Nephelintypus eingegangen. Nach W. Eitel und G. Trömel besteht bei den Nephelinen mit seltenen Erden eine durchaus lückenlose Mischbarkeit der Na- und Ca-haltigen Typen, während dies bei Tonerdenephelin

nicht der Fall ist. Auf Grund der obigen Ausführungen erscheint dies jetzt verständlich. Bezeichnen wir kurz den Nephelintypus mit Einlagerung von zwei einwertigen Ionen als Nephelintypus I, den Typus mit Einlagerung eines zweiwertigen Ions als Nephelintypus II, so entnehmen wir aus Tabelle 7, daß bei einer bestimmten Größe des dreiwertigen Ions (etwa bei  $Y^{+3}$  beginnend) beide hexagonale Typen I und II stabil sind, während bei geringerer Größe des  $M^{+3}$ -Ions nur der Nephelintypus I stabil ist, dagegen der Nephelintypus II gegenüber dem (triklinen) Anorthittypus instabil wird. Im ersteren Falle ist daher eine Mischkristallbildung viel eher zu erwarten als zwischen dem hexagonalen und triklinen Typ<sup>37</sup>.

### 1. Über die Struktur des Nephelins.

Die prinzipielle Möglichkeit des Ersatzes eines zweiwertigen Ions durch zwei einwertige im Nephelin- bzw. Carnegieittypus im Gegensatz zum Anorthit- und verwandten Typen, beruht auf dem etwas verschiedenen Feinbau beider Mineralien. Wie neuere Röntgenuntersuchungen des Verf.'s mit A. Powell (91) ergaben, beruht die Nephelinstruktur auf einem Aufbau des  $[SiO_4]-[AlO_4]$ -Tetraeder-Netzwerkes in Sechseringen ähnlich wie im Tridymit (98). Ersetzen wir dort die Hälfte der  $Si^{+4}$ -Ionen durch  $Al^{+3}$ -Ionen, so werden an jeder  $Si-O-Al$ -Brücke freie Elektrovalenzen entstehen, so daß in den Hohlräumen des Netzwerkes noch Alkali und Kalkalkali-Ionen gebunden werden können. Aus der Fig. 15, welche eine Projektion der Nephelinstruktur auf die Basisebene darstellt, erkennt man zugleich, daß die c-Achse infolge des Ersatzes der Hälfte der Si-Atome durch Al-Atome jetzt polar geworden ist, was mit dem Ätzverhalten und den piezoelektrischen Eigenschaften des Nephelins übereinstimmt (vgl. E. Schiebold (92). Die Schemata der Fig. 15 zeigen gleichzeitig, daß wegen der bienenwabenhähnlichen Struktur des  $Si-O-Al$ -Gerüsts pro Elementarkörper entweder 8 einwertige oder 4 zweiwertige Kationen eingelagert werden können, wobei die

<sup>37</sup> W. Eitel und G. Trömel (77/78) nehmen die beim Eintreten der seltenen Erden ins Nephelinitter entstehende Gitteraufweitung als hauptsächliche Ursache der lückenlosen Mischbarkeit an, die eine Ausgleichung der Feldwirkungen der verschiedenen ein- und zweiwertigen Ionen ermöglicht, die u. U. bis zum zeolithartigen Basenaustausch führen könnte.

elektrische Stabilität erhalten bleibt, wenn die Kationen gewisse Bedingungen hinsichtlich der Größe und Feldwirkung einhalten. Hierdurch findet auch die beobachtete (beschränkte) Mischbarkeit von Nephelin mit Anorthit eine Er-

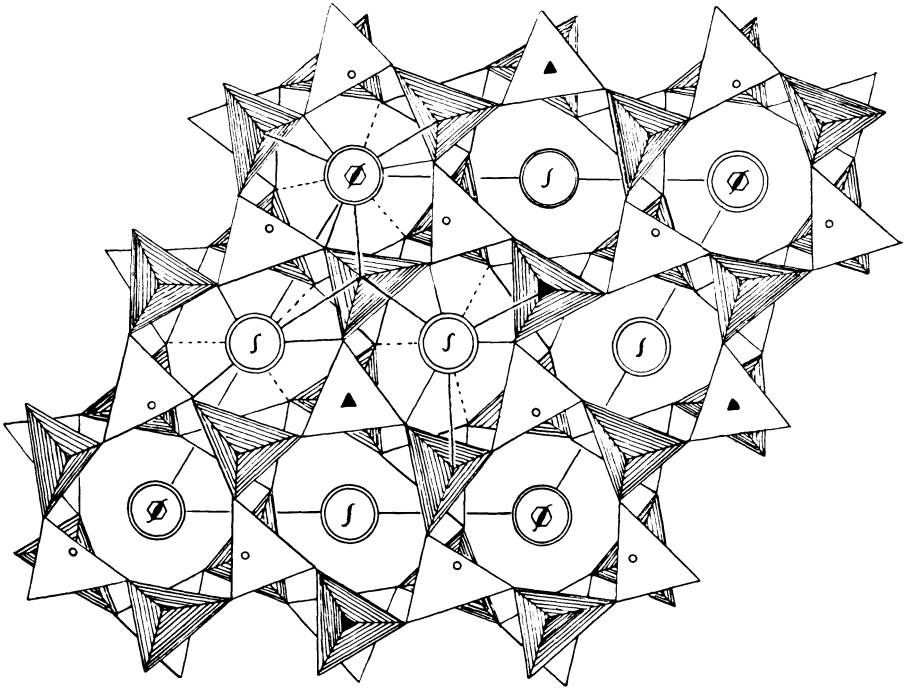


Fig. 15. Projektion einer wahrscheinlichen Nephelinstruktur auf die hexagonale Basisfläche.  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder weiß,  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder schraffiert. (R. Gr.  $\text{C}_6^4$ .) Große Doppelringe stellen je zwei übereinanderliegende  $\text{Na}^+$ -Ionen bzw. je ein  $\text{Ca}^{+2}$ -Ion dar.

klärung, indem in das Nephelengitter eine gewisse Menge  $\text{Ca}^{+2}$ -Ionen eingebaut werden können, ohne daß ein Zerfall eintritt <sup>38, 39</sup>.

<sup>38</sup> Nach dem auf S. 261 entwickelten Elektrovalenzprinzip von L. Pauling ist anzunehmen, daß die  $\text{Ca}^{+2}$ -Ionen im Mischkristallgitter mit  $\text{Na}^+$ -Ionen nicht völlig abgesättigt sind, was möglicherweise zur Instabilität bei einer bestimmten Menge von  $\text{Ca}^{+2}$ -Ionen führt und die beschränkte Mischbarkeit bedingt. In diesem Zusammenhang erscheint von Interesse, daß nach Versuchen von C. Doelter in flüssiger  $\text{CO}_2$  aus dem Nephelin das  $\text{Ca}^{+2}$  fast quantitativ herausgelöst wird, wohl wegen der geringeren Bindungsfestigkeit und Unabgesättigkeit.

## 2. Prinzipielle Verschiedenheiten vom Anorthit- und Nephelintyp.

Beim Feldspattypus besteht dagegen wegen des Auftretens von abwechselnden Vierer- und Achterrungen des Si—O—Al-Netzwerkes nur die Möglichkeit, die Kationen innerhalb der von den Achterrungen gebildeten großen Hohlräume einzulagern, nicht aber gleichzeitig auch innerhalb der Vierergruppe, wie Fig. 14 zeigt. Daher ist in diesem Falle nur ein Ersatz von 1 einwertigen durch 1 zweiwertiges Kation möglich, unter gleichzeitigem Austausch von zwei  $\text{Si}^{+4}$ -Ionen durch zwei  $\text{Al}^{+3}$ -Ionen, wie oben ausführlich auseinandergesetzt wurde<sup>39</sup>. Daher ist auch die Mischbarkeit mit Nephelin sehr gering. Es liegt die Vermutung nahe, daß der triklone (bezw. kubische) Carnegieittyp in analoger Weise sich aus dem Cristobalittypus (99) herleiten läßt wie der hexagonale Nephelintyp aus dem Tridymittyp. Auch hier besteht prinzipiell die Möglichkeit des Ersatzes von zwei einwertigen Kationen durch ein zweiwertiges (Carnegieittypus I und II). Die bei 692° eintretende enantiotrope Umwandlung des triklinen  $\beta$ -Carnegieits in den kubischen  $\alpha$ -Carnegieit würde dann gewissermaßen der bekannten enantiotropen Umwandlung von  $\beta$ -Cristobalit in  $\alpha$ -Cristobalit entsprechen (78). Nimmt man diese Unterstellung als richtig an, so wäre gleichzeitig der schwierige Umstand behoben, daß nach dem Zustandsdiagramm von N. L. Bowen (100) die Mischbarkeit des (triklinen) Carnegieits mit dem (triklinen) morphologisch ähnlichen Anorthit viel geringer ist als die des Nephelins mit

<sup>39</sup> Mit der vorgeschlagenen Nephelinstruktur ist auch die Beobachtung von P. Silber (vgl. 49) im Einklang, wonach bei Einwirkung von gasförmiger HCl und von Silbersalzen nur etwa  $\frac{1}{3}$  des Natriums abgegeben oder gegen Silber ausgetauscht wird, während der Rest ungeändert bleibt. Wie aus der Fig. 15 ersichtlich, sind die Na-Atompaare strukturell ungleichwertig. In ähnlicher Weise können auch die Versuche von Thugutt (47) gedeutet werden, wonach sich etwa  $\frac{1}{3}$  der Tonerde anders verhält als der Rest, da 2 von den 8 Al-Atomen auf Trigyren liegen.

<sup>40</sup> E. Schiebold hat bereits gelegentlich der Diskussion des Vortrages von W. Eitel auf der Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Darmstadt (1929) auf den prinzipiell verschiedenen Gitterbau von Anorthit und Nephelin hingewiesen, als Ursache der beschränkten Mischbarkeit (26).



Anorthit<sup>41</sup>. Nach den Untersuchungen Bowen's ist zwar in Wahrheit der am Schmelzgleichgewicht beteiligte Carnegieit als kubischer  $\alpha$ -Carnegieit vorhanden, so daß rein äußerlich eine morphologische Ursache für die schlechte Mischbarkeit gegeben wäre. Dem könnte man allerdings die Tatsache der pseudokubischen Natur des Anorthits entgegenstellen, die diesen Unterschied verwischt. Den hauptsächlichen Grund ergibt jedoch die prinzipiell verschiedene Struktur von Anorthit und Carnegieit, welche keine größere isomorphe Mischbarkeit zuläßt.

### Schluß.

Zusammenfassend kann der Schluß gezogen werden, daß es auf der Basis einer möglichst engen Zusammenarbeit von physikalisch-chemischer und röntgenographisch-kristallographischer Forschung möglich ist, auf Grund der heutigen allgemeinen physikalischen und chemischen Erkenntnisse des Aufbaues der Materie einen vertieften Einblick in die Gesetzmäßigkeiten der Isomorphie auch bei komplizierter aufgebauten Kristallen, wie z. B. bei Feldspaten, zu tun. Der Verf. ist sich bewußt, daß die Ausführungen an vielen Stellen noch lückenhaft sind, und daß die zugrundeliegenden Vorstellungen in manchen noch besser begründet werden könnten, als dies bei dem knappen zur Verfügung stehenden Raum und dem Mangel an systematischem Beobachtungsmaterial möglich war. Vielleicht schöpft doch der eine oder der andere Leser daraus einige Anregungen, durch systematische Mitarbeit auf diesem neuartigen Grenzgebiete

<sup>41</sup> Vgl. auch W. Eitel (21) S. 45: „Nach den Betrachtungen Wherry's über den Volumenisomorphismus widerspricht ja eigentlich der Fall der Mischbarkeit von Carnegieit und Anorthit unseren Erwartungen, da zwei einwertige Na-Atome einen bedeutend größeren Raum einnehmen müssen als ein zweiwertiges Ca-Atom.“ Dies ist zwar im allgemeinen richtig, trifft jedoch in solchen Fällen nicht zu, wo die betreffenden Kationen in die Hohlräume eines festen Gerüsts von Alumosilikat eingelagert werden. Es ist zu erwarten, daß in solchen Fällen die Dichte mit wachsendem Gehalt an  $\overset{11}{M}$  anstelle von  $2\overset{1}{M}$  etwas abnimmt, falls dies nicht durch eine entsprechende Gitterkontraktion infolge der höheren Ladung des zweiwertigen Ions kompensiert wird.

der kristallographischen Forschung zur Klärung der angeschnittenen Fragen von allgemeiner Bedeutung beizutragen. Niemals kann eine Strukturbestimmung Selbstzweck sein, sondern erst in der Anwendung der gewonnenen Ergebnisse auf die physikalischen und chemischen Verhältnisse kann sich der volle Wert dieser neuen Forschungsmethoden für unsere mineralogische Wissenschaft auswirken.

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Bereitstellung von Apparaten allerbestens danken, ferner Herrn Privatdozent Dr. E. Kordes für die freundliche Durchsicht der Korrektur und mancherlei Hinweise.

### Literaturnachweis.

1. F. W. Clarke, *The Data of Geochemistry*, Washington. 5. Aufl. U. S. Geolog. Survey. Bull. **770**. 1925.
2. W. H. und W. L. Bragg, *X-rays and Crystal Structure*. 322 S. 4. Aufl. 1924. London.
3. Vgl. die Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten von M. v. Laue und Mitarbeitern in Ostwald's Klassikern der exakten Wissenschaft. Herausgeg. von F. Rinne und E. Schiebold. Akad. Verlagsges. Leipzig 1923.
4. M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter)*. 2. Aufl. Leipzig und Berlin 1923. — M. Born und O. F. Bollnow, *Der Aufbau der festen Materie in Geiger-Scheel*, Hdb. d. Physik. **24**. 370—465. 1927.
5. P. Niggli, *Lehrb. d. Mineralogie*. 2. Aufl. Berlin 1924.
6. V. M. Goldschmidt, *Geometrische Verteilungsgesetze der Elemente*. Det Norske Videns. Akad. Oslo Skr. Math.-Nat. Kl. 1925—1927. Zusammenfass. Vorträge, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **60**. 1263.1927; Trans. Farad. Soc. Vol. XXV. 253. 1929. Nr. 97. *Ergebn. d. techn. Röntgenkde.* II. 753. Leipzig 1931.
7. P. Debye, *Verh. d. Deutsch.-Phys. Ges.* **15**. 678, 738, 867. 1913; *Ann. Phys.* **43**. 49. 1914.
8. P. P. Ewald, *Kristalle und Röntgenstrahlen*. Berlin 1923. *Der Aufbau der festen Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen*. Handb. d. Phys. v. Geiger u. Scheel. **24**. Berlin 1927.
9. N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**. 1. 1913; vollständige deutsche Ausgabe, besorgt von H. Stintzing als „Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916“. Verl. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1921.
10. K. Fajans und K. F. Herzfeld, *Zs. f. Phys.* **2**. 309. 1920; K. Fajans, *Zs. Krist.* **61**. 18. 1925; *Naturw.* **9**. 729. 1921; **11**. 165. 1923.

11. H. G. Grimm, Zs. phys. Chem. **98**. 353. 1921; **102**. 40. 1922; Handb. d. Phys. von Geiger u. Scheel. **24**. 581. 1927. — H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Zs. f. Phys. **19**. 141. 1923.
12. J. H. L. Vogt, Skrift. Norske Vidensk. Akad. Oslo. Math.-Naturw. Kl. Nr. 4. S. 68, 87, 101. 1926.
13. R. Herzenberg, Diss. Kiel 1911.
14. E. Mäkinen, Geolog. Fören. Förhandl. **39**. 121. 1917.
15. A. L. Day und E. T. Allen, The isomorphism and thermal properties of the feldspats. Carneg. Inst. Publ. Nr. 31. 1905.
16. N. L. Bowen, Amer. Journ. Sc. (4). **35**. 577. 1913; Zs. anorg. Chem. **82**. 283. 1913.
17. P. Eskola, Amer. Journ. Sc. (5). **4**. 331. 1922.
18. J. W. Greig, Amer. Journ. Sc. (5). **4**. 133. 1927.
19. C. Doelter, Handb. d. Mineralchem. II. Bd. 2. Abt. Dresden und Leipzig 1917.
20. E. Dittler, Tscherms. Min. Mitt. **30**. 124. 1911.
21. W. Eitel, Physikalische Chemie d. Silikate. Leipzig 1929.
22. H. E. Boeke und W. Eitel, Grundlagen d. physik.-chem. Petrographie. II. Aufl. Berlin 1923.
23. W. L. Bragg, Zs. f. Krist. **74**. 1—69. 1930. Ausführliche Zusammenfassung mit Literaturverzeichnis.
24. E. Schiebold, Preisschrift d. Fürstl. Jablonowski'schen Gesellsch. in Leipzig. 1931. (Im Druck.)
25. — Fortschr. d. Min. **12**. 78. 1927.
26. — Ebenda. **14**. 62. 1929.
27. — Transact. Faraday Soc. 1929. Vol. XXV. S. 316. Nr. 97.
28. — Ergebn. d. exakten Naturw. 10. Bd. 1931. (Im Druck.)
29. F. Machatschki, CBl. f. Min. etc. 1928. Abt. A. S. 97.
30. W. L. Bragg, Transact. Faraday Soc. 1928. Vol. XXV. S. 291. Nr. 97.
31. L. Pauling, Zs. f. Krist. **67**. 377. 1928; **69**. 35. 1928; Journ. Amer. Chem. Soc. **49**. 765. 1927; **50**. 1036. 1928; **51**. 1010. 1929.
32. W. L. Bragg und J. West, Proc. Roy. Soc. London. [A.] **111**. 691. 1926; ebenda [A.] **114**. 450. 1927.
33. A. Hadding, Lunds Univ. Arsskrift. N. F. Avd. **2**. 17. 1921.
34. Th. Barth, Fortschr. d. Min. **13**. 185. 1929.
35. W. Barlow und W. J. Pope, Trans. Chem. Soc. **89**. 1675. 1906; vgl. W. L. Bragg, X-rays and Crystal Structure. 4. Aufl. London 1924; ders. Phil. Mag. **40**. 169. 1920.
36. F. Zambonini, Rendic. d. Acad. d. Linc. **31**. 295. 1922; The Amer. Miner. **8**. 81. 1923.
37. E. T. Wherry, The Amer. Miner. **7**. 113. 1922; **8**. 1. 1923.
38. F. Rinne, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. **96**. 317. 1916.
39. R. W. G. Wyckoff, Proc. Nat. Acad. of Sc. **9**. 33. 1923.
40. C. Gottfried und E. Herlinger, V. Goldschmidt-Festschrift S. 127. 1928; E. Herlinger, Fortschr. d. Min. **13**. 40. 1929.
41. G. Tschermak, Sitz.-Ber. Wiener Akad. **112**. I. 372. 1903.
42. Wartha, Liebig's Ann. **169**. 131. 1873; **170**. 338. 1873.

43. Rammelsberg, Die chemische Natur der Mineralien 1886. S. 46.
44. F. W. Clarke, vgl. bei P. v. Groth, Tabl. systéme Genève 1904. 155.
45. P. v. Groth, Tabellar. Übersicht d. Min. S. 154. Braunschweig 1898.
46. R. Brauns, Chemische Mineralogie. Leipzig 1896.
47. Thugutt, N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **9**. 557. 1894/95.
48. W. J. Vernadsky, Zs. f. Krist. **34**. 61. 1901.
49. W. Asch und D. Asch, Die Silikate. Berlin 1911.
50. B. Warren, Zs. f. Krist. **74**. 131. 1930.
51. F. Raaz, Berichte der Wiener Akad. d. Wiss. 1930.
52. J. C. Reynolds, Proc. Roy. Soc. (A.) **88**. 37. 1913; N. Jb. f. Min. etc. 1915, II. 305.
53. H. S. Washington, Amer. Journ. 4. **33**. 137. 1912 und **34**. 355. 1912.
54. J. Jakob, Helvet. Chim. Acta. **3**. 669. 1920; vgl. auch P. Niggli, Lehrb. d. Min. 2. Aufl. II. Bd. S. 560. 1926.
55. J. Jakob, Zs. f. Krist. **56**. 295. 1921.
56. W. Wahl, Zs. f. Krist. **66**. 33—72. 1927.
57. M. Born, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **21**. 13, 679. 1919; F. Haber, ebenda. **21**. 750. 1919.
58. G. Tammann, Kristall. und Schmelzen. 1903. S. 55 ff.
59. O. Mulert, Zs. f. anorgan. Chemie. **75**. 198. 1912.
60. Die Werte für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bes. die Lösungswärme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheinen sich nach neueren Messungen von E. Klever und E. Kordes (Veröff. a. d. K. W. I. f. Silikatforschung. III. Bd. Berlin 1929/30) etwas zu ändern, was hier nicht mehr berücksichtigt werden konnte. Vgl. auch E. Klever, Trans. Ceram. Soc. **24**. 149. 1930.
61. E. Rabinowitsch und E. Thilo, Zs. f. phys. Chem. Abt. B. **6**. 284. 1930. Vgl. ferner dies. „Periodisches System“. 302 S. Stuttgart 1930.
62. R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**. 259. 270. 1926.
63. J. Frank und G. Hertz, Phys. Zs. **17**. 409. 430. 1916; **20**. 232. 1919.
64. W. G. Mixter, Zs. anorg. Chemie. **92**. 395. 1915.
65. H. v. Wartenberg, Nernst-Festschrift, Halle/Sa. 1912. S. 459.
66. E. Hylleraas, Zs. f. Phys. **44**. 871. 1927.
67. H. G. Grimm, Zs. phys. Chemie. **102**. 113. 1922.
68. Landolt-Börnstein, Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen. II. Bd. 5. Aufl. Berlin 1923.
69. A. de Gramont, Bull. Soc. min. **35**. 74. 1912.
70. M. Schmidt, N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **27**. 604. 1909.
71. S. Hillebrand, Tschermak's Min. Mitt. **32**. 261. 1913.
72. F. Fouqué und A. Michel-Lévy, Synth. des minér. et roches. Paris 1881. S. 146.
73. E. Dittler, CBl. f. Min. etc. Jahrg. 1929. Abt. A. Nr. 11. S. 37, ferner nach freundl. Mitt. v. d. Verf.
74. A. Stelzner, N. Jb. f. Min. etc. 1881. S. 120.
75. P. Hautefeuille und H. Percy, C. R. **107**. 1150. 1888; Zs. f. Krist. **18**. 329. 1891.
76. V. M. Goldschmidt, Die Naturwiss. **18**. Jahrg. 999. 1930.

77. W. Eitel und G. Trömel, CBl. f. Min. etc. Jahrg. 1929. S. 415.  
W. Eitel, Die Naturw. **18.** Jahrg. 1019. 1930.
  78. G. Trömel, Veröffentl. d. K. W. I. f. Silikatforschung 1930.
  79. Z. Weyberg, CBl. f. Min. etc. Jahrg. 1905. S. 646.
  80. M. Bauer, N. Jb. f. Min. etc. 1880. II. S. 63.
  81. C. Dunbar und F. Machatschki, Zs. f. Krist. **76.** 133. 1930.
  82. W. C. Brögger, Zs. f. Krist. **42.** 435. 1907.
  83. G. A. Rankine und H. E. Merwin, Amer. Journ. Sc. [4.] **45.** 301. 1918.
  84. Vgl. C. Doelter, Sitz.-Ber. Wiener Akad. **113.** 202. 1904.
  85. H. W. Foote und W. M. Bradley, Amer. Journ. Sc. [4.] **31.** 25. 1911.
  86. W. T. Schaller, Zs. f. Krist. **50.** 343. 1912.
  87. N. L. Bowen, Amer. Journ. Sc. [4.] **33.** 551. 1912.
  88. A. N. Winchell, Amer. Journ. Sc. [5.] **8.** 375. 1924.
  89. E. Schiebold und M. Cardoso, Fortschr. d. Min. **13.** 61. 1929; ausführlicher M. Cardoso, Ber. d. Math.-Phys. Kl. Sächs. Ak. d. Wiss. **80.** 178.
  90. St. Náráy-Szabó, Zs. f. Krist. **71.** 103. 1929.
  91. E. Schiebold und A. Powell, Zs. f. Krist. (Im Druck.)
  92. E. Schiebold, Naturwiss. **18.** Jahrg. 706. 1930.
  93. E. L. Ransome und Ch. Palache, Zs. f. Krist. **25.** 535. 1896.
  94. C. F. Rammelsberg, Zs. d. geol. Ges. **21.** 125. 807. 1869.
  95. E. Schiebold und W. Eulitz (bisher noch unveröffentlicht).
  96. E. Schiebold und G. Seumel, Zs. f. Krist. (Im Druck.)
  97. D. J. Bujor, Zs. f. Krist. **78.** 386. 1931.
  98. R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. Lond. [A.] **113.** 351. 1926.
  99. R. W. G. Wyckoff, Zs. f. Krist. **62.** 189. 1925.
  100. N. L. Bowen, Amer. Journ. Sc. [4.] **33.** 551. 1912.
-



# Über die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten im elektrischen Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann.

Von

O. WEIGEL und F. KAYSSER.

Mit Taf. XII, 4 Textabbildungen und 7 Tabellen.

<b>Inhalt.</b>		Seite
A.	Einleitung . . . . .	321
B.	Allgemeines über die Untersuchungsmethode . . . . .	322
	I. Der Ofen . . . . .	322
	1. Überblick über die wichtigsten Ofentypen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen . . . . .	322
	2. Der elektrische Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann . . . . .	327
	3. Versuchsanordnung zum Ausschluß der reduzierenden Atmosphäre . . . . .	334
	II. Die Temperaturmessung . . . . .	339
	1. Die pyrometrische Apparatur . . . . .	339
	2. Die Eichung des Wanner-Pyrometers . . . . .	341
	III. Spezielle Versuchsanordnungen zur Bestimmung von Mine- ralschmelzpunkten . . . . .	357
C.	Schmelzpunktsbestimmungen an verschiedenen Mineralien . . . . .	361
	I. Korund . . . . .	361
	II. Magnesiaspinell . . . . .	378
	III. Chrysoberyll . . . . .	383
	IV. Phenakit . . . . .	385
	V. Orientierende Versuche über die Schmelzpunkte von Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisen-Spinellen . . . . .	388
D.	Zusammenfassung . . . . .	393
E.	Literaturverzeichnis . . . . .	393

## A. Einleitung.

Die Literatur über die Bestimmung der Schmelzpunkte von Mineralien ist recht umfangreich, jedoch befassen sich nur wenige exakte Arbeiten mit solchen Bestimmungen bei sehr

hohen Temperaturen. Dies rührt daher, daß es erst in neuester Zeit gelungen ist, die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die der Bestimmung von Schmelzpunkten sehr hoch schmelzender Stoffe entgegenstehen. Diese Schwierigkeiten beruhen einerseits in dem Fehlen gut reproduzierbarer Fixpunkte zur Eichung optischer Pyrometer oberhalb des Platin-Schmelzpunktes ( $1770^{\circ}\text{C}$ ), andererseits in dem Mangel an geeigneten Materialien zum Bau von Öfen, die derartig hohe Temperaturen vertragen, ohne selbst zu schmelzen oder mit den zu untersuchenden Mineralien in Reaktion zu treten.

In der vorliegenden im Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführten Untersuchung wurde versucht, eine möglichst einfache und trotz allem einwandfreie Methode zur Bestimmung der Schmelzpunkte hochschmelzender Mineralien auszuarbeiten und deren Brauchbarkeit an einigen Beispielen darzulegen.

## B. Allgemeines über die Untersuchungsmethode.

### I. Der Ofen.

#### 1. Überblick über die wichtigsten Ofentypen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen.

Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Öfen zur Erzeugung hoher Temperaturen lassen sich nur einige wenige Konstruktionen für die extrem hohen Temperaturen verwenden, die zur Bestimmung der Schmelzpunkte sehr hoch schmelzender Mineralien erforderlich sind. Die älteren Konstruktionen dieser Öfen verwenden fast durchweg ein Gemisch von Leuchtgas und Luft oder Sauerstoff zum Betriebe, während bei den neueren der elektrische Strom als Energiequelle vorherrscht. Daß die Gasöfen gegenüber den elektrischen Öfen in den Hintergrund getreten sind, liegt daran, daß sie bislang nur eine Temperaturkonstanz über sehr kleine Räume zu erzeugen erlaubten, daß ihre Handhabung nicht so bequem und ihre Regulierung nicht in demselben Maße möglich ist wie bei den elektrischen Öfen. Zudem waren noch bis vor kurzem Temperaturen über  $1800^{\circ}$  nicht für längere Zeit in Gasöfen zu erzielen, weil die Baumaterialien dieser Öfen — Zirkon, Magnesit und Kalk — sonst Veränderungen erlitten, die die Betriebsdauer solcher Öfen beeinträchtigten. Trotz dieser Schwierigkeiten



rigkeiten konnte A. Brun (1) in einem Muffelofen mit Gebläseflamme die Schmelzpunkte einer Reihe sehr hoch schmelzender Mineralien bestimmen. Aber erst seitdem es E. Podzus (2) gelungen ist, Zirkondioxyd im Flammenbogen in großen Mengen zu schmelzen und zu Ofenteilen und Röhren zu verformen, die an Temperaturbeständigkeit die seitherigen Baustoffe für Gasöfen bei weitem übertreffen, sind der Verwendung von Gasöfen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen neue Möglichkeiten erschlossen worden. So ist es E. Podzus (2), (3) selbst gelungen, in einem Ofen, der zum Brennen von Zirkondioxydgegenständen diente, einen zylindrischen Raum von 30 cm Durchmesser der Grundfläche und 20 cm Höhe längere Zeit auf einer konstanten Temperatur von 2400—2500° zu halten. Neuerdings ist es H. v. Wartenberg und Mitarbeitern (4) gelungen, in einem durch ein Petroleum-Sauerstoff-Gebläse geheizten Zirkonoxydofen eine eingesetzte Zirkonoxydöhre von 20 cm Gesamtlänge auf Dreiviertel ihrer Heizlänge auf konstanter Temperatur von 2600° zu halten. Diese gleichmäßige Temperaturverteilung in einem Gasofen, die an die günstigsten in elektrischen Öfen beobachteten Verhältnisse heranreicht, ließ sich durch eine besondere Regulierung der Tröpfchengröße des durch eine Düse in den Ofen hineingestäubten Petroleums erreichen. Eine weitere bedeutsame Neuerung auf dem Gebiete der Herstellung von Gasöfen ist durch die Arbeiten im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. erzielt worden, über die E. Ryschkewitsch (5) in der Zeitschrift „Die chemische Fabrik“ berichtet hat. Es handelt sich hierbei um einen mit Leuchtgas und Luft betriebenen Gasofen, der das Prinzip der Oberflächenverbrennung in geeigneter Weise anwendet. Durch Verzicht auf ein Mischen der Gase vor dem Eintritt in die Heizkammer, durch Anstreben geringsten Widerstandes für die in den Ofen eintretenden Gase und möglichst großer Verbrennungsoberfläche, sowie durch „doppelte Flammenführung“ und Ausnutzung der Abgase zum Vorwärmen der Frischluft gelingt es, mit einem Leuchtgas von nur 4200 cal Heizwert pro cbm und Luft Temperaturen bis über 2000° zu erzeugen. Auch ist die Anheizzeit eines solchen Ofens gegenüber früheren Konstruktionen beträchtlich herab-

gesetzt, indem z. B. in einem Ofen von 200 cm Nutzraum in etwa 5 Minuten, vom Anzünden an gerechnet, eine Temperatur von 1600—1700° erreicht werden kann. Trotz dieser Neuerungen, die zweifellos den Gasöfen eine Zukunft sichern, dürften für Gleichgewichtsuntersuchungen, wie sie die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten darstellt, zur Zeit noch die elektrischen Öfen wegen ihrer einfacheren Bedienung, insbesondere bei der Temperaturregulierung, den Gasöfen vorzuziehen sein.

Die höchsten auf elektrischem Wege erzielbaren Temperaturen entwickelt der Funkenofen und der Flammenbogenofen. Beide gestatten jedoch nicht, ein Feld gleicher Temperatur von einer Größe, wie es für Gleichgewichtsuntersuchungen erforderlich ist, zu erzeugen. Auch läßt sich die Temperaturregulierung nicht mit der für solche Untersuchungen zu fordernden Feinheit vornehmen. Dieser Mangel haftet auch den zum Schmelzen von metallischen Stoffen geeigneten Induktionsöfen an. Daher kommen diese Ofentypen für die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten nicht in Frage. Dagegen sind Kathodenstrahlenöfen wiederholt für Schmelzpunktsuntersuchungen verwendet worden. [Vergl. H. v. Wartenberg (6), E. Tiede (7), E. Tiede und E. Birnbräuer (8).] Diese Öfen haben den Vorteil des Ausschlusses jeglicher Gasatmosphäre, die die Schmelzpunktsbestimmung beeinträchtigen könnte. Sie liefern jedoch ebenfalls nur ein verhältnismäßig kleines Feld gleicher Temperatur. Außerdem erhält man bei einer Temperaturbestimmung in diesen Öfen nur sog. schwarze Temperaturen, während zur Festlegung der wahren Schmelztemperaturen noch das Absorptionsvermögen der Schmelzgefäße, bezw. der Beschickung bestimmt werden muß. Ein für die Untersuchung von Schmelzgleichgewichten geeigneter Ofen muß jedoch so gebaut sein, daß er mit einigermaßen großer Annäherung die Bedingungen des schwarzen Strahlers verwirklicht.

Dies ist bei der Mehrzahl der als elektrische Widerstandsöfen bezeichneten Ofentypen der Fall. Für Temperaturen bis zu 1400° kann man Platin gut als Widerstandsmasse verwenden. [Vergl. den Aufsatz von K. Herold in Doelter's

Handbuch der Mineralchemie (9).] Ist der als Widerstand dienende Platindraht nicht als Außen-, sondern als Innenwicklung angebracht, so lassen sich nach A. L. Day und Mitarbeitern (10) — siehe auch K. Herold (9) — sogar Temperaturen bis zu  $1600^{\circ}$  erzeugen. Jedoch macht sich bei längerer Benutzung dieser Öfen oberhalb  $1400^{\circ}$  eine die Betriebsdauer beschränkende Verdampfung des Platindrahtes bemerkbar. Für Temperaturen bis zu  $1700^{\circ}$  haben Ferguson und Merwin (11) einen sog. Kaskadenofen mit einer Innenwicklung aus Platindraht mit einem Zusatz von 20 % Rhodium und einer Außenwicklung aus reinem Platindraht benutzt. Nach O. H. Traube (12) und C. Doelter (13) soll sich die Verwendung einer Legierung von Platin und Iridium wegen der großen Verdampfungsfähigkeit des Iridiums nicht bewährt haben, während L. C. Glaser (14) über recht gute Erfahrungen mit einem kleinen Mikroskopofen aus einer Legierung von Platin mit Iridium im Temperaturgebiet bis zu  $1650^{\circ}$  berichtet hat. Silundum, silizierte Kohle, läßt sich nach F. Böltling (15) bis zu etwa  $1700^{\circ}$  ebenfalls als Heizröhrenmaterial verwenden. Es weist jedoch gegenüber dem Platinrhodium keinerlei Vorteile auf. Für Temperaturen über  $2000^{\circ}$  konstruierte W. Nernst (16) einen Iridiumofen. Ebenso hat H. v. Wartenberg (17), (18) in einem Iridiumofen verschiedentlich Temperaturen bis zu  $2200^{\circ}$  erreichen können. In neuerer Zeit haben E. A. Rankin (19), Fr. Hoffmann (20) und L. C. Glaser (14) über die Verwendung von Iridiumöfen berichtet. Diese Öfen sind wegen der großen Flüchtigkeit des Iridiums im Gebiete sehr hoher Temperaturen recht teuer im Betrieb und deshalb für Dauerbenutzung nicht geeignet. Auf dem Prinzip des Nernststiftes beruht ein von I. A. Harker (21) angegebener Ofen, der sich für Temperaturen bis zu  $2000^{\circ}$  bewährt haben soll. Er enthält eine Heizröhre aus Nernstmasse, die durch eine Außenwicklung aus Nickeldraht auf etwa  $1000^{\circ}$  erhitzt und dadurch leitend gemacht wird. Ein derartiger Ofen liefert Temperaturen bis zu  $2000^{\circ}$ , erfordert aber eine sehr sorgsame Bedienung. Insbesondere besteht die Gefahr, daß bei Röhrentemperaturen über  $1770^{\circ}$  die Platinstromzuführungen durchschmelzen, was sich trotz sorgfältigster Behandlung und Konstruktion der Heizröhre hin und wieder ereignet. H. v. Warten-

berg (4) hat darauf aufmerksam gemacht, daß derartige Öfen noch aus einem anderen Grunde der Zerstörung anheimfallen müssen: es lassen sich geringe Differenzen in der Wandstärke der Röhren nicht vermeiden, die eine ungleichmäßige Erhitzung der verschiedenen Teile der Röhre beim Stromdurchgang zur Folge haben und schließlich zur Ausbildung einzelner Schmelzrinnen führen, während die übrigen Teile der Röhre verhältnismäßig kühl bleiben.

Für Temperaturen über  $2000^{\circ}$  kommen als Widerstandsmaterialien zur Herstellung von Öfen im wesentlichen nur Wolfram und Kohlenstoff in Frage. Wolfram ist außerordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff, so daß Öfen, die Wolfram als Heizwiderstand enthalten, entweder in einer indifferenten, bzw. reduzierenden Atmosphäre (beispielsweise unter Durchleiten von Argon, Stickstoff oder Wasserstoff) oder im Vakuum benutzt werden müssen. Derartige Öfen sind in großer Zahl konstruiert worden. [Siehe die Arbeiten von H. v. Wartenberg (22), (23), F. Henning (24), E. Wiegand (25), W. Fehse (26), (27), H. v. Wartenberg, J. Broy und R. Reinicke (28), H. v. Wartenberg und H. Moehl (29), Earle E. Schumacher (30) und W. M. Cohn (31).] Sie verwenden das Wolfram in verschiedenerlei Form: als Röhren, Schiffchen oder Spiralen, die aus Wolframpulver, -blech oder -draht gefertigt sind. Irgendeinen wesentlichen Vorteil bieten diese Öfen gegenüber den Kohlewiderstandsöfen nicht. Insbesondere verursacht das Arbeiten im Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre mancherlei Schwierigkeiten. Zudem reagiert Wolfram bei hohen Temperaturen, sehr ähnlich wie Kohlenstoff, mit einer Reihe von Materialien, die für den Einbau in die Wolframröhre bei der Schmelzpunkt-Bestimmung in Frage kommen.

Kohlewiderstandsöfen sind in den letzten dreißig Jahren in sehr großer Zahl konstruiert worden. Auf Grund dieser langjährigen Erfahrung ist ihre Verwendbarkeit im Bereiche sehr hoher Temperaturen gut bekannt. Die benutzten Ofentypen sind Kohlegries-(Graphitgries-)Öfen, Kohlestab-Öfen und Kohlerohr-Öfen. Letztere kommen für Gleichgewichtsuntersuchungen in erster Linie in Frage, da sie es ermöglichen, die für die Temperaturmessung erforderlichen Strahlungsbedin-

gungen des schwarzen Strahlers weitgehend zu verwirklichen. Zudem ist ihre Handhabung, insbesondere das Auswechseln des abgebrannten Heizkörpers wesentlich einfacher als bei den Kohlegries- und -staböfen. Unter den in der Literatur beschriebenen Öfen dieser Art [Vgl. die zusammenfassende Darstellung von K. Herold in Doelter's Handbuch der Mineralchemie (9), sowie die Arbeiten von O. Ruff (32), H. Müller (33), E. Tiede und E. Birnbräuer (8) und W. C. Arsem (34).] nimmt der Kohlerohr-Ofen nach W. Nernst und G. Tammann wegen seiner für die Untersuchung von Schmelzgleichgewichten besonders geeigneten, sehr einfachen und handlichen Konstruktion eine bevorzugte Stellung ein. Der Heizröhre kann bei ihm jede beliebige Stellung erteilt werden, sodaß darin Schmelzpunktbestimmungen nach den verschiedensten Methoden ausgeführt werden können. Alle für mineralogische Fragen in Betracht kommenden Temperaturen sind leicht zu erreichen, genau einzuregulieren und gut konstant zu halten. Wegen dieser Vorzüge, und da sich der Betrieb des Ofens auch verhältnismäßig billig stellt, wurde für die von uns ausgeführten Untersuchungen ein solcher Nernst-Tammann-Ofen gewählt.

## 2. Der elektrische Kurzschlußofen nach W. Nernst und G. Tammann.

Eine Beschreibung der ursprünglichen Bauart des Nernst-Tammann-Ofens findet sich u. a. bei G. Tammann (35), K. Herold (9) und R. Ruer (36). Er hat im Laufe der Zeit eine Reihe von Konstruktionsverbesserungen erfahren, über die E. Löwenstein (37), (38) berichtet hat. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit einige weitere Verbesserungen an der Ofenanlage angebracht wurden, erscheint es am Platze, dieselben im Zusammenhang einer eingehenden Besprechung des Ofens darzulegen.

Wie sich aus Fig. 1 und Abb. 1 der Taf. XII ersehen läßt, ist der Ofen folgendermaßen aufgebaut: Im Ofeninnern befindet sich das Heizrohr A aus Preßkohle, das an beiden Enden durch einen geschlitzten, in sich federnden Messingkonusring B mit den die Stromzuführung besorgenden Messingbacken E verbunden ist. Zur Erzeugung guten Kontaktes zwischen den Messing- und Kohleteilen werden die beiden Konusringe

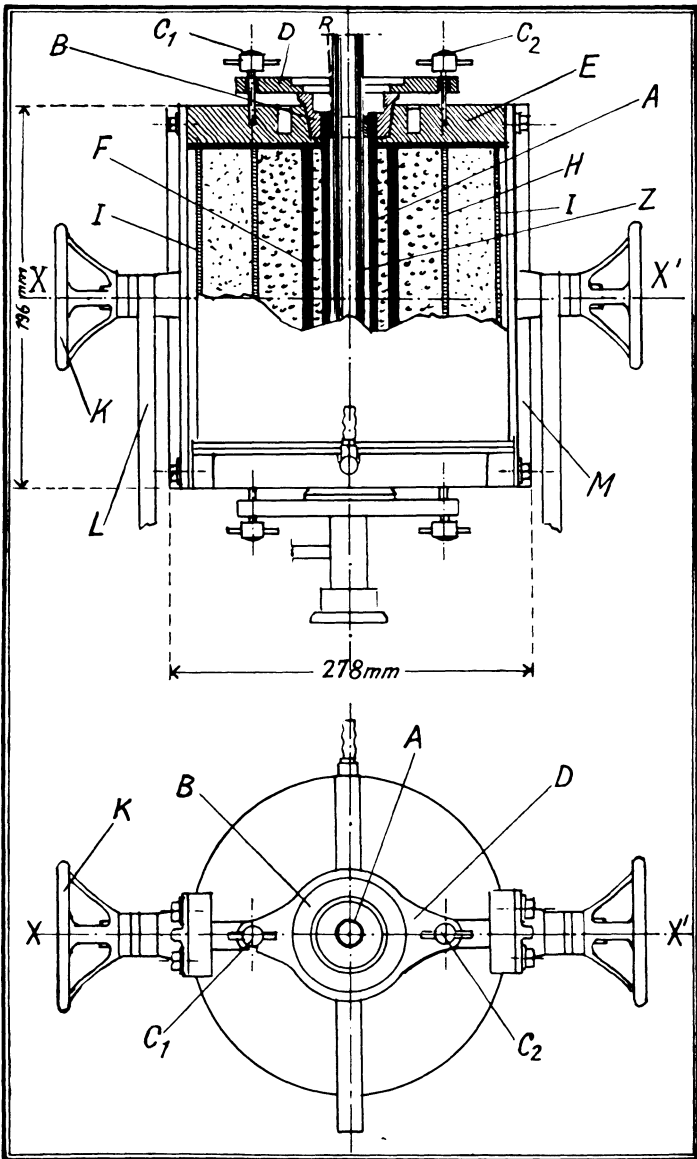


Fig. 1.

mittels der Druckringe D durch je zwei Druckschrauben  $C_1, C_2$  unter Zwischenschaltung starker Spiralfedern fest an die Kohleröhre und an die Messingbacken angepreßt. Als Wärme-

schutz für die Heizröhre dient ein weiteres Kohlerohr F, das innen und außen von einer Schicht pulverisierter Holzkohle umgeben ist, die außen von einem Schamottemantel H umschlossen wird. Der gesamte Ofen wird von einem Mantel aus Eisenblech I umhüllt, während der Zwischenraum zwischen Schamottemantel und äußerer Umhüllung zur Wärmeisolation mit einer Schicht fein gepulverten Magnesiumoxydes ausgefüllt ist. Die zur Stromzuführung dienenden Messingbacken sind hohl und werden zum Schutze der Konusringe vor allzu starker Erwärmung dauernd von Wasser durchspült. Zwei schwere Längsschienen M aus Messing verbinden die Messingbacken fest in einem der Ofenlänge entsprechendem Abstände und tragen in ihrer Mitte horizontale Drehzapfen XX', mit denen der Ofen auf zwei auf einer Schiefer-Grundplatte aufgeschraubten Lagerböcken L aufruht. Mittels zweier Handräder K kann der Ofen in jeder gewünschten Kippstellung festgeklemmt werden. Die Stromzuführung erfolgt von den Lagerböcken aus durch zwei zwischen sie und die Längsschienen M eingeklemmte Kupferschienen, die auf Taf. XII Abb. 1 und 2 deutlich zu sehen sind. Jede Messingbacke erhält die Stromzufuhr durch eine der Längsschienen, mit der sie in leitender Verbindung steht, während sie von der andern durch Lederscheiben isoliert ist.

Die zum Betrieb des Ofens erforderlichen Mengen an elektrischer Energie, niedergespannte Wechselströme von hoher Stromstärke, werden durch Transformierung des vorhandenen Netzstromes in einem besonderen „Schmelztransformator“ erhalten<sup>1</sup> (siehe das Schaltungsschema in Fig. 2 und Abb. 2 auf Taf. XII). Verfügt man im Netz bereits über Wechselstrom, so kann der „Schmelztransformator“ direkt an diesen angeschlossen werden. Steht — uns stand als Energiequelle nur Gleichstrom von 440 Volt zur Verfügung — nur Gleichstrom zur Verfügung, so muß dieser erst in Wechselstrom umgeformt werden. Dies geschah in der ersten Zeit durch einen dem „Schmelztransformator“ und Ofen seitens der Lieferfirma, dem Elektro-Schaltwerk A.G. Göttingen, beigegebenen Einankerumformer. Dieser wurde aber später — aus weiter

<sup>1</sup> Herrn Ingenieur Dr. F. Strieder sei für manche wertvolle Auskunft und guten Rat bei der Anlage unserer elektrischen Apparatur auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

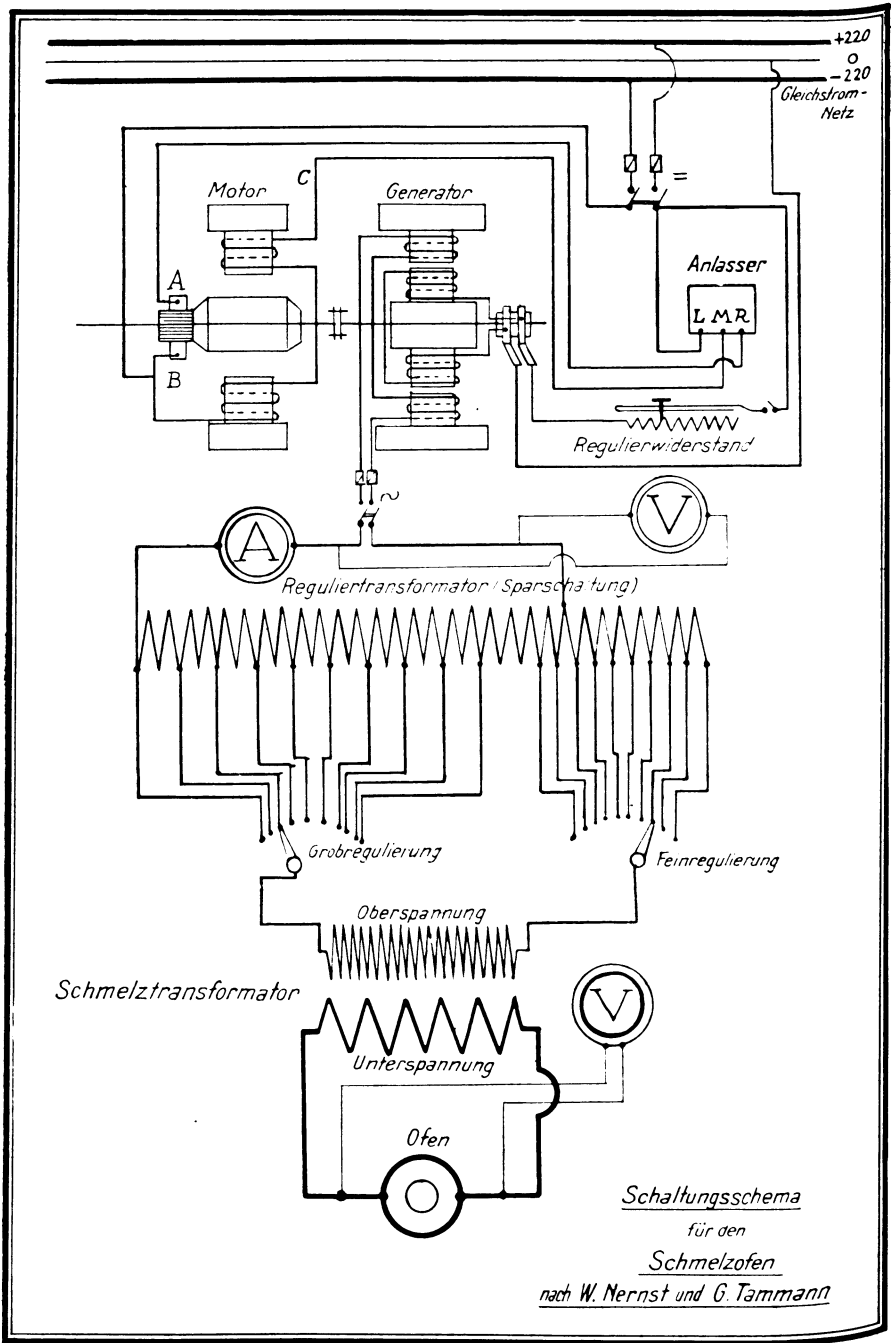


Fig. 2.



unten erörterten Gründen — durch ein Aggregat, bestehend aus einem Gleichstrommotor für 440 Volt und 29,9 Ampere mit 1500 Umdrehungen/Min. und einem auf die gleiche Welle gekuppelten Generator von 12 KVA-Leistung mit Fremderregung ersetzt, dessen Schaltung aus Fig. 2 zu ersehen ist. Der Gleichstrommotor sowie der Generator waren Fabrikate der Firma Bergmann-Berlin. Der Generator war nach den Angaben der Firma W. Stock-Marburg mit einer besonderen Dämpfungswicklung versehen worden.

Der „Schmelztransformator“, durch den die vom Generator erzeugte Spannung des Wechselstromes von rd. 300 Volt auf rd. 8 Volt transformiert wird, enthält als Primärwicklung eine große Zahl von Kupferdrähten von 0,32 qcm Querschnitt, denen einige wenige Windungen, die aus Kupferschienen von 4,1 qcm Querschnitt bestehen, sekundärseitig gegenüberstehen. Die Stromzuführungen zum Ofen, die Belastungen bis zu einigen Tausend Ampere auszuhalten haben, bestehen, wie Abb. 2 und 3 auf Taf. XII zeigen, aus einer größeren Anzahl dicker Kupferkabel, damit der Ofen beweglich bleibt.

Die Regulierung der Ofentemperaturen geschieht auf der Primärseite des Transformators. Ursprünglich waren hierfür zwei Möglichkeiten vorhanden: Einerseits konnte die Zahl der den Sekundärwindungen gegenüberstehenden Primärwindungen vergrößert oder verkleinert werden, wodurch eine Grobregulierung ermöglicht war. Andererseits war eine Feinregulierung mit Hilfe eines in 10 Stufen geteilten Vorschaltwiderstandes und eines Schiebewiderstandes möglich. Um die durch die Regulierung mit Vorschaltwiderständen bedingten Energieverluste zu vermeiden, wurde später der Regulierwiderstand durch einen hundertstufigen „Reguliertransformator“ ersetzt. Gleichzeitig wurde die Veränderungsmöglichkeit der Zahl der Primärwindungen aufgehoben. Die Wirkungsweise des in „Sparschaltung“ ausgeführten „Reguliertransformators“ ist aus dem Schaltungsschema zu ersehen. Da die Regulierung nicht stufenlos geschieht, muß beim Schalten der Kurbel der Fein- bzw. Grobregulierung von Stufe zu Stufe jeweils der Hauptschalter des „Schmelztransformators“ für kurze Zeit ausgeschaltet werden. Dies ist nötig, um die Bildung von starken Übergangsfunken zu vermeiden. Da im Augenblick des Ausschaltens

die Ofentemperatur stets sofort — und bei sehr hohen Temperaturen zugleich sehr stark — sinkt, wirkt sich das dauernde Ausschalten beim Schalten von Stufe zu Stufe sehr nachteilig für die Gleichmäßigkeit des Temperaturanstieges im Ofen aus, während zugleich das plötzliche Einschalten der gesamten Belastung an den Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer große Anforderungen stellt. Dieser Beanspruchung erwies sich der Bergmann'sche Motorgenerator mit eingebauter Dämpfungswicklung als vollauf gewachsen, während der Anker des zuvor benutzten Einankerumformers wiederholt durchschlagen wurde. Seitdem der neue Motorgenerator in Benutzung ist, wird die Grobregulierung mit Hilfe des „Reguliertransformators“ vorgenommen, während die gesamte Feinregulierung durch Veränderung der Erregungsstromstärke des Generators mit Hilfe des in den Erregungsstromkreis eingebauten Regulierwiderstandes ausgeführt wird, der unmittelbar neben dem Beobachter aufgestellt ist. Durch diese Art der Feinregulierung ist eine ausgezeichnete Gleichförmigkeit des Temperaturanstieges sowie eine Temperaturkonstanz auf  $\pm 10^0$  bei  $2000^0$  im Ofen leicht zu erzielen.

Der benutzte Ofen stellt die Ofengröße I der Elektro-Schaltwerk A.G., Göttingen dar. Er ermöglicht die Benutzung von drei verschiedenen Heizrohrgrößen: I a:  $30 \times 20 \times 200$  mm (Innendurchmesser  $\times$  Außendurchmesser  $\times$  Länge), I b:  $28 \times 40 \times 200$  mm, I c:  $38 \times 50 \times 200$  mm. Die nach den Angaben der Lieferfirma mit diesen Röhren unter Benutzung des beschriebenen Schmelztransformators sowie des angegebenen Motorgenerators erreichbaren Temperaturen sind: ca.  $3050^0$  für Größe I a,  $2650^0$  für Größe I b und  $2350^0$  für Größe I c. In der vorliegenden Arbeit wurde davon abgesehen, diese möglichen Maximaltemperaturen zu erreichen. Die Heizröhre I a dürfte nach unseren Erfahrungen sicher zur Erzielung von Temperaturen von weit über  $2500^0$  zu verwenden sein. Mit der Heizröhre I b konnten glatt  $2400^0$  erreicht werden. Doch ist auch diese Temperatur noch nicht als oberste Grenze der Verwendbarkeit zu betrachten. Die Heizröhre I c wurde stets nur bis zu einer Maximaltemperatur von  $1800^0$  erhitzt, und es dürfte bei ihr eine wesentliche Überschreitung von  $2000^0$  deshalb kaum möglich sein, weil die Über-

gangswiderstände zwischen Kohle und Messing recht beträchtlich ins Gewicht fallen. Nach O. Ruff (32) sollen die höchsten, für längere Zeit in Kohlerohrwidestandsöfen herstellbaren Temperaturen 2700—2800° betragen. Oberhalb dieser Temperatur ist die Verdampfung des Kohlenstoffs und damit die Abnutzung des Heizrohres so groß, daß hieraus einem Konstanthalten derartiger Temperaturen ein Hindernis erwächst. Die von uns verwendeten Kohleröhren sind an beiden Enden etwas abgedreht, und zwar am einen Ende zylindrisch und am anderen Ende konisch. Die dazugehörigen Messingkonusringe zeigen im Innern entsprechende Formen, so daß sie genau auf die Röhren passen. Außen ist dagegen der innen zylindrisch angebohrte Messingkonus konisch, der konisch ausgebohrte zylindrisch geformt. Durch diese Anordnung wird durch Anziehen der Druckschrauben die Herstellung innigsten Kontaktes bei geringster Gefahr eines Bruches der Heizröhre ermöglicht. Vor Inbetriebnahme des Ofens muß darauf geachtet werden, daß die Konusringe und die Messingstrombacken völlig blank sind, damit die Übergangswiderstände auf ein Minimum reduziert werden. Die Kohleröhren bilden fast über ihre gesamte Heizlänge ein Feld von gleicher Temperatur, das in unmittelbarer Nähe des durch die wasserdurchflossene Messingbacke gekühlten Konusringes einen schroffen Temperaturabfall zeigt. Diese Stelle der Röhre ist gegenüber mechanischer Beanspruchung am wenigsten widerstandsfähig. Darum bricht die Kohleröhre, sofern sie durch zu straffes oder schiefes Einklemmen Spannungen erhält, hier leicht durch. Auch macht sich hier die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes durch Abbrand der Röhre am stärksten bemerkbar. Trotzdem gelingt es, die Röhregröße Ia bei Zutritt von Luft drei- bis viermal eine halbe Stunde lang auf etwa 2000° zu halten, ohne daß sich der Abbrand der Röhre durch Verminderung der Wandstärke störend auswirkt. Um die Röhre vor dem Abbrennen zu schützen, genügt es, sie an beiden Enden durch Asbestpropfen zu verschließen. Auf diese Weise ist es möglich, die Betriebsdauer einer Kohleröhre auf etwa das Dreifache zu steigern.

Das Auswechseln der Kohleröhren ist leicht zu handhaben. Nach dem Lockern der Druckschrauben, welche die Konus-

ringe halten, wird mit einem dem Ofen beigegebenen kleinen Hebel der Konusring aus der Messingbacke herausgehoben und die Kohleröhre ausgewechselt.

### 3. Versuchsanordnung zum Ausschluß der reduzierenden Atmosphäre.

Die großen Vorteile der Öfen mit Kohlerohrwiderstandsheizung, insbesondere des Nernst-Tammann-Ofens, gegenüber anderen Konstruktionen sind: Erreichung extrem hoher Temperaturen, Herstellung von größeren Räumen gleicher Temperatur, direkte Messung wahrer Temperaturen, große Betriebssicherheit, einfache Bedienungsweise und leichte Austauschbarkeit abgebrannter Heizkörper. Dagegen erfährt die Verwendbarkeit dieser Öfen durch die in ihnen enthaltene reduzierende Atmosphäre eine Beschränkung. Die Ofengase, die sich bei der Erhitzung aus den im Ofen verbliebenen Luftresten bilden und die vornehmlich aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyan und Kohlenwasserstoffen bestehen, können in zweifacher Weise eine störende Wirkung bei der Untersuchung von Schmelzgleichgewichten ausüben. Nach O. Ruff (39) nehmen sie an den erhitzten Kohleteilen eine Konzentration an Kohlenstoff an, die der dort herrschenden Temperatur entspricht. Gelangen diese Gase durch Strömung oder Diffusion an kältere Stellen der Röhre, so scheiden sie den Kohlenstoff in Form von Rußwolken aus, welche die optische Temperaturmessung beeinträchtigen. Die andere Wirkung der Ofengase ist rein chemischer Art. Befinden sich im Ofen Stoffe, die gegenüber den reduzierenden Eigenschaften der Gasatmosphäre empfindlich sind — und das sind bei extrem hohen Temperaturen fast alle Stoffe —, so kann eine Reduktion des Schmelzgutes oder des Tiegelmaterials eintreten und das zu untersuchende Präparat verunreinigt werden. Die ermittelten Schmelztemperaturen werden dann von der Erhitzungsdauer abhängig, indem der Schmelzpunkt meist um so tiefer gefunden wird, je langsamer und vorsichtiger die Erhitzung vorgenommen wurde. Da die relativen Mengen der vor dem Schmelzen aufgenommenen Verunreinigungen nach dem Schmelzen nicht mehr zu bestimmen sind, stellen die so ermittelten Schmelzpunkte keine einwandfrei definierten Punkte dar.

Zur Ermittlung wirklich einwandfreier Werte für die Schmelzpunkte von Mineralien muß darum der Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Temperaturbestimmung und die Untersuchungspräparate nach Möglichkeit ausgeschaltet werden. Die bisher hierfür in der Literatur angegebenen Methoden [Siehe die Arbeiten von O. Ruff (40), O. Ruff, H. Seiferheld und J. Suda (41), O. Ruff und M. Konschak (41 a), H. Müller (33) und C. W. Kanolt (42) u. a.], das Arbeiten im Vakuum oder in indifferenten Atmosphäre, vermögen zwar die durch die Ofenatmosphäre bedingten Fehler der Temperaturbestimmung so klein zu machen, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit der optischen Pyrometer fallen. Die reduzierende Wirkung der Ofenatmosphäre läßt sich jedoch hierdurch nicht vollkommen ausschließen. Trotz des besten Vakuums bleiben die Gase noch in geringer Konzentration im Ofenraume vorhanden, insbesondere deshalb, weil sie an den Kohleteilen der Apparatur adsorbiert werden und bei höherer Temperatur sich das Adsorptionsgleichgewicht zugunsten einer höheren Konzentration in der Gasphase verschiebt. Daher bemerkt man mit steigender Temperatur des Ofens ein Nachlassen des Vakuums. Die ständige Durchspülung der Kohleröhre mit einem indifferenten Gase — am besten mit Argon oder einem anderen Edelgase, doch leistet auch Stickstoff in den meisten Fällen gute Dienste — sorgt zwar für dauernde Wegführung der reduzierenden Gase, doch kann sie deren Neubildung aus den adsorbierten Luftresten nicht ausschließen. Ein Durchleiten von Sauerstoff oder Luft zur Oxydation dieser Gase kommt wegen des damit verbundenen Abbrandes der Röhre nicht in Frage.

Daher mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die störende Wirkung der Ofenatmosphäre auszuschließen. Zunächst wurde versucht, die Kohleröhre im Innern mit einer ca.  $\frac{1}{2}$  mm dicken Schicht aus Magnesiumoxyd auszukleiden, wie es in entsprechender Weise von O. Ruff (40) mit Vanadinkarbid geschehen ist, was für uns nicht in Anwendung kommen konnte. Diese Schicht sollte die Ausbildung der reduzierenden Atmosphäre im Ofenraume weitgehend herabsetzen, während die dann noch vorhandenen, geringen Mengen reduzierender Gase durch Hindurchleiten eines Luftstromes oxydiert und entfernt werden sollten. Diese Versuche scheiterten, da die Magnesium-

oxydschicht beim Brennen stets abbröckelte. Wir gingen darum dazu über, Röhren aus schwer schmelzbarem Material in die Kohleröhre einzubauen. Röhren aus Magnesiumoxyd schieden wegen ihrer bei 2000<sup>0</sup> in reduzierender Atmosphäre eintretenden starken Verdampfung aus. Ebenso lieferten Röhren aus unreinem Zirkonoxyd keine befriedigenden Ergebnisse, weil sie bei etwa 1800<sup>0</sup> starke Schwindung zeigten und Teile der Verunreinigung und des Bindemittels dampfförmig entweichen ließen. Dagegen erwiesen sich die von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft, Berlin O 17, in den Handel gebrachten Röhren aus reinem Zirkondioxyd<sup>2</sup>, die frei von tonigem und kieseligem Bindemittel sind, als durchaus brauchbar. Mit derartigen Röhren wurden eine Reihe von Versuchsanordnungen zum Ausschluß der reduzierenden Ofenatmosphäre ausprobiert, von denen sich folgende am besten bewährt hat:

In die Kohleröhre, Größe I b — s. Fig. 1 —, wird eine 24 cm lange Röhre aus reinem Zirkondioxyd Z von 16 mm Außendurchmesser und 11 mm lichter Weite unter Verwendung des Zirkonoxypulvers F<sub>2</sub> (hochgeglüht) der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft als Füllmasse des Zwischenraumes zwischen der Zirkonoxydöhre und der Kohlenröhre eingesetzt. Um ein Herausfallen des Pulvers zu verhindern und um die Zirkonoxydöhre im Innern der Kohleröhre zentrisch festzuhalten, werden an beiden Enden drei bis vier Asbestringe R von etwa 5 mm Stärke in die Kohleröhre eingesetzt, durch welche die Zirkonoxydöhre hindurchgeführt wird. Sind die Asbestringe genau passend zur Kohleröhre und zur Zirkonoxydöhre geschnitten, so wird die eingesetzte Zirkonoxydöhre sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Lage der Heizröhre hinreichend festgehalten. Bringt man dann an der Zirkonoxydöhre noch eine Vorrichtung zum Durchleiten eines Luftstromes an, um Spuren von reduzierenden Gasen, die möglicherweise durch Diffusion in die Zirkonoxydöhre hineingelangen können, zu oxydieren, so sind damit die Bedingungen einer einwandfrei oxydierenden Atmosphäre zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten ge-

<sup>2</sup> Die Herstellung und der Vertrieb dieser Röhren ist neuerdings auf die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. übergegangen.

schaffen. Eine derartige Vorrichtung zum Durchleiten von Luft erweist sich dann als besonders wichtig, wenn nach mehrmaliger Benutzung die Zirkonoxydröhre feine, zunächst unmerkliche Risse bekommen hat, durch welche die reduzierenden Gase verhältnismäßig leicht in die Röhre hineingelangen können. Um beim Durchleiten von Luft eine ungestörte Durchsicht durch die Röhre zu behalten, wird auf die Zirkonoxydröhre an beiden Enden je eine ein wenig weitere Röhre aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas mit einem seitlichen Ansatz unter Ver-

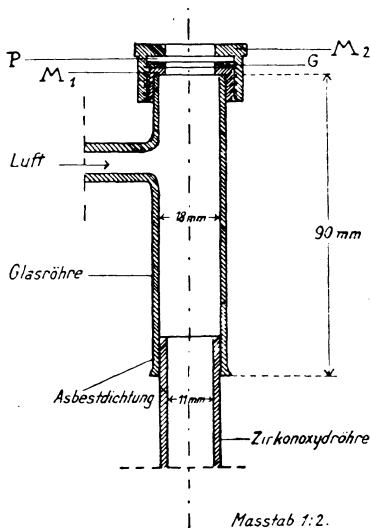


Fig. 3.

wendung von Asbestpapier als Dichtungsmittel aufgesetzt (s. Fig. 3 und Abb. 1 auf Taf. XII). Beide Glasaufsätze sind an dem freien Ende durch eine Metallkappe verschlossen. Diese besteht aus vier Teilen: aus der Messinghülse  $M_1$ , die ein Außengewinde trägt und mit einem Gemisch aus Schellack und Canada-balsam auf die Glasröhre aufge kittet ist, dem Gummidichtungsring  $G$ , einer genau planparallelen Glasplatte  $P$  von 1,9 mm Dicke und einer weiteren Messinghülse  $M_2$ , die auf die Hülse  $M_1$  aufgeschraubt werden kann und dadurch die Glasplatte an den auf dem oberen Rand der Hülse  $M_1$  aufliegenden Gummiring luftdicht preßt. Der Luftstrom tritt durch den seitlichen Ansatz der dem Pyrometer zugewandten Glasröhre ein. Er

kommt — s. Abb. 2 Taf. XII — aus einem Gasometer, wird in konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in einem Natronkalkturm von Kohlensäure befreit, in einem Chlorcalcium-Rohr nochmals getrocknet und durch einen Blasenähler mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet, wodurch seine Strömungsgeschwindigkeit bestimmt werden kann. Eine mittlere Geschwindigkeit des Luftstromes von 100 Blasen pro Minute, die einer bei Zimmertemperatur gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von 300 ccm Min. entspricht, genügt in den meisten Fällen. Für Versuche an solchen Substanzen, bei denen eine Oxydation durch den Luftstrom zu befürchten ist, lassen sich die Spuren reduzierender Gase in den meisten Fällen durch einen sorgfältig getrockneten und von Sauerstoff befreiten Stickstoffstrom von gleicher Geschwindigkeit entfernen.

Die zwischen der Kohleröhre und der Zirkonoxydröhre befindliche Schicht von Zirkonoxydpulver schützt einerseits die Kohleröhre vor Abbrand. Andererseits verhindert sie eine Zerstörung der Zirkonoxydröhre durch Bildung von Zirkonkarbid, die sich bei direkter Berührung von Zirkonoxyd- und Kohleröhre oberhalb 1900° deutlich bemerkbar macht. Bei den ersten Versuchen, die unter Verwendung von Kohleröhren der Größe I a und Zirkonoxydröhren von 15—16 mm äußerem Durchmesser erfolgten, konnte diese Zwischenschicht nur sehr dünn sein, und daher berührten etwas gekrümmte Zirkonoxydröhren die Kohleröhre an einzelnen Stellen. Die Folge davon war, daß an diesen Stellen bei den hohen Temperaturen eine starke Karbidbildung an den Zirkonoxydröhren einsetzte, was zum Zerspringen der Röhren führte. Bei Verwendung von Heizröhren der Größe I b bleibt die Zirkonoxydröhre völlig frei von Karbid, weil der mit Zirkonoxydpulver ausgefüllte Zwischenraum von 5—6 mm Stärke groß genug ist, um jegliche Berührung der beiden Röhren auszuschließen. Eine Karbidbildung tritt nur in der äußersten Zone des die Zirkonoxydröhre als schützende Hülle umgebenden Zirkonoxydpulvers ein. Vor dem Einsetzen der Zirkonoxydröhre muß die Kohle-Heizröhre bei einer Temperatur oberhalb der Maximaltemperatur, bei der die Zirkonoxydröhre während des Versuches benutzt werden soll, ausgeglüht werden, damit alle



bei dieser Temperatur flüchtigen Bindemittel aus der Kohleröhre herausdampfen können. Hierdurch wird die Haltbarkeit der Zirkonoxydröhre beträchtlich erhöht. Dieses Ausglühen geschieht zweckmäßig im Stickstoffstrom unter Verwendung des oben beschriebenen Glasaufsatzes. An Stelle der Zirkonoxydeinsatzröhre, auf welche die Glasröhren sonst aufgesetzt werden, verwendet man hierbei kurze Enden durchgebrochener Zirkonoxydröhren, die vorn und hinten unter Verwendung von Asbestringen als Dichtung in die Heizröhre eingesetzt werden. Für exakte Bestimmungen müssen auch die Zirkonoxydeinsatzröhren vor dem ersten Schmelzversuch ausgeglüht werden, um sie von allen flüchtigen Bestandteilen zu befreien. Die Haltbarkeit der neuerdings von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft in den Handel gebrachten Zirkonoxydröhren ist gegenüber den älteren Fabrikaten wesentlich erhöht worden. So konnten die neusten Fabrikate mehrmals auf 2350—2400<sup>0</sup> erhitzt werden, ohne Bruchstellen zu zeigen, während die früheren meist schon nach dem ersten Versuch zerbrachen.

Die Versuchspräparate wurden in dem Ofen stets auf kleinen Sockeln aufgestellt, die je nach den Eigenschaften des Präparates aus Holzkohle, Magnesiumoxyd, Zirkonoxyd oder Iridium bestanden. Zur Herstellung der Zirkonoxydklötze wurde Zirkonoxydpulver F<sub>2</sub> (hochgeglüht) der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, mit Hilfe einer Blechform zu Klötzchen verformt und im Nernst-Tammann-Ofen mit eingesetzter Zirkonoxydröhre im Luftstrom bei 1950—2000<sup>0</sup> gebrannt.

## II. Die Temperaturmessung.

### 1. Die pyrometrische Apparatur.

Die bei den älteren Schmelzpunktsbestimmungen hochschmelzender Mineralien meist angewandte Methode der Temperaturmessung mit Hilfe von Segerkegeln hat sich aus verschiedenerlei Gründen als unexakt erwiesen. [S. z. B. Simonis (43).] Ebenso liefert die rechnerische Ermittlung der Schmelztemperaturen aus den zur Erreichung des Schmelzpunktes erforderlichen Strommengen [vgl. Arsem (34)] nur ungenaue Werte. Exakte Werte erhält man dagegen nach den

Methoden der Strahlungs-pyrometrie [siehe die zusammenfassenden Darstellungen über die Messung hoher Temperaturen von G. K. Burgess und H. Le Chatelier (44), sowie F. Henning (44 a), (44 b)], unter denen die der optischen Pyrometrie eine bevorzugte Stellung einnehmen.

Sämtliche in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Temperaturbestimmungen wurden mit einem optischen Pyrometer nach Wanner ausgeführt. Dieses Instrument war für unsere Zwecke besser geeignet als ein solches vom Holborn-Kurlbaum-Typus, das schnell sich ändernde Temperaturen nur ungenau zu messen erlaubt, da die Angleichung der Glühfaden-Helligkeit eine gewisse Zeit erfordert — s. z. B. Kanolt (42), der mit einem solchen Instrumente seine Messungen ausführte. Das von uns benutzte Pyrometer war das Instrument Nr. 2465 der Firma Dr. R. Hase-Hannover. Es wies drei Meßbereiche  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  auf, die zur Bestimmung von Temperaturen zwischen  $650^{\circ}$  und  $1130^{\circ}$ ,  $840^{\circ}$  und  $2000^{\circ}$ ,  $1300^{\circ}$  und  $4000^{\circ}$  dienen. Die Temperaturen konnten direkt auf den am Pyrometer angebrachten Skalen abgelesen werden. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß Temperaturen vom Silberschmelzpunkt bis zum Palladiumschmelzpunkt am besten mit dem Meßbereich  $M_2$ , solche oberhalb des Palladiumschmelzpunktes mit dem Meßbereich  $M_3$  zu messen sind. Bei der Betätigung des Meßbereiches  $M_3$  wurde ein Rauchglas vor das Pyrometer geschaltet, um das einfallende Licht zu schwächen, während bei Meßbereich  $M_2$  das Licht ungeschwächt in das Pyrometer einfiel. Nach Angabe der Fabrik war das Pyrometer bei etwa  $1100^{\circ}$  vor einem schwarzen Körper nach Lummer geeicht, und die auf Grund der Wien'schen Strahlungsformel rechnerisch ermittelte Temperaturskala auf dem Teilkreis des Pyrometers aufgetragen worden, wobei die Konstante  $c$  des Wien'schen Gesetzes zu  $1,44 \text{ cm} \times \text{Grad}$  angenommen wurde. Der optische Schwerpunkt des in das Pyrometer eingebauten Rotfilters lag bei der roten Wasserstofflinie ( $\lambda = 0,656 \mu$ ).

Die bei der Temperaturbestimmung auf optischem Wege erforderliche Annäherung des erhitzten Raumes an die Strahlungsbedingungen des schwarzen Körpers war bei Verwendung von Heizröhren der Größe I a und I b des Nernst-Tammann-Ofens, mit und ohne Zirkonoxyeinsatzröhre, mit

hinreichender Genauigkeit erfüllt. Um die Bedingungen der schwarzen Strahlung noch besser zu verwirklichen, wurde bei den Temperaturbestimmungen mit dem Wanner-Pyrometer nicht das Untersuchungsobjekt, der erhitzte Kristall, selbst, sondern dessen Unterlage aus Holzkohle, Magnesiumoxyd, Zirkonoxyd oder Wolfram anvisiert. Hierdurch wurden gleichzeitig diejenigen Fehler der Temperaturbestimmung ausgeschlossen, die als Folge der Anisotropie der Strahlung des erhitzten Kristalles hätten entstehen können, wenn dieser direkt mit dem auf dem Polarisationsprinzip beruhenden Wanner-Pyrometer anvisiert worden wäre. In allen Fällen erfolgte die Beobachtung der Untersuchungsobjekte durch das Wanner-Pyrometer, was für eine scharfe Erfassung der Schmelztemperatur wesentlich ist.

## 2. Die Eichung des Wanner-Pyrometers.

Um die übrigen systematischen Fehler der Temperaturmessung, die teils objektive, durch die Apparatur bedingte Fehler, teils subjektive Beobachtungsfehler waren, auszuschließen, wurde eine Nacheichung des Pyrometers an einer Reihe von Fixpunkten vorgenommen. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß möglichst die gleichen Strahlungs- und Absorptionsbedingungen eingehalten wurden, die bei den eigentlichen Schmelzversuchen gegeben waren. Als Fixpunkte dienten die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt festgelegten Schmelzpunkte der Metalle Silber, Gold, Palladium und Platin. Außerdem wurden noch die Schmelzpunkte von Rhodium und Iridium als Eichpunkte benutzt, für die bisher keine Reichsanstalts-Normaltemperaturen veröffentlicht worden sind.

An jedem der Eichpunkte wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind. In diese Tabelle sind nur solche Beobachtungen aufgenommen worden, denen ein einwandfreies Schmelzen zugrunde lag und die auch methodisch durchaus einwandfrei waren. So sind z. B. solche Messungen in der Tabelle nicht berücksichtigt worden, bei denen eine zu große Erhitzungsgeschwindigkeit in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes die Genauigkeit der Temperaturmessung beeinträchtigt hatte

oder wo infolge einer zu geringen Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes eine Nebelbildung einen störenden Einfluß auf die Temperaturmessung ausgeübt haben konnte. Die Messungsergebnisse der Tabelle 1 sind mit Ausnahme der Messungen am Silber- und Goldschmelzpunkt in Spalte 4 mit Gewichten versehen (ausgedrückt durch die Zahlen von 1—5), die einen Rückschluß auf die Güte der Messungsergebnisse erlauben. Die besten Messungen sind mit 5, die schlechtesten mit 1 bezeichnet. Unter den methodischen Fehlern, die bei Einführung der Gewichte berücksichtigt werden. ist in erster Linie die Verschiedenheit der Erhitzungsgeschwindigkeit in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes zu nennen, über deren Schwankung nähere Angaben bei der Mitteilung über die Eichversuche an den einzelnen Metallen zu finden sind. Die unter Berücksichtigung der Gewichte ( $p_1, p_2, p_3 \dots$ ) nach der Formel

$$M = \frac{p_1 \cdot m_1 + p_2 \cdot m_2 + p_3 \cdot m_3 + \dots}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots}$$

aus den Einzelmessungen ( $m_1, m_2, m_3 \dots$ ) errechneten Mittelwerte ( $M$ ) für die an den Eichmetallen mit dem Wanner-Pyrometer beobachteten Schmelzpunkte sind in Spalte 5 angegeben. Spalte 6 und 7 enthalten den mittleren Fehler des Mittelwertes ( $F_m$ ), bzw. den mittleren Fehler einer Einzelmessung ( $f_m$ ) mittleren Gewichtes ( $p_m$ ), berechnet nach den Formeln

$$F_m = \frac{\sum(p \cdot f^2)}{(n-1) \cdot \sum(p)} \quad \text{und} \quad f_m = \frac{\sum(p \cdot f^2)}{p_m \cdot (n-1)}$$

worin  $f$  die Abweichungen eines Einzelwertes ( $m$ ) vom Mittelwerte ( $M$ ) und  $n$  die Anzahl der Einzelmessungen, aus denen der Mittelwert sich herleitet, bedeuten.

### 1. Eichung am Silberschmelzpunkt.

Zu den Eichversuchen wurde Kahlbaum'scher reiner Silberdraht von 0,5 mm Durchmesser benutzt, der an Stelle der heißen Lötstelle zwischen die beiden Schenkel eines mit einem Millivoltmeter verbundenen Thermoelementes aus Platin-Platin-Rhodium geklemmt und in einer Pyrometerschutzröhre im Nernst-Tammann-Ofen erhitzt wurde. Als Heizröhre wurde eine Kohleröhre, Größe I b, mit eingesetzter Zirkonoxydröhre

verwandt, in die von der einen Seite her die Pyrometerschutzröhre mit dem Thermoelement eingeführt wurde, während die andere Seite durch einen der oben beschriebenen Glasaufsätze zum Gasdurchleiten verschlossen war. Es wurde dafür gesorgt, daß der Silberdraht stets den Boden der Pyrometerschutzröhre berührte, die außen von einem schwachen durch die Zirkonoxydröhre hindurchgeleiteten Stickstoffstrom umspült wurde. Durch das planparallele Fenster des Glasaufsatzes hindurch konnte das in die heißeste Zone des Ofens hineinragende halbkugelförmige Ende der Pyrometerschutzröhre mit dem Wanner-Pyrometer anvisiert und somit dessen Temperatur bestimmt werden. Der Schmelzpunkt des Silbers war an der Unterbrechung des Thermoelement-Stromkreises scharf zu erkennen; und da in der Nähe des Schmelzpunktes mit der sehr geringen Erhitzungsgeschwindigkeit von 1—2° pro Minute gearbeitet wurde, dürften nur sehr geringe Temperaturdifferenzen zwischen Silberdraht und anvisierter Oberfläche des Pyrometerschutzrohres vorgelegen haben. Der an der Skala des Wanner-Pyrometers (Meßbereich  $M_2$ ) ermittelte Schmelzpunkt des Silbers ergab sich als Mittelwert aus drei Bestimmungen zu  $931^0 \pm 2^0$  C.

Der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt festgesetzte G.T.S.-Wert [Gesetzliche Temperaturskala für das Deutsche Reich, 1924 (45 a, 45 b)] beträgt  $960,5^0$  C. Es ergibt sich somit eine am Silberschmelzpunkt für das Wanner-Pyrometer anzubringende Korrektur von  $+ 29,5^0$  C. Daß die gegenüber dem Literaturwert gefundene Abweichung nicht auf eine Verunreinigung des Silberdrahtes zurückzuführen war, wurde durch Bestimmung der im Augenblick des Durchschmelzens des Silbers vorhandenen EMK des Thermoelementes nachgewiesen. Diese stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit der von L. H. Adams (46) angegebenen Thermokraft am Silberschmelzpunkt überein.

## 2. Eichung am Gold-Schmelzpunkt.

Die Eichungen wurden in der gleichen Weise wie beim Silber an reinem Heraeus'schen Golddraht von 0,4 mm Stärke durchgeführt. Um die Pyrometerschutzröhre herum wurde ein schwacher Luftstrom geleitet. Die Temperatur-

Tabelle 1.  
Ergebnisse der Eichungen.

Eichmetall	Ver- suchs- Nr.	Be- obachteter Schmelz- punkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittel- wertes (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzel- messung (f <sub>m</sub> )
Silber	1	928	—	931	± 2°	± 4°
	2	930	—			
	3	935	—			
Gold	3	1028	—	1028	± 1°	± 2°
	4	1025	—			
	5	1030	—			
	6	1028	—			
Palla- dium	19	1495	2	1495	± 2°	± 8°
	20	1500	3			
	21	1505	1			
	23	1515	2			
	24	1470	1			
	29 *	1495	3			
	30 *	1495	3			
	31 *	1500	3			
	36	1485	3			
	37	1500	4			
	42	1490	4			
	43 *	1500	3			
	44 *	1490	3			
46	1490	2				
47	1495	2				
Platin	38	1760	1	1738	± 2'	± 13°
	39	1760	1			
	40	1750	1			
	41	1760	1			
	42	1750	2			
	43	1750	1			
	44	1760	1			
	45	1750	2			
	46	1730	1			
	47	1770	1			
	48	1750	1			
	49	1720	1			
	50	1710	1			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Eichmetall	Ver- suchs- Nr.	Be- obachteter Schmelz- punkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittel- wertes (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzel- messung (f <sub>m</sub> )
Platin	51 a β	1730	3	1738	± 2°	± 13°
	51 b β	1740	4			
	52 b	1740	2			
	53	1740	5			
	54	1745	5			
	55	1750	5			
	56	1735	2			
	57	1720	1			
	58	1720	2			
	59	1725	1			
	60 a	1730	4			
	60 b	1735	4			
	61	1730	4			
	62	1725	3			
63	1730	3				
64	1735	4				
Rho- dium	9	1915	2	1934	± 5°	± 14°
	11	1910	3			
	12	1915	1			
	13	1920	3			
	17	1935	2			
	18	1940	4			
	19 b	1940	4			
	20	1935	3			
	21	1940	4			
	22	1960	3			
23	1955	1				
Iri- dium	5 b	2350	3	2359	± 7°	± 13°
	6	2350	4			
	7	2375	1			
	8	2375	3			

bestimmung erfolgte mit Meßbereich  $M_2$  des Wanner-Pyrometers. Der Gold-Schmelzpunkt ergab sich als Mittelwert aus 4 Bestimmungen zu  $1028^{\circ} \pm 1^{\circ}$  C. Der G.T.S.-Wert (45a, 45b) für den Schmelzpunkt des Goldes beträgt  $1063^{\circ}$  C. Die Korrektion für das Wanner-Pyrometer beim Gold-Schmelzpunkte war somit  $+ 35^{\circ}$  C. Bei einigen Versuchen wurde die im Augenblick des Durchschmelzens des Golddrahtes vorhandene EMK des Thermoelementes am Millivoltmeter gemessen und innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit der Angabe von L. H. Adams (46) gefunden. Die für das Wanner-Pyrometer festgestellte Abweichung der Schmelztemperatur des Goldes vom Literaturwerte rührte daher nicht von einer Verunreinigung des Golddrahtes her, sondern stellte einen durch die Eichung zu korrigierenden systematischen, methodischen Fehler dar.

### 3. Eichung am Palladium-Schmelzpunkt.

Auf die Bestimmung des Palladium-Schmelzpunktes als des obersten Eichpunktes der mit Meßbereich  $M_2$  und des untersten Eichpunktes der mit Meßbereich  $M_3$  bestimmbaren Temperaturen wurde besondere Sorgfalt verwendet.

Ein Teil der Eichversuche, der in der Tabelle 1 durch ein \* kenntlich gemacht ist, wurde in der gleichen Weise wie beim Silber und Gold mit reinstem Palladiumdraht von Heraeus von 0,4 mm Stärke durchgeführt. Nur wurde bei einigen dieser Versuche an Stelle des die Pyrometerschutzröhre von außen umspülenden Luftstromes ein Luftstrom mit Hilfe einer dünnen Röhre aus K-Masse durch das Innere der Pyrometerschutzröhre hindurchgeleitet. Die übrigen Eichversuche wurden in folgender Versuchsanordnung durchgeführt: Eine kleine aus einer einzigen Windung bestehende Spirale von etwa 2 mm Durchmesser aus 0,4 mm starkem Palladiumdraht, die mit einem Haar auf einem kleinen Zirkonoxydsockel festgebunden in die Zirkonoxydeinsatzröhre des Ofens eingeführt worden war, wurde im Luftstrom zum Schmelzen erhitzt und die Temperatur des Zirkonoxydsockels im Augenblick des Zusammenfallens der Drahtspirale mit dem Wanner-Pyrometer bestimmt. Die Drahtspirale, die im Pyrometer als leuchtender Kreisring sichtbar war, fiel sehr plötzlich zusam-



men, so daß der Schmelzpunkt scharf zu beobachten war. Es bildete sich stets eine kleine Schmelzkugel aus, die nach dem Abkühlen nicht die geringste Spur einer Oxydhaut, wie sie von F. E. Carter (47) und G. Tammann und I. Schneider (48) beschrieben worden ist, zeigte. Die Temperaturmessungen erfolgten bei allen Bestimmungen des Palladium-Schmelzpunktes ausschließlich mit Meßbereich  $M_2$  des Wanner-Pyrometers, weil die Lichtintensitäten, die bei Verwendung von Meßbereich  $M_3$  zum Vergleich gebracht werden, infolge des vorgeschalteten Rauchglases zu gering sind, um gut reproduzierbare Werte für den Palladium-Schmelzpunkt zu liefern. Die für den Palladium-Schmelzpunkt nach beiden Methoden erhaltenen Temperaturen zeigen gute Übereinstimmung. Der unter Berücksichtigung der Gewichte der Messungen berechnete Mittelwert für den Palladium-Schmelzpunkt ergibt sich zu  $1495^{\circ} \pm 2^{\circ}$  C. Da der G.T.S.-Wert (45 a, 45 b) für den Palladium-Schmelzpunkt  $1557^{\circ}$  C beträgt, ist für die Bestimmungen mit Meßbereich  $M_2$  des Wanner-Pyrometers beim Palladium-Schmelzpunkt eine Korrektur von  $+ 62^{\circ}$  C anzubringen.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß das Palladium nur dann ein normales Schmelzen, d. h. ein Zusammenfallen zu einer kleinen Kugel zeigte, wenn es in vollständig trockener Luft erhitzt wurde. Beim Erhitzen in feuchter Luft oder in Stickstoff fiel die Drahtspirale meist weit unterhalb ihres Schmelzpunktes zusammen. Unter dem Binokular konnte festgestellt werden, daß der zusammengefallene Palladiumdraht schwammig gequollen war und sich teils mit einer grünlichen, teils mit einer rötlich violetten Anlauffarbe überzogen hatte. Bei einigen Präparaten war ein regelrechtes Zusammenfließen des veränderten Drahtes eingetreten. Die Natur dieser Veränderung konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden. Bei der Mittelwert-Bildung wurden entsprechend den auf S. 341 gemachten Ausführungen nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen das Schmelzprodukt kugelförmig war und keinerlei Anlauffarben zeigte. Die beschriebene Veränderung des Palladiums machte sich ebenfalls bei den Versuchen nach der Thermolement-Drahtmethode bemerkbar. Hier äußerte sie sich durch ein plötzliches Absinken der EMK

des Thermoelements, während zugleich der Palladiumdraht zwischen den Schenkeln des Thermoelements brüchig geworden war und das gleiche Aussehen zeigte wie die in feuchter Atmosphäre auf dem Zirkonoxydklötzchen erhitzten Drähte.

Um für die Messungen mit Meßbereich  $M_3$  des Wanner-Pyrometers die beim Palladium-Schmelzpunkt gültige Korrektion zu ermitteln, wurde folgendes Extrapolationsverfahren angewandt: In einer Zirkonoxydröhre wurde unter Benutzung der oben beschriebenen Versuchsanordnung ein Zirkonoxydklötzchen auf eine Reihe von Temperaturen zwischen  $1525^{\circ}$  und  $1600^{\circ}$  C (gemessen mit Meßbereich  $M_2$ ) erhitzt und dessen Temperaturen abwechselnd mit Meßbereich  $M_2$  und  $M_3$  bestimmt. Da bei diesen Temperaturen die Lichtintensitäten, die bei Verwendung von  $M_3$  im Wanner-Pyrometer zum Vergleich gebracht werden, wesentlich größer sind als beim Palladium-Schmelzpunkt, konnten auch mit  $M_3$  gut reproduzierbare Werte erhalten werden. Die zu einander gehörigen Wertepaare für die Ablesungen mit  $M_2$  und  $M_3$  bei konstanter Temperatur der anvisierten Fläche sind für eine Reihe von Temperaturen zwischen  $1525^{\circ}$  und  $1600^{\circ}$  C in Tabelle 2 zusammengestellt. In dieser Tabelle sind außerdem die drei besten Wertepaare, die für Temperaturen zwischen  $1490^{\circ}$  und  $1500^{\circ}$  C (mit  $M_2$  gemessen) beim Vergleich von  $M_2$  und  $M_3$  erhalten werden konnten, angeführt. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die mit  $M_3$  bestimmten Temperaturen sämtlich höher liegen als die mit  $M_2$  ermittelten. Die Differenz zwischen den mit den beiden Meßbereichen ermittelten Angaben schwankt zwischen  $+ 28^{\circ}$  und  $+ 50^{\circ}$  und zeigt keinerlei Gang. Unter Berücksichtigung der in Spalte 4 angegebenen Gewichte läßt sich eine mittlere Abweichung der Angaben von Meßbereich  $M_3$  gegenüber denen von Meßbereich  $M_2$  von  $+ 39^{\circ}$  C für das untersuchte Temperaturgebiet berechnen. Addiert man diesen Betrag der mittleren Abweichung zu der mit  $M_2$  bestimmten Schmelztemperatur des Palladiums, so erhält man auf rechnerischem Wege den durch direkte Bestimmung nur sehr ungenau erfäßbaren Wert für die Lage des Palladium-Schmelzpunktes auf der Skala von  $M_3$  zu  $1534^{\circ}$  C. Der beste durch direkte Bestimmung mit  $M_3$  erhaltene Wert für den Palladium-Schmelzpunkt lag bei  $1525^{\circ}$  C. Seine Abweichung

Tabelle 2.

Vergleich der Angaben von Meßbereich  $M_2$  und Meßbereich  $M_3$   
für das Temperaturgebiet von 1500—1600° C.

Abgelesene Temperaturen in Grad C		Differenz in Grad C	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittel- wertes (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzel- messung (f <sub>m</sub> )
mit $M_2$	mit $M_3$					
1525	1575	+ 50	1	} + 39	} ± 1°	} ± 6°
1556	1600	+ 44	2			
1575	1620	+ 45	2			
1575	1610	+ 35	4			
1575	1610	+ 35	4			
1512	1555	+ 43	4			
1603	1648	+ 45	3			
1570	1611	+ 41	2			
1582	1627	+ 45	3			
1592	1640	+ 48	2			
1549	1586	+ 37	3			
1562	1597	+ 35	4			
1503	1539	+ 36	4			
1508	1542	+ 34	3			
1550	1582	+ 32	2			
1524	1562	+ 38	3			
1552	1596	+ 44	3			
1495	1528	+ 33	1			
1495	1529	+ 34	2			
1497	1525	+ 28	1			
1595	1640	+ 45	1			
1625	1665	+ 40	1			
1537	1575	+ 38	1			
1575	1608	+ 33	2			

von — 9° C gegenüber dem errechneten Werte ist größer als der mittlere Fehler einer Einzelmessung, die bei der Bestimmung des Palladium-Schmelzpunktes mit  $M_2$  zur Mittelwertbildung benutzt wurde. Aus dem durch Extrapolation erhaltenen Werte für die Lage des Schmelzpunktes des Palladiums auf  $M_3$  und dem Literaturwert von 1557° C ergibt sich die für  $M_3$  beim Palladium-Schmelzpunkt anzubringende Korrektion von + 23° C.

#### 4. Eichung am Platin-Schmelzpunkt.

Die Eichversuche am Platin-Schmelzpunkt wurden in der beim Palladium beschriebenen Anordnung durchgeführt. Zur Verwendung kamen kleine aus einer einzigen Windung bestehende Spiralen von etwa 2 mm Durchmesser, hergestellt aus reinstem Heraeus'schen Platindraht von 0,4 mm Stärke, die auf kleinen Zirkonoxydklötzchen — mit einem Haar festgebunden — in den Ofen eingeführt waren. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit Meßbereich  $M_3$  des Wanner-Pyrometers. Die Drahtspiralen fielen, nachdem der Schmelzpunkt erreicht war, augenblicklich zu einer kleinen Schmelzkugel zusammen, die nach dem Abkühlen eine schön metallisch glänzende Oberfläche zeigte. Als Mittelwert aus den 29 in Tabelle 1 aufgeführten Bestimmungen ergibt sich der Schmelzpunkt des Platins zu  $1738^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ . Der G.T.S.-Wert (45 a, 45 b) für den Schmelzpunkt des Platins beträgt  $1770^{\circ} \text{C}$ . Die beim Platin-Schmelzpunkt anzubringende Korrektur für  $M_3$  des Wanner-Pyrometers errechnet sich daher zu  $+ 32^{\circ} \text{C}$ .

Bei einem Teil der Eichversuche zeigten sich ähnliche Unregelmäßigkeiten wie beim Palladium, indem das Platin weit unterhalb seines Schmelzpunktes zusammenfiel. Dies trat dann ein, wenn das Platin in feuchter Luft oder in feuchtem Stickstoff erhitzt wurde, oder wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes zu gering war. In diesen Fällen floß das Platin gewöhnlich zu einer grauen Masse auf dem Zirkonoxydsockel zusammen. Auf eine Bestimmung der Natur der am Platin eingetretenen Veränderung mußte im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet werden. Bei der Mittelwertbildung wurden solche Messungen entsprechend den auf S. 341 dieser Arbeit gemachten Ausführungen nicht verwertet.

#### 5. Eichung am Rhodium-Schmelzpunkt.

Die Eichversuche am Rhodium-Schmelzpunkt wurden in der beim Palladium und Platin beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Es fand reiner Heraeus'scher Rhodium-Walzdraht von 0,6 mm Stärke Verwendung. Da dieser Draht nicht biegsam war, konnten keine Drahtspiralen, sondern nur etwa drei bis fünf Millimeter lange gerade Drahtstückchen zur Anwendung kommen, die in ungebrannte Zirkon-

oxydklötzchen eingesteckt wurden. Während der Versuche wurde ein kräftiger Luftstrom durch die Zirkonoxydröhre hindurchgeleitet, um Spuren reduzierender Gase zu oxydieren. Bei zu langsamem Durchleiten der Luft erfolgte verschiedentlich, besonders, wenn die Zirkonoxydröhre Sprünge erhalten hatte, bereits etwa  $100^{\circ}$  unterhalb des Schmelzpunktes ein Zusammenfallen des Rhodiumdrahtes, das ein Schmelzen vortäuschen konnte. Die Stärke des Luftstromes wurde darum derart einreguliert, daß etwa 120 Blasen in der Minute durch den Blasenähler gingen, was einer Strömungsgeschwindigkeit von 400—450 ccm pro Minute bei Zimmertemperatur entspricht. Die Gefahr einer Verunreinigung des Rhodiums durch Rhodiumoxyd war nicht zu befürchten, da das zwischen  $300^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  C auf der Oberfläche des Drahtes gebildete Rhodiumoxyd nach A. Gutbier (49) bei  $1100$ — $1150^{\circ}$  C einen Zerfall in seine Komponenten erleidet. Das Rhodium schmolz jeweils im Augenblick zu einer kleinen Kugel, die nach dem Abkühlen eine dünne Oxydhaut zeigte. Die für den Rhodium-Schmelzpunkt mit Meßbereich  $M_3$  des Wanner-Pyrometers bestimmten Werte sind in Tabelle 1 enthalten. Als Mittelwert aus 11 Bestimmungen ergibt sich der Rhodium-Schmelzpunkt unter Berücksichtigung der Gewichte der Messungen zu  $1934^{\circ} \pm 5^{\circ}$  C.

Da für den Schmelzpunkt des Rhodiums bisher kein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekannt gegebener G.T.S.-Wert existierte, mußte zwischen den nicht unerheblich voneinander abweichenden, bisher veröffentlichten Literaturwerten eine Entscheidung getroffen werden. Zur Auswahl standen die Angabe in den „Wärmetabellen“ der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (50) und der Wert von H. v. Wartenberg (23). In den „Wärmetabellen“ ist der Rhodium-Schmelzpunkt mit  $1920^{\circ}$  C angegeben. Dieser Wert geht auf die Bestimmungen der schwarzen Temperatur des Rhodium-Schmelzpunktes von L. Holborn und F. Henning (51), sowie des Reflexionsvermögens des Rhodiums bei  $1200^{\circ}$  durch F. Henning (52) zurück. Unter Benutzung dieses Wertes für den Rhodium-Schmelzpunkt ergäbe sich für das Wanner-Pyrometer beim Rhodium-Schmelzpunkt eine Korrektur von  $-14^{\circ}$  C. Diese Korrektur fügt sich ganz

und gar nicht in die Reihe der an den übrigen Eichmetallen bestimmten Korrekturen ein. Von H. v. Wartenberg (23) ist der Schmelzpunkt des Rhodiums im Wolfram-Röhrenofen unter den Strahlungsbedingungen des schwarzen Körpers zu  $1940^{\circ}\text{C}$  bestimmt worden. Bei diesen Bestimmungen wurde der Wert von  $1745^{\circ}\text{C}$  für den Platin-Schmelzpunkt und die Strahlungskonstante  $c = 14\,600$  zugrunde gelegt. H. v. Wartenberg (23) hat fernerhin die von L. Holborn und F. Henning (51) bestimmte schwarze Temperatur des Rhodium-Schmelzpunktes auf die Konstante  $c = 14\,600$  umgerechnet und aus diesem Werte unter Verwendung des von ihm neu bestimmten Absorptionsvermögens des Rhodiums (53) den Schmelzpunkt des Rhodiums zu  $1946^{\circ}\text{C}$  erhalten. Dieser Wert stimmte mit dem von H. v. Wartenberg im schwarzen Körper gemessenen Schmelzpunkt des Rhodiums auf  $6^{\circ}\text{C}$  überein. Bei Umrechnung auf die zur Zeit gültige Konstante des Wien'schen Gesetzes (45)  $c = 14\,300$  erhöht sich der von H. v. Wartenberg im schwarzen Körper erhaltene Wert auf  $1970^{\circ}\text{C}$ . Dieser Wert für den Schmelzpunkt des Rhodiums, der auch in den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1925 und Ergänzungsband 1927, angegeben ist, ergibt eine für das Wanner-Pyrometer beim Rhodium-Schmelzpunkt anzubringende Korrektur von  $+36^{\circ}\text{C}$ , die nach Größe und Vorzeichen durchaus im Einklang mit den übrigen Punkten der Fehlerkurve steht. Daher wurde der v. Wartenberg'sche Wert für den Rhodium-Schmelzpunkt der Angabe aus den „Wärmetabellen“ vorgezogen. Die beim Rhodium-Schmelzpunkt für das Wanner-Pyrometer anzubringende Korrektur ergibt sich damit zu  $+36^{\circ}\text{C}$ .

Der in den „Wärmetabellen“ angegebene Schmelzpunkt für Rhodium von  $1920^{\circ}$  wurde von L. Müller (86) zur Eichung eines lichtelektrischen Pyrometers benutzt. Die bei dieser Temperatur ermittelten Eichwerte ordneten sich mit den übrigen Eichpunkten mit für die Versuchszwecke ausreichender Genauigkeit in Geraden — den Eichkurven A, B, C —, wobei die für die höchsten Temperaturen gültige Kurve C größere Abweichungen zeigte als die beiden ersten. Wird in diese Diagramme der von uns als richtig angenommene Schmelzpunkt des Rhodiums von  $1970^{\circ}$  statt  $1920^{\circ}$  eingesetzt, so

lassen sich die Eichpunkte der Kurven A und B genau durch gerade Linien verbinden, während die Eichkurve C dadurch keine Verbesserung erfährt.

### 6. Eichung am Iridium-Schmelzpunkt.

Die Eichversuche am Iridium-Schmelzpunkt wurden entsprechend den beim Palladium-, Platin- und Rhodium-Schmelzpunkt mitgeteilten Versuchen mit reinem Iridium-Walzdraht von 0,5 mm Stärke durchgeführt. Da der Iridium-Walzdraht nicht biegsam ist, wurden wie beim Rhodium kleine Drahtstückchen von 3—5 mm Länge senkrecht in ungebrannte Zirkonoxydsockel gesteckt, indem das eine Ende des Drahtes etwa 1—2 mm tief in den Sockel hineingebohrt wurde. Der durch die Zirkonoxydröhre hindurchgeleitete Luftstrom war etwas stärker als bei den Versuchen am Rhodium-Schmelzpunkt. Es gingen durchschnittlich 140 Blasen/Minute durch den Blasen-zähler, was einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 500 ccm pro Minute entspricht. Bei einer Geschwindigkeit des Temperaturanstieges in der Nähe des Schmelzpunktes von 5—10° pro Minute konnte bei 4 Versuchen das Zusammenschmelzen des Iridiums zu einer kleinen Kugel sehr genau beobachtet werden. Die für den Iridium-Schmelzpunkt mit dem Meßbereich  $M_3$  des Wanner-Pyrometers erhaltenen Temperaturen sind in Tabelle 1 enthalten. Unter Berücksichtigung der Gewichte der Messungen ergibt sich der Mittelwert von  $2359^{\circ} \pm 7^{\circ}$  C. Die Schmelzprodukte hatten sich meist beim Abkühlen schwach oxydiert, sodaß sie als kleine graue Tröpfchen auf dem Zirkonoxydsockel lagen, doch trat nach dem Abkratzen der Oxydschicht deutlich der Metallglanz des Iridiums zutage.

Da für den Iridium-Schmelzpunkt ebenfalls noch kein G.T.S.-Wert von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekanntgegeben ist, mußte unter den bisher veröffentlichten Literaturangaben ein Wert ausgewählt werden, der als Fixpunkt für die Eichversuche gelten sollte. Hierzu ließ sich der in den „Wärmetabellen“ enthaltene, auf Messungen von L. Holborn und F. Henning (51) und F. Henning (52) beruhende Wert von  $2340^{\circ}$  C nicht verwenden, da sich bei Benutzung dieses Wertes eine Korrektion für das Wanner-Pyrometer von  $-19^{\circ}$  C am Iridium-Schmelzpunkt ergeben

hätte, die sich nicht mit den an den übrigen Eichmetallen bestimmten Korrekturen in eine Kurve hätte bringen lassen. Dagegen ließ sich wieder der von H. v. Wartenberg (23) im Wolfram-Röhrenofen unter den Bedingungen des schwarzen Körpers bestimmte Wert von  $2360^{\circ}$  C gut verwenden, der durch Umrechnung auf die zur Zeit gültige Konstante des Wien'schen Gesetzes  $c = 14\,300$  zu  $2415^{\circ}$  C wird. Unter Zugrundelegung dieses umgerechneten v. Wartenberg'schen Wertes von  $2415^{\circ}$  C ergibt sich eine Korrektur für das Wanner-Pyrometer von  $+ 56^{\circ}$  C, die in die Fehlerkurve gut hineinpaßt. Von H. v. Wartenberg ist aus dem auf die Konstante  $c = 14\,600$  umgerechneten Werte für die von L. Holborn und F. Henning (51) ermittelte schwarze Temperatur des Iridium-Schmelzpunktes unter Benutzung des von ihm [s. H. v. Wartenberg (53)] neu bestimmten Wertes für das Absorptionsvermögen des Iridiums der wahre Schmelzpunkt des Iridiums zu  $2348^{\circ}$  C berechnet worden. Dieser durch Berechnung erhaltene Wert stimmt mit dem von H. v. Wartenberg am schwarzen Körper gemessenen Werte bis auf  $12^{\circ}$  C überein. Wegen seiner glatten Einfügung in die Fehlerkurve wurde aber der auf die Konstante  $c = 14\,300$  umgerechnete auf der Messung im schwarzen Körper beruhende v. Wartenberg'sche Wert von  $2415^{\circ}$  C als wahrscheinlichster Wert der Literatur für den Iridium-Schmelzpunkt angenommen. Hieraus ergibt sich die für Meßbereich  $M_3$  des Wanner-Pyrometers beim Iridium-Schmelzpunkt anzubringende Korrektur zu  $+ 56^{\circ}$  C.

---

Die Mittelwerte der mit dem Wanner-Pyrometer bestimmten Schmelzpunkte der Eichmetalle sowie die zugehörigen Literaturwerte und errechneten Korrekturen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aus den in Spalte 2 dieser Tabelle angegebenen Schmelztemperaturen und den in Spalte 5 enthaltenen Korrekturen wurde eine Fehlerkurve (Fig. 4) konstruiert. Hierzu wurden die beobachteten Temperaturen als Abszissen und die zugehörigen Korrekturen als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Die Verbindung der erhaltenen Punkte durch einen einzigen Kurven-



Tabelle 3.  
Korrekturen für das Wanner-Pyrometer.

Eichmetall	Beobachteter Schmelzpunkt (Mittelwert aus Tabelle Nr. 1)	Meßbereich	Literaturwert	Korrektion für das Wanner-Pyrometer
Silber	$931^0 \pm 2^0$	$M_2$	$960,5^0$	$+ 29,5^0$
Gold	$1028^0 \pm 1^0$	$M_2$	$1063^0$	$+ 35^0$
Palladium	$1495^0 \pm 2^0$	$M_2$	$1557^0$	$+ 62^0$
	$(1534^0 \pm 2^0)$	$(M_3)$	$1557^0$	$+ 23^0$
Platin	$1738^0 \pm 2^0$	$M_3$	$1770^0$	$+ 32^0$
Rhodium	$1934^0 \pm 5^0$	$M_3$	$1970^0$	$+ 36^0$
Iridium	$2359^0 \pm 7^0$	$M_3$	$2415^0$	$+ 56^0$

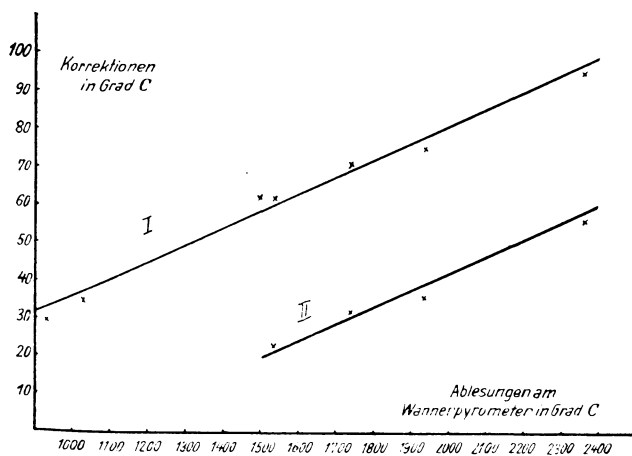


Fig. 4.

zug war zunächst nicht möglich, da sich zwei verschiedene Gruppen von Punktlagen gebildet hatten, die den Messungen mit  $M_2$  bzw.  $M_3$  entsprachen. Da sich aus den auf S. 349 mitgeteilten Messungen ergeben hatte, daß der Meßbereich  $M_3$  um  $39^0$  höhere Temperaturen lieferte als  $M_2$ , so wurden alle für den Bereich  $M_3$  hier ermittelten Korrektionswerte um diesen Betrag erhöht, um den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Größe der Korrektion und Höhe der am Pyrometer

abgelesenen Temperatur zu erkennen. Wie Fig. 4 zeigt, verschwindet dann der vorher klaffende Sprung zwischen den mit  $M_2$  und  $M_3$  erhaltenen Werten, und es läßt sich die Gesamtheit der ermittelten Punkte — da keinem derselben ein besonderes Gewicht beigelegt werden soll — gut durch die ausgezogene Gerade I der Figur interpolieren.

Die mittlere Abweichung der Ordinatenwerte dieser Kurve von den zur Konstruktion benutzten Ordinatenwerten ergibt sich zu  $\pm 3^{\circ}$  C, sodaß sämtliche abgelesenen Korrektionswerte mit einem Fehler von  $\pm 3^{\circ}$  C behaftet sind. Für die mit Meßbereich  $M_3$  ausgeführten Messungen sind sämtliche an der Geraden abgelesenen Korrekturen um  $39^{\circ}$  zu vermindern. Zur Vereinfachung der Ablesung der Korrekturen für Meßbereich  $M_3$  ist der über  $1500^{\circ}$  C liegende Teil der Kurve I mit um  $39^{\circ}$  verminderten Ordinaten als Kurve II in Fig. 4 eingezeichnet, an der direkt die für  $M_3$  gültigen Korrekturen abgelesen werden können.

In der durch die Fehlerkurve gegebenen Korrektur sind für alle Temperaturen zwischen  $960^{\circ}$  und  $2350^{\circ}$  C, die mit  $M_2$  und  $M_3$  bestimmt werden, die Einzelkorrekturen für alle systematischen Fehler zusammengefaßt. Sie umfaßt also insbesondere die Fehler der Pyrometerskala, die Abweichung der Ofenstrahlung von der schwarzen Strahlung, die Absorption des Lichtes durch das am Ofen angebrachte Glasfenster, sowie durch im Strahlengang befindliche Gase und die bei der photometrischen Messung entstehenden systematischen Fehler. Voraussetzung für die Verwendung dieser Korrekturen bei den weiteren Messungen ist naturgemäß, daß letztere unter den gleichen experimentellen Bedingungen ausgeführt werden wie die Eichversuche. So muß insbesondere der durch die Apparatur geleitete Gasstrom stets entsprechend einreguliert werden und durch immer wiederholte Prüfungen — mit einer Amylacetat-Lampe — die konstante Helligkeit der Vergleichslampe des Wanner-Pyrometers gewährleistet sein.

Dagegen sind in der durch die Fehlerkurve gegebenen Korrektur die zufälligen subjektiven und jene methodischen Fehler nicht enthalten, die durch die Untersuchungssubstanz gegeben sind.

### III. Spezielle Versuchsanordnungen zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten.

Im Laufe der Zeit sind für die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten insbesondere drei Methoden ausgearbeitet worden, über die Näheres in den zusammenfassenden Darstellungen über die Mineralschmelzpunkte von C. Doelter (54), Boeke-Eitel (55) und A. L. Day (56) zu finden ist. Es sind dies: die optische (direkte) Methode, die dynamische (thermische) Methode und die statische (indirekte) Methode.

Die optische Methode benutzt als Zeichen des Schmelzens die sichtbare Formänderung des Kristalles. Zu jeder Schmelzpunktsangabe gehört darum die genaue Beschreibung der Formänderung, auf die die Schmelzpunktsbestimmung bezogen wurde. Die älteren Angaben über die Schmelzpunkte der Mineralien (siehe z. B. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl. 1925 und Ergänzungsband 1927) weichen infolge der Verschiedenartigkeit der zugrunde liegenden Formänderungen stark von einander ab. Die optische Methode liefert nur dann zuverlässige Werte, wenn als Schmelzpunkt der Beginn der Formänderung des Kristalles erfaßt wird und wenn die Temperatur des sichtbaren Fließens mit der Temperatur der Zerstörung des Kristallgitters übereinstimmt. Dies ist bei einer großen Reihe von Mineralien, die zähflüssige Schmelzen liefern, nicht der Fall.

Die dynamische Methode ist auch dann anwendbar, wenn der Kristall im Augenblick der Zerstörung seines Gitteraufbaues noch keine sichtbaren Veränderungen seiner äußeren Formen zeigt. Sie verwendet zur Bestimmung des Schmelzpunktes eine der beim Schmelzen sich anisotrop ändernden Eigenschaften des Kristalls. Meistens wird hierzu die Änderung des Wärmeinhaltes („thermische Methode“) benutzt, indem mit dem Thermolement Erhitzungs- oder Abkühlungskurven aufgenommen werden, auf denen sich die im Augenblick der Zerstörung des Gitteraufbaues eintretende Wärmetönung durch einen Knick zu erkennen gibt. Für genaue Messungen sind verhältnismäßig große Substanzmengen nötig, damit nicht durch Wärmeleitung und -strahlung der Haltepunkt undeutlich wird. Zudem ist für sehr hohe Temperaturen, die mit dem optischen

Pyrometer bestimmt werden müssen, die dynamische Methode deshalb nicht sonderlich geeignet, da die mit dem Pyrometer beobachtete Oberflächentemperatur meistens verschieden von der im Innern der erhitzten Substanz herrschenden ist. Es sind zwar Methoden ausgearbeitet worden, um die dynamische Methode auch bei sehr hohen Temperaturen anwenden zu können [s. E. S. Shepherd und G. A. Rankin (57) und C. W. Kanolt (42)]; doch dürften diese oftmals zu nicht unerheblichen Fehlern führen (vgl. z. B. die Bemerkungen über die Kanolt'sche Bestimmung des Schmelzpunktes von Aluminiumoxyd auf S. 372 dieser Arbeit).

Dagegen ist die statische (indirekte) Methode vor allem für die Bestimmung der Schmelzpunkte sehr hoch schmelzender Mineralien geeignet, insbesondere, seitdem von den Forschern der Carnegie Institution in Washington [siehe u. a. E. A. Shepherd und G. A. Rankin (57), sowie J. B. Ferguson und H. E. Merwin (58)] eine Reihe von apparativen Feinheiten beschrieben worden sind. Die statische Methode wird im allgemeinen in Verbindung mit der optischen Methode angewandt. Sie besteht darin, daß kleine Proben der Substanz in einer geeigneten Aufhängevorrichtung auf verschiedenen Temperaturen in der Nähe des vorher nach der optischen Methode bestimmten ungefähren Schmelzpunktes eine dem Verhalten der Substanz angepaßte Zeitdauer erhalten und nach dem Abschrecken durch plötzliches Einfallenlassen in Wasser oder Quecksilber unter dem Mikroskop daraufhin untersucht werden, ob ein Schmelzen eingetreten ist. Auf diese Weise läßt sich eine sehr genaue Bestimmung des Schmelzpunktes auch von sehr hoch und von sehr zähflüssig schmelzenden Mineralien vornehmen. Diese Methode ist darum für diejenigen Stoffe von allergrößter Wichtigkeit, bei denen der Punkt sichtbaren Schmelzens nicht mit dem Temperaturpunkt der Zerstörung des Gitteraufbaues zusammenfällt, und darum die optische (direkte) Methode versagt.

Mit dem Kurzschluß-Ofen nach W. Nernst und G. Tamman und der beschriebenen Versuchsanordnung zum Ausschluß der reduzierenden Atmosphäre können Schmelzpunkte sehr hoch schmelzender Mineralien nach der optischen, dynamischen und statischen Methode bestimmt werden. Auf die

Ausarbeitung einer speziellen Versuchsanordnung zur Anwendung der dynamischen Methode wurde wegen der dieser Methode bei der Bestimmung sehr hoch liegender Schmelzpunkte anhaftenden Mängel verzichtet. Die Versuche über die Ausarbeitung von Schmelzpunktsbestimmungen nach der statischen Methode im Nernst-Tammann-Ofen sind noch nicht abgeschlossen, während für die optische (direkte) Methode bereits genügend Versuchsmaterial vorliegt, das ihre Anwendbarkeit im Nernst-Tammann-Ofen sicherstellt.

Die Bestimmung von Schmelzpunkten im Nernst-Tammann-Ofen nach der optischen (direkten) Methode ist bereits bei den Eichversuchen an den Metallschmelzpunkten in ihren Grundzügen beschrieben worden. Es sollen deshalb hier nur noch einige speziell für die Ermittlung von Mineralschmelzpunkten erforderliche Angaben über die Versuchsanordnung bei der Anwendung der optischen Methode folgen, wie sie den in Teil C der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Einzelergebnissen zugrunde liegt.

Als Anzeichen des Schmelzbeginns wurde die erste Abrundung der Kristallkanten angesehen. Das Zusammenschmelzen der untersuchten Mineralien erfolgte meistens so schnell, daß zwischen der an der Unterlage bestimmten Temperatur der ersten Kantenabrundung und der Temperatur des völligen Zusammenschmelzens nur eine Differenz von ca.  $10^{\circ}$  vorhanden war. In die tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse sind außer den beobachteten Schmelzpunkten die Gewichte der Messungen aufgenommen worden, die bei der Mittelwertbildung zugrunde gelegt wurden. (Über die Abstufung der Gewichte, sowie über die durch die Einführung der Gewichte bei der Mittelwertbildung mögliche Korrektur der systematischen Fehler und über die Berechnung des Mittelwertes, des mittleren Fehlers des Mittelwertes und des mittleren Fehlers einer Einzelmessung ist das Nähere auf S. 341 ff. mitgeteilt.) Da die Eichkurve des Wanner-Pyrometers mit einem mittleren Fehler von  $\pm 3^{\circ}$  an die Schmelzpunkte der Eichmetalle angeschlossen wurde, sind sämtliche Temperaturmessungen dieser Arbeit mit einem Fehler von  $\pm 3^{\circ}$  behaftet. Dieser Fehler ist in den Tabellen bei der Mittelwertbildung nicht mitberücksichtigt, so daß zu

dem in den Tabellen angegebenen mittleren Fehler des Mittelwertes, der die Reproduzierbarkeit oder „Streuung“ des Mittelwertes angibt, dieser Fehler von  $\pm 3^{\circ}$  noch nach den Gesetzen der Fehlerrechnung addiert werden muß. Die Absolutwerte der in dieser Arbeit bestimmten Mineralschmelzpunkte weisen einen Fehler auf, der zwischen  $\pm 3$  und  $\pm 10^{\circ}$  schwankt.

Als Untersuchungsmaterial wurden zu den meisten Schmelzpunktsbestimmungen kleine Kristalle oder Splitter von größeren Kristallen benutzt, die, sofern sie keine geraden Kanten und ebenen Flächen aufwiesen, durch Anschleifen auf der Schmirgelscheibe mit solchen versehen wurden. Beim Aluminiumoxyd wurden auch Versuche an pulverförmigem Material ausgeführt. Die Kristalle haben, sofern sie so klein sind, daß sich in ihnen kein merkliches Temperaturgefälle ausbildet, den Vorteil, daß an ihnen der Schmelzbeginn genauer festgestellt werden kann. Wendet man pulverförmiges Untersuchungsmaterial — beispielsweise in Form von Preßklötzen — an, so kann der Schmelzpunkt leicht zu tief bestimmt werden, indem das Sintern für ein Schmelzen gehalten wird. Und weiter tritt bei der Anwendung von Pulvern solcher Stoffe, die gegenüber der Ofenatmosphäre empfindlich sind, leichter eine Reaktion mit der Ofenatmosphäre ein als bei größeren Kristallen.

Wie bereits auf S. 339 mitgeteilt, wurden die Versuchspräparate auf kleinen Sockeln aufgestellt. Für die Untersuchungen unter reduzierenden Bedingungen wurden ausschließlich Holzkohlesockel verwandt. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen in indifferenten Atmosphäre oder im Luftstrom fanden Klötzchen aus Zirkonoxyd oder Magnesiumoxyd, bisweilen auch Iridiumplättchen, die auf einer Zirkonoxydunterlage ruhten, Verwendung.

Für die Erhitzungsgeschwindigkeit galt im allgemeinen folgende Regel: Von Zimmertemperatur bis zur Temperatur dunkler Rotglut des Ofens betrug die Erhitzungsdauer eine halbe bis eine Dreiviertelstunde. Im Laufe einer weiteren halben Stunde wurde dann die Temperatur von dunkler Rotglut bis etwa  $100^{\circ}$  unterhalb des Schmelzpunktes gesteigert, während die Erhitzungsgeschwindigkeit von hier ab bis zum Schmelzpunkt  $20^{\circ}/\text{Min.}$  nur selten überstieg. Bei einer Reihe von Mineralien wurden auch noch wesentlich geringere Er-

hitzungsgeschwindigkeiten in der Nähe des Schmelzpunktes angewandt, über deren Einflüsse auf die Schmelzpunktsbestimmungen bei der Besprechung der Versuche an den einzelnen Mineralien berichtet wird.

## C. Schmelzpunktsbestimmungen an verschiedenen Mineralien.

### I. Korund.

#### 1. Eigene Versuche.

Die Untersuchungen über den Korundschmelzpunkt erfolgten mit dem Ziele, die Verwendbarkeit dieses Schmelzpunktes als Fixpunkt für die optische Pyrometrie zu überprüfen. Und zwar erstreckten sich die Bestimmungen sowohl auf Kristalle von synthetischem und natürlichem Korund als auch auf Aluminiumoxydpulver. Um den Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Schmelzpunktsbestimmung festzustellen, wurden Versuche in reduzierender und oxydierender Atmosphäre ausgeführt.

#### a) Schmelzversuche am synthetischen Korund.

Für die Schmelzversuche am synthetischen Korund waren von der I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Bitterfeld, durch Vermittlung von Herrn Dr. Jaeger Schmelzbirnen aus synthetischem Korund freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Diese wurden zerschlagen und aus den Kristallsplittern durch Anschleifen von Flächen und Kanten geeignete Untersuchungspräparate hergestellt, die der Erhitzung im Nernst-Tammann-Ofen unterworfen wurden.

Die Erhitzungsversuche erfolgten größtenteils in reduzierender Atmosphäre auf Holzkohlesockeln unter Durchleiten von Stickstoff. Der Schmelzpunkt erwies sich als unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit, die in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes für die einzelnen Versuche zwischen 5<sup>o</sup> und 20<sup>o</sup>/Min. schwankte. Die für den Schmelzpunkt des synthetischen Korundes erhaltenen Werte sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Als Mittelwert aus 34 Bestimmungen ergab sich der Schmelzpunkt des synthetischen Korundes zu 2007<sup>o</sup> ± 3<sup>o</sup> C. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die

Tabelle 4.  
Der Schmelzpunkt des Korunds.  
(Versuche unter reduzierenden Bedingungen.)

Versuchs- Nr.	Schmelz- punkt in Grad C	Gewicht der Messung	Mittelwert in Grad C	Mittl. Fehler des Mittel- wertes	Mittl. Fehler einer Einzel- messung
	(m)	(p)	(M)	(F <sub>m</sub> )	(f <sub>m</sub> )

## a) Synthetischer Korund.

1	2001	1	2007	± 3°	± 14°
2	2001	1			
3	2011	2			
4	2032	1			
5	2021	2			
7	2011	3			
8	2021	1			
9	2027	2			
12	2032	1			
14	2032	2			
16	2037	2			
17	2011	1			
17 a	2011	2			
17 c	2032	2			
19	2032	1			
20	2016	2			
20 a	1990	2			
21	2001	3			
22	2001	1			
23	2011	1			
23 a	2006	2			
32	1990	2			
33	1990	1			
34	2001	1			
35	1990	3			
36	2001	2			
37	1990	3			
38	1995	3			
39	2001	2			
40 a	1990	1			
44	2001	3			
45	1995	3			
51	1995	2			
52	2011	2			



Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuchs- Nr.	Schmelz- punkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittel- wertes (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzel- messung (f <sub>m</sub> )
------------------	---------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	--	--

b) Natürlicher Korund:

a) Sapphir von Ceylon.

19	2037	1	2022	± 8°	± 16°
20	2027	1			
21	2011	2			

β) Sapphir von Anakie (Australien).

1	2016	1	2021	± 3°	± 10°
2	2032	1			
3	2032	1			
5	2021	1			
6	2021	2			
7	2021	1			
9	2042	2			
10	2021	1			
11	2032	1			
12	2011	3			
13	2011	4			

c) Preßklötze aus Aluminiumoxydpulver.

3	2001	1	2001	± 2°	± 11°
4	2001	2			
6	2032	1			
7	1990	2			
8	2001	2			
9	1980	2			
10	1990	1			
11	2001	2			
13	2006	3			
15	2011	3			
16	2011	2			
17	2001	1			
18	2011	3			
19	2011	3			

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Schmelzpunkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittelwert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittelwertes (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzelmessung (f <sub>m</sub> )
20	2001	2	2001	± 2°	± 11°
22	2011	2			
24	1985	2			
25	2001	2			
26	2001	2			
27	2001	1			
28	2001	1			
29	2001	2			
30	2001	3			
31	2001	2			
32	2011	3			
35	2001	1			
36	2011	3			
37	2011	2			
38	2011	3			
41	2011	2			
44	2006	1			
46	2001	2			
47	2001	2			
49	1985	3			
51	1990	4			
52	1980	1			
53	1975	2			
55	1990	3			
56	2001	1			
59	2006	3			

Korrektionskurve des Wanner-Pyrometers mit einer Genauigkeit von  $\pm 3^\circ$  an die Fixpunkte angeschlossen ist, wird der Absolutwert für den Schmelzpunkt unter reduzierenden Bedingungen zu  $2007^\circ \pm 4^\circ$  C.

Um den Einfluß der reduzierenden Ofenatmosphäre, bzw. der Holzkohle-Unterlage, auf die Bestimmung des Schmelzpunktes festzustellen, wurden einige Schmelzversuche am synthetischen Korund unter oxydierenden Bedingungen ausgeführt. Bei diesen Versuchen wurde der synthetische

Korund in der Zirkonoxydröhre auf einem Iridiumplättchen von 0,1 mm Dicke, das auf einem Zirkonoxydsockel lag, der Erhitzung im Luftstrom unterworfen. Versuche, den Schmelzpunkt des synthetischen Korundes auf Zirkonoxydsockeln ohne eine Zwischenlage von Iridiumblech zu bestimmen, führten zu keinem Ergebnis, da der Korund mit dem Zirkonoxydsockel etwa  $150^{\circ}$  unterhalb seines Schmelzpunktes in Reaktion tritt. Desgleichen war es nicht möglich, Wolframsockel zur Bestimmung des Korundschmelzpunktes im Stickstoffstrom zu benutzen, da das Wolfram unterhalb  $2000^{\circ}$  mit dem Korund in chemische Reaktion tritt, eine Tatsache, auf die bereits H. v. Wartenberg und H. Moehl (29) aufmerksam gemacht haben. Aus einem Versuch in oxydierender Atmosphäre auf Iridium ergab sich der Schmelzpunkt des synthetischen Korundes zu  $2001^{\circ}$ . Das Schmelzprodukt sah wasserhell aus und zeigte ähnliche stufenförmige Erstarrungsformen wie sie von E. Tiede und E. Birnbräuer (8) beschrieben worden sind. Da dieser Wert für den Schmelzpunkt des synthetischen Korundes innerhalb der Fehlergrenze der bei den Schmelzversuchen unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Werte liegt, dürfte erwiesen sein, daß eine Beeinflussung der Schmelzpunktsbestimmung des synthetischen Korundes durch die reduzierende Atmosphäre des Ofens nicht oder nur in sehr geringem Maße stattfindet.

#### b) Schmelzversuche am natürlichen Korund.

Zu den Bestimmungen wurden kleine farblose Sapphire aus Ceylon von der Dichte 3,99 bis 4,01 sowie grüner und bläulicher Korund aus dem Anakie-Distrikt (Australien) benutzt, die auf Holzkohlesockeln im Stickstoffstrom unter reduzierenden Bedingungen erhitzt wurden. Die hierfür erhaltenen Schmelzpunktwerte sind in Tabelle 4 angegeben. Als Mittelwert aus drei Bestimmungen an Ceylon-Sapphiren ergab sich ein Schmelzpunkt von  $2022^{\circ} \pm 8^{\circ}\text{C}$ , während aus 11 Bestimmungen am Korund von Anakie ein Mittelwert von  $2021^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$  erhalten wurde. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Anschluß der Skala des Wanner-Pyrometers an die Metall-eichpunkte mit einer Genauigkeit von  $\pm 3^{\circ}$  erfolgte, ergeben sich als Absolutwerte der Schmelzpunkt des Korunds von

Ceylon zu  $2022^{\circ} \pm 9^{\circ}$  C und der des Korunds von Anakie zu  $2021^{\circ} \pm 4^{\circ}$  C. Parallelversuche in oxydierender Atmosphäre wurden beim natürlichen Korund nicht durchgeführt.

### c) Schmelzversuche an reinem Aluminiumoxyd.

Zu den Versuchen wurden die reinsten Kahlbaum'schen Präparate, „Aluminiumoxyd für wissenschaftliche Zwecke“ und „Aluminiumhydroxyd alkalifrei“ benutzt. Das pulverförmige Oxyd bezw. Hydroxyd wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und — (teilweise unter Zusatz einer wässrigen Aufschlammung von Tragant) — zu kleinen Klötzchen gepreßt, die an der Luft getrocknet und der Erhitzung unterworfen wurden.

Die Schmelzversuche erfolgten größtenteils unter reduzierenden Bedingungen auf Holzkohle. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Es konnten keinerlei Unterschiede in den ermittelten Schmelzpunkten für die aus Aluminiumhydroxyd und die aus Aluminiumoxyd hergestellten Versuchspräparate festgestellt werden. Desgleichen erwies sich der Schmelzpunkt völlig unabhängig von dem Tragantzusatz, der bei Rotglut aus den Untersuchungspräparaten herausbrannte. Die Erhitzungsgeschwindigkeit schwankte in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes meist zwischen  $5^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  C/Min. Bei einigen Versuchen betrug sie  $40^{\circ}$  und mehr. Die Schmelzpunktsbestimmungen erwiesen sich jedoch als unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Als Mittelwert aus 40 Bestimmungen berechnet sich die Schmelztemperatur des Aluminiumoxyds zu  $2001^{\circ} \pm 2^{\circ}$  C. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Eichung des Pyrometers mit einem Fehler von  $\pm 3^{\circ}$  behaftet war, ergibt sich der Absolutwert des Schmelzpunktes von Aluminiumoxyd zu  $2001^{\circ} \pm 4^{\circ}$  C.

Um den Einfluß der reduzierenden Atmosphäre auf die Schmelzpunktsbestimmung am Aluminiumoxydpulver festzustellen, wurden 2 Versuche in einwandfrei oxydierender Atmosphäre in der Zirkonoxyeinsatzröhre ausgeführt. Hierzu wurde ein Preßklötzchen aus Aluminiumoxyd auf einer Unterlage aus Iridiumblech auf einem Zirkonoxydklötz im Luftstrom geschmolzen. Gleichzeitig wurde der Schmelzpunkt von einem Stückchen Rhodiumdraht bestimmt, das auf dem

Aluminiumoxyd-Preßklotze aufgestellt war. Der Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes wurde  $35^{\circ}$  oberhalb des Rhodium-Schmelzpunktes bei dem einen,  $40^{\circ}$  über dem Rhodium-Schmelzpunkt bei dem anderen Versuch gefunden. Unter Benutzung des als Eichpunkt verwendeten v. Wartenberg'schen Wertes für den Schmelzpunkt des Rhodiums von  $1970^{\circ}$  ergibt sich der Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes unter oxydierenden Bedingungen aus den beiden Versuchen zu  $2005^{\circ}$  C und  $2010^{\circ}$ . Die Ergebnisse dieser beiden Versuche stimmen also mit den unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Werten innerhalb der Fehlergrenze überein. Es kann daher als erwiesen gelten, daß auch die Bestimmung des Schmelzpunktes von Preßklötzen aus Aluminiumoxyd unabhängig von der reduzierenden Wirkung der Ofenatmosphäre des Nernst-Tammann-Ofens ausgeführt werden kann.

d) Veränderungen von Korund und Aluminiumoxydpulver vor und nach dem Schmelzen.

Aus den Untersuchungen am synthetischen Korund und an Aluminiumoxydpulver geht hervor, daß der Schmelzpunkt dieser Substanzen unabhängig von den Eigenschaften der Ofenatmosphäre bestimmt werden kann. Damit ist jedoch noch nicht erwiesen, daß diese Substanzen keinerlei Veränderungen durch die Ofenatmosphäre unterhalb ihres Schmelzpunktes erleiden. Diese könnten so geartet sein, daß die Schmelzpunktsbestimmungen nicht oder nur unter besonderen Umständen dadurch beeinträchtigt werden. Es wurden daher einige Untersuchungen ausgeführt, um etwaige Veränderungen festzustellen.

Bei längerem Erhitzen von synthetischem Korund unter reduzierenden Bedingungen auf Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes machte sich eine Gewichtsabnahme der Untersuchungspräparate deutlich bemerkbar. An einigen Kristallplatten von reinem synthetischem Korund konnten nach zweistündigem Erhitzen auf ca.  $1940^{\circ}$  C Gewichtsverluste bis zu 38 % festgestellt werden. Die Frage, ob diese Gewichtsverluste lediglich auf einer Verdampfung von Aluminiumoxyd beruhten, oder ob sie die Folge einer Einwirkung der reduzierenden Ofengase oder der Holzkohleunterlage waren,

konnte nicht entschieden werden. Jedoch darf als sicher angenommen werden, daß sich, sofern Reduktionsvorgänge mitbeteiligt waren, leichtflüchtige Reaktionsprodukte gebildet hatten, die das Untersuchungsmaterial nicht verunreinigten. Sonst ließe sich die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse in reduzierender und oxydierender Atmosphäre am synthetischen Korund nicht erklären. Die in reduzierender Atmosphäre längere Zeit erhitzten Platten von synthetischem Korund zeigten außer einer starken Aufrauhung ihrer Oberfläche keine weiteren sichtbaren Veränderungen. Gleichzeitig mit der Verminderung der Gewichte der Untersuchungsprodukte machte sich bei längerem Erhitzen von synthetischem Korund auf Temperaturen oberhalb  $1940^{\circ}$  eine starke Sublimatbildung am Ende der Kohleröhre bemerkbar. In den Sublimaten konnte sowohl Aluminiumoxyd als auch Aluminiumnitrid nachgewiesen werden.

Das Zusammenschmelzen der Kristalle von synthetischem und natürlichem Korund geschah infolge der geringen Erhitzungsgeschwindigkeit langsam genug, um in seinen einzelnen Phasen verfolgt zu werden. Meistens war zunächst die schwache Abrundung einer seitlichen Kante oder der Spitze des Untersuchungspräparates zu bemerken. Kurz darauf trat eine Tropfenbildung an einer der seitlichen Flächen oder auch oben auf dem Kristalle ein, oder es machte sich das Entweichen von Gasblasen bemerkbar. Das Schmelzen schritt dann meistens bis zum Zusammenfallen des gesamten Kristalles und zur Ausbildung einer Schmelzkugel sehr schnell fort. Das geschmolzene Aluminiumoxyd reagierte heftig mit dem Kohlenstoff der Holzkohleunterlage. Fast stets zeigte sich das Leidenfrost'sche Phänomen, was hier wohl nach O. Ruff und Mitarbeitern (41) als Folge der heftigen Entwicklung von Kohlenoxyd oder Aluminiummetall- bzw. -karbidampf aus Aluminiumoxyd und Kohle zu deuten ist. Aus der Kugel wurden meistens Gasblasen in großer Zahl ausgestoßen. Die Heftigkeit der Reaktion ließ meist nach wenigen Minuten nach, obwohl die Temperatur noch oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiumoxydes lag. Nach dem Abkühlen zeigte die Schmelzkugel, je nach der Dauer der Reaktion eine graue bis grauschwarze, reich facettierte Oberfläche. Die

quantitative Untersuchung einer Reihe von Schmelzkugeln auf Kohlenstoff ergab Kohlenstoffgehalte, die zwischen 0,3 und 0,7% lagen.

Bei den Schmelzversuchen an Preßklötzen aus Aluminiumoxydpulver traten — wohl als Folge der feineren Verteilungsform — wenig unterhalb des Schmelzpunktes unter reduzierenden Bedingungen Veränderungen der Oberfläche der Untersuchungssubstanz auf, die den genauen Beginn des Schmelzens oftmals nicht scharf erkennen ließen. Hierbei handelte es sich offenbar um die Bildung einer Oberflächenschicht von Aluminiumnitrid, das einen höheren Schmelzpunkt hat als Aluminiumoxyd. [Aluminiumnitrid schmilzt nach C. Matignon (59) bei über 2200°.] War die gebildete Hülle aus Aluminiumnitrid sehr dick, was bisweilen bei sehr geringer Erhitzungsgeschwindigkeit eintrat, so wurde dadurch eine Beobachtung des sichtbaren Schmelzens des Aluminiumoxyds unmöglich gemacht; doch konnte gewöhnlich an dem Untersuchungspräparat nach dem Erkalten festgestellt werden, ob ein Schmelzen eingetreten war. Bei der Mehrzahl der Versuche am Aluminiumoxyd war diese Nitridhaut, sofern sich eine solche überhaupt gebildet hatte, so dünn, daß der Beginn des Schmelzens der Aluminiumoxydklötze deutlich an einer Krümmung der oberen oder einer seitlichen Kante festgestellt werden konnte. Meistens war auch die Bildung von Schmelztröpfchen auf der Oberfläche des Klotzes zu erkennen. Im weiteren Verlaufe des Schmelzprozesses konnte man häufig auf der gesamten Oberfläche eine lebhafte Blasenbildung beobachten, die auf eine Reaktion der geschmolzenen Teile des Oxydes mit der Ofenatmosphäre hindeutete. Ein regelrechtes Zusammenfallen der Untersuchungspräparate, wie es beim synthetischen und natürlichen Korund eingetreten war, fand bei den Preßklötzen aus Aluminiumoxydpulver nur in den seltensten Fällen statt. Meistens führte die Reaktion auf der Oberfläche des Aluminiumoxydklotzes ziemlich rasch zur Ausbildung einer Hülle von Aluminiumnitrid, die auf dem Holzkohlesockel stehen blieb. Das Innere des Aluminiumoxydklotzes verdampfte teils, teils blieb es als Schmelze in der Hülle zurück, wo es in Form von langen dünnen Kristallnadeln von sechsseitigem Querschnitt erstarrte.

Um einen Überblick über den möglichen Umfang der Aluminiumnitridbildung zu erhalten, wurde eine kleine Probe Aluminiumoxydpulver in einem ausgehöhlten Holzkohlesockel unter reduzierenden Bedingungen im Stickstoffstrom eine Viertelstunde lang auf einer Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunktes gehalten und danach bis eben zum Schmelzpunkt erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt — eine weiße, der Form der Aushöhlung des Sockels entsprechende Hülle von großer Härte, die im Innern von einer großen Zahl feiner Kristallnadeln erfüllt war — wurde qualitativ und quantitativ auf Stickstoff analysiert. Da für die quantitative Stickstoffbestimmung nur eine sehr kleine Substanzmenge zur Verfügung stand, wurde eine verkleinerte Destillierapparatur von der Form des für die Stickstoffbestimmung als Ammoniak nach Kjeldahl gebräuchlichen Apparates gebaut, deren Vorlage 5 ccm n/10 Salzsäure aufnehmen konnte. Entsprechend den Abmessungen der Vorlage eignete sich diese Apparatur zur Bestimmung von 7 mg Stickstoff im Maximum. Die zur Einwaage kommende Substanzmenge durfte daher im Falle der Bestimmung des Stickstoffes in reinem Aluminiumnitrid 20,5 mg nicht überschreiten. Die Analyse der oben beschriebenen Hülle ergab 26 % Stickstoff. An einem anderen geschmolzenen Präparat von Aluminiumoxydpulver wurde ein Stickstoffgehalt von 24 % festgestellt, während reinem Aluminiumnitrid ein Gehalt von 34 % Stickstoff entspricht. Nach dem Innern zu nahm der Stickstoffgehalt der Untersuchungspräparate ab.

## 2. Aus der Literatur bekannte Schmelzpunktsuntersuchungen am Korund.

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in 4 Modifikationen bekannt, deren Stabilitätsbeziehungen noch nicht restlos aufgeklärt sind [siehe die neueste Literaturzusammenstellung über die verschiedenen Modifikationen des Aluminiumoxydes bei W. Biltz und A. Lemke (60)]. Schmelzpunktsbestimmungen wurden bisher nur an der  $\alpha$ -Form, dem Korund, vorgenommen, da  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter gewöhnlichen Druckverhältnissen bei höheren Temperaturen in Korund übergehen, und da die auch bei höheren Tempera-



turen stabile  $\beta$ -Modifikation bisher noch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

a) Ältere Schmelzpunktsbestimmungen am Korund.

Die älteren Angaben über den Schmelzpunkt des Korundes, die sich teils auf natürlichen Korund, teils auf künstliches Aluminiumoxyd beziehen, sind, wie die gesamten älteren Schmelzpunktsangaben, recht unbestimmt und dort, wo sie bestimmter gefaßt sind, zumeist ungenau. So findet sich bei C. Hintze (61) die Bemerkung, daß Korund vor dem Lötrohr unverändert bleibt. Auch im Joly'schen Melldometer soll er nach R. Cusack (62) unschmelzbar sein, während es G. Spezia (63) gelungen ist, ihn vor der mit Sauerstoff betriebenen Lötrohrflamme zu einer rötlichen Perle mit kristalliner Oberfläche zu schmelzen. C. Doelter (64) weist auf die Unschmelzbarkeit des Korundes vor dem Lötrohr hin und gibt seinerseits den Schmelzpunkt der reinen Tonerde zu etwa  $1900^{\circ}$  an. Ferner hat A. Küch (65) den Korundschmelzpunkt zu  $1800$ — $1850^{\circ}$  bestimmt, wogegen R. Vukits (66) den Schmelzpunkt des Sapphirs von Ceylon zu  $1700$ — $1800^{\circ}$  angibt. Bei der in der Literatur vielfach zitierten Angabe von L. E. Saunders (67) handelt es sich nicht um Messungen zur Festlegung einer Konstanten für das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dasselbe trifft für den Wert von W. Hempel (68) zu, der von dem Autor selbst nur als Näherungswert betrachtet wird.

b) Neuere Schmelzpunktsbestimmungen am Korund.

Die großen Abweichungen zwischen den älteren Schmelzpunktsbestimmungen am Korund lassen sich z. T. durch den Mangel an Übereinstimmung der Untersuchungsbedingungen erklären. In der Hauptsache sind sie jedoch dem Fehlen einer einwandfreien Methode zur Bestimmung der extrem hohen Temperaturen zuzuschreiben. Dieser Mangel ist bei den neueren Schmelzpunktsbestimmungen, bei denen die Temperaturmessung auf optischem Wege erfolgte, beseitigt. Sofern den Schmelzpunktsangaben die Fixpunkte, an denen die Eichung des Pyrometers erfolgte, sowie der Wert für die Strahlungskonstante  $c$  des Wien'schen Gesetzes, der den Messungen zugrunde lag, beigelegt sind, lassen sich diese Literaturangaben miteinander vergleichen.

Unter den neueren Versuchen über den Korund-Schmelzpunkt stehen an erster Stelle die Bestimmungen von C. W. Kanolt (42), sowie die von O. Ruff und Mitarbeitern ((41) und (69)). Beide Autoren verwendeten Kohlerohrwiderstandsöfen. Der reduzierende Charakter der Ofenatmosphäre ließ sich weder durch Durchleiten von Stickstoff noch durch Arbeiten im Vakuum ausschließen. Die Korngröße des Untersuchungsmateriales war bei beiden Untersuchungen etwa die gleiche: Ruff benutzte zu Zylindern geformtes Aluminiumoxydpulver, Kanolt loses Pulver, das in Tiegeln erhitzt wurde. Die von beiden Autoren angewandten Methoden der Schmelzpunktsbestimmung waren jedoch verschieden.

#### Der Korund-Schmelzpunkt bei C. W. Kanolt.

C. W. Kanolt (42) wandte die dynamische Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes an. Er erhitzte Aluminiumoxydpulver in Tiegeln aus Wolfram oder Graphit. Diese Tiegel waren zum Schutze des Schmelzgutes vor der Ofenatmosphäre durch einen zweiten Tiegel mit breitem Rand oben verschlossen, dessen Rumpf in das Schmelzgut hineinragte. Die Temperaturbestimmung erfolgte durch Anvisieren des inneren Tiegelbodens von oben her mit einem Pyrometer nach Morse vom Holborn-Kurlbaum-Typus, dessen Lampe sorgfältig gealtert und mit den Schmelzpunkten von Kupfer, Silber, Diopsid und Antimon, sowie des Kupfer-Silber-Eutektikums kalibriert worden war. Zur Kontrolle des gesamten pyrometrischen Apparates waren einige Schmelzpunktsbestimmungen am Platin ausgeführt worden, aber nicht in der zu den Versuchen benutzten Schmelzapparatur, sondern in Röhren aus einem Gemisch von Magnesia und Tonerde im Iridium-Ofen. Der für den Platinschmelzpunkt ermittelte Wert von  $1755^{\circ}$  ( $c = 14\,500$ ) stimmte mit dem Wert des Bureau of Standards, Washington, überein. Bei den Versuchen in Wolframtiegeln mußte im Vakuum gearbeitet werden, während sich die Graphittiegel sowohl im Vakuum, als auch unter Atmosphärendruck verwenden ließen. Die zu den Bestimmungen unter Atmosphärendruck benutzten Einsatztiegel waren derart gebaut, daß sie das Durchleiten eines Gemisches von Stickstoff und Kohlenoxyd gestatteten, wodurch eine für

die Temperaturbestimmung schädliche Dampfbildung im Einsatztiegel vermieden wurde. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges betrug in der Nähe des Schmelzpunktes etwa 100°/Min. Der Schmelzpunkt wurde als Mittel aus 8 Versuchen zu  $2050^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$  bestimmt. Dieser — unter Benutzung der Konstante  $c = 14\,500$  erhaltene — Wert erhöht sich bei Umrechnung auf  $c = 14\,300$  auf  $2079^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ .

Auf den Erhitzungskurven Kanolt's treten zwei Haltepunkte auf, von denen der bei tieferer Temperatur gelegene und nur schwach ausgeprägte den Schmelzbeginn an der Wand des äußeren Tiegels, der bei höherer Temperatur liegende und kräftig hervortretende das Schmelzen des Aluminiumoxyds an der Wand des inneren Tiegels kennzeichnen soll. Dieser Deutung stehen, so einleuchtend sie auf den ersten Blick erscheint, doch manche Bedenken entgegen. Insbesondere fehlt eine Erklärung für den Verlauf der Erhitzungskurve zwischen den beiden Haltepunkten, die hier einen steileren Anstieg zeigt als vor Erreichung des unteren Haltepunktes. Da in der Zeit zwischen den beiden Haltepunkten sich nach Kanolt das Schmelzen des Tiegelinhaltes vollzieht, so müßte ein flacherer Anstieg dieses Kurvenstückes erwartet werden. Bedenken hinsichtlich der Zuverlässigkeit des Kanolt'schen Wertes erweckt dann weiter — zumal bei Verwendung eines Pyrometers vom Holborn-Kurlbaum-Typus — die außerordentlich große Erhitzungsgeschwindigkeit, die 100°/Min. und z. T. noch höhere Werte erreicht. Auch die Frage, ob nicht die nach dem Beginn des Schmelzens einsetzenden Reaktionen zwischen dem Aluminiumoxyd und dem Graphit bzw. dem Wolfram einen bedeutenden Einfluß auf die Bestimmung des Schmelzpunktes gehabt haben, bedarf der Klärung. Solange diese vielfachen Bedenken nicht behoben sind, möchten wir den Kanolt'schen Wert von  $2079^{\circ} \text{C}$  ( $c = 14\,300$ ), der an Höhe die Angaben aller andern Autoren erheblich übertrifft, nicht als zuverlässig annehmen.

In einer früheren Arbeit (70) hat Kanolt den Schmelzpunkt des Korunds nach der optischen (direkten) Methode zu  $2010^{\circ} \text{C}$  ( $c = 14\,500$ ) bestimmt, der einem Werte von  $2037^{\circ} \text{C}$  für die Konstante  $c = 14\,300$  entspricht und sich den Angaben anderer Autoren einreihet.

## Der Korundschmelzpunkt bei O. Ruff.

O. Ruff und Mitarbeiter (41) führten Bestimmungen des Korund-Schmelzpunktes nach der optischen Methode aus. Hierbei wurden Zylinder aus gepreßtem reinem Aluminiumoxydpulver benutzt, die auf einer Preßkohle- oder Graphit-Unterlage in der vertikal stehenden Heizröhre eines Kohlewiderstandsofens erhitzt wurden. Um zu verhindern, daß das Schmelzen der Aluminiumoxydzylinder von unten her eintrat, wobei leicht eine Verunreinigung des Aluminiumoxydes stattfinden konnte, wurden die Zylinder derart in die Heizröhre eingesetzt, daß nur ihre obere Hälfte in die heißeste Zone des Heizraumes hineinragte. Die Temperaturbestimmungen wurden mit einem beim Platinschmelzpunkte ( $1755^{\circ}$ ) geeichten Wanner-Pyrometer vorgenommen, für dessen Skala die Konstante  $c = 14\,600$  galt. Das Zusammenschmelzen erfolgte bei dieser Anordnung der Untersuchungspräparate stets von oben her, bei  $2010^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ , entsprechend  $2044^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$  für  $c = 14\,300$ . Die Versuche wurden sowohl in Stickstoff von Atmosphärendruck als auch im Vakuum vorgenommen, wobei sich keine die Versuchsfehlergrenze übersteigenden Abweichungen ergaben. In einer späteren Arbeit haben O. Ruff und G. Lauschke (69) eine erneute Bestimmung des Schmelzpunktes des Aluminiumoxyds veröffentlicht, zu der die gleiche Versuchsanordnung benutzt wurde. Unter Zugrundelegung der Schmelzpunkte für Gold  $1062,4^{\circ}\text{C}$  und Fluorcalcium  $1398^{\circ}\text{C}$ , sowie der Konstanten  $c = 14\,370$  ergab sich der Aluminiumoxyd-Schmelzpunkt aus zwei Bestimmungen zu  $2005^{\circ}$  und  $2008^{\circ}\text{C}$ , entsprechend  $2013^{\circ}$  und  $2016^{\circ}\text{C}$  für  $c = 14\,300$ . Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug bei der Bestimmung des ersten Wertes  $84^{\circ}\text{Min.}$ , bei der Bestimmung des zweiten  $67^{\circ}\text{Min.}$  In einer späteren Abhandlung (39) gibt O. Ruff dann wieder einem höheren Schmelzpunkt bei  $2050^{\circ}$  den Vorzug, indem er die vorher erhaltenen niedrigeren Werte von rd.  $2010^{\circ}$  auf die Bildung von Karbid zurückführt. Da nach unsern Versuchsergebnissen diese Erklärung sehr unwahrscheinlich ist und unsere Bestimmungen ebenfalls einen Schmelzpunkt um  $2010^{\circ}\text{C}$  liefern, so möchten wir auch diesen Werten Ruff's den Vorrang unter allen seinen Angaben einräumen.

## Der Korund-Schmelzpunkt bei H. v. Wartenberg.

H. v. Wartenberg und Mitarbeiter (4) bestimmten den Korund-Schmelzpunkt in dem auf S. 323 der vorliegenden Arbeit erwähnten Zirkonoxydröhrenofen mit Petroleum-Sauerstoff-Gebläseheizung. Die Bestimmung geschah an Aluminiumoxydpulver, das mit einem Bindemittel zu einem mit einem kleinen Häkchen versehenen Stabe verformt und an einem Stab aus Zirkonoxyd angeklebt von oben her in die Ofenröhre eingehängt wurde. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit dem Mikropyrometer von H. v. Wartenberg (71). Als Schmelztemperatur wurde anscheinend die Temperatur des Schmelzstäbchens im Augenblick seiner Umbiegung angesehen, wobei sich für den Korund-Schmelzpunkt der Wert von  $2055^{\circ}\text{C}$  ergab. Als Eichpunkte für das Pyrometer wurde der Schmelzpunkt von Molybdän  $2600^{\circ} \pm 30^{\circ}\text{C}$  und der blanke Schmelzpunkt des Platins von  $1560^{\circ}\text{C}$  (nach Henning) benutzt. Außerdem wurde das Pyrometer durch Anvisieren eines geeichten Nernst-Stiftes, sowie durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Wanner-Pyrometer nachgeeicht. Eine Umrechnung des v. Wartenberg'schen Wertes für den Schmelzpunkt des Aluminiumoxydes auf die zurzeit gültige Strahlungskonstante ( $c = 14\,300$ ) ist nicht möglich, da der den Messungen zugrunde liegende  $c$ -Wert nicht angegeben ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist er jedoch mit dem für die vorliegenden Untersuchungen gültigen Werte  $c = 14\,300$  identisch, da seit dem Jahre 1924 kein neuer Wert der Strahlungskonstanten des Wien'schen Gesetzes von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekannt gegeben wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen am Korund von O. Ruff und Mitarbeitern und von H. v. Wartenberg und Mitarbeitern weisen insofern eine Ähnlichkeit in der angewandten Methode auf, als bei ihnen nach der optischen (direkten) Methode die Temperaturen des sichtbaren Schmelzens bestimmt wurden. Durch diese Methode wurden die Fehler vermieden, die der Kanolt'schen Methode, der Aufnahme von Erhitzungskurven, anhafteten. Gegenüber der v. Wartenberg'schen Bestimmung erhebt sich das Bedenken, ob an dem hakenförmigen Versuchspräparate der Beginn des Schmelzens scharf zu erkennen und ob die Erhitzungsgeschwindigkeit in dem

Petroleum-Sauerstoff-Gebläseofen — über die keine Angabe gemacht wird — hinreichend gering war, um eine zu hohe Bestimmung des Schmelzpunktes auszuschließen.

### 3. Vergleich der eigenen Werte für den Korundschmelzpunkt mit denen der Literatur.

Die in der vorliegenden Arbeit am synthetischen und natürlichen Korund, sowie an Preßklötzen von Aluminiumoxydpulver ermittelten Schmelzpunktwerte sind in Tabelle 4 a zusammengestellt. Gleichzeitig sind in dieser Tabelle die wichtigsten neueren Schmelzpunktwerte der Literatur, auf die Konstante  $c = 14\ 300$  umgerechnet, angegeben.

Ganz allgemein — nicht nur für den Korund, sondern auch für alle andern untersuchten Mineralien — sei hier darauf hingewiesen, daß bei den von uns ausgeführten Bestimmungen sehr viel geringere Erhitzungsgeschwindigkeiten zur Anwendung kamen als bei allen früheren Autoren. Ferner ist zu beachten, daß unsere Temperaturangaben durchweg auf den angenommenen Schmelzpunkten der Eichmetalle beruhen, welche die Grundlage der Korrektionskurve auf S. 355 bilden. Während bei allen früheren Autoren — mit alleiniger Ausnahme v. Wartenberg's, der den allerdings recht unsicheren Schmelzpunkt des Molybdäns mit  $2600^{\circ} \pm 30^{\circ}$  heranzog — die Eichung der Apparatur nur mit Fixpunkten bis zum Platin-Schmelzpunkt hinauf, und demgemäß die Messung höherer Temperatur durch Extrapolation erfolgte, wurden bei unsern Bestimmungen auch die Schmelzpunkte von Rhodium und Iridium als Eichpunkte benutzt, und demgemäß alle Temperaturen durch Interpolation ermittelt. Dieses abweichende Verfahren kann nicht unerhebliche Unterschiede zwischen unsern und den Angaben der anderen Autoren bedingen. Jedenfalls sind unsere Angaben stets leicht dem Fortschritte unserer Kenntnisse über die Schmelzpunkte des Rhodiums und Iridiums anzupassen, sobald sich für diese andere Werte ergeben sollten, als wir sie — aus besonderen Gründen — als Eichpunkte zugrunde gelegt haben.

Aus den Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Korundes ergibt sich, daß dieser Punkt soweit unabhängig von den reduzierenden und oxydierenden Eigenschaften der

Tabelle 4 a.

Vergleichende Zusammenstellung von Schmelzpunktsbestimmungen am Korund.

Schmelzpunkt Grad C	Beobachter	Art des Korunds	Herkunft	Bestimmungsmethode	Ofenatmosphäre	
2007 ± 4	Eigene Versuche	synthet.	Bitterfeld	optische (direkte) Methode	reduzierend	
2001		"	"		oxydierend	
2022 ± 9		natürlich	Ceylon		reduzierend	
2021 ± 4		"	Anakie		"	
2001 ± 4	}	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver	Kahlbaum	}	"	
2005		"	"		oxydierend	
2010		"	"		"	
2079 ± 5	Kanolt (42)	"	Eimer und Amend	dynamische (thermische) Methode	reduzierend	
2037	" (70)	"	—	}	"	
2044 ± 10	Ruff (41)	"	—		"	
2013	" (69)	"	—		optische (direkte) Methode	"
2016	" (69)	"	—		"	
2055	v. Wartenberg (4)	"	Lautawerke	Methode	oxydierend	

Ofenatmosphäre bestimmt werden kann, daß er sich als Fixpunkt zur Eichung von Pyrometern gut verwenden läßt, worauf schon O. Ruff hingewiesen hat.

Als wahrscheinlichsten Wert für den Korundschmelzpunkt, der sich zu Eichzwecken verwenden läßt, dürfte man nach den Angaben der Tabelle 4 a die Temperatur von  $2010^{\circ} \pm 10^{\circ} \text{C}$  annehmen können. Hierbei wurde der Kanolt'sche Wert (42) außer acht gelassen, weil seine Bestimmung nicht einwandfrei erfolgte. Ferner wurde dem v. Wartenberg'schen Wert (4) eine geringere Bewertung erteilt, als den Ruff'schen Werten [(41) und (69)] und dem Kanolt'schen Wert (70), weil auch bei ihm der Verdacht bestand, daß er zu hoch bestimmt wurde. Schließlich erfuhren die eigenen Versuche am natürlichen Korund gegenüber den übrigen eigenen Bestimmungen eine

geringere Bewertung, weil sie zeitlich als erste ausgeführt waren und demgemäß größere zufällige subjektive Fehler enthalten können, die ja in die nach Tabelle 4 erhaltenen Mittelwerte nicht eingehen.

## II. Magnesiaspinell.

Die Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Magnesiaspinells erfolgten mit dem Ziele, festzustellen, ob der Schmelzpunkt dieses Minerals sich ebenso unabhängig von der reduzierenden Wirkung der Ofenatmosphäre erweist wie der Schmelzpunkt des Korunds und infolgedessen als Fixpunkt zur Eichung von optischen Pyrometern für Temperaturen oberhalb 2000° Verwendung finden kann. Als Untersuchungspräparate wurden sowohl hellrote bis weinrote Oktaeder von Ceylonspinell als auch Splitterstücke von Schmelzbirnen synthetischen Spinells benutzt, die durch Anschleifen mit ebenen Flächen und Kanten versehen worden waren. Die Schmelzbirnen aus synthetischem Spinell waren dem hiesigen Institut zum Teil von der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Bitterfeld, zur Verfügung gestellt worden, zum andern Teil handelte es sich um Schmelzbirnen, die F. Rinne zu seinen Untersuchungen (72 a), (72 b) benutzt hatte, für deren Überlassung Herrn Geheimrat Rinne an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Es wurden Versuche in reduzierender und oxydierender Ofenatmosphäre ausgeführt. Die unter reduzierenden Bedingungen ermittelten Werte für den Schmelzpunkt des Spinelles sind in Tabelle 5 zusammengestellt. In dieser Tabelle sind die verschiedenen Schmelzbirnen aus synthetischem Spinell, deren Splitterstücke untersucht wurden, durch die Buchstaben A—G gekennzeichnet. Bei der Mehrzahl der benutzten Spinelle handelte es sich nicht um genau nach der Formel  $MgO \cdot Al_2O_3$  zusammengesetzte Schmelzbirnen, sondern um Mischkristalle, aus reinem Spinell und wechselnden Mengen von Aluminiumoxyd — im Einklange mit der Angabe von R. Brauns (73) über die Bitterfelder Spinelle. Die an derartigen Spinellen bestimmten Temperaturen der Kantenabrundung sind daher keine Schmelzpunkte im strengen Sinne der Definition, sondern stellen die unterste Grenze der Schmelzintervalle von Mischkristallen dar.



Tabelle 5.  
Der Schmelzpunkt des Magnesiaspinelles.  
(Versuche unter reduzierenden Bedingungen.)

Ver- suchs- Nr.	Art des Spi- nell	Schmelz- punkt in Grad C (m)	Gewicht der Messung (p)	Mittel- wert in Grad C (M)	Mittl. Fehler des Mittel- wertes (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzel- messung (f <sub>m</sub> )
a) Synthetischer Spinell.						
1	A	1969	1	1980	± 4°	± 10°
2		1959	1			
5		1969	2			
6		1980	2			
7		1990	3			
11		1990	1			
12	1990	1				
8	B	1980	1	1982	± 4°	± 10°
9		1975	1			
13		1985	2			
15		1969	1			
18		1990	2			
27	C	1990	1	1992	± 3°	± 6°
28		1985	2			
29		1995	2			
31		2001	1			
30	D	1975	1	1979	± 2°	± 3°
32		1980	3			
19	E	2016	2	—	—	—
20	F	1959	3	1953	± 3°	± 6°
21		1948	3			
22		1953	2			
23	G	2011	1	1984	± 7°	± 13°
24		1990	1			
25		1980	2			
26		1975	3			
b) Spinell von Ceylon.						
2	rot	1948	1	1971	± 9°	± 20°
3		1990	1			
4		1980	2			
5		1959	1			

Tabelle 6.

Zusammensetzung der zu den Untersuchungen benutzten synthetischen Spinelle.

Bezeichnung des Spinelles	Farbe	Zusammensetzung
A	rot	nicht näher bekannt
B	farblos	1 MgO . 3,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	„	1 MgO . 1,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *
D	„	nicht näher bekannt *
E	„	1 MgO . 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **
F	„	1 MgO . 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **
G	„	1 MgO . 1,62 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **

\* Eine Analyse des Spinelles D wurde nicht ausgeführt. Nach Angabe der I.G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld, handelte es sich bei Spinell C und D um Spinelle der Zusammensetzung 1MgO . 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Analyse am Spinell C ergab jedoch den in der Tabelle mitgeteilten Wert von 1MgO . 1,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* Die hier mitgeteilten Zusammensetzungen waren von F. Rinne an dem uns überlassenen Material bestimmt worden.

Die in Tabelle 5 angegebenen errechneten Mittelwerte für die Schmelzpunkte der synthetischen Spinelle A—G, deren Zusammensetzung aus Tabelle 6 zu ersehen ist, zeigen nur verhältnismäßig geringfügige Unterschiede. Eine Abnahme der Schmelztemperaturen mit steigendem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der Mischkristalle ist daher auf Grund der vorliegenden Versuche nicht mit Sicherheit festzustellen, wenn auch die Mittelwerte für Spinelle mit hohem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt z. T. niedriger zu liegen scheinen als für Spinelle mit nur geringem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Überschuß. Andererseits fällt jedoch der Schmelzpunkt des natürlichen Spinelles praktisch mit den für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Spinelle bestimmten Werten zusammen, während er eigentlich oberhalb dieser Werte liegen sollte. Dies deutet darauf hin, daß die gefundene geringfügige Verschiedenheit der Werte für den Spinellschmelzpunkt nicht auf die verschiedene Zusammensetzung der bei den Untersuchungen benutzten Präparate zurückzuführen ist, sondern in erster Linie durch zufällige Versuchsfehler bedingt wird. Eine Ausnahme bilden

wohl die Versuche am Spinell F, die einen Mittelwert ergeben, der unterhalb der übrigen Mittelwerte liegt.

Die aus der Literatur bekannten Schmelzpunktsangaben für den Magnesiaspinell weichen noch stärker von einander ab, als dies beim Korund der Fall ist. Dies liegt daran, daß die von verschiedenen Fundorten stammenden Varietäten des Spinells in ihrer chemischen Zusammensetzung stärkere Verschiedenheiten zeigen als die Korunde verschiedener Vorkommen. So gibt C. Doelter (74), (75) für die Temperatur des ersten Erweichens eines Ceylanits mit ca. 10% FeO-Gehalt 1240—1260° an, während er für den eigentlichen Schmelzpunkt (gleichzusetzen mit der Temperatur völliger Verflüssigung) 1275—1300° C fand. V. Schumoff-Deleano (76) bestimmte den Schmelzpunkt des Pleonast von Amity zu 1360° C. Im Gegensatz zu diesen beiden Autoren konnte A. Brun (1) am rosa Spinell von Ceylon keinerlei Veränderungen unterhalb von 1850° C feststellen. Erst oberhalb dieser Temperatur trat eine Abrundung des Kristalles ein, der sich gegen 1950° C in eine blasenreiche Schlacke verwandelte. Die einzige in der Literatur zu findende exakte Bestimmung des Schmelzpunktes von künstlichem Spinell wurde von G. A. Rankin und H. E. Merwin (77) ausgeführt und im Iridiumofen zu 2035° ± 20° C ermittelt. Dieser Wert ist als die zurzeit zuverlässigste Bestimmung des Spinell-Schmelzpunktes bekannt. Leider konnte nirgends eine Angabe gefunden werden, welche experimentellen Anordnungen hierfür benutzt und welche Konstanten der Berechnung zugrunde gelegt wurden.

Ein Vergleich der in der vorliegenden Arbeit unter reduzierenden Bedingungen ermittelten Schmelzpunktswerte für natürlichen und synthetischen Spinell mit der Rankin'schen Angabe ergibt, daß unsere Werte um ca. 150° hinter dem Rankin'schen zurückbleiben. Da die Möglichkeit bestand, daß dieser Widerspruch auf den Einfluß der reduzierenden Ofen-Atmosphäre zurückzuführen war, wurden einige Schmelzversuche an natürlichem und synthetischem Spinell in oxydierender Atmosphäre ausgeführt. Hierbei wurden kleine Kristalle von natürlichem Spinell und Kristallsplitter von synthetischem Spinell auf kleinen Stücken Iridiumblech von 0,1 mm Stärke auf Zirkonoxysockeln unter Durch-

leiten von Luft in der Zirkonoxydeinsatzröhre erhitzt. Bei diesen Versuchen trat unterhalb 2050<sup>0</sup>C keinerlei Veränderung des Spinelles auf. Die bis auf 2050<sup>0</sup>C erhitzten Kristalle wiesen nach dem Abkühlen dieselben äußeren Formen, die gleiche Farbe und den gleichen Glanz der Oberfläche auf wie die un-erhitzten Kristalle. Oberhalb von 2050<sup>0</sup> machte sich eine von der Erhitzungsdauer abhängige Veränderung der Spinelle bemerkbar. Wurde die Temperatur beispielsweise im Zeitraum von 20 Minuten von 2050<sup>0</sup> bis 2115<sup>0</sup> C gesteigert und bei 2115<sup>0</sup> etwa 2 Minuten lang konstant gehalten, so waren nach dieser Zeit die ersten Anzeichen sichtbaren Schmelzens deutlich wahrzunehmen. Dasselbe war der Fall, wenn die gleichen Kristalle von natürlichem Spinell oder Splitter des synthetischen Spinelles eine halbe Stunde lang auf 2070—2080<sup>0</sup>C erhitzt wurden. Daraus ergibt sich, daß der Schmelzpunkt des Spinelles mit Hilfe der optischen (direkten) Methode nur schwierig und ungenau zu bestimmen ist, und daß von der Anwendung der statischen Methode bessere Ergebnisse zu erwarten sind.

Durch die in oxydierender Atmosphäre am Spinell aus-geführten Schmelzpunktsbestimmungen wurde erwiesen, daß die Lage des Spinell-Schmelzpunktes nicht unabhängig von gem Charakter der Ofenatmosphäre ist; denn die unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Werte liegen bestimmt weit unterhalb des wahren Spinell-Schmelzpunktes. Der von Rankin und Merwin (77) für den Schmelzpunkt des reinen Spinelles bestimmte Wert dürfte nach den vorliegenden Versuchen aller Wahrscheinlichkeit nach ca. 60<sup>0</sup> zu hoch angenommen worden sein, da in oxydierender Atmosphäre bei unseren Versuchen bereits bei 2070<sup>0</sup> C ein Schmelzen festgestellt werden konnte.

Die beim Erhitzen des Spinelles unter reduzierenden Bedingungen eintretenden Veränderungen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden. Es wurde lediglich festgestellt, daß die Reduktion zu einer Verminderung des Magnesiumoxyd-Gehaltes des Schmelzproduktes geführt hatte. Eine am Spinell C vor dem Schmelzen ausgeführte Analyse ergab 26,9% MgO und 73,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während der geschmolzene Spinell (Versuchsnummer 28) nur noch 5,3%

MgO und dafür 94,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt. Eine Verminderung des MgO-Gehaltes nach dem Schmelzen in reduzierender Atmosphäre konnte auch beim natürlichen Spinell festgestellt werden. So enthielt das Schmelzprodukt eines roten Ceylon-Spinelles nur 4,4% MgO und 96,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während der MgO-Gehalt eines edlen Spinelles von Ceylon nach K. Pfeil (78) ca. 26% beträgt.

Diese Analysen-Ergebnisse zusammen mit der beobachteten Schmelzpunktserniedrigung in reduzierender Atmosphäre legen die Vermutung nahe, daß die Wirkung der reduzierenden Ofenatmosphäre vor dem Schmelzen darin besteht, daß MgO aus dem Spinell entfernt wird. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß MgO, wenn es für sich allein in reduzierender Atmosphäre auf Kohle erhitzt wird, bei ca. 2000° eine lebhaftere Nebelbildung im Kohlerohr ergibt, die man lange Zeit als Folge des hohen Dampfdruckes bei dieser Temperatur ansah. Da jedoch beim Erhitzen des MgO unter oxydierenden Bedingungen eine derartige Nebelbildung nicht eintritt, kann sie nicht lediglich in einer Verdampfung des MgO bestehen. Es muß vielmehr ein Reduktionsprozeß angenommen werden, der zur Bildung eines bei ca. 2000° dampfförmigen Reaktionsproduktes führt. Ein ähnlicher Reduktionsprozeß dürfte die Verminderung des MgO-Gehaltes des Spinelles unterhalb seines Schmelzpunktes verursacht haben, da in oxydierender Atmosphäre eine Veränderung des Spinelles bis zu seinem Schmelzpunkte nicht festgestellt werden konnte.

Diese Einwirkung der reduzierenden Atmosphäre auf die Lage des Schmelzpunktes des Spinelles, sowie das in oxydierender Atmosphäre beobachtete träge Zusammenfließen des Spinelles beim Schmelzen stehen einer Verwendung des Spinell-Schmelzpunktes als Fixpunkt zur Eichung von Pyrometern als Hindernis entgegen.

### III. Chrysoberyll.

Zu den Schmelzversuchen wurden kleine gelblich-weiße Kristalle von Chrysoberyll von Minas Novas (Minas Geraes) mit undeutlicher kristallographischer Umgrenzung benutzt. Die Versuche wurden nur in reduzierender Atmosphäre auf Holzkohlesockeln ausgeführt. Es zeigten sich hierbei keine

Anzeichen einer vor dem Schmelzen eintretenden Veränderung der Kristalle. Das Zusammenfließen erfolgte sehr plötzlich und war ebenso scharf zu erkennen wie beim Korund. Das Schmelzprodukt erstarrte meist zu kleinen, grauschwarzen

Tabelle 6 a.  
Der Schmelzpunkt des Chrysoberylls.  
(Versuche unter reduzierenden Bedingungen.)

Ver- suchs- Nr.	Schmelz- punkt in Grad C  (m)	Gewicht der Messung  (p)	Mittelwert in Grad C  (M)	Mittl. Fehler des Mittel- wertes  (F <sub>m</sub> )	Mittl. Fehler einer Einzel- messung  (f <sub>m</sub> )
1	1833	1	1817	± 5°	± 11°
2	1823	1			
3	1807	1			
4	1812	1			
5	1812	1			

bis weißlich-grauen Kugeln mit facettenreicher Oberfläche, die den beim Korund erhaltenen Schmelzkugeln sehr ähnlich waren. Die für den Schmelzpunkt des Chrysoberylls erhaltenen Werte sind aus Tabelle 6 zu ersehen. Hiernach ergibt sich der Schmelzpunkt des Chrysoberylls als Mittelwert aus 5 Bestimmungen zu  $1817^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Korrektionskurve des Wanner-Pyrometers mit einem mittleren Fehler von  $\pm 3^{\circ}$  an die Schmelzpunkte der Eichmetalle angeschlossen ist, ergibt sich der Absolutwert des Schmelzpunktes des Chrysoberylls zu  $1817^{\circ} \pm 6^{\circ}\text{C}$ .

Eine Schmelzpunktsangabe für den Chrysoberyll ist bisher in der Literatur noch nicht vorhanden. Es findet sich lediglich bei G. Spezia (63) die Bemerkung, daß Chrysoberyll vor dem mit Sauerstoff betriebenen Lötrohr zu einer dunkelgrünen Perle schmilzt, die zu Nadelchen und Blättchen erstarrt. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene grau-schwarze bis weißlich-grau-schwarze Färbung des Schmelzproduktes dürfte auf eine geringe Einwirkung der Holzkohleunterlage auf den geschmolzenen Chrysoberyll zurückzuführen sein.

## IV. Phenakit.

Die Schmelzversuche wurden an klaren Kristallen des Phenakits von San Miguel di Piracicaba (Minas Geraes) ausgeführt. Bei den orientierenden Versuchen auf Holzkohle in reduzierender Atmosphäre konnte ein Schmelzen des Phenakits bei ca. 1900° C festgestellt werden. Hierbei trat eine Abrundung der Kristalle sowie eine heftige Blasenbildung auf deren Oberfläche ein. Es konnte sehr genau beobachtet werden, daß es sich nicht um eine Schmelztropfenbildung handelte, sondern um die Bildung von Blasen, die, sobald sie eine bestimmte Größe erreicht hatten, platzten und ihren Gasinhalt in die Ofenatmosphäre entleerten. Diese Erscheinung ließ vermuten, daß

Tabelle 7.

## Phenakit

(Veränderungen in oxydierender Atmosphäre.)

Versuchs-Nr.	Erhitzungs-temperatur Grad C	Erhitzungs-dauer in Minuten	Atmosphäre	Unterlage	Beobachtete Veränderungen des Phenakits	
					während der Erhitzung	nach dem Erkalten
10	1810 bis 1875	5	Luftstrom	ZrO <sub>2</sub>	Neigung u. Abrundung der Spitze, Umsinken des Kristalles	weiße, feinkristalline Masse
14	1665 bis 1685	33	„	„	Blasenbildung an der Oberfläche	Opakwerden des Kristalles
16	1610	45	„	„	—	schwache Trübung d. Krist.
17	1710 bis 1730	60	„	Iridium	—	emailleartige Trübung

der Phenakit entweder an seinem Schmelzpunkt instabil ist, oder durch die Einwirkung der reduzierenden Atmosphäre vor oder nach dem Schmelzen eine Veränderung erleidet. Die

quantitative Analyse eines auf Holzkohle auf knapp  $1900^{\circ}$  erhitzten Phenakits ergab  $13\%$   $\text{SiO}_2$  an Stelle des der Phenakitformel entsprechenden  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes von  $54,6\%$ . Es war demzufolge durch die Erhitzung des Phenakits eine Verminderung seines Gehaltes an Kieselsäure eingetreten. Dieser Verlust an Kieselsäure konnte, da die Versuche unter reduzierenden Bedingungen ausgeführt worden waren, allenfalls durch eine Reaktion des geschmolzenen Phenakites mit der Kohleunterlage oder der Ofenatmosphäre bedingt sein, obwohl die Art der beobachteten Blasenbildung dies nicht sehr wahrscheinlich machte.

Um die reduzierende Wirkung der Ofenatmosphäre mit Sicherheit auszuschließen, wurde eine Reihe von Erhitzungsversuchen am Phenakit unter einwandfrei oxydierenden Bedingungen in einer Zirkonoxydröhre unter Durchleiten von Luft ausgeführt. Diese Versuche ergaben ebenfalls eine Veränderung des Phenakits, die sich sowohl bei der Beobachtung der Präparate während der Erhitzung im Ofen als auch an den abgekühlten Erhitzungsprodukten erkennen ließ. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefaßt. Es ergibt sich, daß die Veränderungen am Phenakit nicht erst bei ca.  $1900^{\circ}\text{C}$ , der Temperatur, die bei den orientierenden Versuchen als Schmelzpunkt des Phenakits betrachtet worden war, eintrat, sondern sich bereits wenig oberhalb  $1600^{\circ}$  bemerkbar machte. So konnte nach dreiviertelstündigem Erhitzen des Phenakits auf  $1610^{\circ}\text{C}$  (Versuchsnummer 16) nur eine schwache Trübung des Erhitzungsproduktes festgestellt werden, während nach halbstündigem Erhitzen auf  $1665\text{--}1685^{\circ}\text{C}$  (Versuchsnummer 14) eine feine Blasenbildung auf der Oberfläche des Kristalles und ein deutliches Opakwerden desselben zu bemerken war. Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, daß die Trübung des Kristalles nicht nur an der Oberfläche vorhanden war, sondern sich durch den ganzen Kristall hindurchzog.

Die Tatsache, daß der Phenakit beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $1600^{\circ}$  anfängt, opak zu werden, wurde auch durch Versuche im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde der Phenakit auf Scherben einer Zirkonoxydröhre erhitzt, die von der Gebläseflamme umspült



wurden. Zur ungefähren Temperaturbestimmung wurde neben und auf den Phenakitkristall je ein kleines Stückchen Palladium- bzw. Platindraht gebracht von der Form und der Qualität der bei den Eichversuchen benutzten Drähte. Die Temperatur der Gebläseflamme wurde durch geeignete Regulierung der Leuchtgas- und Sauerstoffzuführung derart geregelt, daß der Palladiumdraht während der Erhitzung zum Schmelzen kam, während der Platindraht noch nicht schmolz.

Daß der Phenakit beim Erhitzen im Kohlegriesofen auf  $1730^{\circ}\text{C}$  eine Zersetzung erleidet, ist von F. Machatschki (79) mitgeteilt worden. Dieser beobachtete, daß sich Kristallbruchstücke des Phenakits von Kragerö nach einstündigem Erhitzen oberflächlich und an den Rissen mit einer weißen, undurchsichtigen, ziemlich lockeren Masse überzogen hatten. Da die Versuche in reduzierender Atmosphäre ausgeführt worden waren, glaubte Machatschki zur Erklärung der am Phenakit beobachteten Veränderungen eine oberflächliche Zerstörung des Silikates durch Reduktion annehmen zu müssen. Aus den in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Versuchen, bei denen eine Trübung des Phenakites unterhalb seines Schmelzpunktes in oxydierender Atmosphäre beobachtet werden konnte, geht jedoch hervor, daß der Phenakit unterhalb seines Schmelzpunktes einen Zerfall erleidet, wobei  $\text{SiO}_2$  dampfförmig entweicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde dieser Zerfall bei genügender Versuchsdauer zu einem Rückstand von reinem Berylliumoxyd führen. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß F. Machatschki (79) in Pulverdiagrammen der aus dem auf  $1730^{\circ}$  erhitzten Phenakit entstandenen weißen Massen die Linien des Berylliumoxydes neben den ganz schwach ausgeprägten Linien des unzersetzten Phenakits feststellen konnte.

Der Phenakit dürfte demnach bereits unterhalb seines Schmelzpunktes instabil sein. Damit steht im Zusammenhang, daß es bisher noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, Phenakit synthetisch aus der Schmelze zu erhalten. Zwar hat G. Stein (80) ein dem Phenakit entsprechendes Gemenge von  $\text{BeO}$  und  $\text{SiO}_2$  oberhalb  $2000^{\circ}$  in Kohlezylindern im elektrisch geheizten Kohlerohr geschmolzen und daraus beim Erstarren sehr kleine Kristalle vom spezifischen Gewicht  $s = 2,46$  erhalten. Doch

hat F. Machatschki (79) bereits darauf hingewiesen, daß nach G. Hintze (81) das spezifische Gewicht des Phenakits 2,966 bis 3,001 beträgt. Es scheint daher, zumal jede nähere Beschreibung dieser „Phenakit“-Kristalle fehlt, unwahrscheinlich, daß bei den Stein'schen Versuchen wirklich Phenakit vorgelegen hat. Auch läßt sich die Angabe von G. Stein, daß aus den der Phenakit-Zusammensetzung entsprechenden Schmelzen beim Erstarren niemals ein Glas erhalten wurde, nicht mit den Versuchen von F. Machatschki in Einklang bringen. Dieser erhielt sowohl bei der Erstarrung von Phenakit-Schmelzen als auch beim Abkühlen von Schmelzen pulverförmiger Gemische von  $\text{BeO}$  und  $\text{SiO}_2$  von einer dem Phenakit entsprechenden Zusammensetzung  $\text{SiO}_2$ -glashaltige Massen.

## V. Orientierende Versuche über die Schmelzpunkte von Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisen-Spinellen.

Außer den bisher beschriebenen Bestimmungen von Mineral-Schmelzpunkten wurden noch Versuche zur Orientierung über die Schmelzbarkeit einiger weiterer Mineralien vorgenommen. Die Ergebnisse dieser orientierenden Versuche können keinesfalls den Anspruch erheben, als Präzisionsmessungen gewertet zu werden. Da jedoch bei diesen Messungen bereits eine größere Genauigkeit erzielt wurde, als sie die meisten der in der Literatur vorhandenen Angaben über die Schmelzpunkte hochschmelzender Mineralien besitzen, sollen die Ergebnisse dieser Versuche hier kurz mitgeteilt werden.

### 1. Benitoit.

Die Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Benitoits wurden an kleinen, bläulichen bis amethystfarbenen Kristallen von San Benito Co. (Kalifornien) ausgeführt, die nur sehr schlechte kristallographische Umgrenzungen zeigten und deshalb durch Anschleifen mit ebenen Flächen und scharfen Kanten versehen werden mußten. Wurden die Kristalle 10 Minuten lang unter reduzierenden Bedingungen auf  $1350^{\circ}$  bis  $1360^{\circ}\text{C}$  erhitzt, so waren nicht die geringsten Spuren sichtbaren Schmelzens zu sehen. Eine schwache Abrundung der

Kanten war erst bei  $1370^{\circ}\text{C}$  zu bemerken, während bei  $1380^{\circ}\text{C}$  ein deutliches Fließen des Benitoits eintrat.

Das Aussehen der Erhitzungsprodukte von Benitoit war durchaus verschieden, je nachdem, wie weit das Schmelzen fortgeschritten war. Wurde der Kristall völlig geschmolzen, so erstarrte die Schmelze zu einer schwarzen, glasigen Kugel. Wurde aber das Schmelzen kurz nach seinem Beginn unterbrochen, so konnte man meist Stellen am Kristall finden, welche noch die ursprüngliche blaue Färbung zeigten und von den geschmolzenen Teilen überflossen waren. Es ist darum nicht anzunehmen, daß der Benitoit unterhalb seines Schmelzpunktes eine Veränderung durch die reduzierende Atmosphäre des Ofens erlitt.

In der Literatur finden sich Schmelzpunktsangaben bei C. Doelter (82), wonach Benitoit vor dem Lötrohr zu einem durchsichtigen Glase schmilzt, und bei George Davis Louderback (83), der die Schmelzbarkeit 3 für ihn angibt.

## 2. Beryll.

Die Versuche zur Schmelzpunktsbestimmung wurden an wasserklaren, bläulich-grünen Beryllkristallen von Rössing (Deutsch-Südwestafrika) ausgeführt. Beim Erhitzen auf  $1490^{\circ}\text{C}$  machte sich neben einer gelinden Aufräuhung der Kristalloberfläche ein Opakwerden der Kristalle bemerkbar. Wurde die Temperatur noch weiter gesteigert, so trat bei großer Erhitzungsgeschwindigkeit bei ca.  $1540^{\circ}$ , bei geringerer bei  $1510^{\circ}\text{C}$  eine deutliche Formänderung des Berylls ein. Der Beryll scheint danach eine gewisse „Trägheit“ im Zusammenschmelzen zu zeigen, wie sie für Silikate vielfach beobachtet worden ist. Daß beim Beryll der eigentliche Schmelzpunkt nicht mit dem Punkt sichtbaren Zusammenschmelzens übereinstimmt, ist schon von A. Brun (1) festgestellt worden, der für die Temperatur der Zerstörung des Kristallgitters  $1410^{\circ}$  und für die Temperatur des Zusammenschmelzens  $1430^{\circ}\text{C}$  angibt. Nach C. Doelter (84) werden klare Beryll-Kristalle beim Erhitzen vor dem Lötrohr trübe und sind schwer zu einer blasigen Schlacke schmelzbar. Eine ähnliche Angabe findet sich bei C. Hintze (85).

### 3. Zink-Spinell.

#### a) Automolit.

Ein schwarz- und weißgefleckter Automolit-Kristall von Fahlun (Schweden) mit gut ausgebildeter kristallographischer Umgrenzung wurde auf Holzkohle in der Kohleröhre unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes erhitzt. Nach dem Erhitzen auf  $1350^{\circ}\text{C}$  waren außer einem Farbumschlag nach Braungrau mit einem Stich ins Rosarote keinerlei äußerlich erkennbare Veränderungen des Kristalls festzustellen. Insbesondere waren die Flächen noch vollkommen eben und die Kanten völlig gerade. Bei  $1650^{\circ}\text{C}$  machte sich eine schwächere Blasenbildung auf dem Kristalle bemerkbar, die auf eine eingetretene Veränderung des Automolits hinwies. Nach dem Abkühlen konnten auf den braunviolett gefärbten Flächen des Kristalles, die noch fast völlig glatt waren, sehr kleine, metallisch aussehende, erstarrte Schmelzkügelchen festgestellt werden. Diese sind aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Zersetzung des Automolits entstanden. Bei einer Erhitzung auf  $1980^{\circ}\text{C}$  erfuhr der Automolit eine weitergehende Veränderung. Außer einem Farbumschlag nach Weiß und einer starken Aufrauung der Oberfläche war eine Auflockerung des Kristallverbandes festzustellen, die es ermöglichte, Teile der Oberfläche herauszuberechnen. Im Innern war der Kristall noch grau gefärbt. Beim Erhitzen auf  $2000^{\circ}\text{C}$  machte sich eine Abrundung des Kristalles bemerkbar, die auf ein Schmelzen zurückzuführen sein dürfte, doch ist anzunehmen, daß es sich hierbei nicht um den Schmelzpunkt des Automolits selbst, sondern um den eines Zersetzungsproduktes handelte.

#### b) Kreittonit.

Die Schmelzversuche am Kreittonit wurden an glänzenden schwarzen Kristallen von Bodenmais (Bayern) unter reduzierenden Bedingungen auf Holzkohlesockeln ausgeführt. Beim Erhitzen der Kristalle auf  $1330^{\circ}\text{C}$  wurde ein Farbumschlag nach Schokoladenbraun beobachtet. An einigen Stellen zeigten die erhitzten Kristalle violette Anlauffarben. Beim Erhitzen auf  $1820^{\circ}\text{C}$  traten weitere Farbänderungen an den Kristallen ein. Die oberen Flächen erschienen bräunlich-violett, während die

unteren, insbesondere die Auflageflächen, eine weiße bis weißlich-graue Färbung angenommen hatten. Auf den Flächen konnten kleine metallartige Tröpfchen festgestellt werden. Beim Erhitzen des Kreittonits auf  $1875^{\circ}\text{C}$  trat bei großer Erhitzungsgeschwindigkeit eine lebhafte Blasenbildung am Kristall auf, während sich bei geringer Erhitzungsgeschwindigkeit nur eine Abrundung der Kanten bemerkbar machte. Die auf  $1875^{\circ}$  erhitzten Kristalle sahen sehr stark verändert aus. Ob ein Schmelzen unter Zersetzung des Kristalles eingetreten war oder nur eine sehr lebhafte Zersetzung des Kreittonits unterhalb seines Schmelzpunktes stattgefunden hatte, bleibt unentschieden.

#### 4. Untersuchungen am Zinkoferrit.

Zu den Schmelzversuchen, die in reduzierender Atmosphäre auf Holzkohlesockeln ausgeführt wurden, fanden Stücke eines sehr regelmäßig ausgebildeten schwarzen Franklinitkristalls von Franklin (New Jersey) Verwendung. Beim Erhitzen auf  $960^{\circ}\text{C}$  schlug die Farbe des Kristalles in Blauviolett um, während der lebhafte Glanz der Kristallflächen zu gleicher Zeit verschwand. Außerdem hatte der Kristallverband durch die Erhitzung eine gewisse Auflockerung erfahren, so daß man mit Leichtigkeit Teile des Kristalles herausbrechen konnte. Oberhalb  $960^{\circ}$  machte sich eine starke Dampfbildung in der Röhre bemerkbar, die auf eine Verdampfung einer Komponente des Franklinit zurückzuführen war. Beim Durchleiten eines schwachen Luftstromes zeigten die Dämpfe eine schöne violette bis blaue Farbe, während sie ohne den Luftstrom meist durch die aus der Kohleröhre bzw. dem Holzkohlesockel entweichenden Dämpfe verdeckt wurden. Durch die zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$  eintretende Verdampfung änderte sich die Farbe des Kristalles in Grauschwarz. Gleichzeitig waren auch Änderungen der Formen der Untersuchungspräparate festzustellen: Die Kanten und die Spitze der Kristalle erschienen stark abgestumpft und waren oftmals nur noch andeutungsweise zu erkennen. Bei  $1410\text{--}1420^{\circ}$  trat eine weitere schwache Formänderung der Umrisse des Kristalles ein, während sich bei  $1430^{\circ}$  eine deutliche Abrundung der Präparate bemerkbar machte. Die auf  $1430^{\circ}\text{C}$  erhitzten Kristalle zeigten eine seiden-

glänzende Oberfläche, auf der kleine Blasen und Hohlräume zu erkennen waren. Aller Wahrscheinlichkeit nach war bei dieser Temperatur ein Schmelzen eingetreten, doch dürfte es sich wohl nicht um ein Schmelzen des Franklinits selbst, sondern eines Zersetzungsproduktes desselben handeln. Nach G. Spezia (63) ist der Franklinit vor dem Lötrohr zu einem schwarzen Emaille schmelzbar. C. Doelter (74) beobachtete bei 1410—1420° eine starke Sinterung des Franklinits und nimmt an, daß der Schmelzpunkt nur wenig über 1420° C liegt.

#### 5. Ceylanit von Bo Ploy.

An schwarzem Ceylanit von Bo Ploy (Siam) wurden zwei Schmelzversuche ausgeführt. Die Bestimmungen erfolgten unter reduzierenden Bedingungen im Stickstoffstrom. Bei 1960° C rauhte sich die Oberfläche des Kristalls stark auf, und gleichzeitig machte sich eine Farbänderung von Schwarz in Grau bemerkbar. Bei 1975° C trat ein Schmelzen des Spinell ein. Das Schmelzprodukt erstarrte zu einer grauschwarzen Halbkugel mit stark facettierter Oberfläche, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den beim Magnesiaspinell unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Schmelzkugeln zeigte. Als Vergleichswert sei der von A. Brun (1) am schwarzen Spinell von Amity (New York) ermittelte Schmelzpunkt von ca. 1900° C angegeben.

Der schwarze Spinell von Bo Ploy verlor bei und nach dem Schmelzen einen Teil seines Eisengehaltes, der sich in Form von kleinen Metallkügelchen auf der Holzkohleunterlage abschied. Diese Metallkügelchen ergaben mit Salzsäure eine deutliche Gasentwicklung, und ihre Lösung mit Rhodankalium eine positive Reaktion auf Eisen.

Die in unserm Institute von Frl. I. Melville an einem andern Kristalle des gleichen Fundortes ausgeführte Analyse ergab:

MgO . . . . .	18,81 %
FeO . . . . .	8,72 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	57,31 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,27 „
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,75 „
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,83 „
Summe . . . . .	99,69 %

Näheres über diesen Spinell wird in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden, die noch nicht abgeschlossen ist.

### D. Zusammenfassung.

1. Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, die unter Verwendung eines Kurzschlußofens nach Nernst und Tammann und eines Wanner-Pyrometers es gestattet, Mineralschmelzpunkte bei sehr hohen Temperaturen in oxydierender, reduzierender und indifferenten Gasatmosphäre zu messen.

2. Der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds (Korunds) eignet sich wegen seiner geringen Abhängigkeit von der Art der im Ofen vorhandenen Gasatmosphäre als Fixpunkt für pyrometrische Eichungen. Als wahrscheinlichster Wert für ihn wird  $2010^{\circ} \pm 10^{\circ} \text{ C}$  ( $c = 14\,300$ ) ermittelt.

3. Die Schmelztemperaturen und die sie begleitenden Vorgänge werden genauer untersucht an Magnesiaspinell, Chrysoberyll und Phenakit. Nur orientierende Messungen sind vorgenommen an Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisen-spinellen.

4. Auf Grund der Eichmessungen für das Pyrometer mit den Schmelzpunkten von Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir ergibt sich, daß die v. Wartenberg'schen Werte für die Schmelztemperaturen des Rh und Ir von  $1970^{\circ} \text{ C}$  bzw.  $2415^{\circ} \text{ C}$  ( $c = 14300$ ) den Vorzug verdienen vor den höheren Werten in den „Wärmetabellen“ der P.T.R.

### E. Literaturverzeichnis.

1. A. Brun: Arch. d. Sciences phys. et nat. **13**. 1902. S. 352/74.
2. E. Podzus: Zs. f. angew. Chem. **30**. I. 1917. S. 17.
3. — Zs. f. angew. Chem. **32**. 1919. S. 146/47.
4. H. v. Wartenberg, H. Linde und R. Jung: Zs. f. anorg. Chem. **176**. 1927. S. 349/62.
5. E. Ryschkewitsch: Die chemische Fabrik. **1**. 1930. S. 61 ff.
6. H. v. Wartenberg: Ber. chem. Ges. **40**. III. 1907. S. 3287/91.
7. E. Tiede: Ber. chem. Ges. **46**. II. 1913. S. 2229/33.
8. E. Tiede und E. Birnbräuer: Zs. f. anorg. Chem. **87**. 1914. S. 129/68.
9. K. Herold: Doelter's Handb. Mineralch. Bd. I. 1912. S. 618/28.
10. A. L. Day und E. T. Allen: Phys. Rev. **19**. 1904. S. 177; Amer. Journ. Sc. (4.) **26**. 1908. S. 405.

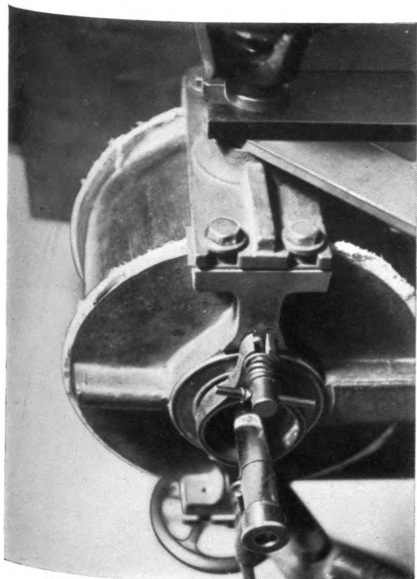
11. J. B. Ferguson und H. Merwin: Amer. Journ. Sc. (4.) **46**. 1918. S. 417/26.
12. H. Traube: CBl. f. Min. etc. 1901. S. 679/83.
13. C. Doelter: CBl. f. Min. etc. 1901. S. 589.
14. L. C. Glaser: Glastechn. Ber. **4**. 1926. S. 162/72.
15. F. Bötting: Chem.-Ztg. 1908. S. 1104/05.
16. W. Nernst: Zs. f. Elch. **9**. 1903. S. 622/27.
17. H. v. Wartenberg: Zs. f. phys. Chem. **56**. 1906. S. 526/28.
18. — Zs. f. anorg. Chem. **56**. 1908. S. 322/23.
19. E. A. Rankin: Amer. Journ. Sc. (4.) **39**. 1915. S. 1/79; Zs. f. anorg. Chem. **92**. 1915. S. 213/96.
20. F. Hoffmann: Zs. f. Phys. **27**. 1924. S. 290 f.
21. I. A. Harker: Proc. Roy. Soc. **76**. A. 1905. S. 235 f.
22. H. v. Wartenberg: Zs. f. Elch. **15**. 1909. S. 866/72.
23. — Verh. D. phys. Ges. **12**. 1910. S. 121.
24. F. Henning: Zs. f. techn. Phys. **10**. 1924. S. 473.
25. E. Wiegand: Diss. Berlin 1923.
26. W. Fehse: Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram. Sammlung Vieweg Heft 90. Braunschweig 1928.
27. — Zs. f. techn. Phys. **8**. 1928. S. 119/22.
28. H. v. Wartenberg, J. Broy und R. Reinicke: Zs. f. Elch. **29**. 1923. S. 214/17.
29. H. v. Wartenberg und H. Moehl: Zs. f. phys. Chem. **128**. 1927. S. 439/44.
30. Earle E. Schumacher: Journ. Amer. Chem. Soc. **48**. I. 1926. S. 396/405.
31. W. M. Cohn: Zs. f. techn. Phys. **9**. 1928. S. 110/15.
32. O. Ruff: Ber. chem. Ges. **43**. II. 1910. S. 1564/74.
33. H. Müller: Diss. T. H. Breslau 1929 (bisher nicht veröffentlicht).
34. W. C. Arsem: Journ. Amer. Chem. Soc. **28**. II. 1906. S. 921/35; Trans. Amer. Electr. Soc. **9**. 1906. S. 153 ff.
35. G. Tammann: Lehrbuch der Metallographie. Voß, Leipzig und Hamburg 1914. S. 183.
36. R. Ruer: Metallographie. Voß, Leipzig 1907. S. 280 ff.
37. E. Löwenstein: CBl. f. Min. etc. 1922. S. 283/85.
38. — Zs. f. anorg. Chem. **154**. 1926. S. 173/77.
39. O. Ruff: Zs. f. Elch. **30**. 1924. S. 356/64.
40. — Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure Heft 147. Berlin 1914.
41. O. Ruff, H. Seiferheld, J. Suda: Zs. f. anorg. Chem. **82**. 1913. S. 373/400.
- 41 a. O. Ruff und M. Korschak: Zs. f. Elch. **32**. 1926. S. 515/25.
42. C. W. Kanolt: Zs. f. anorg. Chem. **85**. 1914. S. 1/19.
43. Simonis: Tonindustriezeitung. **32**. 1908. S. 1764.
44. G. K. Burgess und H. le Chatelier: Die Messung hoher Temperaturen. Springer, Berlin 1913.



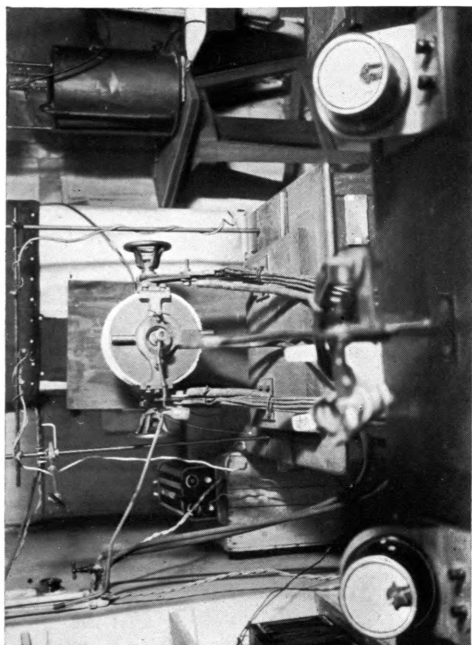
- 44 a. F. Henning: Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Vieweg, Braunschweig 1915.
- 44 b. — Zs. f. Elch. **30**. 1924. S. 310/18.
- 45 a. Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit vom 7. August 1924. Reichsgesetzblatt. 1924. S. 679.
- 45 b. Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskale. Reichsministerialblatt. 1924. Nr. 40. S. 335/37. Siehe auch: Ann. Phys. (4.) **75**. 1924. S. 853; Zs. f. Phys. **29**. 1924. S. 392; Zs. f. angew. Chem. **38**. 1925. S. 447.
46. L. H. Adams: Journ. Amer. Chem. Soc. **36**. I. 1914. S. 65 ff.
47. F. E. Carter: Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 1923. S. 397/408.
48. G. Tammann und J. Schneider: Zs. f. anorg. Chem. **171**. 1928. S. 367/71.
49. A. Gutbier: Zs. f. anorg. Chem. **95**. 1916. S. 225/46.
50. Wärmetabellen, Ergebnisse aus den thermischen Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Braunschweig 1919. S. 16.
51. L. Holborn und F. Henning: Sitzungsber. Berl. Ak. Wissensch. 1905. I. S. 311/17.
52. F. Henning: Zs. f. Instrkd. **30**. 1910. S. 61/75.
53. H. v. Wartenberg: Verh. D. phys. Ges. **12**. 1910. S. 105/20.
54. C. Doelter: Handb. d. Mineralch. Bd. I. 1912. S. 634/46.
55. Boeke-Eitel: Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. 2. Aufl. Berlin 1923. S. 7 ff.
56. A. L. Day: Fortschritte d. Mineral. **4**. 1915. S. 115/60.
57. E. S. Shepherd und G. A. Rankin: Amer. Journ. Sc. (4.) **28**. 1909. S. 293/333; Zs. f. anorg. Chem. **68**. 1910. S. 370/420.
58. J. B. Ferguson und H. E. Merwin: Amer. Journ. Sc. (4.) **48**. 1919. S. 165/89.
59. C. Matignon: Compt. rend. **177**. 1923. S. 1290/93.
60. W. Biltz und A. Lemke: Zs. f. anorg. Chem. **186**. 1930. S. 373/86.
61. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. I. 2. Abt. S. 1746. Leipzig 1915.
62. R. Cusack: Proc. Roy. Irish. Acad. (3.) **4**. 1897. S. 339; Ref.: Zs. f. Krist. **31**. 1899. S. 284.
63. G. Spezia: Atti della R. Accademia della Scienze di Torino. 1887. S. 22; Ref.: Zs. f. Krist. **14**. 1888. S. 503.
64. C. Doelter: Handb. d. Mineralch. Bd. III. 2. Hälfte. 1926. S. 435/63.
65. A. Küch: Chem.-Ztg. 1902. S. 303.
66. R. Vukits: CBl. f. Min. etc. 1904. S. 707.
67. L. E. Saunders: Trans. Amer. Electr. Soc. **19**. 1911. S. 333/44.
68. W. Hempel: 5. Intern. Kongr. angew. Chem. 1904. S. 715/25.
69. O. Ruff und G. Lauschke: Zs. f. anorg. Chem. **97**. 1916. S. 73/112.
70. C. W. Kanolt: Techn. Papers of the Bureau of Standards. **10**. 1912. S. 1/17.
71. H. v. Wartenberg und H. Moehl: Zs. f. phys. Chem. **128**. 1927. S. 445/48.
- 72 a. F. Rinne: CBl. f. Min. etc. 1927. A. S. 423.
- 72 b. — N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **58**. Abt. A. 1928. S. 43. 108.

73. R. Brauns: Cbl. f. Min. etc. 1927. A. S. 265.
74. C. Doelter: Tscherm. Mittlg. **22**. 1903. S. 297/321.
75. — Handb. d. Mineralch. Bd. III. 2. Hälfte. Leipzig 1926. S. 522.
76. V. Schumoff-Deleano und E. Dittler: Cbl. f. Min. etc. 1911. S. 753.
77. G. A. Rankin und H. E. Merwin: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 1916. S. 571 ff.; Zs. f. anorg. Chem. **96**. 1916. S. 291/316.
78. K. Pfeil: Diss. Heidelberg 1901. Ref.: Cbl. f. Min. etc. 1902. S. 143.
79. F. Machatschki: Zs. f. phys. Chem. **133**. 1928. S. 253/62.
80. G. Stein: Zs. f. anorg. Chem. **55**. 1907. S. 159/74.
81. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. II. 1897. S. 38.
82. C. Doelter: Handb. d. Mineralch. Bd. III. 1. Hälfte. 1918. S. 68.
83. G. D. Louderback: University of California publications, department of geologie. **5**. Nr. 9. 1907. S. 149/53. Ref.: N. Jb. f. Min. etc. 1908. II. S. 301, 1910. II. S. 16; Zs. f. Krist. **46**. 1909. S. 386.
84. C. Doelter: Handb. Mineralch. Bd. II. 2. Hälfte. 1917. S. 596.
85. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. II. 1897. S. 1278.
86. L. Müller: Ann. d. Phys. (5.) **7**. 1930. S. 9/47.

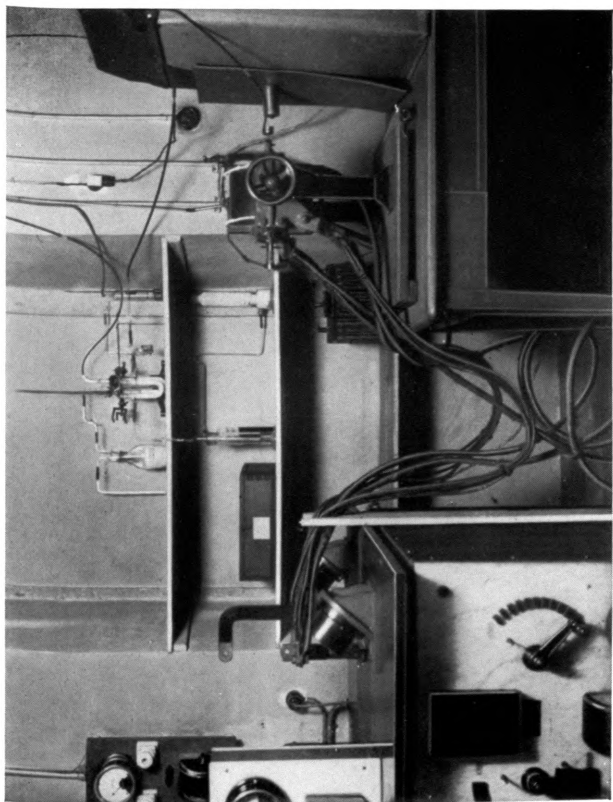
Marburg a. d. Lahn, Mineralog. Institut der Universität.



1



3



2

O. Weigel und F. Kayßer:  
Über die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten etc.



Der Aufbau der Schalenblenden der Aachener  
Bleizinkerzlagerstätten und der Einfluß ihres  
Eisengehaltes auf die Mineralbildung.

Zugleich ein Beitrag zur mikroskopischen Diagnose  
von Wurtzit und Zinkblende.

Von

H. EHRENBERG in Aachen.

Mit 8 Figuren auf Taf. XIII—XVI.

Uebersicht.

	Seite
I. Mikroskopische Diagnose von Wurtzit und Zinkblende. Wurtzit von Příbram, Carguacollo und Porvenir . . . . .	400
II. Wurtzit und Zinkblende in Aachener Schalenblenden. Dunkelgefärbte Lagen. Hellgefärbte Lagen . . . . .	408
III. Der Eisengehalt des ZnS und sein Einfluß auf die Modifikationsbildung . . . . .	414
IV. Vergleich mit den FeS <sub>2</sub> -Bildungen . . . . .	418
V. Zusammenfassung . . . . .	419

Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung der Schalenblende der metasomatischen Blei- und Zinkerzlagerstätten der Gegend von Aachen gab die Frage nach ihrer mineralogischen Zusammensetzung und ihrer Entstehung. Die Untersuchung versprach schon deshalb einige neue Ergebnisse, da eine umfassende moderne mineralogisch-mikroskopische Bearbeitung sowohl dieser Lagerstätten überhaupt als auch allgemein von Zinkblende und Wurtzit noch nicht vorliegt. Die bisherigen Veröffentlichungen über die Aachener Lagerstätten befassen sich teils nur mit Einzelmineralien, teils mit dem geologischen Auftreten der Lagerstätten und sind in der Beschreibung des Bergreviers Düren (Bonn 1902) aufgeführt. Aus den folgenden Jahren ist noch eine Arbeit von Ch. Timmerhans (*Les Gîtes métallifères de la région de Moresnet, Lüttich 1905*) zu erwähnen, sowie die außerordentlich klare

und umfassende geologisch-lagerstättenkundliche Beschreibung von F. Klockmann (Die Erzlagerstätten der Gegend von Aachen, Festschrift zum XI. Allgemeinen Deutschen Bergmannstage in Aachen, Berlin 1910). In der Lagerstätten-sammlung des Mineralogischen Instituts der Technischen Hochschule zu Aachen befindet sich ein vollständiges Belegmaterial dieser Vorkommen, das in Jahrzehnten von E. Holz-  
apfel, A. Dannenberg, F. Klockmann und deren Schüler zusammengetragen wurde, vermehrt um gelegentliche Stiftungen der Werksleitungen der Gruben, die auf deutschem Gebiete jetzt alle auflässig sind. Die letzte gute Sammlung hat Hoyer im Jahre 1912 zusammengebracht. Sein allzufrüher Tod im Kriege setzte der eigenen Bearbeitung ein Ziel. Die umfangreiche Dünnschliffsammlung dieses Materials stand bei vorliegender Untersuchung zur Verfügung. Verfasser selbst hatte Gelegenheit, von den Gruben Eschbruch und Lonzen Material zu sammeln. Somit glaubt der Verfasser an Hand des vorliegenden Materials einen genügenden Überblick für die Bearbeitung der Vorkommen erlangt zu haben.

Außerdem schien die Bearbeitung dieses Vorkommens noch allgemeine Aufschlüsse über das Verhalten und die Entstehung der Mineralien dieses Lagerstättentyps zu geben, über die eine umfassende erzmikroskopische Untersuchung bis heute ebenfalls fehlt. Die einzige Arbeit dieser Art, die eine gründliche mikroskopische Untersuchung umfaßt, ist die von F. Bernauer (Die Kolloidchemie, Berlin 1924). Aber auch sie benutzt lediglich die Untersuchung im Dünnschliff. Zur Bearbeitung stand das Vorkommen von Wiesloch. Da unter anderen Beispielen auch die Aachener Vorkommen als Vergleich herangezogen werden und die Wieslocher Untersuchungsergebnisse sich z. T. mit denen der Aachener Vorkommen decken, wird auf die Arbeit an erforderlicher Stelle noch zurückzukommen sein, wobei auf Unterschiede und Abweichungen hingewiesen wird. Die in Frage kommende Literatur ist bei F. Bernauer ausführlich aufgeführt, auf die verwiesen wird.

Der Anblick einer Schalenblende (vgl. Abb. 1), wie sie normalerweise als Überkrustung einer Unterlage auftritt, zeigt parallele Lagen von hell und dunkel gefärbtem ZnS, dem

regellos und in wechselnder Mächtigkeit Lagen von Pyrit, Markasit und Bleiglanz eingeschaltet sind. Z. T. sind diese letzteren nur auf kurze Erstreckung vorhanden, Bleiglanz z. B. öfter nur in einzelnen Kristallen in größerem Abstand voneinander, aber auch dann immer horizontbeständig. Die verschieden gefärbten Lagen des  $ZnS$  sind dagegen immer in gleichbleibender Mächtigkeit und gleicher Lage zueinander ausgebildet. Diese grundsätzlich vorhandene Ausbildung wird im einzelnen sehr variiert durch die Beschaffenheit der Unterlage. Paralleltexur entsteht bei Überkrustung einer größeren glatten Unterlage, wie sie bei der Zerlegung eines Kalkmassivs gebildet wird, wenn zirkulierende Wässer die Klüfte erweitern und Blöcke von vielen Kubikmetern Inhalt schaffen. Finden sich Bruchstücke des Nebengesteins im Gang, so werden vollständige Umkrustungen gebildet, bei denen der Verlauf der einzelnen Erzschaalen sich den Formen des umschlossenen Materials anpaßt. Die Erzbrecien zeigen, daß die normalen Ausscheidungen auch längere Zeit hindurch angedauert haben: um stets scharfkantige Bruchstücke einer Schalenblende legten sich neue Lagen, die den gleichen normalen Aufbau zeigen.

Eine etwas abweichende Stellung nehmen die sog. gestrickten Bleiglanze ein, Kristallskelette, die von  $ZnS$  umkrustet sind (vgl. H. Ehrenberg, *Zs. Krist.* 75. [1930.] 379—386).

Im folgenden werden die reinen  $ZnS$ -Bildungen untersucht, da über diese bisher keineswegs Klarheit herrscht. Der mit diesen auftretende Bleiglanz bietet mit Ausnahme der gestrickten Formen der Erklärung keine Schwierigkeiten. Die Zusammenhänge und Erscheinungsweisen von Pyrit und Markasit, sowie der Gelform dieser Mineralien sind vom Verfasser schon untersucht (*N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd.* 57. Abt. A. 1928. 1303—1320); die Ergebnisse dieser Untersuchung werden weiter unten noch heranzuziehen sein.

Die vorliegende Untersuchung führt zu der Frage, liegt in der Schalenblende Zinkblende oder Wurtzit oder beides vor und wie sind sie entstanden?

Von den meisten Autoren wird für die metasomatischen Lagerstätten ohne mikroskopische Untersuchung angegeben, daß beide Modifikationen auftreten, wobei der tatsächliche

Nachweis jedoch unterbleibt. Eingehende mikroskopische Untersuchungen widmete J. Noelting (Über das Verhältnis der sogenannten Schalenblende zur regulären Blende und zum hexagonalen Wurtzit, Diss. Kiel 1887) dieser Frage. Auf Grund von Dünnschliffbeobachtungen kommt er zu dem Ergebnis, daß auf einigen Vorkommen Zinkblende, auf anderen Wurtzit, auf dritten beide gemeinsam auftreten. Dieses Ergebnis kann nur auf ganz unzureichendes, vielleicht zufällig vorhandenes Untersuchungsmaterial zurückgeführt werden, denn jeder beliebige Schliff von Aachener Erzen zeigt, allerdings erst auf Grund eingehender Beobachtungen, daß die obige Zuteilung einzelner Modifikationen auf bestimmte Gruben keinesfalls zutrifft.

### I. Mikroskopische Diagnose von Zinkblende und Wurtzit.

Die Untersuchungen sollten zunächst nur mit dem Erzmikroskop erfolgen. Es zeigte sich aber sogleich, daß die bisher bekannten Merkmale für die Unterscheidung von Zinkblende und Wurtzit im ungeätzten Anschliff selbst im Kontrast nicht ausreichen. Da außerdem die Angaben in der Literatur über das optische Verhalten des Wurtzits widersprechend sind, wurde zunächst versucht, diese Eigenschaften soweit klarzustellen, daß eine einwandfreie Unterscheidung von Blende und Wurtzit in allen Erscheinungsformen möglich ist. So wurden die jeweiligen Merkmale im ungeätzten und geätzten Anschliff, sowie im Dünnschliff bei gewöhnlichem und polarisiertem Licht festgestellt, um angeben zu können, welche Untersuchungsmethode allein oder in Verbindung mit anderen zur Diagnose ausreichen. Die Versuche zeigten, daß unter Umständen alle Methoden angewandt werden müssen und daß zur Bestätigung der Ergebnisse die Heranziehung von Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen notwendig werden kann.

#### Wurtzit von Příbram.

Zur Klärung der widersprechenden Angaben über das kristallographisch-optische Verhalten des Wurtzits wurde dieser vor allem an dem scheinbar einwandfreien Material



von Přibram nochmals untersucht. Diese langstrahligen Aggregate mit angeblich prismatischer Spaltbarkeit, dunkelbraun mit harzigem Glasglanz, oft makroskopisch rotbraune Innenreflexe zeigend, bilden Büschel leicht divergentstrahliger Kristalle (vgl. Abb. 2). Die Zwickel zwischen benachbarten Büscheln füllt ebenfalls Wurtzit aus, der aber mehr oder weniger senkrecht zu diesen orientiert ist. Von der angeblichen Spaltbarkeit nach einem Prisma (parallel der Faserachse) ist mikroskopisch nichts festzustellen. Die mit bloßem Auge auf dem frischen Bruch sichtbaren Spaltflächen parallel der Faserung sind die Ablösungsflächen der divergierenden Kristalle gegeneinander. Dagegen ist eine Spaltbarkeit senkrecht zur Faserachse vorzüglich ausgebildet und fehlt in keinem der Kristalle (vgl. Abb. 5).

Die Farbe ist teils kräftig sattgelb bis rotbraun, teils schmutziggrauweiß mit Stich ins Gelbe.

Mit dieser verschiedenen Färbung ist nun auch ein verschiedenes optisches Verhalten verbunden. Die tiefgelbbraun gefärbten Fasern sind anisotrop und stark pleochroitisch. Die Richtung der größten Absorption liegt parallel der Faserachse und zeigt sattgelbbraune Farben, in der hierzu senkrechten Richtung sind die Farben hellgelb bis schwachgelbbraun.

Bei + N (vgl. Abb. 3) löschen die Kristalle gerade aus, geben im konvergenten Licht die geraden Balken der optisch einachsigen Kristalle und haben einen negativen optischen Charakter der Hauptzone. Die Höhe der Doppelbrechung wurde zu 0,020 ermittelt. Nun finden sich in der Literatur widersprechende Angaben über die kristallographisch-optische Orientierung des Wurtzits, die auch F. Bernauer (l. c.) schon aufgeführt hat: Teils optisch negativ, teils optisch positiv, d. h. die Lage der optischen Achse soll teils parallel der Faserachse, teils senkrecht zur Faserachse liegen. Die Feststellungen an dem vorliegenden Wurtzit von Přibram ergeben eindeutig, daß die optische Achse parallel der Faserachse liegt und daß demnach die Kristalle säulig und nicht tafelig entwickelt sind und der optische Charakter des Minerals negativ ist. Eine Bestätigung ergeben die Schnitte senkrecht zur Faserachse, die bei + N sämtlich dunkel bleiben, wenn auch ein Achsenbild im konvergenten Licht wegen der Kleinheit der Durch-

schnitte nicht zu erzielen war. Eine optisch positive Ausbildung würde bei der festgestellten Additionslage eine nach einer Nebenachse gestreckte Ausbildung verlangen und in dem Falle müßten die Faserschnitte in der Zone Basis—Prisma liegen, mit anderen Worten, sämtliche Werte der Doppelbrechung von 0 bis 0,020 müßten vorhanden sein. Andererseits müßten sämtliche Faserquerschnitte das Maximum der Doppelbrechung zeigen. Beide Fälle wurden nicht beobachtet, wodurch obiges Ergebnis bestätigt wird, d. h. der Wurtzit von Píbram, der neben dem Original-Wurtzit von Oruro (von dem leider kein Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht) als typischer Vertreter dieses Minerals gilt, ist faserig nach der c-Achse und optisch negativ.

Herr F. Ahlfeld stellte dem Verfasser dankenswerterweise Material aus den Zinnerzlagerstätten von Carguaicollo (Bol.) zur Verfügung, die dem gleichen Typ wie die Lagerstätten von Oruro angehören. An diesem Material konnte die gleiche kristallographische und optische Orientierung festgestellt werden. Bei den Schnitten  $\perp c$  konnte infolge der guten Ausbildung der negative optische Charakter des Minerals im konvergenten Licht mit Hilfe des Gipsblättchens einwandfrei festgestellt werden.

Nun zeigen aber diese Wurtzite eine Eigentümlichkeit, die ihre Erkennung im geätzten Anschliff (vgl. später) vollkommen in Frage stellt: Die überwiegende Zahl der Kristalle ist paramorph in Blende umgewandelt (vgl. Abb. 3, 4, 5). Bei + N bleiben sie in allen Lagen dunkel. Zunächst konnte vermutet werden, daß diese isotropen Fasern Wurtzite seien, faserig nach einer Nebenachse ausgebildet und parallel der Basis geschnitten und somit eine Bestätigung der oben abgelehnten optischen Orientierung darstellten. Parallel mit dieser Erscheinung geht aber ein Farbwechsel: Der oben beschriebene sattgelbbraune Farbton geht in ein Graugelb über unter Verlust des Pleochroismus. Die langfaserige, divergentstrahlige Form der Individuen unterscheidet sich sonst in nichts von der des anisotropen Wurtzits. Die gute Spaltbarkeit nach (0001) ist noch genau so erhalten. Neben vollkommen isotropen Fasern finden sich nun solche, die z. T. noch anisotrop, z. T. schon isotrop sind, und an denen die Übergänge deutlich

festzustellen sind (vgl. Abb. 4 und 5). Die Erklärung hierfür ist also, daß der Wurtzit sich paramorph in Zinkblende umgewandelt hat und zwar an den Stellen, die die helleren Farbtöne zeigen. Abb. 4 zeigt in ein und demselben Kristall bei  $+N$  eine solche Übergangsstelle der Anisotropie zur Isotropie an einer unregelmäßig verlaufenden Grenze.

Zwischen den einzelnen leicht divergentstrahligen Kristallbüscheln liegt in den verbleibenden Zwickeln  $ZnS$ , das anscheinend senkrecht zu  $c$  geschnitten ist, ebenfalls wieder teils noch Wurtzit, teils schon Blende. Diese Durchschnitte verhalten sich zwar alle isotrop, sind jedoch an der Farbe und Spaltbarkeit zu unterscheiden. Der Wurtzit zeigt hellbraune bis gelbe Farbe und flache Abschlüpfung entsprechend der Spaltbarkeit parallel der Basis, die Blende graugelbe Farbe und z. T. schon körniges Gefüge.

In Schnitten aus einer Zwischenlage zwischen Prisma und Basis zeigen die Aggregate infolge der divergierenden Anordnung eisblumenartige Formen. Schnitte senkrecht zur Faserzone zeigen z. T. dreieckige Formen, andere Umrisse sind rhombenförmig bis länglich. Das optische Verhalten ist isotrop, die Achsenbilder sind aber so schlecht, daß der negative optische Charakter nicht kontrolliert werden konnte. J. Noelting bestimmte den optischen Charakter im konvergenten Licht an künstlichem Sidot'schem Wurtzit als positiv, so daß mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß der bei hohen Temperaturen hergestellte künstliche Wurtzit anders orientiert ist.

Bekanntermaßen hängt die Farbe der Blende und des Wurtzits vom Eisengehalt ab, so daß die oben beschriebenen gelbbraunen Partien einen höheren Eisengehalt als die graugelben haben. An dieser Stelle ist zunächst nur festzustellen, daß sich der Wurtzit nur in den sattgelbbraun gefärbten, also eisenreichen Partien erhalten hat, während die helleren eisenärmeren umgewandelt sind. Auf die Auswertung dieser Erscheinung wird noch zurückzukommen sein.

#### Bolivianische Wurtzite.

Das Ergebnis der paramorphen Umwandlung war um so auffälliger, als gerade der „Wurtzit“ von Přibram immer als

der Typus von echtem Wurtzit galt. Es lag daher nahe, der Erscheinung an anderweitigem Material noch nachzugehen. Der Originalwurtzit von Oruro konnte, wie schon mitgeteilt, leider nicht beschafft werden. Der Wurtzit von Carguaicollo, makroskopisch ein körniges Aggregat mit Teallit, zeigte im Dünnschliff gestreckte, lanzettförmige und langprismatische Kristalle von tiefrotbrauner Farbe, die auf einen hohen Eisengehalt schließen lassen. Über das optische Verhalten wurde schon berichtet. Hier liegt also noch echter Wurtzit in der ganzen Masse vor.

Zur Untersuchung gelangte ferner, gleichfalls von Herrn F. Ahlfeld gegeben, Wurtzit von der Grube Porvenir, Huanuni, Bolivien. Die Stufe zeigte mehrere ausgezeichnet hemimorphe Kristalle von Wurtzit von modellmäßiger Entwicklung, darunter einen von  $\sim 2$  ccm Inhalt. Auch hier war das gesamte Material, wie die Dünnschliffuntersuchung zeigt, paramorph in die reguläre Modifikation umgewandelt. Nicht eine Spur von Anisotropie war mehr zu erkennen. Aus allem muß geschlossen werden, daß der normale, an Eisen nicht reiche Wurtzit sich leicht in Zinkblende umwandelt.

Im ungeätzten Anschliff decken sich, wie auch Schneiderhöhn (Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung usw., Berlin 1922) angibt, die Merkmale für Wurtzit und Zinkblende vollkommen, die Mineralien sind nicht voneinander zu unterscheiden. Beide zeigen den gleichen Farbton, haben gleiches Reflexvermögen, das bei Anwendung von Immersion gleichermaßen abnimmt. Dabei ändert sich der an sich schon neutrale Charakter der Farbe nicht (vgl. weiter unten). Der Unterschied im Eisengehalt der Blenden oder Wurtzite mag eine gewisse Änderung der Reflexfarbe bewirken, diese ist dann aber so gering, daß sie mit den zurzeit zur Verfügung stehenden Mitteln und bei den hier in Frage kommenden Fe-Gehalten nicht erfaßt werden kann. Es wurde ferner versucht, mit anderen optischen Hilfsmitteln Unterschiede zwischen Wurtzit und Zinkblende festzustellen; leider muß gesagt werden, daß alle diese Versuche nicht zum Ziele führten.

Die Doppelbrechung des Wurtzits ist 0.022 für Na-Licht, 0,020 für Li-Licht, hat also verhältnismäßig große Werte,

die Dispersion der Doppelbrechung ist aber gering. Da Wurtzit noch ein gut durchsichtiges Mineral ist, kann der Absorptionsindex  $\chi$  für das Reflexvermögen keine große Rolle spielen. Die Dispersion der Doppelbrechung ist aber nicht groß genug, um im reflektierten Licht allein merkbare Einflüsse auf polarisiertes Licht auszuüben. Daher ist auch weder ein Reflexpleochroismus noch bei  $+N$  Anisotropie bemerkbar, weder für einfarbiges noch für weißes Licht. Alle dahin gehenden Beobachtungen sind vorgetäuscht durch die Innenreflexe, die ja bei Wurtzit ebenso wie bei der regulären Blende an Korngrenzen und Spaltrissen zur Regel gehören, insbesondere bei Verwendung eines Immersionssystems. Wenn bei H. Schneiderhöhn (a. a. O.) für Wurtzit hellere Innenreflexe angegeben werden, so ist dazu zu bemerken, daß der Farbton der Innenreflexe unter sonst gleichen Voraussetzungen lediglich vom Eisengehalt des ZnS abhängt, bei höherem Eisengehalt werden sie mehr ins Braune gehen als bei niedrigerem.

Bei der geringen Dispersion der Doppelbrechung und niedrigem  $\chi$  muß bei Anwendung von Immersion die Abnahme des Reflexvermögens für alle Farben deshalb etwa gleich groß sein, somit kann eine Farbänderung nicht erwartet werden, das Licht wird qualitativ nicht geändert.

An dem strahligen Wurtzit von Příbram sind durch Reliefpolitur manchmal die Grenzen der Kristalle als feinste gerade Linien zu erkennen, die bei  $+N$  und etwas aus der Bildebene herausgehobenem Tubus Anisotropie vortäuschen können.

Es wurde dann versucht, eventuell vorhandenes elliptisch polarisiertes Licht mit geeigneten Kompensatoren zu erkennen, aber auch hiermit konnten keine Erfolge erzielt werden. Anisotropieeffekte machen sich im Anschliff eben nur bei großem Absorptionsindex  $\chi$  bemerkbar, der möglichst noch für die verschiedenen Wellenlängen verschieden groß sein muß. Beides trifft aber für Wurtzit nicht zu. Somit kann die Anisotropie des Wurtzits als diagnostisches Merkmal in Anschliffen nicht verwertet werden, und tatsächlich gibt es bis heute noch kein Mittel, um Wurtzit und Blende im Anschliff ohne Ätzung voneinander zu unterscheiden.

Dagegen führt die Ätzung polierter Anschliffe zur Herausarbeitung der Form und Textur der Kristalle und erschließt ein prächtiges primäres Bild. Das geeignetste Ätzmittel ist Jodwasserstoff (vgl. R. W. van der Veen, *Mineragraphy*, S. 139), den man in konzentrierter Form einige Minuten abbrauchen läßt und dann 5—10 Sekunden lang ätzt. Die Ätzstrukturen kommen dabei vorzüglich heraus, ohne daß irgendwelche irisierenden Häutchen gebildet werden.

Bei primärer Zinkblende wurde die bekannte körnige Struktur mit Zwillingsstreifung erhalten (vgl. Abb. 8, Zone zwei); bei Wurtzit strahlige, eisblumenförmige Aggregate in verschiedenen Größen, stets aber ohne Zwillingslamellen.

Bei dem Wurtzit von Příbram kommt die primäre büschelförmige Aggregatstruktur ganz vorzüglich heraus. Je nach der Schnittlage sind die einzelnen Kristalle verschieden stark angeätzt und heben sich in ausgezeichneter Klarheit voneinander ab (vgl. Abb. 6).

Die Ausfüllungen in den Zwickeln der Büschel sind z. T. sehr stark angeätzt, z. T. kaum. Möglicherweise hängt dieser Unterschied mit der Hemimorphie des Wurtzits zusammen, soweit dieser noch nicht umgewandelt ist.

Die Dünnschliffuntersuchung zeigt jedoch auch in Verbindung mit der Ätzung, daß dieses Strukturbild nicht eindeutig auf Wurtzit hinweist. Die langstrahligen Kristallbüschel in leicht divergenter Form und die eisblumenförmigen Verwachsungen sind, wie gezeigt wurde, zum großen Teil schon in Zinkblende umgewandelt. Es ist klar, daß durch die Ätzung nur die Form der Kristalle herausgearbeitet wird, im vorliegenden Falle also die primäre Struktur des Wurtzits, da die paramorphe Umwandlung sich nur jeweils innerhalb eines Kristalles vollzieht, ohne die Grenzen zu verwischen.

Mit der Ätzung von Anschliffen ist man demnach imstande, die primäre Struktur eines ZnS-Gemenges einwandfrei festzustellen, nicht dagegen den augenblicklich vorliegenden Zustand, da die Umwandlung von Wurtzit ohne Einfluß auf die Kristallform bleibt. Zur Unterscheidung von Wurtzit und Zinkblende muß man demnach Dünn- und Anschliffe gleichmäßig heranziehen.

Diese mikroskopischen Ergebnisse wurden in einwandfreier Weise durch Röntgenuntersuchungen<sup>1</sup> bestätigt. Von den vorliegenden Wurtziten wurden Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren gemacht; desgleichen als Vergleichsmaterial solche von einer reinen Zinkblende von Picos de Europa und von einer fast rein weißen Schalenblende der Neuen Helenengrube, Scharley, Oberschlesien.

Es zeigte sich, daß die „Wurtzite“ von Příbram, die schnee-weißen Lagen der Schalenblenden der Neuen Helenengrube, Bleischarley, der „Wurtzit“ von der Grube Porvenir, Huanuni ebenso die reine Zinkblendestruktur aufweisen, wie naturgemäß die honiggelben durchsichtigen Kristalle von Picos de Europa. Alle Linien konnten einwandfrei identifiziert werden, so daß an der Zinkblendestruktur dieser Mineralien kein Zweifel ist. Von einer Wiedergabe der bekannten Lage der Linien kann abgesehen werden. Die Gitterkonstanten wurden nicht bestimmt, da den Aufnahmen kein Vergleichsmaterial beigegeben wurde und ohne ein solches die errechneten Werte bei der fehlenden Kontrolle keine große Sicherheit haben.

Dagegen zeigte das Material von Carguaicollo einwandfrei die Wurtzit-Struktur. Für die ganze Dünnschliffuntersuchung hat sich also im röntgenographischen Befund die Bestätigung ergeben.

Zu erwähnen ist noch, daß der Film von dem Příbramer Material keine Linien der Wurtzitstruktur zeigte. Wenn man aber bedenkt, daß der noch nicht paramorphosierte Anteil des Wurtzits, der im Dünnschliff festzustellen war, noch nicht 5% beträgt, so ist das Fehlen dieser Linien erklärlich.

Es sei schon hier vorweggenommen, daß auch die ZnS-Lagen der Schalenblenden der Aachener Gruben in ihrem größten Anteil aus Zinkblende bestehen. Es wurden Röntgenaufnahmen sowohl von den tiefbraun wie von den rein weiß gefärbten Lagen gemacht. Beide Arten zeigten die Zinkblendestruktur. Ein Einfluß des Eisengehaltes auf die Gittergröße konnte nicht festgestellt werden, womit die Angaben

---

<sup>1</sup> Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, in dessen Institut ich einen Teil der Röntgenaufnahmen herstellen konnte, danke ich an dieser Stelle bestens für das mir gezeigte freundliche Entgegenkommen.

von V. M. Goldschmidt (Geochemische Verteilungsgesetze. VIII, S. 89) sich nochmals bestätigen.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß Wurtzit faserig nach der c-Achse entwickelt und optisch negativ ist, daß eine Spaltbarkeit nach einem Vertikalprisma nur durch die büschelförmige Aggregatverwachsung vorgetäuscht wird, eine solche nach der Basis jedoch gut ausgebildet ist. Die als „Wurtzite“ bezeichneten Vorkommen von Příbram sind zum allergrößten Teil in Zinkblende umgewandelt, ebenso die ausgezeichneten Wurtzitkristalle von Porvenir. Die Unterscheidung von Zinkblende und Wurtzit kann auch im geätzten Anschliff nicht einwandfrei erfolgen, eine Dünnschliffuntersuchung muß parallel gehen, bei der Wurtzit an der Anisotropie erkannt wird. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß Zinkblende leicht anomale Doppelbrechung zeigt, die nicht mit der des Wurtzits verwechselt werden darf. Bei gut ausgebildeten Kristallen ist dies auch nicht leicht möglich, jedoch muß bei gewissen Wachstumsformen, wie sie gerade in den Schalenblenden vorliegen, mit großer Vorsicht verfahren werden. Hierauf ist weiter unten noch zurückzukommen. Desgleichen auch auf die Abhängigkeit der paramorphen Umwandlung des Wurtzits in Zinkblende vom Eisengehalt.

## II. Zinkblende und Wurtzit in Schalenblenden.

Makroskopisch lassen sich an einer normal ausgebildeten Schalenblende auf dem frischen Bruch Lagen verschiedener Färbung feststellen: Fast rein weiße und gelblichweiße Schalen einerseits, mittelbraune und braune bis fast braunschwarze andererseits (vgl. Abb. 1). Der Farbton wechselt in beiden Gruppen lagenförmig in sehr differenzierter Weise. Die Aufeinanderfolge der verschieden gefärbten Schalen wechselt sehr, selbst bei Stücken des gleichen Vorkommens. Variiert wird diese noch durch das lagenweise Auftreten von Pyrit und Markasit. Bleiglanz kommt oft nur in einzelnen Kristallen, die „horizontbeständig“ aneinandergereiht sind, vor.

Der Bruch der weißen Lagen ist glatt und muschelig — porzellanartig —, einzelne Kristalle oder Absonderungen von Kristallaggregaten sind niemals wahrzunehmen. Die



dunkelgefärbten Lagen zeigen vorherrschend einen rauhen Bruch und hier ist oft eine senkrecht zur Bänderung stehende feine Faserung festzustellen, die auf verhältnismäßig grobe Ausbildung strahliger Kristalle hinweist. Mitunter erscheint das Gefüge in einzelnen Lagen auch körnig, wohl durch die Kürze der Faserung bedingt.

Bezeichnend ist nun, daß die feinen Farbunterschiede in den braun gefärbten Schichten und die Grenzen der Kristalle bezw. Aggregate im Anschliff vollkommen verschwinden. Innerhalb der dunkel gefärbten Lagen bleiben nur noch die kontrastreichsten eben sichtbar. Die einzelnen Bänder sind auf der in vorzüglicher Politur herzustellenden Anschliffoberfläche nur noch an einem verschiedenen Porositätsgrade zu erkennen. Bei schräger Beleuchtung erscheinen die heller gefärbten Partien poröser ausgebildet, oft ausgesprochen löcherig, die dunkel gefärbten sind dichter. Mikroskopisch vollkommen glatte Flächen gehören zu den Seltenheiten. Bei + N bleiben die dunkelbraunen Lagen einheitlich dunkel. Irgendeine Differenzierung ist nicht möglich, auch nicht, wenn es sich, wie anderweitig festgestellt, um Wurtzit handelt.

Durch die Anschliffpolitur gewinnen dagegen die hellgefärbten Lagen an Kontrast und zeigen einen viel feineren Schalenbau, als auf dem frischen Bruch zu sehen ist. Bei senkrechter Beleuchtung im Mikroskop verschwindet diese Färbung, die hellen Lagen erscheinen in dem gleichen dunkelgrauen Farbton wie die dunkelbraunen Lagen, der typischen Reflexfarbe der Zinkblende; der Übergang von der einen Partie in die andere ist an der Farbe nicht mehr festzustellen. Der Porositätsgrad dieser Schalen ist viel größer, allerdings auch viel feiner als der der dunklen Schalen. Bei + N bleiben die hellen Farben nun wieder erhalten. Man erblickt sie so, wie sie mit dem bloßen Auge zu sehen sind. Die einzelnen Lagen, die sich durch die feinen Nüancen der Farbe unterscheiden, sind klar zu erkennen. Mitunter ist in diesen Lagen schon eine gewisse Bänderung festzustellen, die den Aufbau aus einzelnen Schalen andeutet. Diese Bänderung hat nichts mit der Färbung der einzelnen Lagen zu tun, sondern ist bedingt durch die Entstehung aus dem Gelzustand und stellt

die Schalen dar, wie sie sich bei dem Wachstum nach und nach angelagert haben.

Durch die Ätzung mit HJ wird die Struktur der Mineralien herausgeholt und die ursprüngliche Modifikation kann dann leicht erkannt werden (vgl. Abb. 8). Wurtzit zeigt büschelförmig divergierende Aggregate. Auf den weißen Bändern erscheinen diese Büschel äußerst fein und kurz und der Größenwechsel ist nicht bedeutend. In den dunklen Partien sind sie größer und auch leichter anätzbar. Zinkblende zeigt länglich-rechteckige Körner von Wachstumszwillingen. Die Bänderung der Gellagen wird durch die Ätzung deutlich herausgeholt. Auf den weißen Schalen ist sie im gewöhnlichen Licht nur selten zu sehen, da sie durch die geätzten Wurtzitaggregate verdeckt ist. Erst bei  $+N$  — wo diese Ätzformen dann wieder weniger gut zu sehen sind — wird sie gut wahrnehmbar und zeigt, daß sich allerfeinste dünne Schichten nacheinander angelagert haben.

Parallel zu diesen Anschliffuntersuchungen muß auf Grund der Ergebnisse des ersten Teiles die Dünnschliffuntersuchung gehen, um Auskunft zu geben über den jetzt vorliegenden Zustand des Wurtzits, d. h. ob nicht eine Paramorphose von Blende vorliegt, und über die Art der durch ihre Färbung abweichenden feinen Lagen der dunklen Schalen. Die Unterscheidungsmerkmale sind die Anisotropie des Wurtzits, die, sofern die Kristalle groß genug sind, leicht zu erkennen und festzustellen ist, wobei wiederum diese Anisotropie nicht mit einer anomalen Spannungsdoppelbrechung von Zinkblende verwechselt werden darf. (R. Brauns, Die optischen Anomalien der Kristalle. S. 167.)

Die im Anschliff dunkelbraun gefärbten Partien werden im Dünnschliff klar durchsichtig (vgl. Abb. 7). Die Farbe ist leicht gelb mit einem Stich ins Grüne. Die ganzen Lagen sind von feinen Rissen gewebeartig durchzogen, die als Trocknungsrisse anzusprechen sind und von denen die senkrecht zur Bänderung gerichteten vorherrschen. Grenzen oder Formen einzelner Kristalle sind nicht zu erkennen. (Hierzu ist der geätzte Anschliff notwendig.) Bei  $+N$  bleiben diese Partien im allgemeinen nicht ganz dunkel. An den Trocknungsrisse tritt Aufhellung ein, die auf Interferenzerscheinungen

an den schräg zur Schliffebene liegenden Reißflächen zurückzuführen ist, wie sie F. Bernauer (a. a. O.) beschrieben hat. Im allgemeinen stimmen die Beobachtungen von F. Bernauer mit den vorliegenden überein. Auch die dort beschriebene geringe Aufhellung ganzer Bereiche zwischen den Trocknungsrisse ist zu beobachten. Jedoch ist ihr Entstehen auf anomale Doppelbrechung zurückzuführen, Spannungsdoppelbrechung, bewirkt durch die Schrumpfung der trocknenden Gele, die auch durch die entstandenen Trocknungsrisse nicht ganz aufgehoben wird. Nach den Untersuchungen von R. Brauns (a. a. O.) ist Zinkblende ja äußerst empfindlich gegen Druck, der schon bei ganz kleinen Werten eine dauernde Anomalie hervorruft. Die Doppelbrechung ist positiv, übereinstimmend mit den Ergebnissen von R. Brauns. Nach der Beschreibung stimmen diese Beobachtungen mit denen von F. Bernauer überein, wie er sie für die optisch positiven Mineralien angibt, die er bei den Modifikationen des ZnS bespricht. Auch er kommt zu dem Schluß, daß der echte Wurtzit optisch negativ ist und läßt aber die Frage nach der Natur der optisch positiven Mineralien offen. Der Vergleich mit den Ergebnissen, die die Anschliffuntersuchung zeigt, läßt aber keinen Zweifel, daß an diesen Stellen, wie die Ätzung offenbart, Zinkblende ausgebildet ist, so daß also die Erklärung als anomale Doppelbrechung regulärer Blende zwingend ist.

Parallel der Überkrustungsfläche sind nun diese Partien von braunen Bändern durchsetzt in gleicher Art, wie sie auch F. Bernauer beschreibt. Diese sich oft wiederholenden und dann stets parallel verlaufenden Bänder ziehen sich unabhängig von den Trockenrisse durch die hellen Blendepartien hindurch (vgl. Abb. 7 u. 8). Es sind dies die Zonen, die im Anschliff als hellere Bänder erscheinen. Dieser scheinbare Gegensatz erklärt sich durch den verschiedenen Porositätsgrad. Diese Bänder sind stärker porös und daher scheinbar heller gefärbt. Die Farbe ist ausgesprochen braun, von wechselnder Intensität, beginnt meist im liegenden, also älteren Teil mit einem scharfen Rand, um dann zum Hangenden langsam abzuklingen und in die oben beschriebenen Blendepartien überzugehen. Dies schließt nicht aus, daß auch einzelne Lagen mit einer verlaufenden Grenze im Liegenden

beginnen. Einzelne Kristalle und deren Grenzen sind im einfachen Licht nicht zu erkennen. Mit Ausnahme der Farbe unterscheiden sie sich in nichts von den schon beschriebenen Blendezonen. Bei  $\perp N$  zeigt sich jedoch, daß in diesen braunen Bändern Wurtzit vorliegt, der in seinem optischen Verhalten genau dem echten Wurtzit entspricht, wie er im ersten Teil beschrieben wurde: Optisch negative Hauptzone,  $a = c$ , Doppelbrechung 0,020. Alle Kristalle liegen radial, senkrecht zur Richtung der Schalen. Ihre Begrenzung in der Faserzone fällt mit dem Aufhören der Braunfärbung zusammen. Die intensiv gefärbten Bänder zeigen dabei grobstrahlige Aggregate, die weniger gefärbten feinstrahlige Struktur.

In den hellen, weißlichgelben Partien läßt sich im Dünnschliff keine Einzelheit erkennen (vgl. Abb. 7, oberer Abschnitt 1). Sie erscheint auch bei stärkster Vergrößerung fast dicht, mit Andeutungen äußerster Feinkörnigkeit. Lediglich ganz feine, enge parallele Linien sind sichtbar, die die alte Gelstruktur noch andeuten und den Vorgang der Anlagerung widerspiegeln. Bei  $\perp N$  wirken die Schalen nicht auf polarisiertes Licht ein. Es ist mehr ein Durchscheinen als wirkliche Durchsichtigkeit. Die noch im gewöhnlichen Licht vorhandene Zeichnung der einzelnen Schalen verschwindet ganz und die helle Farbe bleibt in gleicher Art wie ohne Nicols erhalten. Eine Bestimmung der Modifikation ist hier im Dünnschliff nicht möglich. Das vorliegende ZnS ist, wenn auch nicht mehr ganz gelartig, so doch dem Gelzustand noch sehr nahe. Schrumpfrisse als Folgen einer Entwässerung sind nur vereinzelt festzustellen, bei den parallelen Überkrustungen an den Stellen, wo stärker geneigte Zonen aneinanderstoßen. Die entsprechenden Stellen des geätzten Anschliffes zeigen nur eine äußerst feine Struktur, die noch eben die Eisblumenform der Wurtzite erkennen läßt, so daß diese Modifikation als primäre Kristallbildung auch in diesen Partien anzunehmen ist.

Zur Kontrolle wurde die schon angeführte Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht, die einwandfrei die Zinkblendemodifikation ergab. Auch hier ergibt sich also der Fall der paramorphen Umwandlung bei geringem Fe-Gehalt. Da der Eisengehalt in diesen weißen Schalen nur etwa  $\frac{1}{2}\%$  beträgt (vgl. später),

ist die Umwandlung nach den bisherigen Ergebnissen trotz der äußersten Feinkörnigkeit der Kristalle erklärlich. Die Größe der Kristalle ist derartig, daß das Material für die Debye-Scherrer-Aufnahme nicht gepulvert werden braucht. In relativ groben Stücken eingebracht, ergibt es vollkommen scharfe homogene Linien ohne Interferenzpunkte einzelner größerer Kristalle.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich typischer Wurtzit in mikroskopisch erkennbarer Größe zunächst nur in den braunen Bändern findet, die den dunklen Lagen eingeschaltet sind. Die im Dünnschliff gelblichgrünen vorherrschenden Partien bestehen aus Zinkblende, die in den meisten Fällen anomale Doppelbrechung zeigt. Die hellgelben Zonen bestehen aus Wurtzit, der paramorph in Zinkblende umgewandelt und äußerst feinkörnig ist.

Die Verteilung dieser Wurtzitschalen und Zinkblendeschalen im Erz ist nun ohne eine Gesetzmäßigkeit. Kaum ein Stück, wie sie normalerweise an verschiedenen Stellen einer Lagerstätte geschlagen werden, zeigt eine Übereinstimmung mit dem anderen. In allen Fällen kann die Festlegung einzelner Schalen auf eine bestimmte Modifikation nur durch genaue Untersuchung erfolgen. Allgemein läßt sich sagen, daß Zinkblende den Wurtzit überwiegt.

Die Untersuchung zeigt, daß die Schalenblende aus dem Gelzustand entstanden ist. Teils ohne, teils durch die Ätzung lassen sich die Schalen erkennen, die sich nach und nach angelagert haben. Das einzige Mineral, das nach den bisherigen Untersuchungen vorwiegend kristallin ausgeschieden wurde, ist Bleiglanz, der in Kristallen mit vorwiegend oktaedrischen Formen den Schalen eingelagert ist. Meist sind es Einzelkristalle, die selten nahe nebeneinander liegen. Die folgende Anlagerung von ZnS-Schalen hüllt dann immer diese Bleiglanzkristalle mit ein, indem die einzelnen Lagen sich exakt um den Kristall herumlegen. Dadurch werden auf der im großen parallelen Oberfläche der Schalen kleinere Ausbuchtungen erzeugt, die sich bei weiterer Substanzanlagerung allmählich ausgleichen und wieder eine parallele Oberfläche erstreben. Die eingehende Untersuchung dieses letzten Erzes ist im Rahmen der Gesamtarbeit in Angriff genommen.

Die Deutung der Untersuchungsergebnisse führt nun zu den Fragen: 1. Wann entsteht Zinkblende, wann Wurtzit? 2. Unter welchen Verhältnissen bleibt Wurtzit als solcher erhalten, wann wandelt er sich in Zinkblende um?

### III. Der Eisengehalt des ZnS und sein Einfluß auf die Modifikationsbildung.

Die Farbe der Zinkblende ist bekanntlich abhängig von ihrem Eisengehalt. Je höher dieser, um so dunkler die Farbe. Man kann daher ohne weiteres schon aussagen, daß die dunkelbraun gefärbten Partien eisenhaltiger sind als die hellgelben Schalen. Um Anhaltspunkte über die Menge des isomorphen Eisengehaltes zu bekommen, wurden von einer normal ausgebildeten Schalenblende von Welkenraedt sorgsam ausgesuchte Teile der hellen und der dunklen Schalen analysiert, die folgende Zusammensetzung hatten (Anal. Dr. H. G. Mureck):

Analyse 1.			
Braune Partien.			
	Analyse a	Analyse b	Durchschnitt
	%	%	%
Zn . . . . .	63.10	62.92	63.01
Fe . . . . .	4.07	3.91	3.99
S . . . . .	33.42	33.21	33.31
	100.59	100.04	100.31

das ist: 94,01 % ZnS, 6,28 % FeS.

Analyse 2.			
Helle Partien.			
	Analyse a	Analyse b	Durchschnitt
	%	%	%
Zn . . . . .	67.70	67.59	67.65
Fe . . . . .	0.42	0.40	0.41
S . . . . .	32.91	32.69	32.80
	101.03	100.68	100.86

das ist: 99,60 % ZnS, 0,65 % FeS.

Die hellen Partien sind also praktisch eisenfrei (die besten, klar durchsichtigen Blenden von Picos enthalten im Durchschnitt 0,3 % Fe, Doelter, Handb. d. Mineralchemie IV, 1, S. 312). Die dunklen Partien enthalten etwa die gleichen Mengen wie die normalen Zinkblenden der hydrothermalen Gänge. Die Hauptmenge

dieses Gehalts ist nun in den im Dünnschliff als braune Bänder sich heraushebenden Zonen enthalten. Die Entstehung dieser Bänder kann zwei Ursachen haben: Der Eisengehalt kann primär mit der Zinkblende an den Stellen, wo er jetzt zu beobachten ist, abgesetzt sein, Fe also in isomorpher Vertretung des Zn als  $(\text{ZnFe})\text{S}$ . Dann müssen die braunen Bänder genau den Strukturschalen parallel verlaufen, wie sie nach und nach angelagert wurden. Der Eisengehalt kann aber auch primär in der Blende durch die ganzen Lagen hindurch enthalten gewesen und durch spätere Diffusionsvorgänge auf bestimmte Schalen konzentriert worden sein, wodurch die rhythmische Anordnung erzielt worden ist.

F. Bernauer kommt zu dem Schluß, daß sich die braunen Bänder primär als solche im Verlauf des Wachstums angelagert hätten. Dagegen ist bei den Aachener Vorkommen festzustellen, daß diese Bänder doch nicht so vollkommen exakt den Anwachsschalen parallel verlaufen. Im großen ist dieses zwar der Fall, im kleinen sieht man jedoch, daß sich die Bänder aus kleinen, aneinandergereihten, flachgebogenen Kugelschalen zusammensetzen, die in dieser Kleinform den Wachstumsschalen nicht mehr genau parallel verlaufen. Ebenso verlaufen sie unabhängig von den Trocknungsrissen und den Grenzen der Kristalle. Eingeschaltete Bleiglanz-kristalle werden teils parallel umfaßt, teils setzen die Linien an diesen an beiden Seiten symmetrisch ab. Im letzteren Fall ist Bleiglanz jünger und hat sich, ZnS verdrängend, Raum geschaffen. Im ersten Fall ist er in der Zeitfolge normal ausgeschieden. Die Erklärung der rhythmischen Bänder, die solche Kristalle umfassen, als Diffusionserscheinungen ist dadurch nicht gehindert, wie F. Bernauer annimmt. Der Verlauf der Bänder ist bedingt durch die Grenze der umgebenden Zinkblende, in der der Fe-Gehalt diffundiert ist, und wenn diese ältere Bleiglanzkristalle einschließt, so können die Bänder auch nur parallel den Grenzen der Zinkblende gegen diese Bleiglanzkristalle hin verlaufen. Es ergibt sich also für die Aachener Vorkommen, daß diese braunen Bänder als Diffusionsschalen und dadurch bedingte rhythmische Anordnung zu deuten sind. Unter sich verlaufen die Bänder vollkommen parallel, auch in ihren Kleinformen stimmen sie

genau überein, wie es ja bei der Entstehung durch Diffusion zu erwarten ist. Was die Diffusion des Fe-Gehaltes veranlaßt hat, ist nicht ohne weiteres zu sagen. Ein Wechsel im Gehalt an freier Säure wird ebenfalls mit eine Rolle gespielt haben. Die Diffusion erfolgte vor der Austrocknung und Kristallisation des Gels.

Im zweiten Teil wurde gezeigt, daß sich in den breiten, makroskopisch dunkelbraun erscheinenden Bändern Wurtzit nur in den eisenreichen Partien findet. Die Entwicklung des ZnS-Gels bei der Kristallisation zu Wurtzit scheint demnach von Eisengehalt abhängig zu sein. Dieser begünstigt die Wurtzitbildung und je höher er ist, um so größer ist die Bildung und um so größer sind die Kristalle. Die oben beschriebenen Unterschiede in der Intensität der Farbe der einzelnen Bänder zeigt diese Abhängigkeit deutlich. In den hellen Teilen dieser Zonen, die einen geringeren Eisengehalt haben und der sich größenordnungsmäßig um 1% herum bewegen mag, ist Zinkblende auskristallisiert. Diese Teile heben sich auch meist durch eine stärkere Ausbildung der Trocknungsrisse von ihrer Umgebung ab.

Ein Teil der geätzten Anschliffe zeigt nun, daß in ein und derselben Lage Wurtzit neben Zinkblende vorkommt. Es sind dies die Stellen, die im Dünnschliff nur Andeutungen einer Braunfärbung zeigen, also eine Mittelstellung in bezug auf den Eisengehalt einnehmen. Sie verhalten sich bei +N isotrop. Es liegt demnach die gleiche Erscheinung vor, wie sie bei dem Wurtzitvorkommen von Příbram und Porvenir beschrieben wurde: Der Wurtzit ist in Blende umgewandelt.

Nach den Untersuchungen von E. T. Allen und Gen. (Zs. anorg. Chem. 79. [1913.] 179) fällt Wurtzit bei niedrigen Temperaturen aus leicht sauren Lösungen aus. Daraus läßt sich schließen, daß bei der Bildung des Wurtzits in diesen Zonen  $p_H$  kleiner 7 war. Jedoch reichte der die Metastabilität begünstigende Eisengehalt nicht aus, den Wurtzit als solchen zu erhalten, er wandelte sich in Zinkblende um. Die Ähnlichkeit der Gitter beider Modifikationen macht eine solche Umwandlung verständlich.

Mit dem hier festgestellten Verhalten des Wurtzits in



Abhängigkeit vom Eisengehalt stimmen die Beobachtungen von E. T. Allen und Gen. (a. a. O.) gut überein. Diese Verfasser haben u. a. die Beziehungen von Zinkblende und Wurtzit bei hohen Temperaturen untersucht. Die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit geht dabei um so leichter und schneller vor sich, je höher der Eisengehalt ist. Der Umwandlungspunkt Zinkblende  $\rightarrow$  Wurtzit liegt bei reinstem FeS-freiem Sphalerit bei  $1020^{\circ}$  C. Er sinkt mit zunehmendem Fe-Gehalt stark und regelmäßig bis auf  $880^{\circ}$  C bei einem Christophit mit 17,06 % Fe. Desgleichen verläuft die Umwandlung zu Wurtzit in Fe-reichen Blenden am schnellsten, sie setzt an einem Punkt ein und schreitet über das ganze Korn mit gleicher Orientierung fort, während bei Fe-armen Blenden die Umwandlung an mehreren Stellen und in verschiedener Orientierung beginnt. Der Fe-Gehalt befördert also die Wurtzitbildung, der Stabilitätsbereich wird durch das Eintreten des Eisens erheblich erweitert.

Die Erweiterung des Haltbarkeitsbereiches gilt nach den vorliegenden Untersuchungen auch für die niedrigen Temperaturen des metastabilen Zustandes. Die Kristallisation des Wurtzits aus dem Gelzustande wird durch Fe begünstigt und mit seiner Zunahme wächst auch die Kristallisationsfreudigkeit, d. h. das Vermögen, verhältnismäßig große Kristalle zu bilden. Umgekehrt ist die Haltbarkeit des Wurtzits um so geringer, je niedriger der Eisengehalt ist. Die Wurtzite von Příbram, Porvenir und von den Schalenblenden der untersuchten Lagerstätten zeigen dies aufs deutlichste.

Nach den Angaben der genannten Verfasser ist kristallines ZnS aus wässrigen Lösungen mit Sicherheit bisher nicht dargestellt; bei Temperaturen unter  $200^{\circ}$  C ist es überraschend schwer zu kristallisieren. Es fällt vielmehr amorph aus. Nach dem ganzen geologischen Verhalten der Aachener Lagerstätten sind diese oberflächennahe Bildungen, deren Bildungstemperatur nicht wesentlich über denen des heutigen Grundwassers gelegen haben. Die Untersuchungen zeigten, daß die Zink- und Eisenerze dieser Lagerstätten gelförmig ausgeflockt sind und sich unter späterer Entwässerung kristallin umgelagert haben. Die Versuchsergebnisse von Allen u. Gen. passen danach gut zu vorliegenden Beobachtungen.

IV. Vergleich mit den  $\text{FeS}_2$ -Bildungen.

Frühere Untersuchungen des Verfassers an den  $\text{FeS}_2$ -Partien dieser Erze (vgl. N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 57. [1928.] Abt. A. S. 1303, 20) hatten gezeigt, daß Pyrit auf diesen Lagerstätten weitaus häufiger ist, als bisher angenommen wurde, daß er mit Markasit zusammen in Wechsellagerung auftritt und daß beide Mineralien aus dem Gelzustand entstanden sind. Die Wechsellagerung ist eine derartige, daß teils wenige, bis zu 3 cm mächtige Lagen der beiden Mineralien miteinander abwechseln, teils zahllose dünne Lagen, deren Dicke nur ein Bruchteil eines Millimeters beträgt. Außerdem wurde nachgewiesen, daß der hier auftretende Pyrit in vielen Fällen im reflektierten Licht einen dunkleren, satter gelben Farbton hatte als ein normaler Pyrit. Diese Pyrite haben einen höheren Eisengehalt, als ihnen nach der Formel  $\text{FeS}_2$  zukommt. Sie fanden sich vor allem in den stärker porösen Teilen, wo durch Erhitzungsversuche der überschüssige Fe-Gehalt als FeS nachgewiesen werden konnte.

Da Pyrit sich aus basischen bis schwach sauren bei erhöhter Temperatur, Markasit aus sauren kalten Lösungen ausscheidet und ferner beide Mineralien aus dem Gelzustand hervorgegangen sind, wurde angenommen, daß innerhalb der Schalen eine rhythmische Verteilung der Azidität eingetreten ist. Diese Beschränkung auf bestimmte Lagen innerhalb der  $\text{FeS}_2$ -Partien ist durch die verschieden starke Porosität begünstigt. Es konnte festgestellt werden, daß die Pyritlagen mit überschüssigem Fe sich vor allem in den stärker porösen Teilen fanden.

Die Übereinstimmung der Erscheinungen für die  $\text{FeS}_2$ - und ZnS-Bildungen ist erstaunlich groß. In beiden Fällen findet sich eine rhythmisch lagenförmige Abwechslung der beiden in Frage kommenden Modifikationen, die von einem beigemengten Fe-Gehalt abhängt.

Für die Entstehung der vier Mineralien ergibt sich demnach folgendes: Alle sind aus dem Gelzustand hervorgegangen. Bei der Ausscheidung des amorphen ZnS und  $\text{FeS}_2$  war die spätere Modifikation noch keineswegs bestimmt. Der überschüssige Fe-Gehalt ist auf bestimmte Lagen der ZnS- und

FeS<sub>2</sub>-Gele beschränkt worden. Es wurden dann die Gele veranlaßt, in diesen Lagen als Wurtzit bzw. Pyrit auszukristallisieren, während in den an überschüssigem Fe freien Lagen Zinkblende bzw. Markasit gebildet wurde. Bei den ZnS-Gelen liegt dieser Fall in den dunkelbraun gefärbten Zonen in den eingelagerten braunen Diffusionsbändern vor. War in einer Zone Fe-armes ZnS ausgeschieden, enthielt aber doch freie H-Ionen, so kristallisiert später Wurtzit aus. Dieser Fall liegt in den hellgelblichweißen Bänderzonen vor, die aber wegen des Fehlens des die Kristallisation begünstigenden Eisens nur kryptokristalline Aggregate bildeten.

Daß dieser Rhythmus die Bildung der gesamten Lagerstätten beherrscht, zeigt sich auch an der verschiedenen Zusammensetzung der Carbonate, insbesondere des Kalkcarbonates, das als letzte Überkrustung der Erzschaalen die Hauptgangart bildet. An vielen dieser Kalkspatkrusten ist ein gleicher Wechsel des Eisengehaltes festzustellen. In vielen Fällen ist schon mit dem bloßen Auge eine zonenweise intensive Braunfärbung zu erkennen.

Von zwei verschieden gefärbten Zonen wurden folgende Analysen ausgeführt (Analytiker Dr. H. C. Mureck):

	Analyse 3	Analyse 4
	%	%
CaO . . . . .	53,70	52,20
FeO . . . . .	1,33	2,42
MgO . . . . .	1,03	1,78
CO <sub>2</sub> . . . . .	43,94 (Differenz)	43,62 (Glühverlust)
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,02.

Sie zeigen, daß sich selbst bei der Gangart der rhythmisch schwankende Eisengehalt wiederfindet.

### V. Zusammenfassung.

1. Es gibt bis heute kein Verfahren, um im ungeätzten Anschliff Wurtzit und Zinkblende zu unterscheiden. Ein geeignetes Ätzmittel ist HJ, das die primäre Struktur der beiden ZnS-Modifikationen herausholt: Zinkblende körnig, stets mit Wachstumszwillingen, Wurtzit stets in strahligen, eisblumenartigen oder fächerförmig divergierenden Aggregaten. Diese Feststellung genügt nicht allein, da sich Wurtzit leicht in Zinkblende umwandelt. Der typische Wurtzit von Příbram

und Porvenir (Bolivien) ist zu 90 % z. T. ganz paramorphosiert. Zur Bestätigung muß die Dünnschliffuntersuchung herangezogen werden, wo die Anisotropie des Wurtzits erkannt werden kann. Wurtzit ist entgegen einigen Angaben in der Literatur optisch negativ, gestreckt nach der c-Achse, Spaltbarkeit nur nach (0001) vorhanden. Angebliche Spaltbarkeit nach einem Prisma ist Absonderung der strahligen Kristalle im Aggregat zueinander. Die Strukturuntersuchung nach dem Debye-Scherrer-Verfahren am Wurtzit von Příbram und Porvenir ergab die Bestätigung für die Paramorphose. Diese ist abhängig vom Fe-Gehalt. Die Fe-armen bis freien Kristalle wandeln sich um, die Fe-reichen bleiben als Wurtzit erhalten. Der Wurtzit von Carguaicollo, Bolivien, ist als solcher erhalten.

2. Die Modifikationen des ZnS in den Schalenblenden werden durch den Gehalt an isomorphem Fe bestimmt. Wurtzit findet sich in den Fe-reichen Partien, Blende in den Fe-armen. Sind freie H-Ionen vorhanden, so bildet sich auch bei kleinen Mengen von Fe Wurtzit, jedoch in feinkristalliner Form, die im geätzten Anschliff noch eben erkannt werden kann. Dies sind die hellgelblichweiß gefärbten Lagen. Die erste Art entspricht dem Wurtzit von Příbram, ist gut kristallisiert, um so besser, je höher der Fe-Gehalt, und findet sich in mehr oder weniger stark braun gefärbten Bändern, die den dunkelbraunen bis braunschwarzen Lagen eingeschaltet sind. Paramorphe Umwandlungen sind auch hier bei niedrigerem Fe-Gehalt festgestellt. Da entsprechende Erscheinungen an den Pyrit-Markasitlagen dieser Erze beobachtet wurden, wo die Bildung einer bestimmten Modifikation ebenfalls vom Eisengehalt abhängt, ergibt sich, daß der Eisengehalt eine ausschlaggebende Rolle bei der Mineralbildung auf den Lagerstätten spielt.

Der Eisengehalt ist rhythmisch in einzelnen Bändern angereichert, bestimmt die Modifikation der aus dem Gelzustand auskristallisierenden Verbindungen: der Rhythmus ist durch Diffusionsvorgänge von freien H-Ionen in dem unverfestigten Gel verursacht.

## Tafelerklärungen.

### Tafel XIII.

Abb. 1. Normale Schalenblende, polierter Anschliff.  
Gr. Eschbruch b. Altenberg, Kr. Eupen.  $\frac{3}{4}$  d. nat. Gr. Dunkelbraune bis braunschwarze Lagen von ZnS mit mikroskopisch eingeschalteten, in verschiedenen Tönungen braun gefärbten Bändern wechseln mit hellgelblich-weißen ab. Dazu eingelagerte Partien von Markasit und Einzelkristalle von Bleiglanz.

Abb. 2. Wurtzit, Příbram.  
Dünnschliff, Nicols parallel,  $V. = 60 : 1$ . Schnitt // der Faserachse. Strahlige Kristallbüschel, leicht divergent. In den Zwickeln Wurtzit senkrecht zur Faserachse geschnitten. Ein Teil der Kristalle erscheint eine Spur heller. Diese Partien sind Fe-arm. Die anderen sind im Dünnschliff gelb bis gelbbraun gefärbt.

### Tafel XIV.

Abb. 3. Gleiches Bild wie Abb. 2, aber bei + N.  
Die hellen Stellen sind noch echter anisotroper Wurtzit; sie decken sich mit den gelben Stellen (dunkleren) der Abb. 2. Die schwarzen Stellen, die die Fortsetzungen der noch anisotropen Kristallbüschel sind, sind paramorph in Zinkblende umgewandelt. Die Grenze der Umwandlung verläuft in jedem Einzelkristall unregelmäßig. Die senkrecht zur Faserachse (= opt. Achse) geschnittenen Wurtzite in den Zwickeln bleiben dunkel.

Abb. 4. Wurtzit, Příbram.  
Dünnschliff, + N,  $V. = 140 : 1$ . Schnitt // der Faserachse. Einzelne Wurtzitprismen, die den unregelmäßigen Verlauf der Grenze der Umwandlung zeigen.

### Tafel XV.

Abb. 5. Dünnschliff, + N,  $V. = 110 : 1$ . Schnitt // der Faserachse. Die einzelnen Kristalle der Büschel zeigen die gute Spaltbarkeit nach (0001). Die paramorphe Umwandlung innerhalb dieses Kristalls ist gut zu sehen. Ein gewisser Teil jedes Kristalls hellt auf, ein anderer verhält sich isotrop. Bei parallelen N sieht man die Abhängigkeit dieser Umwandlung vom Fe-Gehalt an der verschiedenen Färbung innerhalb jedes Kristalls.

Abb. 6. Wurtzit, Příbram.  
Anschliff parallel der Faserung.  $V. = 40 : 1$ . Geätzt mit HJ. Durch die Ätzung kommt die primäre büschelförmige Anordnung der einzelnen strahligen Kristalle in ausgezeichneter Klarheit heraus und zeigt, daß hier ursprünglich Wurtzit vorgelegen hat. In den Zwickeln sind die meist dreiseitigen Querschnitte deutlich zu erkennen.

## Tafel XVI.

Abb. 7. Schalenblende, Gr.-Diepenlinchen, Brennesselstockwerk. Dünnschliff, Nicols parallel,  $V. = 50 : 1$ , Schnitt senkrecht auf den Schalen. Der Schalenbau ist vorzüglich zu erkennen. Drei Zonen, mit 1, 2 und 3 bezeichnet, heben sich heraus. In Zone 1 und 3 sind dazu noch feinste Schalen zu erkennen, die die Anlagerung der Substanz im Gelzustand zeigen. Die Zone 1 ist eine hellgelblichweiß gefärbte Schale, äußerst feinkörnig, die eine weitere Differenzierung nicht gestattet. Zone 2 und 3 sind die dunkelbraun gefärbten Schalen, die im Dünnschliff hellgelbgrünlich durchsichtig werden. Zone 3 ist durch einen geringen Eisengehalt hellbraun gefärbt. Die Trocknungsrisse sind in Zone 2 scharf und kräftig, in Zone 3 geringer und feiner. Intensiv braun gefärbte Bänder, sehr Fe-reich, ziehen sich an den Stellen a—f hindurch. Bei + N zeigt sich in diesen Bändern echter Wurtzit.

Abb. 8. Gleiches Bild wie Abb. 7, aber geätzter Anschliff,  $V. = 55 : 1$ . Der Schalenbau ist mit H J gut herausgeätzt. Zone 1 zeigt hier, daß die hellen Lagen aus feinstem, primärem Wurtzit bestehen. Zone 2 zeigt kristalline Zinkblende mit Wachstumszwillingen. Bei a ein schmales Band von Wurtzit, das bei Abb. 7 als braun gefärbte Lage zu erkennen ist. Zone 3 besteht ganz aus primärem Wurtzit, teils fein-, teils grobkörnige, divergente Aggregate. Abb. 7 zeigt jedoch, daß nur noch an den Stellen b, c, e und besonders an d und f Wurtzit erhalten blieb, also in den braunen Fe-reichen Bändern. Der ganze restliche Teil ist umgewandelt.

---

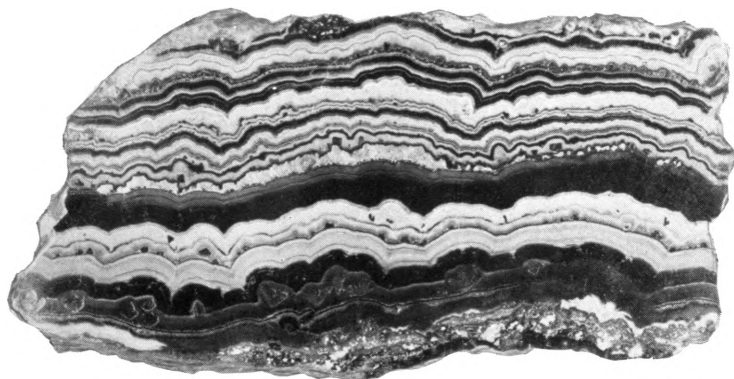


Abb. 1.

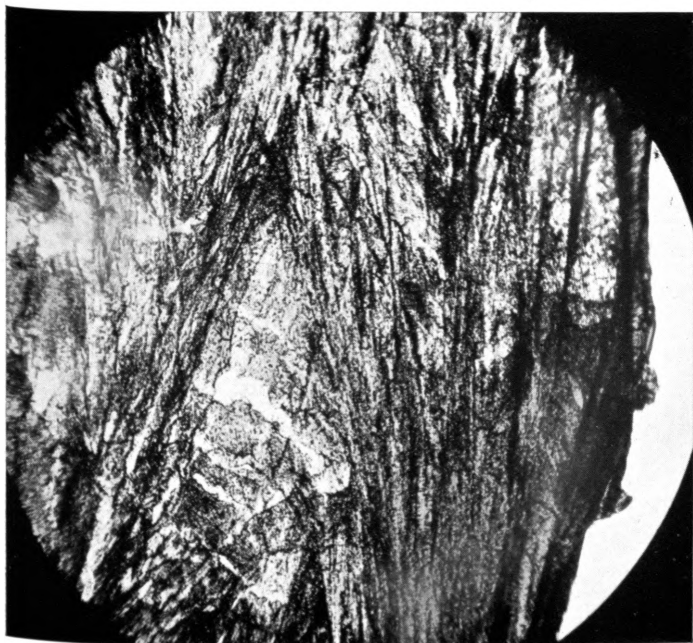


Abb. 2.





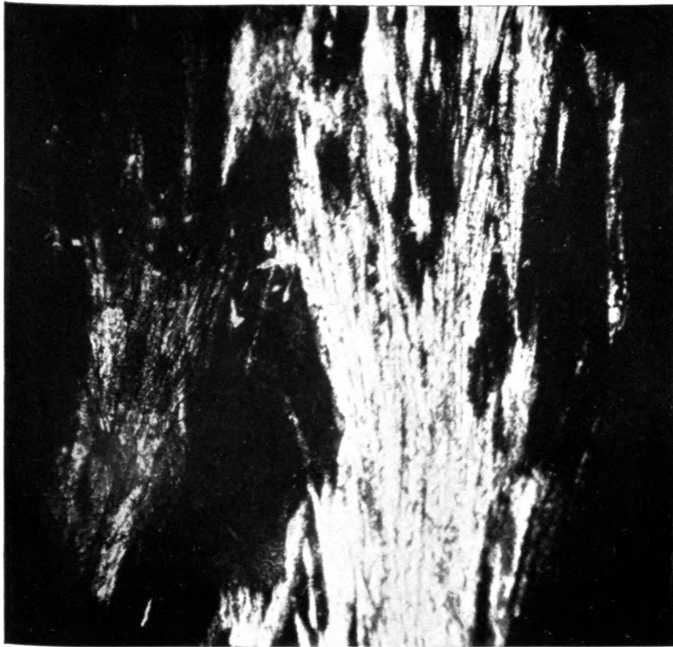


Abb. 3.



Abb. 4.



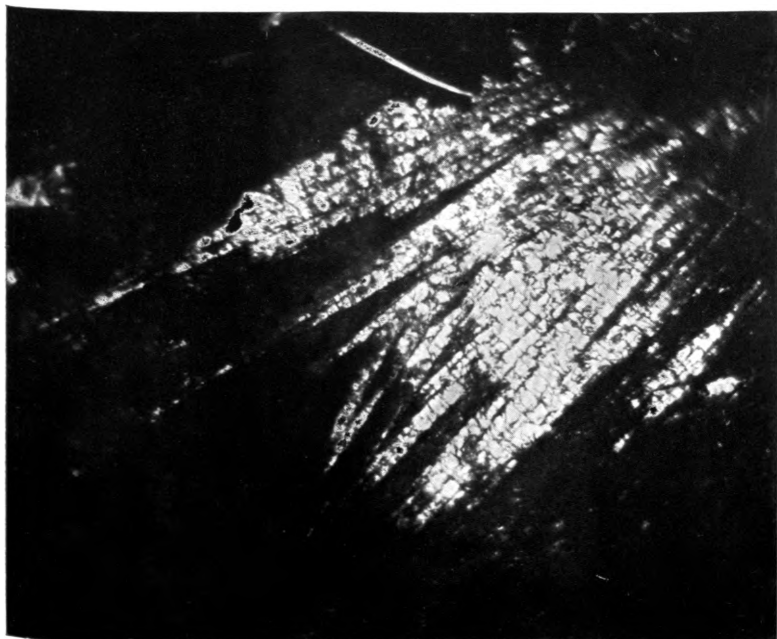


Abb. 5.



Abb. 6.



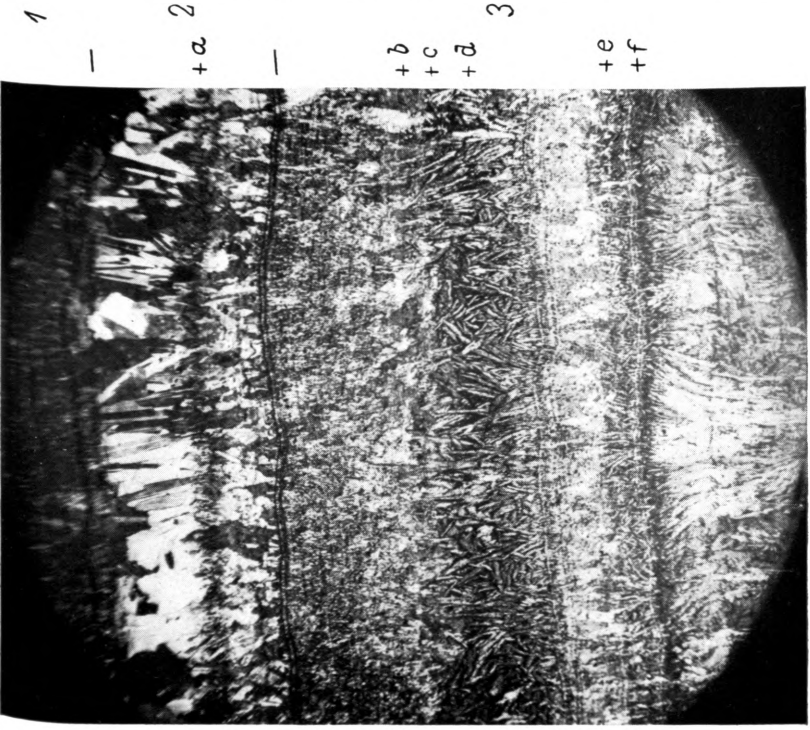


Abb. 8.

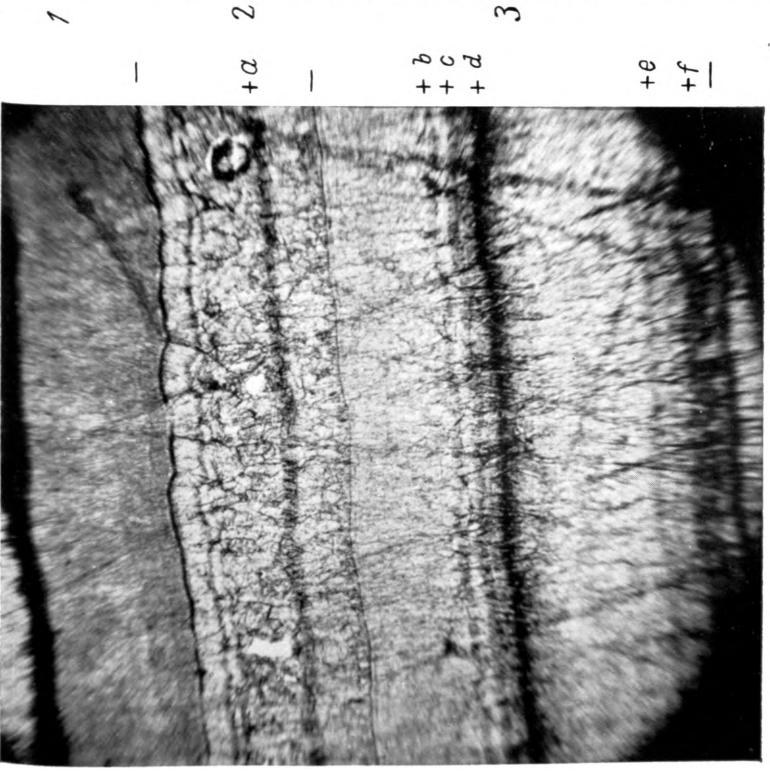


Abb. 7.



# Über ein bemerkenswertes Vorkommen von Anatas, Zirkon und einem Vanadinniobat aus Nordbrasilien.

(Beiträge zur Mineralogie von Brasilien Nr. 2.)

Von

EBERHARD RIMANN.

Während meiner Tätigkeit an der Geologischen Bundesanstalt von Brasilien in Rio de Janeiro wurde mir ein Mineralmuster von Piracuruca südlich Parnahyba im Staate Piauhy vorgelegt. In dem chemischen Laboratorium der Bundesanstalt wurde von Th. Lee † in dem Mineral neben überwiegend  $\text{SiO}_2$  auch etwas  $\text{TiO}_2$  festgestellt. Meine weiteren Untersuchungen ergaben, daß es sich um ein interessantes Vorkommen von Anatas, Zirkon und von einem Vanadinniobat handelt. Hierüber sei im folgenden berichtet:

Die Hauptmasse des Mineralaggregates ist ein teils grauweiß, teils rotbraun gefärbter, muschlig brechender, porzellanartiger Opal. Die Härte (etwa 4,5), Isotropie, Lichtbrechung (zwischen 1,46 und 1,47)<sup>1</sup>, das Ergebnis der chemischen Analyse bestätigen diese Diagnose. Unter dem Mikroskop zeigen sich bei + Nicols fleckenartig verteilt schwache Interferenzen, die auf eine Entwässerung des Opals und Umlagerung in Chalcedon-Quarz hinweisen. Die große Masse des Opals ist aber noch isotrop.

Schon mit unbewaffnetem Auge lassen sich im Opal zahlreiche stark lichtbrechende, gelbliche Kriställchen erkennen. Zur weiteren Untersuchung der im Opal ausgeschiedenen Mineralien mußten verschiedene Trennungsmethoden angewendet werden. Der fein gepulverte Opal wurde in KOH

<sup>1</sup> Die für den Opal zu hohe Lichtbrechung muß wohl auf die feinverteilte Beimengung von Chalcedon zurückgeführt werden.

gelöst, der Rückstand in Clerici-Lösung getrennt. Es ergaben sich 3 Fraktionen schwerer Mineralien:

1. Anatas (Dichte  $< 4,1$ ).
2. Zirkon (Dichte  $> 4,1$ ).
3. Ein Gemenge von Zirkon und einem zunächst nicht diagnostizierbaren Mineral<sup>2</sup>.

1. Anatas steht der Menge nach weitaus an erster Stelle. Aus der weiter unten angeführten Analyse ergibt sich der Anteil des Anatas zu 7,95%. Die Zugehörigkeit dieser sehr reinen Fraktion zum Anatas ergibt sich aus

der Dichte (3,75—3,95),

der Kristallform (tetragonaler Rhythmus),

dem optischen Verhalten (hoher Glanz, starke Licht- und Doppelbrechung, einachsig negativ),

den chemischen Eigenschaften (Nachweis von Ti in der Borax- und Phosphorsalzperle nach der Florence'schen Methode. Löslichkeit in konzentriertem  $H_2SO_4$ , qualitative Analyse).

Korngröße der Kriställchen 0,02—0,07 mm.

Als Flächen können beobachtet werden: (001), verschiedene (hhl), (0kl), (110), (100). Für das Kopfbild können zum Vergleich die Figuren 39 und 41, sowie 40 und 64 in Goldschmidt's Atlas der Kristallformen, Band 1 herangezogen werden. Die Kristalle der Figuren 39 und 41 gehören indes der spitzpyramidalen, 40 und 64 der tafeligen Tracht<sup>3</sup> an, während an den hier beschriebenen Anatasen durchweg die 001-Fläche trachtbestimmend wird und auch dort, wo neben der 001-Fläche hhl-Flächen (wohl 113 und stumpfere hhl-Flächen) breiter entwickelt sind, eine planare Ausbildung bedingt. Der Anatas tritt also in vier- oder achteckigen Tafeln mit pyramidalen Zuschärfung auf. Nach Chudoba<sup>4</sup>, unter Anlehnung an die Niggli'schen<sup>5</sup> Haupttypen, wäre die

<sup>2</sup> Die dritte Fraktion wurde aus der zweiten durch elektromagnetische Trennung gewonnen. Infolge der geringen Korngröße der Komponenten geht immer etwas Zirkon mit dem Vanadinnobat, während die Hauptmasse des unmagnetischen Zirkons zurückbleibt.

<sup>3</sup> R. L. Parker, Zeitschr. f. Krist. 1923. 58. S. 570 580.

<sup>4</sup> K. Chudoba, CBl. f. Min. etc. 1930. S. 334 338.

<sup>5</sup> P. Niggli, Zeitschr. f. Krist. 1926. 63. S. 49, 121.



Wachstumsgestalt unserer Anatase mit  $P_{001}$  [110] zu bezeichnen, die Tracht ist tafelig. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß unter den vielen hundert guten Kriställchen nicht ein einziger Kristall mit einer der anderen von A. L. Parker<sup>6</sup> aufgestellten Trachten beobachtet wurde.

Farbe: im auffallenden Licht hell- bis dunkelschwefelgelb, im durchfallenden Licht grünlichweiß bis gelb. Rand oft dunkler gelb als der Kern. Blaue Färbung wurde nicht beobachtet.

2. Zirkon. Als zweite Fraktion ergab sich bei der Trennung in Clerici-Lösung Zirkon in derselben Größenordnung (bis 0,02 mm // c, 0,007  $\perp$  c) wie der Anatas. Aus der Analyse ergibt sich seine Beteiligung im Opal zu rd. 0,5%.

Kristallform: kurzprismatisch, mit Pyramiden- und Prismenflächen.

Farbe: im durchfallenden und auffallenden Licht teils farblos, teils violett.

Sonstige Beobachtungen: schaliger Bau.

3. Vanadin-Niobat seltener Erden. Die Analyse des Opal gab 0,22% seltene Erden an. Genauere Feststellungen konnten von der Analytikerin bei der geringen Menge Substanz nicht gemacht werden. Die Überprüfung des Anatas und des Zirkons auf seltene Erden auf chemischem Wege, zuerst durch Herrn Dr. Florence in S. Paulo im Jahre 1916, letzthin durch Herrn Dipl.-Chemiker Kunze im Laboratorium des Mineralogischen Instituts der Technischen Hochschule Dresden, hatte ein negatives Ergebnis. Den Bemühungen meines Assistenten, des Herrn G. Großer, gelang es dann, bei Benutzung der Clerici'schen Lösung eine dritte, spezifisch schwerste Fraktion zu erhalten, in der neben einigem Zirkon braunrote Körnchen eines dritten Minerals beobachtet werden konnten.

Das Mineral wird von KOH und von HCL angegriffen.

U. d. M. ließen sich folgende Eigenschaften feststellen:

Form: teils unregelmäßige Körner, teils flächenbegrenzte Individuen, langprismatisch mit Prismen- und Pyramidenflächen oder dicktafelig (Spaltformen?).

Korngröße: < 0,015 mm in der Längsrichtung, meistens nicht über 0,009 mm.

<sup>6</sup> R. L. Parker, Zeitschr. f. Krist. 1923. 58. S. 570-580.

Farbe: im auffallenden Licht braunrot, mehr ins Rote gehend, im durchfallenden Licht hell- bis dunkelbraun.

Glanz: stark.

Lichtbrechung und Doppelbrechung: sehr hoch, Auslöschung gerade.

Absorption: richtungsverschieden: in Richtung der c-Achse dunkelbraun, senkrecht dazu hell- bis dunkelgelb.

Optisch zweiachsig, also muß das Mineral rhombisch kristallisieren.

Die außerordentliche Kleinheit der Körner, die sehr hohe Doppelbrechung und starke Absorption, sowie die sehr geringe, mir zur Verfügung stehende Substanzmenge setzte weiteren Untersuchungen zunächst ein Ende.

Eine spektralanalytische Untersuchung der Substanz wurde von Herrn H. Simmgen und später ergänzend von Herrn Lohmann im Röntgenographischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden unter Leitung von Herrn Professor G. Wiedmann vorgenommen. Den genannten Herren bin ich für die Übernahme und Ausführung der Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Die spektralanalytische Untersuchung des Anatas wurde in einem Geißler-Rohr ohne Verengung vorgenommen, weil wegen der geringen Substanzmengen unmittelbar über der eingebrachten Substanz beobachtet wurde. Die Elektrode (Platinersatz) auf der Substanzseite mußte ganz flach und klein gehalten werden, damit sie von dem Untersuchungsmaterial bedeckt war. Die angelegte Spannung wurde einem Induktorium entnommen, welches mit ca. 80 Volt primär und 5 Amp. betrieben wurde. Um zu starke Erhitzung des Rohres zu vermeiden, wurde abwechselnd je 1 Minute aus- und eingeschaltet. Die Belichtungszeit betrug ca. 2 Stunden.

Die Auswertung der Aufnahme ergab Titan und Eisen.

Die Zirkonfraktion, welche auf dieselbe Weise wie oben untersucht wurde, zeigte außer den Zirkon- und Siliciumlinien, die wahrscheinlich aus Verunreinigung mit Anatas und dem braunen unbekanntem Mineral stammen, die Elemente Y, La, Vd, Nb, Ti, Fe, wahrscheinlich auch Tb, während U, Pb, Ta, Gd fraglich bleiben müssen.

Als Drittes wurde ein Gemenge von Zirkon und einem braunen Mineral untersucht (3. Fraktion). Da auch hier nur äußerst wenig und schwer zu beschaffendes Material zur Verfügung stand, wurde die Untersuchung in einem elektrodenlosen Rohr durchgeführt, um ein Zerspringen des Rohrs an den empfindlichen Einschmelzstellen der Elektroden und damit möglicherweise verbundenen Materialverlust zu vermeiden. Dabei wurde das Rohr soweit evakuiert, bis Kathodenstrahlen auftraten, durch deren Aufprall das als Anode geschaltete Untersuchungsmaterial zum Glühen ge-

bracht wurde (nach Pirani). Zur Erzeugung der nötigen Spannung wurde eine Teslaanlage verwendet.

Durch diese Aufnahme wurde Niobium und Vanadium nachgewiesen. Als Nachweislinien seien folgende aufgeführt:

Niobium: 4059 Å	Vanadium: 4023,4 Å
4123,9	4109,8
4139,7	4205
4152,6	4341
4163,6	4452
4168	4462
4195	4489
4326,4	4619
4410	4864,7
4447	5670,9
	5698,5

Außerdem wurden folgende Elemente festgestellt:

Y (18—20 Linien), La, Ce, Ta, schwach U und Pb, auch Fe, Zr (Verunreinigung durch beigemengten Zirkon), nicht dagegen Ti. Aus den spektralanalytischen Untersuchungen ergibt sich, daß in der dritten Fraktion ein Vanadiumniobat seltener Erden, insbesondere von Y, vorliegt.

Ein Y-Vanadiumniobat ist meines Wissens im Mineralreich noch nicht bekannt. Der im Bull. de la Soc. Franç. de Minéralogie 1900, S. 17/18 beschriebene Robellazit von Colorado stellt konkretionäre Massen in den Carnotitlagerstätten Colorados dar und besteht aus Mn, Fe, Al, Va, Nb, Ta, Wo, doch scheint die Aufstellung dieser neuen Mineralart noch nicht hinreichend gesichert.

Es liegt nahe, an die Reihe Fergusonit-Samarskit zu denken. Die Anisotropie des hier beschriebenen Minerals stünde einer Vergleichung nicht im Wege, da einerseits anisotroper Fergusonit von Norwegen bereits bekannt ist<sup>7</sup>, andererseits die Isotropie dieser Mineralien von dem Urangehalt abhängt bzw. durch den Zerfallsvorgang des Urans hervorgerufen wird<sup>8</sup>. U scheint aber in unserem Mineral nur in ganz geringen Mengen vorhanden zu sein. Th ist überhaupt nicht festgestellt worden.

<sup>7</sup> Th. Vogt, Cbl. Min. 1911, S. 373.

<sup>8</sup> Vgl. Mügge, Cbl. Min. 1922, S. 721/739 u. 753/765. V. M. Goldschmidt, Vidensk. Selsk. Skrifter I, 1924, No. 5. G. Kirsch in Doelter, Handbuch d. Mineralchemie. IV, 2, S. 930.

Gegen Fergusonit sprechen Kristallsystem und Absorption (bei Fergusonit  $O > E$ ); wahrscheinlicher ist, daß ein Fe- und U-arter, vanadinführender Samarskit vorliegt, in dem das Element V an Stelle des isomorphen Ti getreten ist, sofern es sich nicht überhaupt um ein neues Mineral handelt.

Da aber mangels genügender Substanz die Charakterisierung dieses Minerals sehr unvollkommen bleiben muß, so begnüge ich mich heute mit dieser Mitteilung. Ich hoffe, daß es mir gelingt, mehr Material zu genaueren Untersuchungen zu erhalten.

Als weiteres Mineral im Opal, insbesondere auf Klüften, wird Eisenglanz in dünnen Blättchen beobachtet, die Hauptmasse des Eisens ist als Hydratgel mit Opal innig gemengt.

Im folgenden sei das Ergebnis der chemischen Analyse mitgeteilt, die von Fräulein Dr. Edith Weyde im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Dresden ausgeführt wurde. Für die sorgfältige Durchführung der Analyse bin ich Fräulein Weyde zu großem Dank verpflichtet. Großen Dank schulde ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren Unterstützung diese, sowie zahlreiche andere mineral- und gesteinsanalytische Arbeiten durch-

Analyse des Opals von Piracuruca im Staat Piauhy in Nordbrasilien.

Anal.: Fräulein Edith Weyde.

SiO <sub>2</sub> . . . . .	75.55
TiO <sub>2</sub> . . . . .	7.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1.88
FeO . . . . .	—
MnO . . . . .	0.02
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	0.35
seltene Erden . . . .	0.22
CaO . . . . .	0.53
BaO . . . . .	—
MgO . . . . .	0.45
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.52
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.38
F . . . . .	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.30
[H <sub>2</sub> O <sup>1169</sup> . . . . .	3.75]
Glühverlust . . . . .	6.96

100,45

geführt werden konnten, über die in weiteren Arbeiten berichtet werden wird.

Zu den einzelnen Bestandteilen der Analyse ist auf Grund des Gesagten und ergänzend folgendes zu bemerken:  $\text{TiO}_2$  wird restlos dem Anatas zugeteilt,  $\text{ZrO}_2$  und entsprechende Mengen  $\text{SiO}_2$  entfallen auf Zirkon, der übrig bleibende größte Teil von  $\text{SiO}_2$  und des Wassers gehört dem Opal zu,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$  dem Eisenglanz und dem Eisenoxydhydrat.

Da irgendwelche mechanischen Verunreinigungen im Opal nicht beobachtet werden, so müssen die Alkalien,  $\text{MgO}$  und ein kleiner Teil von  $\text{CaO}$  als adsorptiv im Opal festgehalten angenommen werden. Die Tonerde dürfte als amorphes Tonerdehydratgel mit dem Opal gemengt sein. Schließlich muß auch ein Ca-Phosphat vorhanden sein.

Apatit wurde weder bei der Trennung der Komponenten in der seiner Dichte entsprechenden Fraktion, noch sonst u. d. M. beobachtet. Ausscheidung von Apatit in Kieselsäuregel ist aus der Literatur von Waltzsch in Böhmen (Fluorapatit)<sup>9</sup> bekannt, von mir auch im Zusammenhang mit vorliegender Studie im Halbopal von Schichthof in Böhmen festgestellt worden.

Bei der Suche nach dem Träger der Phosphorsäure gelang es, eine Fraktion von der Dichte  $< 2,62$  zu gewinnen, deren Lösung in  $\text{HNO}_3$  eine starke Reaktion auf Ca und P ergab. Irgendwelche Unterschiede gegenüber dem Opal waren nicht erkennbar. Es liegt also offenbar ein amorphes Calcium-Phosphatgel im Gemenge mit Opal vor.

### Vorkommen und Entstehung.

Der oben beschriebene Opal mit Anatas, Zirkon, Eisenglanz und einem Vanadinniobat seltener Erden stammt von Piracuruca im Staate Piauhy in Nordbrasilien. Weitere Einzelheiten habe ich nicht erfahren können, da ich den Überbringer der Stücke nicht selbst sprechen konnte.

Piracuruca liegt etwa 110 km südlich von Parnahyba. Das Gebiet um den genannten Ort wird eingenommen von

<sup>9</sup> Borički, Über neue Mineralvorkommen in der Umgegend von Waltzsch. Sitz.-Ber. Böhm. Ges. d. Wissensch. 1873. S. 64. Ref.: N. Jb. 1873. S. 764.

permischem Sandstein, Tonschiefer und Kalkstein (Serie von Piauhy). 50—60 km südlich von Piracuruca werden auf der geologischen Karte von Piauhy<sup>10</sup> „Diabase“ angegeben. Diese „Diabase“ sind in ganz Piauhy weit verbreitet. Sie finden sich z. B. 50 km westlich von Piracuruca und tauchen 100 km östlich von Piracuruca im Liegenden der ganzen vorpermischen und permischen Sedimentserie auf.

Über die Lagerungsverhältnisse und das geologische Alter dieser „Diabase“ ist aus der vorliegenden Literatur nichts Sicheres zu entnehmen.

Während im benachbarten Staate Maranhão die permischen Sedimente von „Diabasen“ gang- und lagergangartig durchsetzt werden und von J. C. Branner<sup>11</sup> den triassischen „Diabasen“ von S. Paulo und den Südstaaten, von Matto Grosso und Goyaz gleichgestellt werden, betont Small ausdrücklich, daß die Diabase von Piauhy älter sind als die permischen Sedimente, in deren Liegendem sie hie und da angetroffen werden, im Gegensatz zu der Auffassung von M. A. Lisboa<sup>12</sup>, nach der auch im Staate Piauhy die „Diabase“ nachpermisch sind. Die Diabase müßten bei der Annahme Small's mitsamt der vorpermischen Einebnungsfläche von einer 500—800 m dicken Sedimentfolge überdeckt worden sein (Perm, Trias, Kreide).

Für die Entstehung des beschriebenen mineralreichen Opals ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1. Rezente oder subrezente Thermalausscheidung. Die Bestandteile der im Opal auskristallisierten Mineralien Ti, Zr, Fe, Nb, Va, seltene Erden entstammen dem Diabas oder wurden aus größerer Tiefe zugeführt.

Eine solche Bildung des Anatas und seiner Begleiter würde ein Analogon darstellen zu der Bildung von Zinnstein

<sup>10</sup> H. L. Small, *Geologia e supprimento d'agua subterranea no Piauhy e parte do Ceara*. 1914. Insp. Obras contra Seccas. Publ. 32. Serie I D, Geologia.

<sup>11</sup> J. C. Branner, *Outlines of the Geology of Brazil*. Bull. Geol. Soc. Amer. **30**. 1919.

<sup>12</sup> M. A. Lisboa, *The permian geology of northern Brazil*. A. J. Sc. **37**. 1914. S. 425/443.

im Kieselsinterabsatz der warmen Quelle Ajer Panas in Selangor (Malakka)<sup>13</sup> (mit 0,5 % SnO<sub>2</sub>). Es sei hier vermerkt, daß ein Ti-Gehalt in den Lösungen und Absätzen der heißen Quellen keineswegs selten, wenn auch immer gering ist. So enthält der Sinter der Baden-Badener Quellen bis zu 0,7 % TiO<sub>2</sub><sup>14</sup>.

E. T. Allen und A. L. Day<sup>15</sup> geben in den Analysen verschiedener Geysir-Absätze bis 2,23 % TiO<sub>2</sub> an. Hier findet auch ein Opal Erwähnung, der zwar nicht als unmittelbarer Geysir-Absatz angesprochen wird, aber doch unzweifelhaft das Ergebnis „ähnlicher Agenzien“ darstellt. Dieser Opal enthält neben 2,20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO, auch 6 % TiO<sub>2</sub> in braunen Körnern von deutlich höherer Lichtbrechung, die in einer Schmelze von zweifach schwefelsaurem Kali gelöst wurden. Möglicherweise liegt hier Anatas vor, die Verfasser geben hierüber keine Mitteilung.

Über die Verbreitung der Elemente Nb, V und der seltenen Erden in den Absätzen von Quellen ist aus den bisherigen Analysen nichts zu entnehmen. Nur in den Abdampfungsrückständen von 54 französischen Mineralquellen hat J. Bardet<sup>16</sup> das Element V spektroskopisch nachweisen können, nicht dagegen seltene Erden. Heiße Quellen sind meines Wissens gegenwärtig im Staate Piauhy nicht bekannt.

2. Eine Ausscheidung des Opal im „Diabas“, etwa in Blasenräumen desselben, wie eine solche von F. Rinne<sup>17</sup> aus der Minahassa beschrieben worden ist, kommt nicht in Frage, wenn der „Diabas“ von Piauhy nach der Beschreibung von Small tiefererstarret ist, zumal er in diesem Falle später von einer bis mindestens 500 m mächtigen sedimentären Schichtenfolge überlagert worden ist, so daß etwaige Opalbildungen

<sup>13</sup> R. D. M. Verbeek, Geologische Beschrijving van Bangka en Billiton. Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost Indie. 1897. S. 138.

<sup>14</sup> Zeitschr. f. Balneologie. 1908/09. I. S. 539.

<sup>15</sup> Allen und Day, Steam wells and other thermal activity at „The Geysers“. California. Carnegie Institution of Washington. 1927. S. 46. Publ. Nr. 378.

<sup>16</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1914. 53. S. 318.

<sup>17</sup> F. Rinne, Skizzen zur Geologie der Minahassa in Nord-Celebes. Zeitschr. d. D. G. G. 1900. 52. S. 344.

unter dem höheren Druck längst in Quarz umgewandelt worden wären<sup>18</sup>.

3. Aus dem in Frage kommenden Gebiet wird von Small die weite Verbreitung sogen. Canga betont, eines Agglomerats sandiger Brauneisenkörner, verkittet durch Brauneisen oder eine  $\text{SiO}_2$ -Modifikation, einer rezenten oder subrezenten Oberflächenbildung. Auch verkieselte Psaronien am Rio Parnahyba und verkieselte oolithische Kalksteine (rocha silicosa pisolitica) aus der Gegend südlich von Piracuruca werden von Small erwähnt. Solchen Lösungs- und Ausscheidungsvorgängen im oberflächennahen Sandstein könnte der vorliegende Opal mit seinen Begleitmineralien ebenfalls seine Bildung verdanken. Freilich wäre der Gehalt an seltenen Erden<sup>19</sup>, Nb und V nicht leicht zu erklären, am ehesten noch der Gehalt von V, denn die Carnotitsandsteine von Colorado, die Vanadinoxid führenden Sedimente des Rotliegenden in Sachsen<sup>20</sup>, der V-Gehalt vieler aus Sandsteinen austretenden Erdöle weisen darauf hin, daß dieses Element in vielen Sedimenten in einer heute noch unbekannt Mineralart weit verbreitet sein muß.

Verkieselung und Einkieselung sind in dem in Frage kommenden halbariden Gebiet nach den Beschreibungen von Lisboa und Small in ähnlicher Weise vorhanden, wie diese Erscheinungen aus Südwest- und Südafrika von E. Kalkowsky<sup>21</sup>, später von E. Kaiser<sup>22</sup> und M. Storz<sup>23</sup> beschrieben worden sind.

Es muß aber betont werden, daß, obwohl von den genannten Forschern gewiß mehr als 1000 Dünnschliffe derartiger Opal-Chalcedon-reicher, aus Verwitterungslösungen entstandener Bildungen durchgesehen worden sind, Beobachtungen über

<sup>18</sup> Bei einem diabasischen Ergußgestein wäre die Bildung des beschriebenen Mineralvorkommens in den Blasenräumen des Gesteins sehr wohl denkbar.

<sup>19</sup> Hier sei erinnert an die Anreicherung von 1,34 %  $\text{ThO}_2$  in dem im Waagfluß abgelagerten Schlamm von Postyén.

<sup>20</sup> R. Schreiter, CBl. f. Min. etc. 1925. S. 214 und 242.

<sup>21</sup> E. Kalkowsky, Die Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalahari. Mitteil. a. d. Kgl. Mineralog. Museum. Dresden 1901.

<sup>22</sup> E. Kaiser, Die Diamantenwüste Südwestafrikas. 1926.

<sup>23</sup> M. Storz, Zur Petrogenese der sekundären Kieselgesteine in der südlichen Namib in E. Kaiser, Die Diamantenwüste Südwestafrikas. 1926.



Neubildungen von der hier beschriebenen Art offenbar nicht gemacht worden sind <sup>24</sup>.

Bedenkt man ferner, daß der untersuchte Opal keinerlei Bestandteile enthält, die als Rückstände eines Ausgangsgesteines angesehen werden können, und auch keinerlei Abbildungen primärer Strukturen oder Texturen, so scheint mir nach alledem die an erster Stelle diskutierte Entstehungsmöglichkeit als Absatz einer heißen Quelle die größere Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Welche Entstehung für den Opal und die in ihm auskristallisierten Mineralien auch später einmal an Ort und Stelle festgestellt werden mag, so ergibt schon jetzt auch ohne Kenntnis der näheren Umstände das beschriebene Vorkommen wichtige Tatsachen über die Bildung der drei Mineralien Anatas, Zirkon und Vanadinniobat bei sehr niedriger Temperatur und bei niedrigem Druck; denn die Bildung des Opals liegt wahrscheinlich unter 100°, jedenfalls nicht viel über 100° <sup>25</sup>. Der Druck darf auch nicht sehr hoch gewesen sein, da ein höherer Druck die Umbildung des Opals in Quarz begünstigt. Zahlenmäßige Angaben liegen hierüber nicht vor. Die genannten, im Opal gleichmäßig fein verteilten Mineralien von hohem spezifischen Gewicht können erst auskristallisiert sein, nachdem der Opal eine gewisse Konsistenz beim Abkühlen erreicht hatte, die ein Absinken der so viel schwereren Kriställchen und ein Zusammenballen in den unteren Teilen der Opalmasse verhinderte. Wir können demnach als Bildungstemperatur für die drei Mineralien etwa 50—80° annehmen.

Die obere Temperaturgrenze für das Mineral Anatas ( $\beta$ -Anatas) liegt nach A. Schroeder <sup>26</sup> bei  $624^{\circ} \pm 3^{\circ}$ .

<sup>24</sup> Bei A. Fersmann und N. Wlodawetz, Über die Erscheinungen der Silifizierung in der mittelasiatischen Wüste Karakum. C. R. A. Sc. de l'U. R. S. S., S. 145. 248. Ref. N. Jb. f. Min. 1927. II. A. S. 213 wird mitgeteilt, daß primäre Kiesel-Opal-Konkretionen von dort 0,62 %  $\text{TiO}_2$  enthalten, doch wird nicht gesagt, in welcher Mineralart das  $\text{TiO}_2$  vorliegt.

<sup>25</sup> Doelter, Handbuch der Mineralchemie. II, 1. S. 263.

<sup>26</sup> A. Schroeder, Beiträge zur Kenntnis des Feinbaues des Brookits. Zeitschr. f. Kr. 1928. 67. S. 485. 542.

Die Ausscheidung des Anatas auf den alpinen Lagerstätten fällt nach J. Königsberger<sup>27</sup> in den Temperaturbereich von 320<sup>0</sup>—240<sup>0</sup>. Zahlreich sind Angaben in der Literatur über das Vorkommen von neu gebildetem Anatas in den Sedimentgesteinen<sup>28</sup>. Meist dient scharfe kristallographische Begrenzung als Beweis für die sekundäre Bildung des Anatas. Der Grad der Abrollung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Scharfe Kanten vertragen sich bei so harten und meist winzigsten Mineralien sehr wohl mit Wassertransport<sup>29</sup>. Abgesehen davon und die sekundäre Bildung des Anatas in diesen Fällen als zu Recht bestehend angenommen, so wissen wir doch nicht genau, in welchem Zeitabschnitt nach Ablagerung dieser Sedimente, d. h. unter welchen p-t-Bedingungen die Auskristallisation dieser Anatase vor sich ging. Waren auch in den meisten der beschriebenen Vorkommen die Temperaturen keine sehr hohen, so dürfte der Druck sicherlich höher gewesen sein, als bei dem hier behandelten Opalvorkommen. H. Thürach<sup>30</sup> erwähnt Anatas aus verkieselten Hölzern von Rüdelsbrunn und Vilbel. Leider konnte ich weder in Würzburg (Min. Inst. d. Univ.) noch in Freiburg (badische Geol. Landesanstalt) die Originalstücke oder Präparate Thürach's erhalten. In dem verkieselten Holz von Gronau bei Vilbel konnte ich keinen Anatas feststellen. Die verkieselnde Substanz ist übrigens Quarz.

Ebenso niedrig wie für den Anatas müssen auch für den Zirkon (und das Vanadinnioibat) die unteren p-t-Grenzwerte liegen. Für den Zirkon, dessen obere Temperaturgrenze bei 1800<sup>0</sup> liegt<sup>31</sup>, sind derartig niedrige Bildungstemperaturen etwas völlig Neues. Obwohl er in Sedimentgesteinen ebenso wie der Anatas sehr häufig in scharfen Kristallen sich findet,

<sup>27</sup> J. Königsberger, Über alpine Minerallagerstätten. Abhandlg. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. Math.-physik. Klasse 1917. Tl. I. S. 17.

<sup>28</sup> H. Thürach, Über das Vorkommen mikroskopischer Zirkone und Titanmineralien in den Gesteinen. Würzburg 1884. Verh. Phys.-med. Ges. N. F. 18.

<sup>29</sup> Vgl. z. B. N. Jb. f. Min. etc. 1905. I. S. 365, ferner Field Museum of Natural History. Publ. 260. Geol. Series V. Nr. 2. S. 25. M. P. M. 41, S. 1—7.

<sup>30</sup> H. Thürach, a. a. O. S. 65.

<sup>31</sup> C. Matignon, N. Jb. f. Min. etc. 1925. I. S. 461.

ist er hier nie als sekundäre Bildung angesprochen worden<sup>32</sup>. Nach dem hier beschriebenen Vorkommen von Piracuruca muß eine sekundäre Bildung von Zirkon in Sedimentgesteinen durchaus möglich erscheinen.

Die Synthese des Zircons auf wässerigem Wege gelang bisher nur bei höheren Temperaturen (etwa 500<sup>0</sup>) und Drucken<sup>33</sup>. Auch der Zirkon der alpinen Minerallagerstätten ist bei höheren Temperaturen (oberhalb 400<sup>0</sup>) und höherem Druck gebildet worden.

Schließlich gehören auch die Niobate nach unseren bisherigen Kenntnissen der intrusiv-magmatischen Mineralabfolge an, also höheren Druck- und Temperaturbereichen. Die Beobachtung der Bildung eines Niobats in dem p-t-Bereich des Opals berechtigt dazu, auch für diese Mineralgruppe die unteren p-t-Grenzwerte bedeutend herabzusetzen.

Anhangsweise sei noch auf die Kristalltracht des Anatas eingegangen. In neuerer Zeit hat sich vor allem R. L. Parker<sup>34</sup> mit dem Formenreichtum des Anatas, mit Fragen der Persistenz, des Habitus und der Tracht desselben beschäftigt.

Die in dieser Hinsicht an den Anatasen von Piracuruca gemachten Beobachtungen fügen sich, wie zu erwarten, in das von R. L. Parker auf Grund umfassendster Erhebungen gezeichnete morphologische Bild vollkommen ein. Die Tracht der Anatase von Piracuruca wird bestimmt durch die meist stark überragende Entwicklung von 001 und durch die Ausbildung in der Ebene der horizontalen Achsen. Wie eine Durchsicht der Literatur erkennen läßt, ist diese basale Tracht für die bei niedriger Temperatur (Zersetzung von Ti-haltigen Mineralien) gebildeten Anatase charakteristisch, ist also der minerogenetisch jüngere Trachttypus. Wie schon G. Kalb<sup>35</sup> betont, spielt bei der Trachtentwicklung die Bildungstemperatur eine wesentliche Rolle<sup>36</sup>. Gerade der Anatas bietet hierfür ein schönes Beispiel. Der bei höherer Temperatur gebildete

<sup>32</sup> H. Thürach, a. a. O. S. 19.

<sup>33</sup> Doelter, Handbuch II, 1. S. 148/49.

<sup>34</sup> R. L. Parker, Zeitschr. f. Krist. 1923. 58 und 59 und Schweiz. Min.-Petr. Mitt. 1923. 3. Alpine Minerallagerstätten.

<sup>35</sup> G. Kalb, CBl. f. Min. etc. 1923. S. 419.

<sup>36</sup> Vgl. auch Fr. Raatz, Kristalltracht der Orthoklase. Akad. d. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl. 1924. 61. S. 194.

Anatas (z. B. der alpinen Minerallagerstätten) zeigt die pyramidale Tracht, der eindeutig bei niedriger Temperatur entstandene Anatas zeigt den basalen Trachttypus.

Chemische Einflüsse dagegen scheinen in erster Linie für den mehr oder minder großen Formenreichtum, also für den Habitus, von Bedeutung zu sein. Ein Vergleich der Binnentaler Anatasvorkommen mit solchen des St. Gotthardgebietes, von Oisans, Salzburg, Tirol, Minas Geraes in Brasilien u. a. m. zeigt dies ganz deutlich.

Mit dieser Betonung der Bildungstemperatur für die Kristalltracht steht nicht in Widerspruch, daß von alpinen Minerallagerstätten auch gelegentlich tafelige Anatase gemeldet werden<sup>37</sup>. Es handelt sich dann eben um Bildungen verschiedener Temperaturbereiche. Leider sind die Altersfolgen dieser Mineralien häufig nicht genau angegeben, wohl auch nicht immer aus einer Mineralstufe ableitbar.

Jedenfalls ist der Anatas ein neues Beispiel für diejenige Reihe von Mineralien, die wie Apatit und Quarz (Chalcedon) bei höherer Temperatur nach c gestreckt sind, während bei niedriger Temperatur das Wachstum senkrecht zur Hauptachse die Kristallgestalt bedingt.

### Zusammenfassung.

1. Es wird ein Vorkommen von Anatas, Zirkon und einem wahrscheinlich neuen Mineral, einem Vanadinniobat seltener Erden, in Opal beschrieben.

2. Es ergibt sich aus diesem Vorkommen die Notwendigkeit, die untere p-t-Bildungsgrenze für diese Mineralien weit über die bisherige Annahme hinaus herunterzuverlegen.

3. Die am Anatas zu beobachtenden morphologischen Verhältnisse fügen sich dem bisher bekannten Bilde über Persistenzformen, Kombination der Formen, Entwicklungszonen u. a. m. durchaus ein. Die Tracht ist tafelig und ein neuer Hinweis darauf, daß die Bildungstemperatur von entscheidendem Einfluß auf die Kristalltracht ist.

<sup>37</sup> z. B. vom Pfitscherjoch, in Gassner, Mineralien Tirols. 1913. Innsbruck, auch E. Hugi, Über einige Gesteins- usw. Vorkommnisse des Wasserstollens des Kraftwerkes Amsteg (Uri). Schweiz. Min.-Petr. Mitteil. 1923. 3. S. 295.

Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut  
der Universität Bonn.

**80. Über die Aragonite aus Drusenräumen nieder-  
rheinischer Basalte.**

Von

**KURT OBENAUER.**

Mit 2 Textabbildungen und 1 Textbeilage.

---

In seiner Monographie der Mineralien der niederrheinischen Vulkangebiete erwähnt R. Brauns bei der Behandlung des Aragonits, daß eine genaue kristallographische Untersuchung des Minerals jener Fundorte noch ausstände. Es gereicht mir zur großen Ehre, mit der vorliegenden Arbeit einen kleinen Beitrag zu der Festschrift anlässlich des 70. Geburtstages Herrn Geheimrat Brauns liefern zu dürfen und gleichzeitig eine kleine Ergänzung zu seinen auch auf diesem Gebiete umfangreichen Arbeiten bringen zu können.

Zur Ausführung der Untersuchung wurden 50 Kristalle auf dem zweikreisigen Goniometer durchgemessen, die von 21 verschiedenen Drusen stammen. Die Drusen selbst wurden teils gleichen, teils verschiedenen Fundorten entnommen und liegen in der Sammlung des Mineralogischen Institutes in Bonn. Sie stammen aus den Basalten des Lyngsberges bei Mehlem, des Finkenberges bei Beuel, vom Dattenberg und Odenfels bei Linz, von Ramersdorf, Leubsdorf und Oberkassel. Von manchen Drusen konnte nur ein Kristall vermessen werden, da die meisten Individuen radialstrahlig verwachsen, und gut vermeßbare Einzelkristalle verhältnismäßig selten waren. Aus diesem Grunde konnten Fundortpersistenzen nicht berechnet werden. Im folgenden sollen die

Drusen und die Paragenese der Aragonite, sowie ihr Habitus und ihre Tracht<sup>1</sup> kurz besprochen werden.

Vorherrschend an mineralischen Bildungen ist das Brauneisen zu nennen, das in den meisten Fällen die Drusenwände bekleidet oder als Brauneisenstein in Knollen zwischen den Aragoniten oder auf ihnen sitzt. Teilweise sind sie auch davon überkrustet. Gut beobachtbar ist dies in den Drusen des Finkenberges, Lyngsberges, sowie bei den Linzer und Ramersdorfer Vorkommen. Als weiterhin oft auftretendes Mineral ist der Kalkspat zu erwähnen, der meist sinterartige Überzüge bildet, manchmal in zwei verschiedenen Generationen vorkommt und von einer graugrünen Verwitterungsschicht überzogen ist. In manchen Fällen entsteht er durch Umwandlung des Aragonits. Einmal wurde Eisenspat als kristalliner Überzug über einen Aragonitdrilling (4) in einer Drusenausfüllung des Dattenberges bei Linz beobachtet. Ebenso selten, nur einmal, kam als paragenetisches Mineral Eisenglimmer in einer Druse des Finkenberges bei Beuel vor. Der Basalt, der die Drusen beherbergt, ist meist in ihrer Umgebung nicht mehr frisch, sondern durch Verwitterungslösungen braun gefärbt und oft mit Brauneisenadern durchzogen. Die Größe der Drusen schwankt zwischen einigen Zentimetern und mehreren Dezimetern.

Was den Erhaltungszustand der Aragonite betrifft, so sind sie, je kleiner, um so besser ausgebildet und zur Messung geeigneter. Je größer sie werden, desto mehr sind die Flächen durch eindringende Lösungen angefressen und getrübt, so daß im Goniometer nur schwer oder überhaupt kein Bild zu erhalten war. Besonders stark angegriffen waren meistens die Köpfe der Individuen, was sehr gut an einigen Vorkommen vom Dattenberg bei Linz an zentimetergroßen Kristallen zu beobachten war. Die Verwitterung und Umwandlung beginnt an der Spitze und greift dann weiter in das Innere des Kristalls ein, so daß bei Drillingen nur das pseudohexagonale Prisma stehen bleibt, und in einem Fall im Innern des Kristalls eine schmale Wand nach (110) zurückbleibt. Die kleineren Kri-

---

<sup>1</sup> Habitus stets als Flächenkombination, Tracht als Ausbildungsweise der einzelnen Flächen aufgefaßt.

Tabelle 1. Verzeichnis aller an den gemessenen Kristallen gefundenen Flächen inkl. Vizinalflächen.

Kristall Nr.	110	010	011	111	112	334	331	551	123	120	140	150	160	4-13-0	350	570	970	540	310	031	021	032	100	
1	x	x		x												x								
2	x	x		x																				
3	x	x		x																	x	x		
4	x	x													x									
5	x	x		x	x																			
6	x	x		x																				
7	x	x		x																				
8	x	x		x																				
9	x	x		x																				
10	x	x	x																					
11	x	x								x	x													
12	x	x																						
13	x	x	x							x	x				x									
14	x	x									x													
15	x	x																						x
16	x	x		x																				
17	x	x		x																				x
18	x	x		x															x					x
19	x	x																						
20	x	x													x									
21	x	x		x						x														
22	x	x	x																					
23	x	x													x									
24	x	x																						
25	x	x													x									
26	x	x																						
27	x	x									x													
28	x	x													x									
29	x	x													x									
30	x	x													x									
31	x	x																						
32	x	x	x		x																			x
33	x	x			x																			
34	x	x																						
35	x	x																						
36	x	x																						
37	x	x	x												x									
38			x							x														
39	x		x							x														x
40	x	x																						x
41	x	x													x									
42	x	x																						
43	x	x	x												x									
44	x	x	x																					
45	x	x																						
46	x	x																						
47	x	x																						
48	x	x																						
49	x	x																						x
50	x	x																						

Man erkennt sogleich das überwiegende Auftreten von Flächen in der Prismenzone und von diesen besonders (010) und (110), die sozusagen nie fehlen. Eine Persistenztablette für alle Flächen, denen kein vizinaler Charakter zukommt, bietet sich folgendermaßen:

Flächen	Persistenzwerte	Flächen	Persistenzwerte
110	98 %	112	6 %
010	94 „	120	6 „
011	18 „	970	6 „
111	18 „	310	6 „
160	16 „	551	4 „
021	10 „	123	2 „
140	8 „	031	2 „
540	8 „	032	2 „
		100	2 „





stalle, die sich meistens unterhalb einer Länge von 5 mm und einer Breite von 1,5 mm halten, zeigten sich für die Messung geeigneter; und unter ihnen waren jene vorzüglich brauchbar, die sich aus einer verwachsenen Gruppe heraushoben und das in vielen Fällen nicht vorhandene Kopfbild zeigten. Denn diese spießig-prismatisch ausgebildeten Individuen wachsen oft von einer Drusenwand zur andern. Wie auf Tabelle 1 ersichtlich, sind recht verschiedene Formen beobachtet worden, von denen aber außer 4 oder 5 besonders hervortretenden Flächen die anderen eine kleinere Rolle spielen oder nur von Vizinalen herkommen.

Während sich die meisten Flächenwinkel bereits bei Hintze (3) oder Goldschmidt (2) fanden, mußten doch einige Flächen, besonders diejenigen, die vizinalen Charakter hatten, berechnet werden. In einigen Fällen weichen die berechneten und die gemessenen Werte um fast den ganzen, innerhalb der Fehlerquellen gestatteten Wert ab; das rührt daher, daß die im Goniometer beobachteten Signale von einer Fläche der Prismenzone zur anderen ganze Lichtbänder bildeten und die Einstellung auf das Hauptsignal erschwerten.

Die Werte lauteten:

Flächen	Bezugsflächen	Winkel gemessen	Winkel berechnet
4 . 13 . 0	010	11° 50'	11° 15' 30''
140	010	9° 3'	8° 50' 40''
150	010	6° 42'	7° 5'
160	010	5° 50'	5° 55' 10''
310	110	11° 29'	11° 25' 30''
350	010	44° 2'	43° 57' 30''

Man erkennt auf Abb. 1, daß sich die Vizinalflächen um die beiden trachtbestimmenden Flächen (010) und (110) scharen. Besonders viele vizinale Flächen weisen die Individuen an den einzelnen Aggregaten auf, wenn sie aus der Masse heraus weiter gewachsen sind. Als trachtbeherrschend wurden schon (110) und (010) erwähnt, und so kann man im wesentlichen drei verschiedene Kristallausbildungen unterscheiden:

1. Den Typus  $P_{1\bar{1}0}^c$  (5), zu dem die meisten kleinen Kristallindividuen gehören und der in Abb. 2 wiedergegeben ist. Minimale Abweichungen der unterdrückten Flächen, oft um

30—50' von dem senkrechten Zonenverband, lassen die Kristalle schwach pyramidal erscheinen. Jedoch sind diese Abweichungen in der Regel so klein, daß sie nicht berücksichtigt wurden.

2. Den ausgesprochen säuligen Typus, zu dem jedoch in der Hauptsache die Drillinge des Dattenbergs und Odenfels

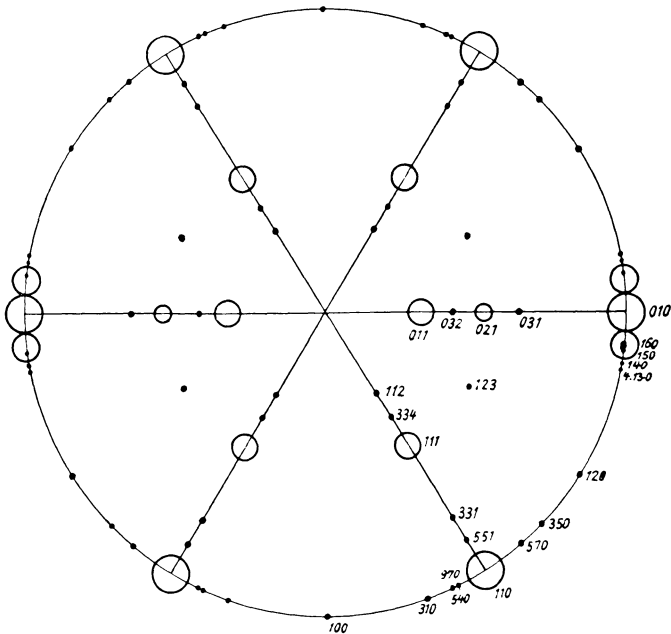


Abb. 1. Stereographische Projektion aller gefundenen Flächen.

bei Linz gehören; jedoch auch kleinere kopflose Individuen aus strahligen Aggregaten.

3. Den pyramidalen Typus, bei dem Längs- und Querprismen vorherrschen und zu dem sowohl Zwillinge nach 110 und Drillinge gehören. Einige Drusen des Finkenbergs zeigen diese Individuen.

4. Den Biliner Typus, etwa  $P_{110}^c \pm 010$  (5), zu dem nur einige Kristalle und Zwillinge nach (110) und ( $1\bar{1}0$ ) gehören, die von Ramersdorf und einer Druse des Finkenbergs stammen. Es handelt sich meistens um große, gut ausgebildete Kristalle.

Um zu zeigen, welche Persistenzwerte die einzelnen Flächen in den Drusen zeigen, seien zwei Drusen herausgegriffen, von denen die eine sich am Finkenberg, die andere am Lyngsberg fand. Es ergibt sich für die

Druse 1. Finkenberg.		Druse 2. Lyngsberg.	
110	100 %	110	100 %
010	100 „	010	100 „
970	28 „	111	57 „
160	28 „	350	
011	} je 14 %	021	} je 14 %
021			
112			
140			
		4 . 13 . 0	
		112	

Was die Zwillingsbildung anbetrifft, so ist es bei den größeren Individuen leicht zu sehen, daß hier Verzwilligungen von 2, 3 und 4 Individuen vorliegen. Besonders die pseudohexagonalen Kristalle aus Drusen des Dattenberges bei Linz zeigen die Verdrillingung im Dünnschliff  $\perp c$  durch Auftreten von Zwillingslamellen (s. auch Fig. 31, 32, in lit. 1). Dazu kommt noch ein gewisser schaliger Aufbau der Individuen in manchen Fällen. Bei den kleineren und kleinsten Individuen, die sich teils am Finkenberg und am Lyngsberg fanden, ist makroskopisch ein Zwillingsbau nicht festzustellen und die Kristalle sehen wie Einzelkristalle aus. Da sich aber Aragoniteinlinge so selten fanden und bei diesen kleinen Kristallen nicht selten die stereographische Projektion auf Zwillingsbau nach (110) hinwies, so möchte man bei dem vorliegenden Material wohl nicht an Aragonit-Einlinge denken. Als wohl möglich kann allerdings gesagt werden, daß der plattige Typus am öftesten nach 110 verzwilligt ist, daß die Drillingsbildung öfters bei größeren Kristallen vorherrscht und die Vierlingsbildung nur selten ist. Vergleicht man das Vorkommen mit anderen Aragonitvorkommen, so lassen sich mancherlei Ähnlichkeiten feststellen. Der Biliner Typus ist bereits erwähnt worden; er wird von einigen Individuen (Ramersdorf, eine Druse vom Finkenberg) vertreten. Viel Ähnlichkeit mit der Typenaufstellung der vorliegenden Mit-

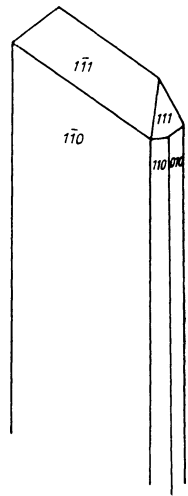


Abb. 2.  
Typus des Aragonits vom Lyngsberg.

teilung hat die Arbeit von A. Liffa (6). Auch ihm lagen Aragonite aus Basaltdrusen vor, die er in vier verschiedene Typen einteilt, welche mit der hier aufgeführten manche Ähnlichkeiten haben. Die Feststellung, daß größere Individuen oft Drillinge und Vierlinge bilden, während die kleineren oft einfach nach (110) verzwilligt sind, ist auch von ihm gemacht worden. Im Gegensatz zu seinen oft gestreiften Prismenflächen sind die hier vorliegenden Kristalle von den Hauptflächen 110 und 010 als meist glatte, gut ausgebildete Begrenzungselemente umgeben. Eine gelegentliche horizontale Streifung von 110, die aus treppenartigen Vizinalflächen nach (111) besteht, macht bei den sehr kleinen Kristallen den Eindruck pyramidalen Wachstums. Solche Oberflächenformen konnten jedoch nur auf den größeren plattigen Individuen von 4—5 mm Länge beobachtet werden. U. d. M. lassen sich sehr kleine Flüssigkeitseinschlüsse an einigen der kleinen Kristalle feststellen.

#### Zusammenfassung.

Aus Drusen niederrheinischer Basalte wurden 50 Aragonitkristalle gemessen und als neue, meist vizinale Flächen (4.13.0), (140), (150), (160) und (350) errechnet. Es werden vier verschiedene Trachten unterschieden und die Persistenzwerte für alle Flächen aufgestellt. Einzelkristalle konnten mit Sicherheit nicht festgestellt werden, dagegen treten meist Zwillinge nach 110, dann Drillinge und Vierlinge auf. Das Vorkommen wird mit ähnlichen, in böhmischen und ungarischen Basaltlaven auftretenden Aragoniten verglichen.

Für die freundliche Anregung und Unterstützung, die mir durch Herrn Dr. Chudoba angediehen ist, möchte ich auch hier meinen besten Dank aussprechen.

#### Literaturverzeichnis.

1. R. Brauns: Die Mineralien der niederrh. Vulkangebiete. Stuttgart 1922.
2. V. Goldschmidt: Atlas der Kristallformen. Heidelberg 1913.
3. C. Hintze: Handbuch der Mineralogie. I. Bd. 3. Abt. 1. Hälfte.
4. M. Bauer: Beiträge zur Mineralogie. IV. Reihe. N. Jb. f. Min. etc. 1886. I. 62.
5. K. Chudoba: Zur morphologischen Typisierung der verschiedenen Kristalltrachten. Cbl. f. Min. etc. 1930. A. Nr. 8. 334—338.
6. A. Liffa: Neues Aragonitvorkommen in Korlat, Comitatus Nogrod. Zeitschr. f. Krist. 47. 249—262.

Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut  
der Universität Bonn.

79. Über die Feldspäte der „Sanidinite“  
aus dem Laacher Seegebiet.

Von

KARL CHUDOBA.

Mit 7 Textabbildungen und 3 Tabellen.

	Inhalt.	Seite
Einleitung . . . . .		443
I. Allgemeiner Teil . . . . .		445
A. Methodisches . . . . .		445
B. Besonderheiten der Verzwilligung . . . . .		447
a) Morphologische und optische Veränderungen . . . . .		447
b) Chemismus . . . . .		453
C. Zwillingsgesetze . . . . .		453
II. Besonderer Teil . . . . .		454
A. Die Feldspäte der Sanidingesteine . . . . .		454
B. Die Feldspäte der Nosean- und Hauyngesteine . . . . .		471
Zusammenfassung . . . . .		473
Literaturverzeichnis . . . . .		474

**Einleitung.**

Durch mikroskopische Untersuchungen an Auswürflingen aus dem Laacher Seegebiet einschließlich der Umgebung des Wehrer Kessels hat R. Brauns nachgewiesen (4), daß viele dieser Auswürflinge aus kristallinen Schiefen hervorgegangen sind. Durch Verfolgung der Umwandlungen resultierte die Anschauung, daß aus kristallinen Schiefen Cordieritgesteine, Sanidingesteine und schließlich „Sanidinite“ hervorgehen können. Die tiefgehenden Änderungen im ursprünglichen Mineralbestand wurden durch die Einwirkung hoher Temperatur ausgelöst, wobei die Umwandlungen sowohl von einer

Stoffwanderung, als auch von einer Stoffzufuhr, besonders von Alkalien, begleitet waren.

Nach dem Mineralbestand und nach ihrer Abkunft werden die unter dem Sammelnamen Sanidinit zusammengefaßten Auswürflinge nach R. Brauns (l. c. 95) unterschieden in:

1. Sanidingesteine, welche die Sanidinite im engeren Sinne umfassen und die bisweilen roten Granat, häufiger Korund und Sillimanit enthalten und deren „Feldspat vorwiegend ein natronhaltiger Sanidin (Kryptoperthit, seltener Mikroperthit) ist“, ferner Cordierit-, Hypersthen-, Spinell- und Korundgesteine. Sie sind Abkömmlinge von kristallinen Schiefen.

2. Noseangesteine, natronreiche Gesteine (Sanidinit, Noseanit), deren „Feldspat ein natronreicher Kryptoperthit und Mikroperthit ist“ und die außer diesem Nosean, seltener Nephelin und Cancrinit enthalten, oft Zirkon, braunen Granat, dann Orthit, Pyrrhit u. a. seltene Mineralien. Sie sind Abkömmlinge von Nephelin- und Cancrinitseyeniten.

3. Hauyngesteine, die außerdem reich sind an Titanit, Augit, Hornblende und kalkreicheren Mineralien, welche in den beiden anderen Gruppen fehlen. Dieser Mineralgehalt kommt den Laacher Trachyten zu. Nachweisbare genetische Beziehungen zu diesen fehlen.

In den Sanidiniten treten auch vielfach „Kalknatron-Feldspäte“ auf, welche gelegentlich von R. Brauns und seinen Schülern angeführt, aber nicht näher untersucht wurden. Bei Durchsicht der umfangreichen Dünnschliffsammlung der verschiedenen pyrometamorph entstandenen Sanidinite beobachtete ich nun einige ungewöhnliche Ausbildungen und Veränderungen der Plagioklase, welche einer eingehenderen Untersuchung wert waren. Auf manche Eigen- und Besonderheiten hat Herr Geheimrat Brauns meine Aufmerksamkeit gelenkt.

Die Herausgabe eines Festbandes zum 70. Geburtstage des um die wissenschaftliche Erforschung des Laacher Seegebietes so hochverdienten Geheimrates Brauns gab mir den willkommenen Anlaß, die ersten Resultate dieser Feldspatuntersuchungen als kleinen Beitrag seinen umfangreichen und wertvollen Arbeiten über obiges Gebiet anzugliedern. Ich freue

mich, daß mir auch dadurch Gelegenheit gegeben ist, Herrn Geheimrat Brauns für mannigfache Anregungen, welche sich auf die Genesis und auf die interessanten petrographisch-geologischen Verhältnisse des Laacher Seegebietes bezogen, herzlichst danken zu können.

Der Zweck der Feldspatuntersuchungen war ein mehrfacher. Vor allem interessierte die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Plagioklase, welche mit Sanidin vergesellschaftet auftreten, aber auch die Frage, ob irgendwelche Zusammenhänge zwischen Anorthitgehalt und den begleitenden, in ihrer Zahl und in ihrem Chemismus so variierenden Mineralien, vorhanden ist. Auf diesem Wege hoffte ich, in den Plagioklasen eventuell Hinweise auf die Zugehörigkeit eines Sanidinitauswürflinges zu einer der eingangs erwähnten drei Gruppen zu erhalten. Die eigenartigen Bildungs- und Umbildungsvorgänge der in den Sanidiniten auftretenden Mineralkomponenten ließen weiter auch bei den Feldspäten mancherlei Besonderheiten erwarten, welche sowohl in morphologischer als auch in optischer Richtung vermutet wurden.

Der erste Teil der Abhandlung behandelt vornehmlich die morphologischen und optischen Untersuchungsergebnisse der Feldspäte. Im zweiten Teil werden die verschiedenen Auswürflinge in der Reihenfolge der obigen Sanidiniteinteilung, besonders die der ersten Gruppe, besprochen.

Erwähnenswert bleibt noch, daß die Zahlen bei den verschiedenen Feldspäten die Dünnschliffnummern angeben. Diese beziehen sich auf den neuen, i. J. 1915 von R. Brauns angelegten Dünnschliffkatalog des Instituts, während die in Klammern beigefügten Zahlen der älteren Bezeichnung entsprechen.

## I. Allgemeiner Teil.

### A. Methodisches.

Für die Untersuchung und Bestimmung der Plagioklase erwies sich als äußerst vorteilhaft die von A. Rittmann vorgeschlagene Zonenmethode (11). Sie gestattete in den meisten Fällen nicht nur die annähernde Festlegung des Anorthitgehaltes eines Plagioklases, sondern auch eine rasche Orientierung über die vorhandenen Zwillingsgesetze.

Bei der Einstellung auf die Spaltrisse nach P (001) ist oft äußerste Vorsicht notwendig gewesen, da bei den oft kleinen Individuen Absonderungsrisse geradlinigen Verlauf zeigten. Verwechslungen führen natürlich zu unrichtigen, unverwendbaren Resultaten. Manche Schnitte, deren Zwillingsebene unter einem größeren Winkel zur Mikroskopachse geneigt war, wurden durch Senkrechtstellung der Zwillingsebene (also in die Richtung der Mikroskopachse) in ihrem Querschnitte oft recht schmal. Dadurch wurde auch die Einstellung auf die Spaltrisse nach P (001) recht ungenau. Diese müssen aber genau erfaßt werden, weil jede Abweichung Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Anorthitgehaltes nach der Zonenmethode mit sich bringt. Darum wurde häufig der umgekehrte Weg eingeschlagen. Zuerst erfolgte in dem noch ungeneigten Schriff die Einstellung der Spaltrisse, dann erst die der Zwillinglamellen. Die gemessenen Anorthitgehalte hatten auf diese Art einen wesentlich geringeren Fehlerquellenwert.

Die richtige Einstellung der Zwillingsebene in die Blickrichtung des Mikroskopes hat ebenfalls ihre Schwierigkeiten. Wenn nicht polysynthetische Zwillinglamellen vorliegen, können sonst ausgezeichnet verwendbare Querschnitte kaum zur Vermessung verwendet werden. Für Zwillinge nach dem Albitgesetz ist die Einstellung auf Spaltrisse nach M (010) gut brauchbar, sonst wurde mit Hilfe eines Aufsatznicols eine günstigere Einstellungsmöglichkeit gesucht. Da nach der Zonenmethode von A. Rittmann die Bestimmung des vorhandenen Zwillinggesetzes auf Grund der Gleichheit und Ungleichheit des Auslöschungswinkels im Bezug auf die Zwillingsebene erfolgt, wurde der Zwillingsebeneneinstellung ein besonderes Augenmerk zugewendet. Verzwilligungen nach dem Karlsbader Gesetz wären sonst kaum von jenen nach dem Albit-Ala-B-Komplex, Zwillinge nach dem Albit-Karlsbad-Komplex kaum vom Ala-B-Gesetz, zu unterscheiden gewesen.

Die Optik monokliner Feldspäte war oft schwierig zu ermitteln, da oft nur körnige, ganz unregelmäßig begrenzte Individuen vorlagen. Es wurden dann die Spaltrisse nach P (001) und M (010) zur Orientierung verwendet, wobei die Schwingungsrichtung nach  $n_a'$  für die Zone des aufrechten



Prisma charakteristisch war. Die genaue Einstellung der verschiedenen Schwingungsrichtungen ermöglichte dann auch die Unterscheidung der monoklinen Alkalifeldspäte von denen trikliner Ausbildung (5).

Zur Kontrolle und bei größeren Plagioklasen erfolgte die Bestimmung des Anorthitgehaltes nach der von L. Duparc und M. Reinhard (7) ausgearbeiteten Methode mit Hilfe der Darstellung in stereographischer Projektion.

## B. Besonderheiten der Verzwilligung.

Als äußere Faktoren für die Beeinflussung der Zwillingslamellen bei den Plagioklasen und für ihre sekundäre Bildung kommen bei den Auswürflingen weniger rein mechanische Kräfte in Frage, als vielmehr alle jenen Wirkungen, welche in Gefolgschaft einer Temperaturerhöhung auftreten. Die Folgerscheinungen können gelegentlich den Eindruck hervorrufen, als würden sie einer rein mechanischen Kräfteäußerung ihre Entstehung verdanken. Die Sanidinite sind Bildungen der Pyrometamorphose (3) und diese bewirkte Umwandlungen, welche durch hohe Temperaturen unter verschiedener Mitwirkung von Alkalidämpfen ausgezeichnet sind. Dynamometamorphe Beeinflussungen kommen seltener in Frage, scheinen aber lokal doch einige Bedeutung zu haben.

### a) Morphologische und optische Veränderungen.

Idiomorphe Plagioklase fehlen den bisher untersuchten Sanidiniten fast ganz. Körnige, seltener hypidiomorphe Individuen herrschen vor.

Die Einwirkungen hoher Temperaturen lassen sich mannigfach nachweisen. Anschmelzungen sind häufig zu beobachten und braunes bis gelbliches Glas umgibt dann die durch Einbuchtungen und Korrosionsränder charakterisierten Plagioklasrelikte.

Für die Alkalifeldspäte ist erwähnenswert, daß neben einer körnigen Ausbildung eine häufig radialstrahlige, büschelförmige Anordnung der einzelnen, ganz unregelmäßig begrenzten und oft ineinander verzahnten Individuen zu beobachten ist. Diese eigentümliche Struktur deutet auf einen besonderen Bildungsvorgang.

Anschmelzung und Glasbildung kann verschiedene Störungen in den Feldspatindividuen verursachen. Besondere Beeinflußbarkeit besitzen die Plagioklase, welche den hierbei auftretenden Spannungen mancherlei Veränderungen verdanken. Diese können nun optischer Natur sein oder aber den Aufbau des Kalknatronfeldspates, besonders die Zwillinglamellen treffen. Letztere sind von vielfachem Interesse, da sie zu „Schiebelamellen“ führen, die sekundärer Natur sind und oft ein Aussehen haben, als würden sie auf rein mechanische Kräfte zurückzuführen sein. Es sind jedoch oft nur äußere Faktoren, welche in Gefolgschaft einer Temperaturerhöhung auftreten und einen anderen Eindruck hervorrufen.

„Schiebelamellen“ hat auch E. Baier (1) beobachtet. Nach ihm können ganz unabhängig von der inneren Energie des Gesamtkristalls Lamellierungsvorgänge vor sich gehen, die in Form von Schiebungen dem Kristall von außen durch mechanische Beanspruchungen aufgezwungen werden. Besonders die feinen, sehr langen, meist außerordentlich gleichmäßig ausgebildeten Lamellen hält Baier für solche Einschiebeglieder. Ihre Bildung verdanken sie einer hohen Temperatur, wobei der Kristall allseitig von Gestein umgeben ist und demnach seine äußere Form nicht mehr ändern kann. Hierbei können die von außen aufgezwungenen Spannungen, und die inneren, energetischen Forderungen des Kristalls zur Zwillinglamellierung führen.

Die Abhängigkeit der sekundären Verzwilligung von der Temperaturerhöhung scheint nur in manchen Sanidinen besonders deutlich zu sein. So ist aus I 398 eine Verzwilligung bekannt, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zwillinglamellen stets an den deutlichen Spaltrissen nach P (001) absetzen und sich dann, um einen gewissen Betrag verschoben, jenseits des Spaltrisses wiederum fortsetzen, wobei diese Lamellen ihrer Zahl und Ausbildung nach mit den abgesetzten Lamellen in keinem Zusammenhang stehen. Für diese Art der Verzwilligung möchte ich den Namen „Staffelbruchverzwilligung“ vorschlagen. Wahrscheinlich haben sich durch eine Temperaturerhöhung erst die Spaltrisse nach der Basis gebildet und dann, bei Übertragung auf den inneren Aufbau, durch weitere mechanische Beanspruchung von außen,

wie Spannungen im oben angedeuteten Sinne die scharfen Zwillingslamellen. Die Spaltrisse waren Inhomogenitätsstreifen im Kristall und sie bedingten, daß die in der homogenen Feldspatmasse ausgelösten Verzwilligungen an ihnen eine Unterbrechung erfuhren. Hierbei braucht nicht angenommen zu werden, daß die Zwillingslamellen in einer langsamen Aufeinanderfolge gebildet wurden. Die Verzwilligung kann an mehreren Stellen gleichzeitig ausgelöst worden sein, hat aber jeweils an den Spaltrissen ihre Begrenzung gefunden. Tatsächlich ist auch niemals ein Übergreifen der Zwillingslamellen über die erwähnten Spaltrisse beobachtbar. — An eine Verschiebung ursprünglich vorhandener Zwillingslamellen entlang der vorhandenen Spaltrisse ist hierbei nicht zu denken. — Der Verband der Plagioklase ist vollkommen ungestört und die Struktur der einzelnen Begleitminerale ohne Beanspruchungsmerkmale.

Besonderer Art sind die sog. „Wellenlamellen“. In vielen Dünnschliffen, besonders aber in I,907 sind neben gradlinig

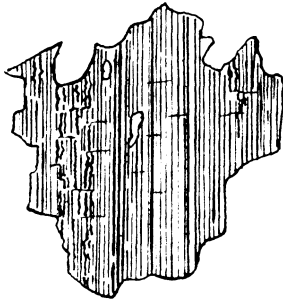


Abb. 1. Wellenlamellen.

verlaufenden Zwillingslamellen solche von äußerst feinwelliger Natur vorhanden. Sie treten vor allem randlich auf und werden wohl auch auf Spannungen zurückgeführt werden müssen, welche im Inneren des Plagioklases diese Ausbildung verursacht haben. Die Wellenlamellen setzen oft an Spaltrissen nach P ab und nach einer kleinen seitlichen Verschiebung finden sie ihre Fortsetzung (Abb. 1).

Durch äußere mechanische Beanspruchungen können auch Änderungen eintreten, welche ein vorhandenes Zwillingsgesetz

in ein anderes umformen. Welcher Art hierbei die innere Umlagerung der Plagioklase und ihrer Optik ist, kann vorläufig nicht ausgesagt werden. Die Äußerung einer von außen ausgelösten Veränderung ist aber eindeutig nachweisbar und durch den Wechsel der Auslöschungsschiefen erfaßbar. Ein Beispiel möge diesen beobachteten Fall erläutern.

Im Sanidinit vom Dachsbusch II, 876 treten wasserklare Plagioklase auf, die scheinbar vollkommen ungestört sind. Unter anderen ist ein Plagioklas vorhanden, der in Abb. 2 festgehalten ist. Entlang eines einzigen unregelmäßigen Spaltrisses nach P (001) ist eine Verschiebung der breiten Zwillinglamelle 1 nach 1' zu sehen. Eine im linken Teil des Feldspates vorhandene schmälere Zwillinglamelle 2 und 2' zeigt vom unregelmäßig verlaufenden Spaltriß ab eine schwache Verbiegung, welche mit der Entfernung von der Störungslinie an Krümmung zunimmt. Zwischen gekreuzten Nicols verhalten sich nun diese beiden Lamellensysteme verschieden. Während 1 und 1' in Auslöchungsstellung stehen, ist von der schmälern Zwillinglamelle nur der obere Teil, nämlich 2, in gleicher Auslöschung. Im unteren Teil, in 2', ist Aufhellung und im Mittelstück bei Drehung des Objektisches eine deutlich undulöse Auslöschung. 1 und 2 stehen im oberen Teil des Kristalles mit 3 in Zwillingstellung nach dem Karlsbader Gesetz. Die Auslöschungswerte sind in der Tabelle I eingetragen.

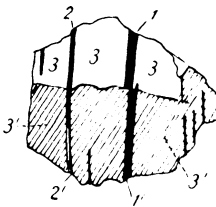


Abb. 2.  
Durch äußere Beanspruchung erfolgte Umformung eines Zwillinges.

Für die untere Hälfte des Plagioklases hat 1' mit 1 gleiche Auslöschung, während 2' durch ein undulöses Verhalten keinen einheitlichen Auslöschungswert besitzt. Auffallend ist nur, daß für 3 und 3' keine gemeinsamen Schwingungsrichtungen vorliegen. Eine Verschiebung der beiden Teile ist nur an der breiten Lamelle 1 beobachtbar, sonst ist aber eine vollkommene Kontinuität gewahrt, die auch darin ihren Ausdruck findet, daß die auseinandergerissenen Teile von 1

Tabelle I.

Individuum	Auslöschung	Zwillingsgesetz	Anorthitgehalt
1	$-3^{\circ}$	1 und 2 mit 3 Karlsbader Gesetz	26 %
2	$-3^{\circ}$		
3	$+9^{\circ}$		
1'	$-3^{\circ}$	1' und 3' Albit-Ala-B-Komplex	26 %
2'	undulös		
3'	$+3^{\circ}$		

in gemeinsamer Auslöschungsstellung vorhanden sind. Für 3 wird ein durchaus einheitlicher Auslöschungswinkel von  $3^{\circ}$  beobachtet, der gleiche wie in 1. Für die Verzwilligung der oberen Hälfte gilt, daß die Auslöschungen  $e_1$  und  $-e_2$  im Verhältnis  $e_1 > -e_2$  stehen. Nach Rittmann (l. c. S. 30) entspricht diesen Größen das Karlsbader Gesetz. Bei der unteren Hälfte ist  $e_1 = -e_2$ . Für dieses Gesetz kommt sowohl das Albit-Ala-B, als auch das Albitgesetz in Betracht. Nachdem keine normale Hemitropie festgestellt wurde, schaltet sich das letztere Gesetz aus und 1' und 3' sind nach dem Albit-Ala-B-Komplex verzwilligt.

Im vorliegenden Kristall ist daher durch äußere Faktoren eine Verzwilligung nach dem Karlsbader Gesetz optisch in eine solche nach dem Albit-Ala-B-Komplex umgeformt worden, ohne daß dadurch den Anorthitgehalt beeinflussende Auslöschungswerte resultieren würden. Gegen eine umgekehrte Veränderung spricht die undulöse Auslöschung der Zwillingslamelle 2', welche dadurch die äußere Beanspruchung der unteren Hälfte des Plagioklaskristalles erkennen läßt.

Zwillingsähnliche Aufblätterungen der Plagioklase mit gleichzeitig auftretenden undulösen Auslöschungstreifen oder Auslöschungsteilen sind in den Sanidiniten ebenfalls beobachtet worden und in den Abb. 3 und 4 zur Darstellung gebracht. So ist in I/45 (Abb. 3) ein Plagioklas, von Biotitblättchen umsäumt, dessen obere und untere Hälfte nachträglich eine zwillingsähnliche Stellung erhalten haben. Der weitaus größte Teil der Plagioklashälften ist durch einheitliche Auslöschung charakterisiert, die Übergangzone aber durch einen keilförmigen Bereich einer undulösen Auslöschung gekenn-

zeichnet. Gleichzeitig ist eine an Zwillingslamellen erinnernde Aufblätterung in der Mitte des Plagioklases vorhanden, wobei auch einzelne Verbiegungen und Knickungen der ineinanderfingenden Streifen beobachtbar sind.

Diese undulöse Zone kann die verschiedenartigste Ausbildung haben. In Abb. 4 ist sie zuerst bandförmig und geht dann in einen breiten, entlang der seitlichen Begrenzung des Plagioklases streichenden Streifen über. 1 und 1' sind durch die große Störung nicht mehr in gleichzeitiger Aufhellungs-

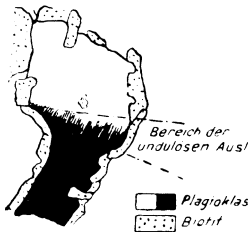


Abb. 3.



Abb. 4.

Abb. 3. Keilförmiger, undulöser Auslöschungsbereich eines Plagioklases.

Abb. 4. Undulöse Auslöschungsbereiche eines Plagioklases.

und Auslöschungsstellung, sondern zu scheinbaren Zwillingen geworden. Die Anführung dieser zwei Beispiele deutet auf die Möglichkeit der Verlagerung der optischen Schwingungsrichtungen bei den Plagioklases durch äußere Faktoren an, ähnlich wie sie beim undulösen Quarz vielfach beobachtet und beschrieben wurde. Die Bildung der zwillingslamellenähnlichen Streifen und Zonen ist nicht immer nachweisbar, oft ist nur ein wandernder Auslöschungsbereich vorhanden. Dieser Unterschied wird wohl in der Richtung der mechanischen Beeinflussung und in der Stärke der Wirkung zu suchen sein. Ob nun diese Art der optischen Veränderungen in irgendwelchem Zusammenhang mit einem scheinbaren zonaren Aufbau eines Plagioklases zu bringen sind, daß z. B. eine äußere

Schale im Übergang zum Kern eine durch mechanische Beeinflussung verursachte andere Auslöschung besitzt, ist in einem anderen Teil dieser Arbeit eingehend diskutiert (S. 463 ff.).

### b) Chemismus.

Der Chemismus der Plagioklase zeigt keine gesetzmäßigen Beziehungen zu der Paragenese der begleitenden Mineralien oder zum Chemismus der Auswürflinge. — Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß die Bildung der Plagioklase nicht im Differentiationsverlauf eines in Erstarrung befindlichen Magmas erfolgte, sondern durch Umbildung, Stoffwanderung und Stoffzufuhr eines durch hohe Temperatur pyrometamorph veränderten Ausgangsmaterials. Ursprüngliche Stoffmenge und die Zusammensetzung der nachträglich zugewanderten Bestandteile sind demnach die Faktoren, welche das Mischungsverhältnis der Albit- und Anorthitsubstanz in den Plagioklasen bedingen.

Die Alkalifeldspäte variieren ebenfalls stark. Nach den Gewichtsprozenten der Alkalien in den verschiedenen Auswürflingen ist der alk-Gehalt oft recht hoch, die k-Zahl variierend (Abb. 6), oft aber klein. Es ist demnach gelegentlich ein natronreicher Kalifeldspat in den Sanidiniten anzutreffen, für welchen schon R. Brauns (4, S. 96) den Namen Natronsanidin vorgeschlagen hat. Auch Anorthoklase, also triklone Alkalifeldspäte, sind Folge dieser Zusammensetzung. Auf Entmischung mancher Feldspäte deuten mikroperthitische Strukturen.

### C. Zwillingsgesetze.

Für die Feldspäte der Sanidinite sind keine besonderen Zwillingsgesetze festzustellen. Albit- und Karlsbader Zwillinge, sowie Albit-Karlsbader Komplex sind fast regelmäßig vorhanden, wobei, wie schon auf S. 448 angeführt, die Albitlamellen vielfach sekundärer Natur sind. Zu den Seltenheiten gehört das Periklingesetz, häufiger ist die Verzwilligung nach (021), dem Baveno-Gesetz, und dem Albit-Ala-B-Komplex. Auch das Ala-B-Gesetz konnte nachgewiesen werden. Zwillinge nach dem Manebacher Gesetz, durch ihre symmetrische Auslöschung in bezug auf die Spur von (001) von Periklinlamellen verschieden, konnten auch gelegentlich an-

getroffen werden. — Die nähere Beschreibung der beobachteten Verzwilligungen unterbleibt, da sie in der Art ihres Auftretens keine neuen Daten ergeben. Bei statistischen Zählungen ergibt sich für die Persistenz der verschiedenen Verzwilligungen ein Überwiegen des Albitgesetzes, dann folgt das Karlsbader Gesetz und an dritter Stelle der Albit-Karlsbader Komplex. Für die übrigen beobachteten und festgestellten Zwillingsgesetze ist der Persistenzwert äußerst niedrig.

Für die Zwillingsgrenzen ist bemerkenswert, daß sie abgesetzt, gebogen, wellenförmig und oft ganz unregelmäßig gestaltet verlaufen. Da derartige Ausbildungen bei anderen Feldspäten seltener beobachtbar sind, werden sie wohl z. T. auf die äußeren Faktoren der durch die Pyrometamorphose ausgelösten Veränderungen zurückzuführen sein. Im Zusammenhang damit stehen auch fleckige, parkettierte oder undulöse Auslöschungen, gebogene und auskeilende Zwillingslamellen, unregelmäßige Spaltrisse u. a.

## II. Besonderer Teil.

### A. Die Feldspäte der Sanidingesteine.

Die Zahl der Sanidinite, welche auf kristalline Schiefer zurückzuführen sind, ist eine äußerst große. Sie bleibt nur dann eine beschränkte, wenn auf die Führung eines bestimmten Minerals, z. B. Granat, der entscheidende Wert gelegt wird; sie vergrößert sich sofort erheblich, wenn man andere „Relikte“ gelten läßt, wie Korund, Sillimanit, Andalusit. Letztere Sanidinite sind außerordentlich häufig. Seltener sind skapolithführende, epidot- und enstatithaltige.

Über die granatführenden Sanidinite hat R. Brauns eine besonders eingehende Abhandlung verfaßt (4), welche den Chemismus dieser Sanidinite und ihren Umwandlungsvorgang aus kristallinen Schiefen behandelt. In den analysierten Sanidinitypen sind nun vielfach Plagioklase beobachtet und es war daher naheliegend, diese Feldspäte zuerst zu untersuchen, um eventuelle Beziehungen zwischen Chemismus der Sanidinite und dem Anorthitgehalt der Plagioklase festzustellen. In der Tabelle II sind die umgerechneten Analysen-



werte der von Brauns (l. c.) veröffentlichten Analysen nach P. Niggli angeführt, in der Abb. 5 schematisch in einem Diagramm zur Darstellung gebracht, wobei es sich, was hier betont sei, um kein Differentiationsschema handelt, sondern nur um eine graphische Darstellung, welche die Erfassung der vor sich gegangenen Umwandlungsvorgänge in einfacher Weise ermöglicht.

Die analysierten und untersuchten Auswürflinge sind durchwegs arm an Kalk und relativ reich an Tonerde. Trotz des geringen CaO-Gehaltes sind nun manche Auswürflinge durch eine erhebliche Menge von Kalknatronfeldspäten ausgezeichnet.

So enthält Nr. I/392 (U. S. 747) derart viele Plagioklase, daß diese über allen anderen Gemengteilen vorherrschend zu sein scheinen. Sie sind hypidiomorph ausgebildet, wasserklar und durch zahlreiche Zwillingslamellen nach dem Albitgesetz gekennzeichnet. Fast immer ist auch das Karlsbader Gesetz, seltener der Albit-Karlsbader Komplex beobachtbar. Während nun die meisten Plagioklasindividuen durch eine einheitliche

Tabelle II.

Zahl	AuswürflingNr.	si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt
1.	I/37 (U.S.143)	241	49	29	2	20	0,64	0,19	0,07	1
2.	I/139 (U.S.141)	305	34	38	7	21	0,32	0,40	0,18	2
3.	I/110 (U.S.792)	126	53,5	30,5	2	14	0,44	0,17	0,06	1
4.	I/70 (A.S.54)	134	37	44	2	17	0,38	0,31	0,04	1
5.	I/74 (U.S.622)	155	36	37	3	24	0,52	0,43	0,08	1
6.	I/258 (U.S.646)	265	38	42	4	16	0,53	0,31	0,09	1
7.	I/259 (U.S.638)	157	41,5	46,5	4	8	0,69	0,42	0,08	1
8.	I/244 (A.S.56)	159	42	39	7	12	0,26	0,35	0,17	2
9.	I/395 (U.S.796)	251	51	7	6	36	0,65	0,10	0,85	5
10.	I/389 (U.S.771)	231	50	7	10	33	0,48	0,23	1,4	6
11.	I/392 (U.S.747)	237	48	7	10	35	0,47	0,13	1,42	6
12.	I/396 (U.S.422)	261	48	6	6	40	0,42	0,16	1	5,6
13.	I/398 (U.S.420)	272	42	11	6	41	0,39	0,28	0,54	4
14.	I/399 (A.S.)	271	50	3	4	43	0,42	0,45	1,33	6
15.	I/0 (A.S.)	225	46	8	10	36	0,42	0,19	1,25	6

Die Reihenfolge der Analysen entspricht derjenigen bei Brauns, Lit. 4, S. 99. Analysen 1—5 entsprechen Glimmerschiefern und ähnlichen Auswürflingen mit Almandin, 6—8 Granat-Cordieritgesteinen, 9—15 granatführenden Sanidiniten.

und eindeutige Auslöschungsstellung charakterisiert sind, tritt bei anderen Durchschnitten eine auffallende undulöse Auslöschung der einzelnen Plagioklaskörner auf. Der Sanidin des

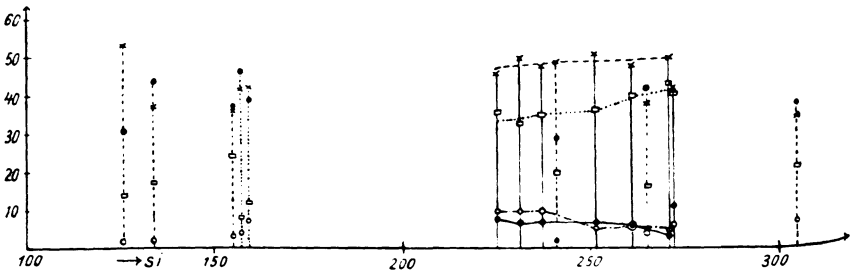


Abb. 5. Schematische Darstellung der Niggli'schen Projektionswerte der Tabelle II.

----- Projektionswerte der Glimmerschiefer  
 ..... „ „ Granat-Cordieritgesteine  
 ————— „ „ Sanidinite  
 al, fm, c und alk der Sanidinite sind untereinander verbunden.

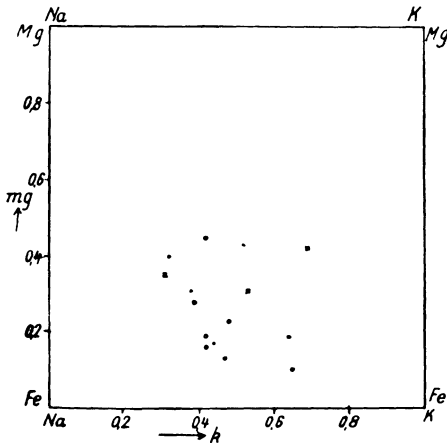


Abb. 6. k-mg-Diagramm der Tabelle II.

Sanidinitis ist ohne jede kristallographische Begrenzung und als letztes Bildungsprodukt anzusehen. Er bildet die Zwischenmasse zwischen den Plagioklasen und stellenweise besteht der Eindruck, als ob die Kalknatronfeldspäte in einer Sanidin-grundmasse liegen würden.

Der Anorthitgehalt der Plagioklase schwankt zwischen 35 und 38 % An. Bei den undulös auslöschenden Individuen wird manchmal ein zonarer Aufbau der Durchschnitte vorgetauscht, doch war bei der Kleinheit der einzelnen Plagioklaskörnchen keine besondere Durchmessung derselben möglich. Bei Sanidin konnte die Lage der Achsenebene nur schwer festgelegt werden, da keine eindeutige Orientierung an den unregelmäßig gestalteten Körnern ohne Spaltrisse möglich war. — Da sich der eingemessene Achsenwinkel in Übereinstimmung mit anderen Sanidinen der Auswürflinge zwischen 40—50° bewegt, kann wohl auch hier auf eine normalsymmetrische Achsenlage geschlossen werden.

Als Begleiter der hier wiedergegebenen Feldspäte sind Magnetit, Korund, Granat, Zirkon, wenig Biotit und Glas anzuführen. Näheres 4, S. 146.

Erwähnt soll nur noch werden, daß dieser Sanidinit an einer Seite von Trachyt umgeben ist. Dieser Trachyt hat Plagioklase, deren An-Gehalt 48 % beträgt. Es ist dies derselbe Anorthitgehalt, den ich bei der Untersuchung der Kalknatronfeldspäte der Trachyteinschlüsse beobachtet habe (5) und der für die verschiedenen Trachytplagioklase der nieder-rheinischen Vulkangebiete charakteristisch zu sein scheint.

Auch I/389 (U.S. 771) enthält reichlich Plagioklas. In der Analyse Nr. 10 werden 2,58 Gew.-% CaO angegeben (4, S. 146). Dieser Kalkgehalt ist der höchste der analysierten Auswürflinge. Die Plagioklasindividuen sind so klein, daß sie nur eine Vermessung nach der Rittmann'schen Zonenmethode erlauben. Bei der Bestimmung des An-Gehaltes fehlt daher die Kontrolle durch die Reinhard-Duparc'sche Methode. Die Durchmessung von mehreren Individuen (15) hat aber deutlich ergeben, daß der Anorthitgehalt höher ist als in dem soeben beschriebenen Auswürfling I/392. Im Mittel beträgt er 46—48 % An. Von den Begleitmineralien ist wieder Sanidin erwähnenswert, doch sind hier wahrscheinlich zwei Generationen desselben zu unterscheiden. — In größeren Individuen vorhandener Sanidin zeigt teilweise Resorptionserscheinungen, ein anderer bildet als letztes Kristallisationsprodukt wieder die Grundmasse der Plagioklase. — Das Mengenverhältnis der Plagioklase zu Sanidin ist im vorliegen-

den Auswürfling 1 : 2. Die Plagioklasmenge tritt gegenüber I/392 etwas zurück, weil der Anorthitgehalt dieser Kalknatronfeldspäte höher ist als in dem vorher besprochenen Sanidinit. In Paragenese mit den obigen Feldspäten stehen Almandin, Sillimanit, Korund, Biotit, Hämatit und Zirkon.

Schon durch die Erfassung des Anorthitgehaltes der Plagioklase dieser beiden Auswürflinge ist zu ersehen, daß die Zusammensetzung der Kalknatronfeldspäte in den pyrometamorph veränderten Sanidiniten nicht konstant ist. Der Unterschied ist eindeutig, da er über die Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden, selbst der nur annähernd genauen Zonenmethode, hinausgeht. Diese Feststellung gilt auch für die anderen analysierten Sanidinite, in welchen der Plagioklasgehalt nicht mehr so auffallend ist wie in den eben beschriebenen. Festgehalten sei nur noch, daß in beiden Fällen die Plagioklasbildung vor der des Sanidins gut beobachtbar ist.

In I/395 (U.S. 796) ist der CaO-Gehalt nur 1.34 Gew.-% (4, S. 143). Aus diesem Grunde beobachtet man ein starkes Zurücktreten des Kalknatronfeldspates. Nur wenige Individuen idiomorpher Ausbildung liegen zwischen den dicht gedrängten kleinen Sanidinkörnern. Über die Kristallisationsfolge der verschiedenen Feldspäte ist hier keine eindeutige Reihung durchführbar. Der Anorthitgehalt der nur spärlich vertretenen Plagioklase ist auffallend hoch, er beträgt fast  $48 \pm 3\%$  An. — Der Sanidin dieses Auswürflings ist nach der Analyse und nach den Berechnungen von R. Brauns (4, S. 142) ein Alkalifeldspat, bei welchem der Gehalt an Kali (6,70 Mol.-%) den an Natron (3,67 Mol.-%) erheblich übertrifft. Mit Hilfe des Universaldrehtisches wurde nun versucht, die Optik dieses Feldspates festzustellen. Nach dem auf S. 447 geschilderten Vorgang konnte eine eindeutige Zugehörigkeit dieses Feldspates zum triklinen Kristallsystem eingemessen werden. In Schnitten PM betrug die Auslöschung  $7 \pm 1^{\circ}$  für  $n_a'$ . Die Achsenebene ist ungefähr senkrecht zur 010-Richtung, der Achsenwinkel  $2V$  ungefähr  $54^{\circ} \pm 2\%$ . — Es wäre demnach vorliegender Feldspat ein ganz typischer Kalinatron-Feldspat von trikliner Symmetrie. Die Brechungs-exponenten liegen ihrer Größe nach unterhalb des Brechungs-exponenten von Kanadabalsam. — Als auffallendstes Begleit-

mineral ist Andalusit zu erwähnen, dann Korund, Granat, Magnetit, etwas Sillimanit und Biotit. Nach Brauns ist der Auswürfling aus einem andalusitführenden Granat-Muscovit-Schiefer hervorgegangen.

Der Sanidin in I/396 (U.S. 422) ist ein monokliner Alkali-feldspat. Er ist in größeren Individuen als in den bisher geschilderten Auswürflingen vorhanden und seine monokline Symmetrie ist optisch in den oft vorzüglich verwendbaren Querschnitten eindeutig festzulegen. Für die Optik dieser Sanidine ist es typisch, daß sie einen kleinen Achsenwinkel haben, wobei die Achsenebene sowohl normalsymmetrisch als auch parallelsymmetrisch zu (010) liegt. Die Einmessungen mit Hilfe des Universaldrehtisches und die auf S. 446 beschriebene Orientierung der einzelnen Feldspatkörner ermöglichen in einer größeren Anzahl von Körnern diese Beobachtung. Für den Kalinatronfeldspat gilt demnach ungefähr dasselbe wie für die Kalknatronfeldspäte: große Variabilität, die, wie später noch angeführt wird, in der Genesis der Feldspäte ihre Erklärung findet. Plagioklase sind im Polarisationsmikroskop nach den Beobachtungen in Lit. 4, S. 149, nicht feststellbar gewesen. Im Universaldrehtisch konnten einzelne verzwilligte Feldspatindividuen beobachtet werden, doch lag ihre Zwillingsenebene meist recht wenig geneigt zur Schliﬀebene. Dadurch wurde die Einmessung etwas ungenau. Diese Lage der Plagioklase in einem durch einen Sanidinauswürfling willkürlich durchgelegten Schliﬀ gibt aber den Hinweis, daß in manchen Sanidiniten eine orientierte Lage der Plagioklase vorhanden ist, daß also gelegentlich geregelte Gefüge auftreten. Der Anorthitgehalt dieses Plagioklases beträgt 22—26%. Paragenese: Biotit, Magnetit, Hämatitfitter, Zirkon und farbloses Glas.

Die große Mannigfaltigkeit der Feldspäte in den Sanidiniten wird noch durch die Anwesenheit von Mikroperthit erhöht, der in I/398 (U.S. 420) zu beobachten ist. Zungen- und lappenförmige Albitindividuen liegen in einer monoklinen Feldspat-substanz eingebettet. Hierzu tritt noch ein weiterer monokliner Sanidin hinzu, der in große Felder mit etwas variierender Auslöschung zerfallen ist. Dieses parkettierte Aussehen ist sekundärer Natur und wahrscheinlich durch die nachträgliche

Erhitzung dieser Sanidine entstanden. — Sie haben einen Achsenwinkel von  $2V = 40^{\circ}$  bei normalsymmetrischer Achsenlage, so daß die Erhitzung keine solche gewesen ist, daß ein Übergang in die symmetrische Achsenlage erfolgt wäre. Möglicherweise war diese vorübergehend vorhanden, die entsprechende Temperatur aber nicht erreicht, um nicht eine Rückkehr zur normal symmetrischen Lage zu bedingen. Dieser zersprungene und zerteilte Zustand der Sanidine deutet auf Veränderungen nach der Bildung. Diese wären vielleicht einer plötzlichen Abkühlung zuzuschreiben, wenn nicht auch bei den Kalknatronfeldspäten Beobachtungen für eine andere Deutung und Erklärung sprechen würden. Die in diesem Auswürfling angetroffenen Plagioklase haben bei etwa  $30 \pm 3\%$  An eine Verzwilligung, die scheinbar auch sekundärer Natur ist. Bei den recht großen und deutlich entwickelten Plagioklasen ist nämlich eine beachtenswerte Staffelbruchverzwilligung, wie ich sie auf S. 448 beschrieben, vorhanden. — Also auch bei den Kalknatronfeldspäten eine nachträgliche Veränderung, welche auf eine mechanische Beanspruchung hindeutet. Man kann sich diese Erscheinung wohl kaum anders denken, als daß es sich um ursprüngliche Feldspäte eines nachträglich pyrometamorph veränderten Gesteins handelt. Für diese Deutung sprechen auch die vielfachen Einbuchtungen und unregelmäßigen zackigen Begrenzungen der größeren Sanidine und Plagioklase, zu welchen dann noch körnige und wesentlich kleinere, ineinander verzahnte Feldspäte einer zweiten Generation hinzutreten, und die wahrscheinlich auf die Stoffzufuhr durch die pyrometamorphen Vorgänge zurückzuführen sein werden. — Da jedoch eine mechanische Veränderung nicht in dem Sinne aufzufassen ist, daß irgendwelche dynamische Vorgänge auf diesen Auswürfling einwirkten, muß dieser mechanische Effekt denjenigen Spannungen zugesprochen werden, die in Begleitung einer hohen Temperaturerhöhung auftreten können. Und daß gerade bei diesem Auswürfling besondere Temperaturverhältnisse geherrscht haben mögen, kann aus den Darlegungen Uhlig's (4, S. 149/150) entnommen werden. Nach ihm ist an manchen Stellen von dem Granat nichts mehr zu sehen und schwarzes blasiges Glas überzieht die Wände des Raumes, in dem Granat ge-

essen hat. Vereinzelt tritt er aber mit ausgezeichneten scharfen, achtseitigen Konturen auf und keinerlei Korrosion kann man erkennen. Dadurch soll eine teilweise „Rekristallisation“ aus dem Schmelzfluß stattgefunden haben. — Wenn demnach die Granaten nach vorhergegangener Auflösung eine spätere Rekristallisation erfahren haben, so ist es um so leichter zu verstehen, daß entweder vorhanden gewesene Plagioklase aufgeschmolzen und dann nachträglich zur Auskristallisation gekommen sind, oder daß aus der durch die Auflösung neu gebildeten Schmelze Plagioklase gebildet werden konnten.

Eine neuerliche Stoffzufuhr und die in diesem Zusammenhang ausgelöste Temperaturerhöhung hat die teilweise Wiederaufschmelzung der bereits vorhandenen Feldspäte und dann die Kristallisation der kleineren, xenomorphen, zuletzt entstandenen Feldspäte „zweiter“ Generation bedingt. Daß nur eine teilweise Anschmelzung der schon im Ausgangsgestein vorhandenen Plagioklase und Sanidine stattgefunden hat, spricht die Struktur, in welcher die vorhandenen großen Feldspäte auftreten. Diese ist nämlich diejenige, der aus einem Schmelzfluß erstarrten Mineralkomponenten und nicht die kristalliner Schiefer, aus welchen obiger Sanidinit hervorgegangen zu sein scheint. Würde man die beobachtbare Struktur als maßgebend betrachten, so müßte nach diesen Darlegungen ein anderes Gestein, nämlich ein Eruptivgestein und kein kristalliner Schiefer das Ausgangsmaterial des vorliegenden Sanidinit abgeben haben.

Für eine Auflösung eines kristallinen Schiefers und für nachträgliche Kristallisation der Feldspäte, welche durch spätere Vorgänge wieder teilweise aufgelöst und durch die verursachten Spannungen die mechanisch ähnliche Beanspruchung erfahren haben, sprechen die Beobachtungen und Deutungen der Pyrometamorphose, wie sie R. Brauns in seinen Kristallinen Schiefen wiedergegeben. Nach Brauns sind mehrere Umbildungs- und Neubildungsstadien zu unterscheiden, so daß die obigen Annahmen für die Genesis und Veränderung der Feldspäte ohne besondere Schwierigkeiten Geltung haben können. In diesem Zusammenhange sei noch auf spätere Beobachtungen der „Anschmelzungen“ von Feld-

späten und Glasbildung aus denselben hingewiesen, wobei auch jüngere Kalknatron- und Alkalifeldspäte Begleiter sind und die doppelte Genesis der beobachtbaren Feldspäte deutlicher ist als im vorliegenden Falle. Zusammenfassend gilt, daß genetisch zwei verschieden gebildete Feldspäte für manche Sanidinite angenommen werden müssen und die auch vorhanden sind, da sonst einige Beobachtungstatsachen kaum ihre Erklärung finden könnten.

Für I/398 (U.S. 420) ist als Paragenese der Feldspäte anzuführen: Biotit, Magnetit, Zirkon und Hämatit.

Als weiteren analysierten Sanidinit mit völlig umgeschmolzenem Granat führt R. Brauns I 399 (A.S. ohne Nummer) an. Der Auswürfling besteht fast nur aus Alkalifeldspat und schwarzem Glas, einigen Blättchen von Biotit und einigen Körnchen von Zirkon. — Als Veränderungen sind eine vollständige Auflösung des Granats und die nahezu vollständige Alkalisierung des Gesteins erwähnenswert. Für CaO wird 1,01 Gew.-% angegeben. Kalknatronfeldspäte fehlen aber. Der Sanidinit ist durch normalsymmetrische Achsenlage ausgezeichnet. Als Achsenwinkelwerte kommen für 2 V 40—50° in Betracht.

Für die Kalknatron- und Alkalifeldspäte der analysierten Sanidinite gilt demnach folgende Übersicht der Tabelle III.

Tabelle III.

Auswürfling	An-Geh. d. Plagiokl.	Alkalifeldspat	Anmerkung
I/392	35 — 38 %	Normalsymmetrisch	
I/389	46 — 48 „	Normalsymmetrisch	Alkalifeldspat in 2 Generationen?
I/395	48 ± 3 „	Trikliner Kalinatronfeldspat	
I/396	22 — 26 „	Parallelsymmetrisch	
I/398	30 ± 3 „, <sup>1</sup>	Mikroperthit.	<sup>1</sup> In je 2 Generationen.
		Normalsymmetrisch <sup>1</sup>	
I/399		Normalsymmetrisch	

Versucht man den Anorthitgehalt der Plagioklase in irgendwelche Beziehung zum si-Gehalt der Auswürflinge zu bringen, so ist, wie aus der Darstellung der Abb. 5 entnommen werden



kann, keine Gesetzmäßigkeit vorhanden. Auch sonst lassen sich keine chemisch verständlichen Regelungen finden. — Diese waren auch nicht zu erwarten, da die Genesis einzelner Feldspäte in erster Linie der Stoffzufuhr zu verdanken ist. Dieselbe hat aber in den seltensten Fällen irgendwelche dauernden „Gleichgewichtseinstellungen“ unter den einzelnen Mineralkomponenten herbeiführen können. Es bestand nur die Tendenz, an Stelle der ursprünglichen Mineralien der kristallinen Schiefer solche zu bilden, welche bei hoher Temperatur beständig sind. Diese Neubildung erfolgte auf Grund des vorhandenen Chemismus, verursacht durch diejenigen Stoffe, welche bei fortschreitender Pyrometamorphose zugeführt wurden: vornehmlich Alkali- und Natrondämpfe. Bei hoher Temperatur traten daher Basenaustausch und Stoffwanderungen ein, die ein neues Gleichgewicht angestrebt haben, neuerliche Umbildungen verursachten und für die Plagioklasbildung aber nur die Gesetzmäßigkeit brachten, daß ihre Kristallisation in den meisten Fällen vor der der Alkalifeldspäte erfolgte.

Eine Feststellung für die Plagioklasgenesis wird aber bemerkenswert, wenn man die ursprünglichen kristallinen Schiefer und die aus ihnen herausgebildeten Cordieritgesteine, welche in ihrem weiteren Verlauf der Umbildung zu Sanidiniten unterliegen, nach Kalknatronfeldspäten untersucht.

Der Plagioklas im Granat-Cordierit-Auswürfling I/258 (U. 646) ist von verschiedener Zusammensetzung. Schon R. Brauns hat aus dem großen Wechsel der Auslöschungsschiefe geschlossen, daß im Feldspat das Mengenverhältnis der Bestandteile nicht konstant ist (4, S. 130). Die Universal-drehtischbestimmungen zeigen ein Schwanken des Anorthitgehaltes zwischen 35—58% Anorthit. Dieser Wechsel deutet auf instabile Verhältnisse, welche ihren Ausdruck auch darin finden, daß zonar gebaute Plagioklase mit Kern und Hülle vorliegen. Der Übergang zwischen diesen beiden Zonen ist oft ein äußerst unregelmäßiger, so daß eigentliche Schalen, wie sie bei zonaren Plagioklasen so häufig in Übereinstimmung mit der äußeren Umgrenzung beobachtet werden, manchmal fehlen. — Die Erscheinung hätte als Beobachtungstatsache kein besonderes Interesse, wenn nicht gleichzeitig hiermit

eine „inverse Zonenfolge“, also Zunahme des Anorthitgehaltes vom Kern zur Hülle, verbunden wäre. — Umgekehrte Zonenfolgen sind bei Plagioklasen der kristallinen Schiefer weit verbreitet, für pyrogene Gesteine sind sie eine Seltenheit. Diese Beobachtung wäre Ursache genug, die vorliegenden Plagioklase des Cordieritgesteins als Relikte des ursprünglichen kristallinen Schiefers anzusehen. Hierfür würden auch die angeschmolzenen Formen und Umgrenzungen der Plagioklase sprechen, die häufig geradezu in einer Glasbasis eingeschmolzen liegen und welche dadurch verraten, daß sie vor der pyrometamorphen Umbildung schon vorhanden gewesen. — Trotzdem spricht die Struktur und die räumliche Lage der Plagioklase, ihre Textur, gegen diese Meinung und Anschauung. Beide erwecken nämlich den Eindruck einer Bildung aus dem Schmelzfluß. Plagioklase der kristallinen Schiefer sind meist geregelt, in ihrer Ausbildung und Lage an die Schieferungsrichtungen gebunden, selten von besonderer Größe und anderer Verzwilligung als der nach dem Albit- und Karlsbader Gesetz. Bei den Plagioklasen dieser Auswürflinge tritt aber noch, und nicht selten, das Baveno-Gesetz auf. In Anlehnung an R. Brauns möchte ich also den Plagioklas als Neubildung in diesem Cordieritgestein ansehen. Der zonare Aufbau müßte in diesem demnach der Ausscheidungsfolge im Schmelzfluß zugesprochen werden. Gegen letztere Anschauung sind aber mehrfache Gründe anzuführen.

Die umgekehrte Zonenfolge besitzen nur die angeschmolzenen Plagioklase und der Verlauf der Zonen, welche höheren Anorthitgehalt haben, also basischer sind, ist in schwacher Anlehnung an die Ausschmelzungsumgrenzung vorhanden (Abb. 7) und nicht, wie ich schon oben angegeben, in Schalen, welche ihre Stoffanlagerung nach der Grundform des Kernes besitzen würden. In Abb. 7 ist die Einbuchtung in der rechten Hälfte des Plagioklases fast vollkommen im Kern nachgebildet. Nur selten ist eine, wohl nur zufällige Übereinstimmung zwischen Anschmelzungs- und ehemaliger Ausbildungsform vorhanden. — Für einen höheren Anorthitgehalt in der Hülle ist die optische Beobachtung maßgebend. Bei den in Frage kommenden Anorthitprozenten von  $45 \pm 10\%$  An, so groß ist die Variationsbreite der Zusammensetzung der

vorliegenden Plagioklase, handelt es sich um Auslöschungsschiefen in Schnitten  $\perp$  PM von  $18-30^\circ$ . Nach der Zonenmethode von Rittmann kommen bei diesen Auslöschungswerten nur positive Vorzeichen in Frage. Demnach bedeutet in Fig. 4 S. 14 der Rittmann'schen Arbeit jede Zunahme der Auslöschungswinkel automatisch eine Zunahme des Anorthitgehaltes. Beobachtet ist am häufigsten für den Kern die Auslöschung von  $18^\circ$  im Mittel, für die Hülle von  $24^\circ$ . Die Unterschiede sind so

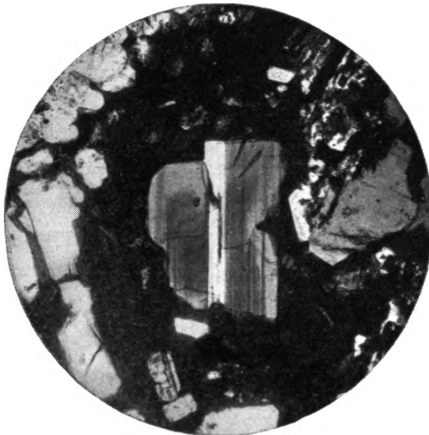


Abb. 7.  
Zonarer Plagioklas  
mit umgekehrter  
Zonenfolge.

groß, daß sie aus dem Rahmen der Fehlerquelle und Beobachtungungenauigkeit fallen. — Optisch wäre demnach die inverse Zonenstruktur durch die Vergrößerung des Auslöschungswinkels deutlich erwiesen.

Trotzdem möchte ich die optische Beobachtung nicht auf den Chemismus der Plagioklase übertragen und die Änderung der vermessenen Auslöschungswerte nur äußeren Faktoren zuschreiben. Da nur manche angeschmolzene Plagioklase die Erscheinung der umgekehrten Zonenfolge haben, sei die Erklärung im Zusammenhang mit der neugebildeten Glaschmelze gesucht. Bei der Erstarrung des aus den Plagioklasen gebildeten Glases erfolgte eine Volumvermehrung des ursprünglich von den Kristallen eingenommenen Raumes. Im kausalen Zusammenhang steht hiermit die Auslösung von Spannungen, welche auf die angeschmolzenen Plagioklase wirken und dadurch eine optische Veränderung in dem angeführten Sinne wahrscheinlich verursachen. Diese Deutung

kann natürlich durch exakte Untersuchung des Chemismus, der also für diese Plagioklase konstant sein müßte, und wobei nur die optische Beobachtung einen Wechsel des isomorphen Mischungsverhältnisses zwischen Albit- und Anorthitsubstanz vortäuschen würde, nicht gegeben werden.

Aus anderen Untersuchungsergebnissen können aber namentlich Analogien gefunden werden, welche die geäußerte Anschauung befürworten. So hat O. Mügge (10) die überraschende Beobachtung gemacht, daß beim Anorthit vom Vesuv die Einlagerungsflächen der Lamellen nach dem rhombischen Schnitt nicht durch die mathematisch geforderte Lage gekennzeichnet sind, sondern  $\sigma$  [Winkel des rhombischen Schnittes in (010) mit der Spur von (001)] nach sämtlichen Messungen zu klein ist, und zwar im Maximum um  $4^\circ$ , im Minimum um  $1\frac{3}{4}^\circ$ . Diese kleineren Werte lassen sich nach den durchgeführten Dichtebestimmungen nicht durch geringeren Gehalt an Anorthit, sondern dadurch erklären, daß die Winkel der Kristalle bei ihrer Bildung in erhöhter Temperatur andere waren als zur Zeit ihrer Messung. Ist die Lage des rhombischen Schnittes auf diese Weise einer Änderung ausgesetzt gewesen, so kann vermutet werden, daß auch Temperaturerhöhungen bei gleichzeitigen Druckeinwirkungen Verschiebungen der normalen Optik zur Folge haben können. Ähnliche durch äußere Faktoren verursachte Anomalien sind auch auf S. 450 wiedergegeben, welche z. B. augenfälliger das Verhältnis zwischen mechanisch ausgelöster Verzwillingung und optischer Veränderung darlegen. — Zweifellos können durch äußere Beeinflussungen optische Daten ausgelöst werden, welche nach ihrer Erfassung Plagioklasen zukommen, deren Anorthitgehalt gar nicht vorhanden ist, der nur auf Grund der optischen Konstanten der „Auslöschung“ vorgetäuscht wird. Im beobachteten Falle führt die Größe des Auslöschungswinkels in der Hülle zu einer höheren Prozentzahl an Anorthit als im Anorthitkern.

Umgekehrte isomorphe Schichtungen der kristallinen Schiefer werfen im Zusammenhang mit den soeben dargelegten Beobachtungen und Überlegungen die Frage auf, ob nicht auch bei den Plagioklasen dieser metamorphen Gesteine äußere Ursachen für die basischeren Hüllen gegenüber den Kernen vor-

handen sind. Auf Grund der obigen Verhältnisse im Cordierit-Granat-Auswürfling wurden von mir schon vor langer Zeit Analogien in kristallinen Schiefen gesucht, doch stand mir diesbezügliches Material leider nicht zur Verfügung und ich bin auf Mitteilungen in der Literatur und auf das Einmessungsvermögen früher mikroskopierter Plagioklase aus dem sog. Zentralgneis Becke's (2) angewiesen.

Beim Schalenbau der Kalknatronfeldspäte der kristallinen Schiefer wird immer wieder auf die wenig idiomorphe Begrenzung der einzelnen Schalen hingewiesen, wobei meist ein allmählicher Übergang der Schalen ineinander vorliegt. Diese Beobachtung steht in vollkommener Übereinstimmung mit den bei den Auswürflingsplagioklasen festgestellten Tatsachen. Für die Annahme, daß nun in der Hülle ein größerer Anorthitgehalt als im Kern vorhanden ist, liegen, wie oben, auch nur „optische“ Daten vor. Es ist bisher keine Gegenüberstellung chemischer Analysen vom Kern und der Hülle eines zonaren Plagioklases der kristallinen Schiefer bekannt geworden, aus welchem der Beweis für die umgekehrte isomorphe Schichtung resultieren würde. Die Schlüsse über einen derartigen Wechsel des Anorthitgehaltes beruhen demnach auf Beobachtungen, welche einer eindeutigen Grundlage entbehren. Damit soll die umgekehrte Zonenfolge absolut nicht gelegnet werden, sie ist bestimmt in manchen Fällen vorhanden und ich habe erst kürzlich über solche inverse Zonen berichtet (6). Umgekehrt muß zugestanden werden, daß gerade in den kristallinen Schiefen Verhältnisse herrschen, die in Analogie mit den Plagioklasen der Auswürflinge zur Umbildung der optischen Beobachtungsdaten führen könnten und welche dadurch nur scheinbar chemische Veränderungen zur Grundlage haben, in Wirklichkeit aber optische Anomalien darstellen. Was bei den Auswürflingen durch Temperaturerhöhungen und Spannungseffekte erzielt wird, wäre bei den kristallinen Schiefen durch die äußere metamorphe Beanspruchung zu erklären, die in ihrer schiefrigen Textur, Regelung der Gemengteile u. a. ihren Ausdruck findet. Für die Beweisführung dieser Ansicht lassen sich vorläufig keine bestimmten, nicht anfechtbaren Argumente angeben, da die Erklärung der Beobachtung der Zunahme der Auslöschung und damit des Anorthitgehaltes scheinbar ein-

leuchtender ist als die der optischen Anomalie, verursacht durch äußere Einwirkung und Beanspruchung. Die Zahl der letzteren Beobachtungen ist noch klein, doch können manche noch nicht angeführte Tatsachen ihre Möglichkeit stützen. So hat u. a. V. M. Goldschmidt (8) gefunden, daß in den kalkspathaltigen Gula-Gesteinen des Trondhjem-Gebietes beim Eintritt in die metamorphe Granatzone die „klastischen“ Albitkörner von basischerem Plagioklas umrandet waren und daß der „Rand hinsichtlich seiner Breite und Basizität nach dem Innern des Gebietes hin zunimmt“. . . Diese Beobachtung ist wertvoll für die ausgesprochene Ansicht. Ob aber eine stärkere metamorphe Beanspruchung im Innern die Ursache der breiteren Ränder ist, kann natürlich nicht entschieden werden. Zu untersuchen wäre aber noch, ob bei gleicher chemischer Zusammensetzung des Kerns die Basizität der Hülle in den von Goldschmidt untersuchten Gesteinen steigt. Würde diese Tatsache vorliegen, könnte man sie als Stütze der von mir ausgesprochenen Anschauung ansehen. Diesbezügliche Untersuchungen sollen folgen.

Aber auch Gefügeregelungsuntersuchungen bei Plagioklasen der kristallinen Schiefer werden zeigen können, ob bestimmte Anhaltspunkte für bevorzugte Richtungen und Lagen der umgekehrt zonar struierten Plagioklase vorliegen. Vorläufig aber bleibt die umgekehrte Zonenfolge der Plagioklase in den kristallinen Schiefen ein Problem, da experimentelle Unterlagen vollkommen fehlen. Alle bisher geäußerten Anschauungen sind Theorien, auch die, welche den Grund der erwähnten Umkehrung in der Zonenfolge in den Löslichkeitsverhältnissen der Endglieder der Plagioklase sucht (9). Sie sind alle nur ein schwacher Erklärungsversuch. — Als zusammenfassende Darlegung kann gelten: Im Cordierit-Granat-Auswürfling I/258 spricht Aussehen und Form der scheinbar anorthitreicheren Hüllzonen mancher Plagioklase dafür, daß nicht eine tatsächliche Verschiebung des Anorthitgehaltes, sondern eine solche der optischen Einmessungsdaten der Auslöschungen vorhanden ist. Eine sinngemäße Übertragung für die Plagioklase der kristallinen Schiefer würde ebenfalls äußere Ursachen und nicht den Chemismus für die Änderung der Auslöschungswinkel verantwortlich machen.

Bemerkenswert für den gleichen Auswürfling ist noch der Mangel an Zufuhr von Alkalien. Aus dem Grunde fehlen Feldspäte jener Generation, die bei manchen Sanidiniten (S. 461) beschrieben wurden. Damit ist aber auch dargetan, daß man es in manchen Sanidiniten bestimmt mit zwei verschiedenen Bildungsperioden der Feldspäte zu tun hat, wobei der zum Aufbau verwendete Stoff verschiedenen Ursprungs ist. Darüber ist im weiteren näher eingegangen. Es ist hierbei aber auch wahrscheinlich gemacht, daß Stoffwanderungen schon für die Bildung der Kalknatronfeldspäte maßgebend sind.

Als Begleitminerale der Feldspäte sind zu nennen: Cordierit, Granat, Biotit, Quarz, Korund und Spinell.

Von Granat-Cordierit-Auswürflingen sind noch zwei weitere chemisch untersucht I/259 (U.S. 638) und I/244 (A.S. 56). Nur der letztere besitzt größere Mengen von Kalknatronfeldspat, welcher in Vergesellschaftung von Cordierit, Granat, Hypersthen, Spinell, Magnetit und Rutil vorkommt. Monokliner Alkalifeldspat konnte nicht nachgewiesen werden. Der Anorthitgehalt der meist nach dem Albitgesetz verzwillingten Plagioklase beträgt  $35 \pm 38\%$  An. Dieser ist auch bei den Kalknatronfeldspäten der Sanidinite beobachtet worden.

Für die Granat-Cordierit-Gesteine wären demnach die Feldspäte pyrogene Bildungen und ohne wesentliche Stoffzufuhr, hauptsächlich durch Einwirkung hoher Temperaturen aus kristallinen Schiefen entstanden. Diese enthielten, wie Brauns (4, S. 140) angibt, die Stoffe, aus denen sich Begleitminerale gebildet haben.

Die Beziehungen hinsichtlich der Feldspäte der Sanidinite und Cordieritgesteine sind äußerst einfach. Nach den mikroskopischen Beobachtungen und nach dem Chemismus kann man in den Sanidiniten gelegentlich zwei Generationen von Feldspäten antreffen, in den Cordieritgesteinen nur eine, welche pyrogen aus den schon vorhandenen Stoffmengen der ursprünglichen kristallinen Schiefer entstanden ist. Die Sanidinite sind noch durch spätere Feldspatbildung ausgezeichnet. Sie kann auf eine wesentliche Stoffzufuhr während des pyrometamorphen Vorganges zurückgeführt werden.

Was nun die Feldspäte der analysierten Glimmerschiefer und der ihnen ähnlichen Gesteine anbelangt, so ist darüber

nur wenig Beachtenswertes zu berichten. Der Feldspat ist überwiegend monokliner Alkalifeldspat verschiedener, meist körniger Ausbildung und gelegentlich neugebildet, also nicht mehr den ursprünglichen kristallinen Schiefen zugehörig. Auch sind manchmal Kalknatronfeldspäte beobachtbar, welche ihrer Lichtbrechung und ihren Auslöschungsgrößen nach den sauern Gliedern der Plagioklasreihe angehören. Vorwiegend ist Albit vertreten. Auch Kryptoperthit mit Übergängen zu Mikroperthit kann festgestellt werden.

Wird nun der Verlauf der Pyrometamorphose mit Rücksicht auf die Feldspäte verfolgt, so läßt sich für die Reihe der Kalknatronfeldspäte und die Alkalifeldspäte nur z. T. eine gemeinsame Genesis ableiten. Wie aus der Übersichtstabelle der Abb. 5 ersichtlich ist, haben die drei analysierten Gesteinstypen von den kristallinen Schiefen über die Cordieritgesteine zu den Sanidiniten einen gleichhohen c-Gehalt. Nur für manche Sanidinite ist c etwas höher als in den zum Vergleich analysierten Typen der kristallinen Schiefer.

Wesentlich anders verhält es sich dagegen mit den Alkalien, welche für die Bildung der Alkalifeldspäte und nur z. T. für die Kalknatronfeldspäte in Frage kommen. Stets hat R. Brauns in seinen vielen Arbeiten über die Auswürflinge, welche zu Sanidiniten geworden sind, betont, daß sich ihr Mineralgehalt nicht auf die ursprünglichen Bestandteile der kristallinen Schiefer beschränkt, sondern daß eine Zufuhr von Alkalien und eine Ausfuhr von Magnesia und Eisen stattgefunden hat. Dieser Unterschied im Ausgangsmaterial ist natürlich von besonderem Interesse, da die „Kalknatronfeldspäte dadurch gewissermaßen autochthone Bestandteile zu ihrem Aufbau verwenden, die Alkalifeldspäte ihre Bildung z. T. erst einer Stoffzufuhr verdanken“. Die Trennung kann aber nicht streng erfolgen. — Wie ich auf S. 461 anführen konnte, kann man auch zwei Generationen Plagioklase ab und zu unterscheiden. Wahrscheinlich waren die Zufuhrstoffe lokal zur Bildung von Kalknatronfeldspäten befähigt, wobei diese wieder entweder der Wechselwirkung zwischen ursprünglichen und zugeführten Stoffen ihre Entstehung verdanken, oder aber der Anreicherung der notwendigen Calciummengen für die Anorthitbildung in den Zufuhrstoffen selbst. Da es ebenfalls



Alkalifeldspäte einer jüngeren und einer älteren Bildungsperiode gibt, sind diese ihrer Bildung nach auch teilweise auf ursprünglich vorhandene Stoffe zurückzuführen.

In dieser doppelten Genesis liegt schon die eine Ursache der Mannigfaltigkeit der in den Auswürflingen beobachteten Feldspäte. Weitere liegen in der verschiedenen Art der Stoffzufuhr, Bildungskomponenten, Bildungstemperatur Abkühlung u. a. In jedem Fall ist die große Variationsbreite der beobachteten Kalknatron- und Alkalifeldspäte ein typisches Merkmal der eigenartig gebildeten, dem Vorgang der Pyrometamorphose zugeschriebenen „Sanidinite“.

Außer diesen, durch die Analysen belegten Auswürflingen wurden noch andere, auf kristalline Schiefer zurückführbare Sanidinite ihren Feldspäten nach genau untersucht. Besondere Resultate wurden nicht festgestellt. Erwähnenswert bleibt vielleicht nur, daß Plagioklase mit einem Anorthitgehalt von über 50% An in dieser Gruppe der Sanidinite zu fehlen scheinen.

## B. Die Feldspäte der Nosean- und Hauyngesteine.

Noseanhaltige Sanidinite sind vielfach bekannt geworden. Die Plagioklase dieser Gruppe haben selten besonderen Reichtum an Anorthit, sondern gewöhnlich einen solchen zwischen 20 und 30%. Zonarer Aufbau kommt vor, wobei unregelmäßig verlaufende Säume, oft nur auf einer Seite eines Durchschnittes, festzustellen sind. Nach der Größe des nach  $n_{\alpha}$  gemessenen Auslöschungswinkels wären diese Hüllteile saurer als der Kern. Anorthoklas ist in den Nosean-Sanidiniten häufiger als in den im vorhergehenden besprochenen Auswürflingen. Die Alkalifeldspäte zeichnen sich oft durch rosettenförmige, radialstrahlige Anordnung aus.

Auswürflinge, welche sich durch die Anwesenheit von Hauyn auszeichnen, sind, wie schon R. Brauns angibt und wie es auch auf der Zusammenstellung der verschiedenen Sanidinite auf S. 444 zum Ausdruck kommt, durch „kalkreichere“ Mineralien ausgezeichnet. Der hohe CaO-Gehalt findet auch tatsächlich in dem Anorthitgehalt der Plagioklase vielfach seine Bestätigung, indem Kalknatronfeldspäte von bytownitischer Zusammensetzung angetroffen werden.

Im Auswürfling II/889 sind z. B. einsprenglingsartige

Plagioklase mit einem An-Gehalt von 65—68% vorhanden. Größere Individuen haben zonaren Aufbau, und zwar wäre nach den optischen Vermessungen der Kern basischer als die Hülle. Differenzen bis zu 16% An sind festzustellen. Kern 66%, Hülle 50% An. Auffallend ist aber, daß auch bei diesem Zonenaufbau keine besonderen Schalen, welche den Kern umsäumen, beobachtbar sind, sondern ganz ungleichmäßige Hüllen, welche allmählich ineinandergehen. Die Unregelmäßigkeit ist so groß, daß z. B. eine äußerste Zone nicht durch eine gleicher einheitlicher Auslöschung charakterisiert ist, sondern daß verschiedene Auslöschungswerte vorliegen und damit auch scheinbar verschiedene Anorthitgehalte. Die Kristalle zeigen hierbei keine Merkmale einer mechanischen Beanspruchung, sondern erscheinen im parallelen Licht vollkommen ungestört. Erst zwischen gekreuzten Nicols ist die beschriebene Zonen- und Auslöschungseigenart sichtbar. Sie deutet darauf hin, daß nachträgliche Veränderungen doch vor sich gegangen sind, die einen wahrscheinlich schwach vorhandenen Zonenaufbau der Plagioklase im oben wiedergegebenen Sinne beeinflußt haben. Es handelt sich hierbei um Kalknatronfeldspäte einer älteren Bildungsperiode, denn es sind auch solche jüngerer Entstehung bekannt. Letztere sind wesentlich saurer Zusammensetzung und durch einen Anorthitgehalt von etwa 10—15% gekennzeichnet. Dieser Unterschied gegenüber den zonar gebauten Plagioklasen ist groß, aber eindeutig, denn stets wurde, da die Differenz zu auffallend war, auf die Kontrolle der Lage der Schwingungsrichtungen  $n_a'$  besonderes Gewicht gelegt. Aus diesen beiden Plagioklasarten in einem Sanidinit ist deutlich zu ersehen, in welchem Ungleichgewicht sich die Mineralparagenese mancher Auswürflinge befindet. Auch hier wird die Annahme wohl zu Recht bestehen, daß die basischeren Plagioklase der Umbildung der ursprünglich vorhandenen Stoffe ihre Genesis verdanken, die sauren, albitähnlichen aber der nachträglichen Stoffzufuhr. — Als Begleitminerale der Kalknatronfeldspäte sind anzuführen: Augit, Hornblende, Titanit.

Auch in anderen Hauynauswürflingen, welche zu den Sanidiniten zählen, wurden die beobachtbaren Plagioklase ihrem Anorthitgehalt und ihren Besonderheiten nach ge-

messen, doch sind die genaueren Resultate dieser Untersuchungen, ähnlich denen der noseanhaltigen Sanidinite, einem späteren Zeitpunkte vorbehalten.

Der hohe Anorthitgehalt der Plagioklase bei den hauynhaltigen Sanidiniten kann für diese Art der Auswürflinge ein Merkmal sein. Da aber auch sauerere Kalknatronfeldspäte in diesen Sanidiniten vorkommen, ist der An-Gehalt allein nicht charakteristisch.

### Zusammenfassung.

Die Feldspäte der unter dem Sammelnamen „Sanidinite“ zusammengefaßten Auswürflinge des Laacher Seegebietes werden mit Hilfe des Universaldrehtisches untersucht. Besonderes Augenmerk wird hierbei den Plagioklasen in den von R. Brauns eingehender beschriebenen und analysierten Sanidiniten zugewendet, welche durch ihre Granatführung Zusammenhänge zwischen Cordieritgesteinen und kristallinen Schiefen erkennen lassen.

Der Chemismus der Kalknatronfeldspäte läßt keine gesetzmäßigen Beziehungen zu den begleitenden Mineralien und zum Chemismus der Auswürflinge erkennen. Da sich manchmal zwei Generationen der Plagioklase unterscheiden, lassen, ist eine verschiedene Genesis derselben anzunehmen. Die zuerst gebildeten scheinen dem ursprünglich vorhandenen Na- und Ca-Alumosilikatgehalt des Ausgangsmaterials, das nachträglich pyrometamorph umgewandelt wurde, ihre Entstehung zu verdanken, während die Plagioklase der späteren Bildungsperiode aus nachträglich zugeführten Stoffen entstanden sind. Demnach sind in den Cordieritgesteinen oft nur Feldspäte einer Generation anzutreffen, während die Sanidinite häufig noch ein zweites, durch Stoffzufuhr ausgelöstes Bildungsstadium der Feldspäte besitzen.

Durch äußere Einwirkungen sind im Aufbau der Feldspäte verschiedene Veränderungen verursacht worden. Es werden „Schiebelamellen“, welche eine sekundäre Verzwilligung darstellen, beschrieben, ebenso „Staffelbruchzwillinge“. Äußere Faktoren beeinflussen auch die Zusammenhänge zwischen Auslöschungsgrößen und Natur der Zwillingsgesetze, so daß gleiche Lamellen durch diese Veränderungen in verschiedenen

Teilen des Kristalles nach verschiedenen Gesetzen verzwillingt erscheinen. — Ausführlich wird die Beobachtung der „umgekehrten“ isomorphen Schichtung in einem Granat-Cordierit-Auswürfling diskutiert. Da keine ausgesprochenen Schalen vorliegen, sondern Zonen, welche ihrer Form nach den äußeren Anschmelzungsgrenzen der Plagioklase annähernd parallel laufen, wird die umgekehrte Zonenfolge mit äußerer Beanspruchung in Zusammenhang gebracht. Andere optische Anomalien der Plagioklase werden angeführt und Analogien mit den Kalknatronfeldspäten der kristallinen Schiefer gesucht, die ihre inverse Schichtenfolge vielleicht ebenfalls äußeren Faktoren verdanken und nicht einem Wechsel des Anorthitgehaltes.

Von den Alkalifeldspäten werden Sanidine verschiedener Achsenebenenlage, Anorthoklase, Mikropertthit und Kryptopertthit ihren optischen Merkmalen nach wiedergegeben. Die Mannigfaltigkeit der beobachtbaren Feldspatvarietäten steht mit der großen Variationsbreite der Entstehungsmöglichkeiten in den Sanidiniten im Zusammenhang.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1930.

### Literaturverzeichnis.

1. E. Baier: Lamellenbau und Entmischungsstruktur der Feldspäte. Zeitschr. f. Krist. 75. 1930.
2. F. Becke: Über Mineralbestand und Struktur der kristallinen Schiefer. Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. 1903.
3. R. Brauns: Die kristallinen Schiefer aus dem Laacher Seegebiet und ihre Umbildung zu Sanidinit. Stuttgart 1911. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhdlg.
4. — Die chemische Zusammensetzung granatführender kristalliner Schiefer, Cordieritgesteine und Sanidinite aus dem Laacher Seegebiet. N. Jb. Beil.-Bd. XXXIV. 1912.
5. K. Chudoba: Über die Feldspäte der Einschlüsse im Basalt des Dächelsberges und über den „Sanidinanorthoklas“ vom Drachenfels. CBl. f. Min. etc. A. 1930.
6. — Über umgekehrte Zonenfolge zonar gebauter Plagioklase im Melaphyr des Brandberges (SW-Afrika) und über gleichzeitige Antipertthit- und Perthitzone der Albite des Brandberg-Kerngranits. CBl. f. Min. etc. A. 1930.
7. L. Duparc et M. Reinhard: La Détermination des plagioclases dans les coupes minces. Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève. 1924.

8. V. M. Goldschmidt: Videnskabselsk. Skrift I. 1915. Nr. 10. S. 7.
  9. U. Grubenmann und P. Niggli: Die Gesteinsmetamorphose. I. S. 425. Verl. Gebr. Bornträger, Berlin 1924.
  10. O. Mügge: Über die Lage des rhombischen Schnittes im Anorthit und seine Bedeutung als geologisches Thermometer. Zeitschr. f. Krist. **75**. 1930.
  11. A. Rittmann: Die Zonenmethode. Ein Beitrag zur Plagioklasbestimmung mit Hilfe des Theodolitischen. Schweiz. Min.-Petrogr. Mitt. 1929.
-



# Die Zeolithminerale der Basalte des Plattenseegebietes in Ungarn.

Von

B. MAURITZ in Budapest.

Mit 16 Textabbildungen.

---

Von den Zeolithmineralen des Plattenseegebietes war bisher nur der Phillipsit bekannt; dieses Mineral wurde schon früher an zwei Fundstellen beobachtet. A. Liffa<sup>1</sup> beschrieb den Phillipsit aus Badacsony-Tomaj und V. Hulyák<sup>2</sup> denjenigen aus Szigliget.

Vor zwei Jahren entdeckte ich noch zwei Phillipsitfundorte in diesem Basaltgebiet<sup>3</sup> und in der letzten Zeit beobachtete ich mehrere Zeolithvorkommen, die besonders vielversprechend sind.

Zuerst fand ich den Phillipsit nur sehr spärlich nordöstlich vom Städtchen Tapolca am Berge Halyagos bei der Ortschaft Diszel; mitunter sind aber die Funde in dem neueröffneten Steinbruche reichlicher geworden. In den Mandelräumen und Gesteinsspalten kommt der Phillipsit hierselbst in fünf verschiedenen Typen vor.

Der erste Typus bildet winzige, höchstens 0,2 mm große, wasserklare, stark glänzende formenarme Kristalle, die an den Wänden der Mandelräume dicht nebeneinander aufgewachsen sind; diese Kristalle werden nur von dem scheinbaren tetragonalen Prisma und der scheinbaren tetragonalen Pyramide begrenzt; eigentlich sind sie Vierlinge monokliner

---

<sup>1</sup> A. Liffa, Ein neues Phillipsitvorkommen aus Badacsonytomaj. Földtani Közlemény (Geologische Mitteilungen). 1914. 175. Budapest.

<sup>2</sup> V. Hulyák, Phillipsit von Szigliget. Földtani Közlemény. 1903. 175.

<sup>3</sup> B. Mauritz, Mathematische und Naturwiss. Berichte aus Ungarn. 1929. 36. 24. Budapest.

Individuen (Fig. 1). Selten erkennt man unter ihnen Zwillinge höherer Ordnung (Fig. 2—3).

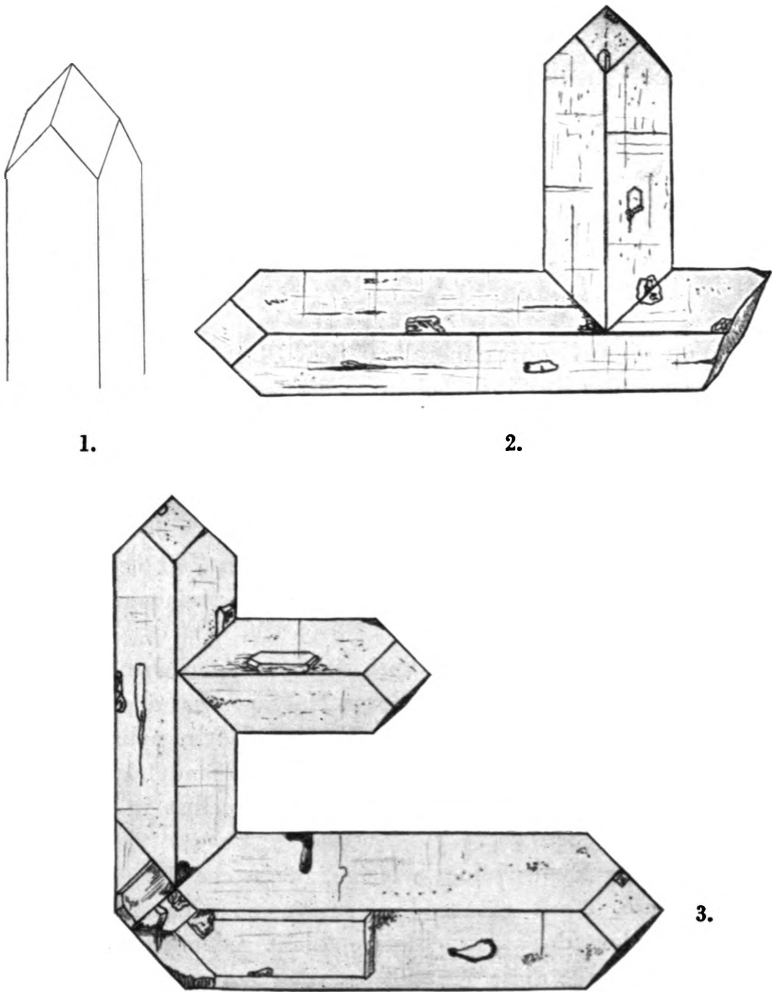


Fig. 1. Phillipsit von Diszel. Nat. Größe der Kristalle bis 0,2 mm.  
Fig. 2 und 3. Phillipsitzwillinge von Diszel. Nat. Größe bis 0,5 mm.

Der zweite Typus bildet höchstens millimetergroße Komplexe. Drei pseudotetragonale Prismen durchdringen senkrecht einander und es entstehen die zierlichen Zwillingstöcke, die eigentlich aus zwölf Individuen bestehen (Fig. 4).



Diese Phillipsitkomplexe sitzen meist schwebend an feinen Aragonitnadelchen, die die Mandelräume auspolstern. Selbst der Basalt ist in der nächsten Umgebung der Mandelräume vollkommen frisch erhalten.

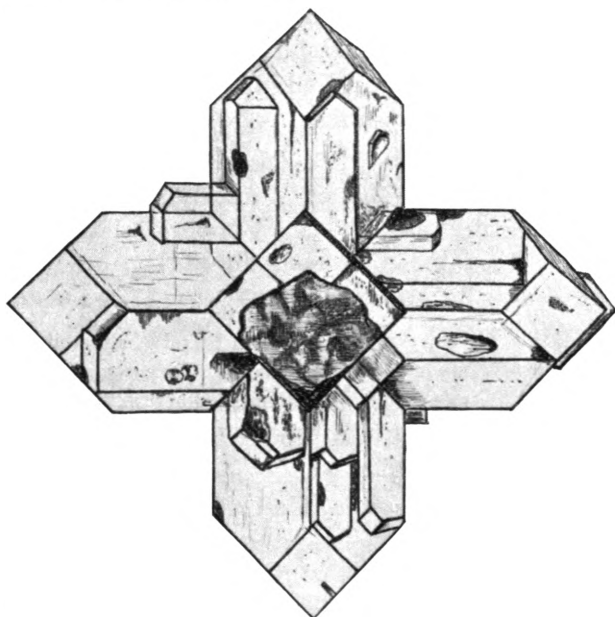


Fig. 4. Phillipsitzwölfling von Diszel. Nat. Größe bis 1 mm.

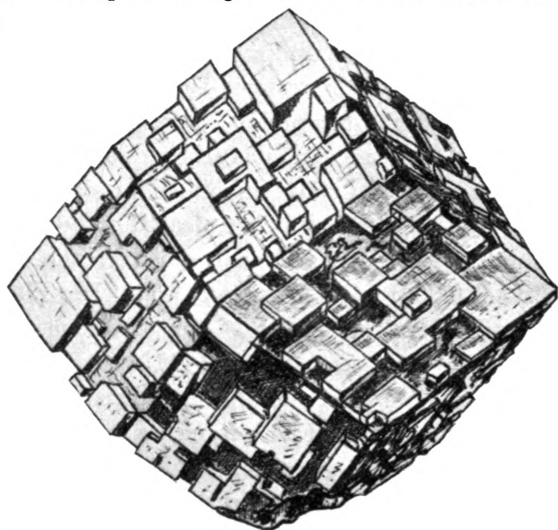


Fig. 5. Phillipsitzwölfling von Diszel; Pseudo-Rhombendodekaeder mit zierlicher Parkettierung der Kristallflächen. Nat. Größe bis 2 mm.

Der dritte Typus bildet bis 2 mm große Komplexe, die vollkommen einem Rhombendodekaeder ähnlich sind (Fig. 5). Die Flächen des Pseudo-Rhombendodekaeders sind den Kanten parallel treppenförmig parkettiert; selbst das Rhombendodekaeder ist ein Zwölfling; die weißlichen Zwillingskomplexe überkrusten alle Wände der Hohlräume. Oft werden sie von weißlichem oder gelblichem Kalkspat begleitet, dessen Kristalle eine höchst merkwürdige Ausbildung zeigen (Fig. 6).

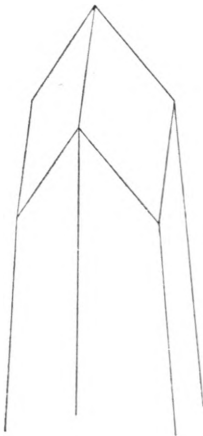


Fig. 6.

Kalkspat von Diszel. Sehr steiles Skalenoeder kombiniert mit dem Rhomboeder (0552).  
Nat. Größe bis 3 mm.

Scheinbar werden sie durch das Deuteroprisma und einen spitzen Rhomboeder begrenzt. Die Flächen des letzteren sind abgerundet, sie erhalten die Indizes (0052); der Rhomboederwinkel beträgt rund  $106^\circ$ ; berechnet  $106^\circ 45'$ . Das scheinbare Prisma ist nicht das Deuteroprisma, sondern die eine Hälfte eines sehr spitzen Skalenoeders, das schon dem Deuteroprisma nahesteht. Diese Skalenoederflächen bilden miteinander Winkel von rund  $56^\circ$  und  $64^\circ$ . Die Flächen des Rhomboeders (0552) bilden mit diesen Skalenoederflächen einen Winkel von rund  $35^\circ$ ; der Winkel (0552) : (1120) wäre  $36^\circ 37'$ . Die Flächen des Spaltungsrhomboeders bilden mit den Skalenoederflächen einen Winkel von rund  $58^\circ$ ; (1011) : (1120) beträgt  $52^\circ 32'$ . Dieser merkwürdige Typus der Kalkspatkristalle kehrt im Plattenseengebiet an mehreren Fundorten wieder und die genauere Bestimmung der Formen wurde an zwei gutglänzenden Kristallen von Vindornya-Szóllós (s. weiter unten) durchführbar. Im Basalt des Halyagos-Berges erreichen diese Kalkspat-

kristalle eine Länge von mehreren Millimetern, sie sitzen unmittelbar an den Wänden der Mandelräume; die Kruste der scheinbaren Phillipsitrhombendodekaeder zieht sich auf diese Kalkspatkristalle oft weit hinauf, so daß nur die Rhomboederflächen frei bleiben, während die Skalenoederflächen größtenteils mit der Kruste überzogen sind.

Wie schon erwähnt, ist der Basalt auch in der nächsten Nachbarschaft der Hohlräume vollkommen frisch erhalten. Die rhombendodekaederähnlichen Phillipsitkomplexe bekleiden neben dem Kalkspat auch die zersetzten Oberflächen der Gesteinsklüfte. In dieser Kruste erkennt man ein glasglänzendes, durchsichtiges, feinkörniges Mineral, das bei der näheren Untersuchung sich als Chabasit erwies: mittlerer Brechungs-exponent 1,50, optisch positiv einachsig, stellenweise anomal zweiachsig, Doppelbrechung schwach. An einigen Phillipsitkomplexen sitzt der Chabasit in gut ausgebildeten winzigen Kristallen des Phakolittypus; das Mineral bildet weißliche hexagonale Bipyramiden.

Der vierte Typus der Phillipsitvorkommen erinnert an die fächerförmigen Desminaggregate. Die Wände der Mandelräume werden mit einer Kruste überzogen, die hauptsächlich aus Kalkspatkörnchen besteht. An der Kalkspatkruste sitzen in großer Menge feine Aragonitnadelchen, an welchen wieder die Phillipsitzwölflinge schweben; nebenbei erscheinen die fächerförmigen desminartigen Gruppen, deren optische Konstanten aber vollkommen mit denen des Phillipsitminerals übereinstimmen; die chemische Untersuchung ergab ebenfalls Kali, Kalk und ein wenig Baryterde.

Der fünfte Typus des Phillipsitvorkommens bildet bis 1 cm große radialstrahlig gebaute dichte Kugeln, die ausschließlich aus Phillipsitstrahlen bestehen. Oft sind die Wände der Hohlräume zuerst mit Kalkspatkriställchen überzogen und auf dieser Kruste sitzen die Phillipsitkugeln; inmitten der Kugeln sitzen einzelne größere Kalkspatkristalle.

Neben den mit Phillipsit ausgepolsterten Hohlräumen und Klüften fanden sich auch solche, die ausschließlich mit Aragonit- oder Kalkspatkristallen ausgefüllt sind. Die Aragonitnadeln bilden mehrere Zentimeter lange büschelige oder dichtgedrängte radial- und parallelstrahlige Aggregate. Eine größere

Druse enthält zentimetergroße Kalkspatkristalle, und zwar mattflächige steile Rhomboeder.

In einer weiter westlich liegenden Basaltgruppe, im Basaltsteinbruch beim Meierhofe Sarvaly, 5 km südlich vom Städtchen Sümeg, fand ich bisher im ganzen nur vier Handstücke, die Zeolithe enthalten. Im ersten Exemplar befindet sich ein Mandelraum von beiläufig 8 cm Durchmesser; die Wände dieses Hohlraumes sind mit einer dünnen, weißen, schimmernden Masse überzogen, die sich u. d. M. als ein feinfaseriges zeolithisches Aggregat erwies, dessen nähere Bestimmung aber nicht möglich war. Im Hohlraum sitzen einzelne größere Phillipsitkristalle; der größte halbdurchsichtige Kristall erreicht eine Länge von 8 mm; derselbe besitzt ebenfalls pseudotetragonalen Habitus mit dem scheinbaren tetragonalen Prisma und der scheinbaren Pyramide. Die Prismaflächen sind ziemlich glatt, die Pyramidenflächen den Kanten parallel treppenartig parkettiert. Der Pyramidenwinkel beträgt rund  $61^\circ$ ; berechneter Winkel  $60^\circ 32'$ . Die kleineren Kristalle sind von demselben Habitus, nur erkennt man an einigen die einspringenden Winkel bzw. die für die Phillipsitvierlinge charakteristischen Rinnen. Die Dünnschliffe senkrecht zur Längsrichtung zeigen ebenfalls deutlich, daß sämtliche Kristalle eigentlich Durchkreuzungsvierlinge sind; Zwillings Ebenen (001) und (011). Spez. Gew. 2,2, Härte 4,5. Optisch zweiachsig positiv; optische Achsenebene und stumpfe Mittellinie senkrecht zu (010);  $a : c$  beiläufig  $20^\circ$  im stumpfen Winkel  $\beta$ ; mittlerer Brechungsindex veränderlich, bis 1,51, meist 1,48—1,49; Doppelbrechung mäßig. Die Zwillingsgrenze zwischen den Individuen ist meist keine gerade Linie; die Individuen greifen suturenartig ineinander, wie man am besten an Spaltungslamellen nach (010) oder an Querschliffen erkennen kann. In der salzsauren Lösung ließ sich Kali, Kalk und Baryterde nachweisen; schätzungsweise beträgt der Kalkgehalt das Zehnfache des Barytgehaltes.

In der letzten Zeit fand ich im Basaltsteinbruch bei Sarvaly noch drei Handstücke, die zeolithische Mineralien enthielten. Das eine besitzt einen nußgroßen Mandelraum, dessen Wände mit einer weißen schimmernden Kruste überzogen sind. Diese Kruste besteht aus äußerst winzigen Kriställchen (Länge

20—30  $\mu$ , Breite 4—6  $\mu$ ), die der Form nach dem Desmin ähnlich sind. Es sind sehr scharf begrenzte Streifen mit zwei terminalen Flächen; diese Streifen sitzen in dichten parallel- oder radialstrahligen Büscheln an den sonst frischen Wänden des Hohlraumes. Die Doppelbrechung ist sehr schwach, die Auslöschung ungefähr gerade, die Lichtbrechung aber hoch, beiläufig gleich der des Kanadabalsams, die Längsrichtung meist optisch negativ; die Masse enthält reichlich Kalk. Dieses Mineral ließ sich vorläufig nicht genauer bestimmen; möglich, daß es mit dem Desmin identisch ist. Auf dieser dünnen Kruste sitzen die stark glasglänzenden, wasserklaren, 3—4 mm großen Phillipsitkristalle und einige Apophyllitkristalle. Letztere sind schwach glänzend, meist matt, graulich-rosarot gefärbt. Der größte der Kristalle erreicht einen Durchmesser von 7 mm. U. d. M. ist das Mineral wasserklar durchsichtig. Habitus der Kristalle der Würfel-Oktaeder-Kombination ähnlich (Fig. 7). Es konnten nämlich folgende Formen festgestellt werden: (001), (100), (111), (110); letztere Form selten und nur sehr untergeordnet. Die Winkelwerte sind meist nur approximative, da die Flächen nicht glatt, sondern mit einer prächtigen Parkettierung versehen sind (Fig. 8—9). Gemessene Winkel:

	beobachtet	berechnet
(001) : (111) =	61°	60° 32'
(111) : (11 $\bar{1}$ ) =	58° bis 58° 30'	58° 56'
(100) : (111) =	51° bis 53°	52° 00'
(111) : (1 $\bar{1}$ 1) =	76°	76° 00'
(111) : (110) =	29°	29° 28'

Die basische Spaltbarkeit ist vollkommen, die prismatische erkennbar. Optisch positiv; Doppelbrechung schwach; oft optisch anomal; Lichtbrechung ungefähr gleich der des Kanadabalsams.

Die beiden letzten Handstücke stammen aus einem und demselben Basaltbruchstück. Man erkennt, daß ein mächtiger Hohlraum vorhanden war, dessen Durchmesser mindestens 30—40 cm betrug. Die Basaltwände des Hohlraumes sind infolge der Auslaugung in einer Breite von beiläufig 2 cm fahlgrau und nebenbei mit einigen zeolithischen Adern durchzogen. An manchen Teilen der Wände bildete sich zuerst eine

körnig-strahlige Zeolithkruste. In dieser Kruste kann man vier verschiedene Mineralien unterscheiden. Zuerst ein wasser-

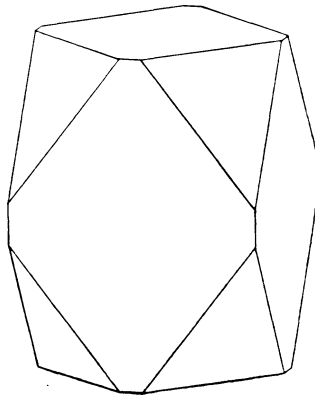


Fig. 7. Apophyllitkristall von Sarvaly bei Sümeg. Nat. Gr. bis 7 mm.

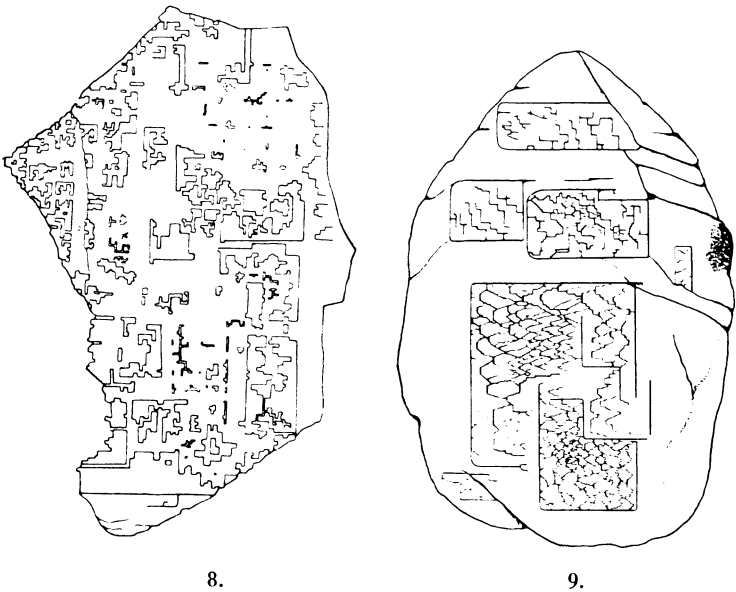


Fig. 8—9. Apophyllit von Sarvaly bei Sümeg. Parkettierung der Kristallflächen. Vergr. 80 ×.

klar durchsichtiges, blätterig-strahlig gestaltetes Mineral: Längsrichtung der Strahlen und Blätter optisch negativ: Auslöschung gerade; Lichtbrechung größer als 1,56 (Anisöl)

und kleiner als 1,60 (Zimtöl); Doppelbrechung schwach. Das Mineral enthält Kieselsäure und reichlich Kalk, löst sich in Salzsäure langsam ohne Aufbrausen. Die nähere Bestimmung dieses Minerals war bisher nicht durchführbar. Das zweite körnige Mineral der Kruste zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten; die Kristallform ist sehr schwer erkennbar; nur hier und da sieht man einzelne glänzende Flächen. U. d. M. farblos durchsichtig; Spaltbarkeit in einer Richtung ausgezeichnet, in einer dazu senkrechten Richtung deutlich; beim Zerschlagen des Minerals erhält man lauter Spaltblättchen; alle Bruchstücke liegen auf der Spaltfläche. Alle diese Spaltblättchen lassen ausgezeichnet erkennen, daß das Mineral optisch zweiaxig ist; die eine optische Achse steht fast senkrecht auf der Spaltfläche; der Achsenwinkel ist sehr groß, fast  $90^\circ$ ; doch optisch wahrscheinlich positiv; optische Achsenebene parallel der weniger deutlichen Spaltbarkeit; Lichtbrechungsexponenten zwischen 1,580—1,600; Doppelbrechung beiläufig 0,020. Dieses Mineral löst sich langsam, aber unter Aufbrausen in Salzsäure, somit enthält das Mineral Kohlensäure; in der Lösung kann man Kieselsäure und Kalk nachweisen; in der Bunsenflamme zu Email schmelzbar. Auf Grund dieser Angaben läßt sich das Mineral mit keiner bekannten Spezies identifizieren.

In dieser Kruste befinden sich reichlich zerstreut automorph ausgebildete, sehr dunkelbräunlichgrün gefärbte, durchscheinende Augitkristalle, die eine Länge von 2 mm erreichen. Die Kombinationen bestehen aus folgenden Formen: (100), (110), (010) und ( $\bar{1}11$ ). Außerdem erkennt man schon mit freiem Auge äußerst dünne, aber ziemlich lange, scharf begrenzte Apatitnadelchen, längs deren Mitte mit dunklem Material erfüllte Röhrrchen sich ziehen.

Auf dieser Kruste oder unmittelbar auf der ausgelaugten grauen Basaltoberfläche sitzt eine mehrere Millimeter dicke flockenartige schneeweiße Hülle, die aus zwei Mineralien besteht. Das eine ist nadelförmig, das andere äußerst feinschuppig. Die Nadelchen erreichen eine Länge von höchstens 2 mm und eine Breite von 0,5 mm; die Mehrzahl derselben ist aber bedeutend kürzer und dünner. U. d. M. lassen sich folgende Eigenschaften feststellen. Das aufgewachsene Ende der Nadelchen ist bedeutend breiter und nur durchscheinend; das

freie Ende dünner und wasserklar durchsichtig; die Nadelchen verdünnen sich stufenweise plötzlich; in der Längsrichtung sind sie fein gestreift; der Querschnitt ist sehr schwer beobachtbar, doch erkennt man, daß die Nadelchen abgeplattet

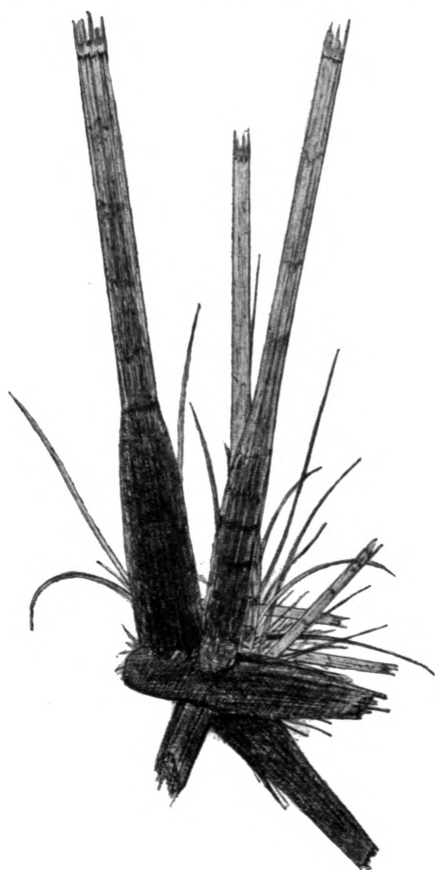


Fig. 10. Thaumassit von Sarvaly bei Sümeg. Länge der Prismen bis 2 mm.

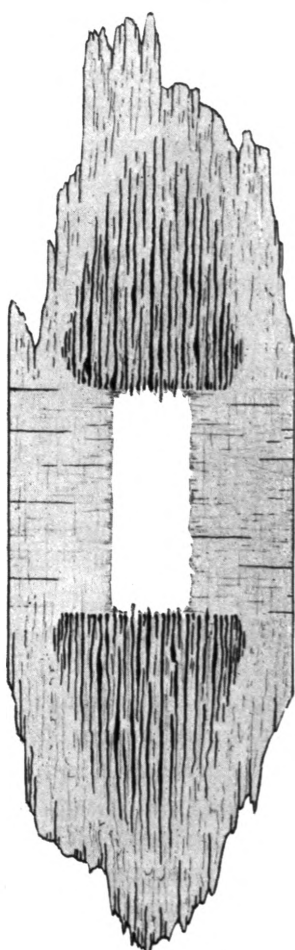
und wahrscheinlich sechseckig begrenzt sind; terminale Flächen sind keine vorhanden, das freie Ende ist meistens zerfasert. Das mikroskopische Bild erinnert an eine Kolbenbinse (Fig. 10). Oft werden diese keulenförmigen Nadelchen zu prachtvollen Gruppen angehäuft, wobei dünnere und breitere Nadelchen aus einem Mittelpunkt ausstrahlen. Optische Eigenschaften: Längsrichtung optisch negativ; Brechungsexponente  $\omega$  bei



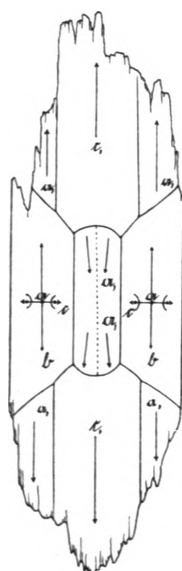
läufig 1,600 und  $\varepsilon = 1,560$ , Doppelbrechung ungefähr 0,040. Das Mineral löst sich in Salzsäure unter Aufbrausen, beim Eintrocknen der Lösung bleiben Kieselsäure und Gipskriställchen zurück; in der Bunsenflamme deutliche Kalkreaktion und leicht zum Glase schmelzbar; im geschlossenen Glasrohre gibt das Mineral Wasser. Alle diese Eigenschaften stimmen mit dem Mineral Thaumazit vollkommen überein. Nach dem Erhitzen zeigen die Nadelchen dieselbe optische Änderung, wie der Thaumazit von Paterson: die Längsrichtung wird optisch positiv, die Brechungsexponenten erreichen den Wert von beiläufig 1,620—1,630 und die Doppelbrechung sinkt bedeutend, sie hat den Wert von höchstens 0,010. Unter ziemlich ähnlichen Verhältnissen kommt der Thaumazit im Watchungbasalt vor.

Das begleitende feinschuppige Mineral, das eine sehr lose schneeförmig-flockenartige weiße Masse bildet, zeigt folgende Eigenschaften. Die perlmutterglänzenden Schüppchen sind höchstens 1,5 mm lang und 0,5 mm breit, dabei äußerst dünn. U. d. M. sieht man, daß die länglichen Schüppchen nur im mittleren Teil scharf begrenzt werden, die beiden Enden sind zerfasert. In der Mitte und in den peripherischen Teilen ist die Schuppe klar durchsichtig, aber beiderseits von der Mitte wird sie in der Längsrichtung schwer durchsichtig; in diesen beiden Flecken zeigt sich eine trübe Zerfaserung (Fig. 11). Eben infolge der Zerfaserung und der gefranzten Enden kann auch die Lichtbrechung schwer bestimmt werden; dieselbe kann ungefähr der des Kanadabalsams gleich sein. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen alle Schuppen den gleichen Aufbau. Es können allgemein fünf Sektoren erkannt werden (Fig. 12). Der mittlere längliche Sektor zeigt eine etwas stärkere Doppelbrechung mit einer Interferenzfarbe von grau bis graulichgelb I. Ordnung; die peripherischen Teile sind bedeutend schwächer doppelbrechend mit dunkelgrauer Interferenzfarbe. Selbst der mittlere Teil zeigt keine einheitliche Auslöschung, sondern scheint zwillingsartig gebaut zu sein; die Auslöschungsschiefe beträgt beiderseitig nur einige Grade; die Längsrichtung ist optisch negativ; keine optischen Achsenaustritte erkennbar. Beiderseits schließen sich zwei Sektoren an, deren Doppelbrechung bedeutend schwächer ist; Längsrichtung gleichfalls

optisch negativ; Achsenebene erkennbar, und zwar senkrecht zur Längsrichtung; negativer Bisektrix senkrecht zur Schuppenfläche; optischer Achsenwinkel groß; optisch negativ. Die



11.



12.

Fig. 11. Heulanditblättchen von Sarvaly bei Sümeg. Nat. Länge der Blättchen bis 1,5 mm.

Fig. 12. Optische Orientierung der Heulanditblättchen von Sarvaly bei Sümeg.

zerfransten beiden Enden sind entweder optisch einheitlich gebaut mit sehr schwacher Doppelbrechung; Längsrichtung optisch negativ; Auslöschung gerade; kein Achsen- oder

Bisektrizenaustritt erkennbar, oder diese terminalen Teile sind in je drei längliche Sektoren geteilt; der mittlere Sektor in der Längsrichtung optisch positiv, die seitlichen Sektoren negativ, alle Sektoren mit einer sehr schwachen Doppelbrechung. Ausgenommen den zentralen Sektor, zeigen alle übrigen Sektoren der Längsrichtung parallele gerade Auslöschung. Das Mineral schmilzt in der Flamme zu Email, gibt Ca-Flammenfärbung, löst sich in Salzsäure auf, und zwar ist der zentrale Sektor widerstandsfähiger; beim Eintrocknen der Lösung bleibt Kieselsäure zurück; die salzsaure Lösung gibt mit Schwefelsäure reichlich Gipskriställchen. Wenn auch nicht sämtliche, doch weisen die meisten Eigenschaften und besonders die ganze Ausbildungsweise der Schuppen auf den Heulandit. Vorläufig bezeichne ich somit das Mineral mit Vorbehalt als Heulandit. Oft sieht man diese perlmutterglänzenden Schuppen zu zwei bis vier etwa rosettenförmig zusammenwachsen; aus der Mitte dieser Gruppen strahlen Thaumassitbüschel aus.

Die graulichen Wände des Hohlraumes werden von einigen 2—3 mm breiten Spalten durchzogen, die ebenfalls mit zeolithischen Mineralien erfüllt sind. In diesen Spalten sieht man radialstrahlige Aggregate; die Strahlen sind äußerst dünn; Längsrichtung optisch positiv; Auslöschung gerade; Lichtbrechung meist größer als diejenige des Kanadabalsams; in anderen Strahlen ist die Längsrichtung optisch negativ und die Lichtbrechung stärker als diejenige des Balsams. Alle diese zeolithischen Substanzen enthalten reichlich Kalk und manche auch ein wenig Natron.

In demselben Basaltzug, etwa 7 km südöstlich von dem vorher erwähnten Basaltsteinbruch Sarvaly, finden sich bei der alten Ruine Szent-Lélek am Nagy-Láz-Berge, Gemeinde Zsid, im Basalt kleine haselnußgroße Mandelräume, in denen man gleichfalls Phillipsit, Kalkspat und nebenbei auch büschelig geordnete feine Natrolith-Nädelchen erkennt. Letzteres Mineral kommt bei Vindornya-Szóllós (s. unten) reichlich vor.

Im westlichen Teile des Basaltzuges findet man am Berge Tátika gleichfalls Phillipsit. Die höchstens haselnußgroßen Mandelräume sind einerseits mit Kalkspat, anderseits mit

Phillipsitkriställchen ausgepolstert. Nur ist der Phillipsit hier selbst rötlich und undurchsichtig; der Brechungsexponent ist bedeutend größer (nämlich 1.53—1.54) als an den vorherigen Fundorten; selbst das Gestein und auch das Mineral sind nicht frisch erhalten. Neben dem Phillipsit kommt auch ein desminartiges Mineral vor: strahlige Massen mit gerader Auslöschung; Längsrichtung optisch negativ; Brechungsexponent etwas höher als sonst derjenige des Desmins.

Das am meisten westlich liegende Basaltvorkommen ist die Decke des Kovácsi-Berges zwischen den Gemeinden Zala-Szántó, Vindornya-Szóllós und Görbő. Bei Zala-Szántó befinden sich kleine Aufschlüsse und Steinbrüche, deren Basaltgesteine mit kleinen Hohlräumen erfüllt sind. Manche dieser Mandelräume wurden mit Phillipsit vollständig ausgefüllt, in andern sind nur die Wände mit zierlichen Phillipsitkriställchen bekleidet. In den letzteren sitzen auf den Phillipsitkriställchen feine Aragonitnadelchen. In einigen dieser Mandelräume kommen auch strahlige Natrolithbüschel vor, die eine Länge von 2 mm erreichen, aber unfrisch erhalten wurden. Selbst der Basalt ist auch hier in der nächsten Nachbarschaft der Mandelräume vollkommen frisch.

In größter Menge findet man die Zeolithe bei Vindornya-Szóllós. Unlängst wurde daselbst ein Steinbruch eröffnet, in welchem man die beiden Zeolithe Phillipsit und Natrolith reichlich finden kann. Beide bildeten sich teilweise in Mandelräumen, teilweise in Gesteinsspalten. Allgemein beobachtet man, daß das Gestein in der Umgebung solcher Hohlräume, die nur Phillipsit enthalten, ganz frisch erhalten wurde, während in der Umgebung der Natrolith enthaltenden Hohlräume das Gestein zersetzt und ausgelaugt wurde. Die Mehrzahl der Mandelräume hat einen Durchmesser von nur einigen Millimetern, doch findet man auch mehrere zentimetergroße, in die Länge gezogene Hohlräume. Reichlicher ist der Phillipsit; fast sämtliche Hohlräume sind mit 1—2 mm großen Phillipsitkriställchen ausgepolstert; letztere haben hier ausschließlich den tetragonalen Habitus, nämlich die scheinbare Pyramide mit dem scheinbaren Prisma. Beudant hatte schon das Mineral gesehen, aber nicht richtig erkannt; er erwähnt von

Vindornya-Szóllós Apophyllit<sup>4</sup>: „Ils ressemblent beaucoup à des cristaux d'apophyllite, du genre de ceux que M. Haüy rangeait autrefois avec la stilbite dodécaèdre.“ Stellenweise werden die Phillipsitkriställchen zu strahligen, dichtgedrängten Büscheln gruppiert. Öfters sieht man die folgende Paragenese: unmittelbar an den Wänden der Mandelräume befindet sich eine weiße körnige Kruste, die größtenteils aus Phillipsitkörnchen besteht, stellenweise von spärlichem Kalkspat begleitet. In dieser körnigen Masse bildeten sich die vollkommen automorphen bräunlichen Augitkriställchen, die eine Länge

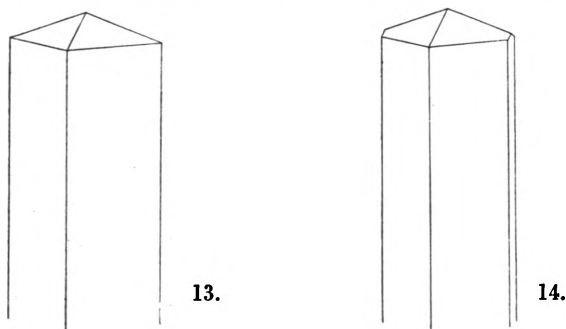


Fig. 13 und 14. Natrolith von Vindornya-Szóllós. Nat. Länge der Prismen bis 1 mm.

von höchstens 2 mm erreichen; die Sanduhrstruktur ist oft gut erkennbar. Feine dünne, aber sehr lange Apatitprismen kommen in dieser körnigen Masse reichlich vor. Überhaupt findet man diese Apatitnadelchen auch sonst mit dem strahlig-dichten Phillipsit öfters zusammen. Der Natrolith ist eine jüngere Bildung als der Phillipsit. Selten findet man selbständige dünne Natrolithprismen; meist bildet das Mineral prachtvolle strahlige Büschel; die einzelnen Strahlen sind höchstens nur 1 mm lang und sehr dünn; doch kann man die Kristallformen immer gut erkennen (Fig. 13—14): das Prisma (110), vereinzelt die zweite Endfläche (010), und als terminale Flächen die Pyramide (111); (110) : (1 $\bar{1}$ 0) beiläufig 90°. Längsrichtung der Strahlen optisch positiv; mittlerer Brechungs-

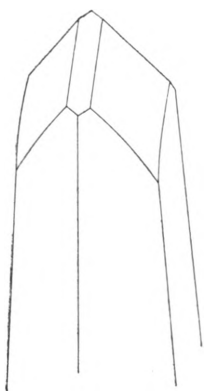
<sup>4</sup> Beudant, Voyage Mineralogique et Géologique en Hongrie. II. 459. Paris 1822.

exponent 1,48; Doppelbrechung schwach: das Mineral löst sich in Salzsäure mit Gelatinierung; aus der salzsauren Lösung kristallisieren Kochsalzwürfel aus; im geschlossenen Glasrohre gibt das Mineral Wasser; die Bunsenflamme wird gelb gefärbt. Der Natrolith bildet auch noch feste radialstrahlige Kügelchen. Selten sitzen die strahligen Natrolithbüschel unmittelbar auf dem Gestein; gewöhnlich häufen sie sich auf die Phillipsit- oder auf die seltenen Kalkspatkriställchen. Die feinen Gesteinsklüfte sind oft mit einer weißen, dünnen, harten Kruste überzogen; die genaue mikroskopische Untersuchung zeigte, daß diese Kruste fast ausschließlich aus dichtem bzw. feinkörnigem Phillipsit besteht; nur hier und da findet man in der Kruste einzelne Natrolithnadelchen. In manchen Hohlräumen finden sich die Mineralien Phillipsit, Kalkspat, Natrolith und Aragonit zusammen, wobei die feinen Nadelchen des letzteren die spätesten Bildungen sind. Der Kalkspat erscheint in demselben Habitus wie an den vorher erwähnten Lokalitäten; doch fanden sich in Vindornya-Szóllós zwei Kriställchen, an denen die Formen genau bestimmbar waren. Diese Kalkspatkristalle besitzen prismatischen Habitus, als terminale Form erscheint meist ein steiles Rhomboeder. Das scheinbare Deuteroprisma ist die eine Hälfte eines sehr steilen Skalenoeders; die Rhomboederflächen sind abgerundet, sie gehören der Form  $(02\bar{2}1)$  an, die aber in die Form  $(05\bar{5}2)$  hinübergeht; dadurch erscheinen die Flächen abgerundet (Fig. 15). Das Skalenoeder erhält die Indizes  $(34.30.\bar{64}.3)$ . Mit ganz kleinen Flächen erscheint auch die Basis  $(0001)$ . Die Skalenoederfläche liegt in der Zone  $(10\bar{1}1) \cdot (01\bar{1}\bar{1})$ . Gemessene Winkel:

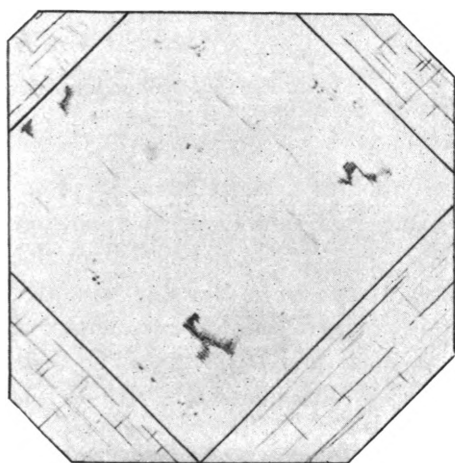
	beobachtet	berechn.
$(34.30.\bar{64}.3) \cdot (64.\bar{30}.\bar{34}.3)$	$55^{\circ}45', 55^{\circ}42', 55^{\circ}56'$	$55^{\circ}48'$
$(34.30.\bar{64}.3) \cdot (\bar{34}.64.\bar{30}.3)$	$63^{\circ}56', 64^{\circ}07', 63^{\circ}58'$	$64^{\circ}01'$
$(34.30.\bar{64}.3) \cdot (10\bar{1}1)$	$48^{\circ}40', 48^{\circ}45', 48^{\circ}50', 48^{\circ}37', 48^{\circ}41'$	$48^{\circ}47\frac{1}{2}'$
$(02\bar{2}1) \cdot (2\bar{2}01)$	$56^{\circ}36', 56^{\circ}38', 56^{\circ}14', 56^{\circ}12'$	$56^{\circ}17'$
$(02\bar{2}1) \cdot (2\bar{2}01)$	$101^{\circ}$	$101^{\circ}09'$
$(0552) \cdot (5\bar{5}02)$	$106^{\circ}$	$106^{\circ}45'$

Neben den zeolithischen Mandelräumen kommen in diesem Basalt merkwürdige einschlußartige oder aderige Massen vor. Sie bestehen entweder aus einer weißen, mehr lockeren zerreibbaren oder aus einer eher härteren Masse, die mit 1—2 mm

großen Quarzkörnchen besprengt ist. Die weiße Masse ist nicht genügend homogen, um genau bestimmbar zu sein; an einer etwas größeren Quarzplatte befanden sich in dieser Masse winzige, bis 0,3 mm große glänzende Kriställchen, die u. d. M. farblos durchsichtig, in Form und Lichtbrechung vollkommen mit dem Apophyllit übereinstimmen (Fig. 16).



15.



16.

Fig. 15. Kalkspat von Vindornya-Szóllós. Kombination des steilen Skalenoeders (34.30.  $\bar{6}4.3$ ) mit den Rhomboedern (10 $\bar{1}$ 1), (05 $\bar{5}$ 2) und (02 $\bar{2}$ 1); letztere beiden ineinander überfließend. Nat. Größe bis 2 mm.

Fig. 16. Apophyllit von Vindornya-Szóllós. Nat. Größe bis 0,3 mm.

Die Mehrzahl dieser Kriställchen bleibt an Größe unter 0,1 mm zurück. Lichtbrechung beiläufig gleich der des Kanadabalsams bzw. ein wenig höher; die Form ähnlich der Kombination Würfel und Oktaeder; an der Basisfläche keine Doppelbrechung; sonst lavendelblaue Interferenzfarben; in Salzsäure löslich; die Lösung gibt Ca-Reaktion.

Die Daten, betreffend die Zeolithen, sind in Zepharovich: Mineralogisches Lexikon für das Kaisertum Österreich und in Hintze: Handbuch der Mineralogie den obigen entsprechend zu berichtigen.

Die Sammlung der Zeolithen im Plattenseegebiet wird fortgesetzt; über die Bildungsweise und nähere Paragenese werden sich sicher weitere Angaben feststellen lassen.

Zu Dank bin ich verpflichtet den Herren Direktor Karl Berger in Tapolca und Berging. Paul Földes in Sümeg, die mir etliche Zeolithexemplare übergaben; die Zeichnungen wurden von den Herren Assistenten Sztróky und Komlósy ausgeführt.

---



## Datolith vom Urenkopf bei Haslach (Kinzigtal).

Von

MAX SCHWARZMANN.

Mit 4 Textabbildungen und 1 Tabelle.

Die hier geometrisch untersuchten Datolithe stammen aus Drusenräumen des als Schotterstein abgebauten Amphibolites vom Urenkopf bei Haslach im Kinzigtal.

Die Aufstellung der Kristalle geschah insbesondere auch, um die längserstreckt auftretenden Prismenflächen als Prismen zur Geltung zu bringen nach Goldschmidt und nicht nach Dana. Demzufolge erhielt die als  $c$  bezeichnete Fläche das Symbol (100) und  $a$  wird zur Basis (001).

Bei einem neuen Datolithvorkommen ergeben sich leicht Schwierigkeiten, weil die Achsen  $a$  und  $c$  fast gleich und der von ihnen gebildete Winkel fast  $90^\circ$  beträgt, welche Achse als  $a$  und welche als  $c$  anzunehmen ist. Sobald die Flächen nicht ganz vorzüglich ausgebildet sind, können die Schwankungen der Winkel größer sein, als daß durch die Winkelwerte die Unterscheidung der Achsen  $a$  und  $c$  voneinander mit voller Sicherheit möglich wäre.

In unserem Falle war das häufige Vorkommen von einigen bei Datolith vorwiegend vorkommenden Flächen zunächst maßgebend, wie auch der ganze Habitus der Kristalle verglichen mit den Abbildungen in der Literatur. Eine andere Annahme der Achsen  $a$  und  $c$  hätte seltenere Flächen ergeben. Bei der angenommenen Aufstellung stimmen auch die erhaltenen Winkelwerte gut überein.

Eine weitere Nachprüfung war dadurch möglich, daß die Flächen (110) und ( $\bar{1}$ 10) ein natürliches Prisma bilden, mit welchem die Spektren für die im Innern des Kristalls bei symmetrischem Durchgang parallel der Kristallachse  $a$  lau-

fenden Strahlen erhalten werden konnten. Der der Kristallachse  $c$  nahezu parallel schwingende Strahl zeigte hierbei die geringere Ablenkung. Weil nun bei Datolith  $b = b$  ist, so liegt nahe der Kristallachse  $c$  die größte Elastizitätsachse  $a$ , was die Richtigkeit der Annahme der Achsen  $a$  und  $c$  bestätigt.

Die Messung geschah mit dem zweikreisigen V. Goldschmidt'schen Reflexionsgoniometer, und zwar zumeist mit vergrößerndem Fernrohr. Die Polarstellung erfolgte dabei durch die Flächen der Prismenzone, welche immer recht reichlich vertreten waren und durch ihre große Anzahl, besonders auch durch das Vorhandensein von Flächen und Gegenflächen und die umseitige Lage der Flächen in der ganzen Zone eine größere Genauigkeit und Sicherheit ermöglichten, als es bei wenigen und einseitigen, wenn auch besser ausgebildeten Flächen der Fall gewesen wäre.

Gleichmäßig und dabei bezeichnend für den Fundort ist das Auftreten der Prismen  $g$  (110) und  $m$  (120). Ungemein reich und mannigfaltig sind die Endbegrenzungen ausgebildet und selbst beim gleichen Kristall können diese Ausbildungen recht verschieden aussehen. An eine hemimorphe Ausbildung mag aber dabei nicht gedacht werden, da eine ebenso große Verschiedenheit sich an Kristallen der gleichen Stufe findet. Es steht nichts im Wege, daß die Umstände (die äußeren Faktoren), welche verschiedene Ausbildungen der Kristallindividuen von der gleichen Kristallstufe bedingen, auch am gleichen Kristall eine ähnliche Variation hervorrufen. Bei pneumatolytischen Strömungen z. B. dürften zwei gleichgerichtete Enden verschiedener Kristalle gleichartigere Verhältnisse vorfinden, als die beiden Enden des gleichen Kristalls, von denen das eine vielleicht gegen die Dampfströmung gerichtet ist, das andere in ihrem Windschatten liegt.

Die relativen Größenverhältnisse der Kristalle nach den verschiedenen Achsenrichtungen sind ziemlich gleich. Das etwa gleich mächtige Auftreten der beiden Prismen bedingt eine gewisse Gleichheit in Dicke und Breite. Die Ausmaße eines der kleinsten Kristalle in den Richtungen der Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  betragen 1.0, 1.15 und 1.63 mm und das Verhältnis der Ausmaße in den drei Richtungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  ist im Mittel etwa 5 : 6 : 8. Die Kristallform erscheint damit etwas ge-

Buchstaben	Symb. n. Goldschmidt	Bez. n. Miller	$\varphi = \text{Meridian von (010) aus gezählt}$		$\varrho = \text{Abstand vom Pol}$		Häufigkeit in %
			Wert der Winkeltabellen von V. Goldschmidt	Mittelwert der untersuchten Kristalle vom Urenkopf	Wert der Winkeltabellen von V. Goldschmidt	Mittelwert der untersuchten Kristalle vom Urenkopf	
a	0	001	90° 00'	—	0° 09'	0° 13'	100
b	0∞	010	0 00	*	90 00	*	18
c	∞0	100	90 00	n. vorh.	90 00	n. vorh.	0
g	∞	110	57 40	57° 40'	90 00	*	100
h	∞ $\frac{2}{3}$	570	48 27	48 31	90 00	*	6
m	∞2	120	38 18	38 10	90 00	*	100
e	0 $\frac{2}{3}$	023	0 21	0 08	22 55	23° 18'	3
M	01	011	0 14	0 13	32 24	32 26	75
o	02	021	0 07	0 06	51 45	51 53	30
u	+20	201	90 00	*	63 31	63 22	54
v	+ $\frac{20}{3}$	302	90 00	*	56 25	56 57	6
x <sup>1</sup>	+ $\frac{40}{3}$	403	90 00 <sup>1</sup>	*	53 15 <sup>1</sup>	52 50	54
x	+10	101	90 00	*	45 09	45 08	100
$\varphi$	+ $\frac{10}{3}$	102	90 00	*	26 44	27 56	6
$\xi$	-10	101	90 00	*	45 00	45 02	24
w <sup>*</sup>	+ $\frac{2}{3}$	223	57 46	57° 05'	38 25	38 12	6
$\varepsilon$ <sup>*</sup>	-1	111	57 36	57 38	49 49	49 52	81
$\alpha$ <sup>*</sup>	-2	221	57 38	57 35	67 07	67 03	15
Q <sup>*</sup>	+12	121	38 23	38 17	58 17	58 12	24
2 <sup>2</sup>	-14	141	21 30	2 <sup>2</sup>	69 52	2 <sup>2</sup>	3
n <sup>*</sup>	+ $\frac{11}{3}$	122	38 27	38 27	39 01	39 07	66
$\nu$ <sup>*</sup>	- $\frac{11}{3}$	122	38 10	38 13	38 54	38 51	6
$\lambda$ <sup>*</sup>	- $\frac{31}{3}$	322	67 05	67 08	58 28	58 27	33
U:	+ $\frac{32}{3}$	342	49 53	49 55	63 05	63 10	27
$\beta$ :	+ $\frac{12}{3}$	142	21 39	21 41	53 47	53 51	9
i:	- $\frac{32}{3}$	342	49 47	49 35	63 02	63 16	21
F:	$\frac{3}{3}$	562	52 46	52 32	72 22	72 27	18

Bemerkungen zur Tabelle:

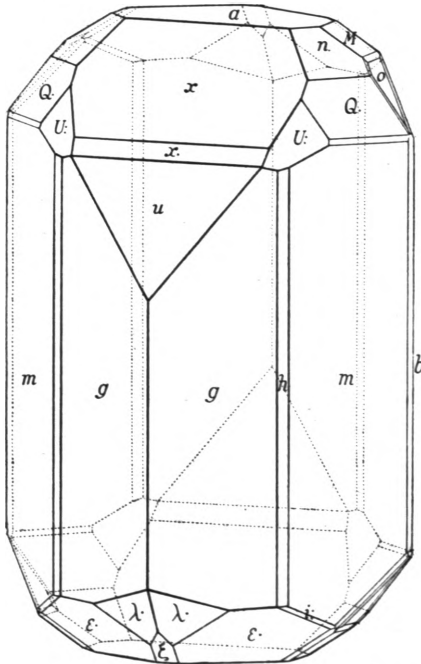
\* bedeutet, daß die betreffenden Prismen und Orthodomen zum Einstellen des Kristalls benützt wurden.

<sup>1</sup> x<sup>1</sup> trat mehr als Reflex auf, als solcher aber sehr häufig und verursacht die Streifung der Fläche x. Die Fläche ist Nr. 31 vom Atlas der Kristallformen von Goldschmidt, und in dessen Winkeltabellen nicht angeführt.

<sup>2</sup> Diese Fläche ergab sich als Schnitt von Zonen, welche durch Reflexzug oder Schimmerzug bestimmt waren (vgl. Abb. 4 Zone  $\xi \varepsilon$  und n<sup>o</sup>). Die Fläche ist in den beiden obigen Werken nicht genannt. Da die Fläche nicht durch einen eindeutigen Reflex sich ergab und nur einmal beobachtet wurde, erscheint sie als unsicher.

Die Fläche c wurde nicht beobachtet.

drungen prismenförmig. Die Kristalle waren teils von absolut kleinen Abmessungen, von den Ausmaßen des genannten bis etwa zur doppelten Größe, teils waren sie ganz erheblich größer, ein solcher maß 12,2 auf 14,3 mm und die Länge eines entsprechenden Kristalles der gleichen Stufe betrug 18 mm. Der Habitus dieser großen Kristalle entspricht etwa dem der kleinen.



M. Schwarzmann gez.

Abb. 1. Datolith vom Urenkopf bei Haslach, Kinzigtal. 1,7 mm langer Kristall mit den matten Grenzflächen um  $o$  und  $\epsilon$ . Die Fläche  $x$ , welche durch oszillierendes Wachstum eine Streifung auf  $x$  verursacht, ist als Fläche eingezeichnet; die Streifung fortgelassen. Die Streifung ist auf Abb. 3 links ersichtlich.

Die Messungen ergaben die obigen Flächen, Mittelwerte und Häufigkeiten des Vorkommens, welche in der Tabelle (S. 497) neben die Werte aus dem Index von Goldschmidt gesetzt sind.

Deutlich als schmale Abrundungen, oder z. T. als sehr scharf begrenzte Abstumpfungen von größeren Flächen erscheinende Kristallflächen wurden in der Abb. 1 eingetragen,

konnten aber keine Reflexe geben. Sie haben einen eigentümlichen rahmenartigen Charakter, sind sehr schmal und scharf begrenzt (auch bei Abb. 3 links). Es mögen hier die für die Zeichnung benützten Symbole zum Einzeichnen dieser Flächen angeführt werden, nur als Grundlage für die Zeichnung wurden diese aufgestellt und es soll ihnen kein anderer Wert oder Bedeutung beigelegt werden:

Von o	aus nach M	(032),	} nur als Grundlage für die Konstruktion.
" o	" "	n (1.10.6)	
" o	" "	Q (1.12.6)	
" o	" "	m Rück. (I.14.6)	
" o	" "	m (I.4.1)	
" Q	" "	m (4.8.3)	dem m näher liegend, unsichere Fläche.
" M	" "	ε (I.2.2)	unsichere Fläche, wurde nicht in die Tabelle aufgenommen.
			wurde bei anderen Kristallen als sichere Kristallfläche festgestellt.

Um zu sehen, ob die Abweichungen von den Werten der Goldschmidt'schen Winkeltabelle etwa einen besonderen in den Elementen des Kristalles bedingten Grund haben, oder auf Zufälligkeiten in der Ausbildung des Kristalls zurückzuführen sind, wurden in einem Projektionsbilde ähnlich wie Abb. 4 die zehnfachen Abweichungen eingetragen. Es ergab sich dabei, daß die Abweichungen keinem bestimmten Gesetze folgten, also zufällige waren. Dies machte eine besondere Berechnung der Kristallelemente gegenstandslos.

Die Flächen zeigen die nachfolgenden Besonderheiten der Ausbildung, durch welche sie charakterisiert und das Zurechtfinden erleichtert wird.

Die Basis gibt meist einige naheliegende Reflexe und es gehen strahlenartig, wie auf Abb. 4, dem Projektionsbild der Reflexe zu ersehen, Reflexzüge von ihr aus. Auf einigen besonders größeren Kristallen zeigt die Basis spindelförmige Ätzfiguren (Abb. 3). Die gerundeten Grenzlinien derselben verlaufen auf der hinteren Seite parallel der Schnittlinie von  $\alpha$  mit  $m$  und weniger genau mit der von  $g$ . Auf der vorderen Seite, also auf der andern Spindelseite der Ätzfigur, laufen sie in spitzem Winkel zusammen. Eng zusammen-tretende Ätzfiguren ergeben weithin verlaufende Rillen.

Die Fläche  $x$  (101) zeigt bei den kleineren Kristallen durchgehend eine waagrechte, auffallende Streifung durch oszillieren-

des Wachstum mit den darunter liegenden Orthodomen  $x'$  (403) und  $u$  (201).

Die Prismenflächen  $g$  (110) zeigen z. T. eine auf den ersten Blick muschelartige Beschaffenheit, welche von abgerundeten

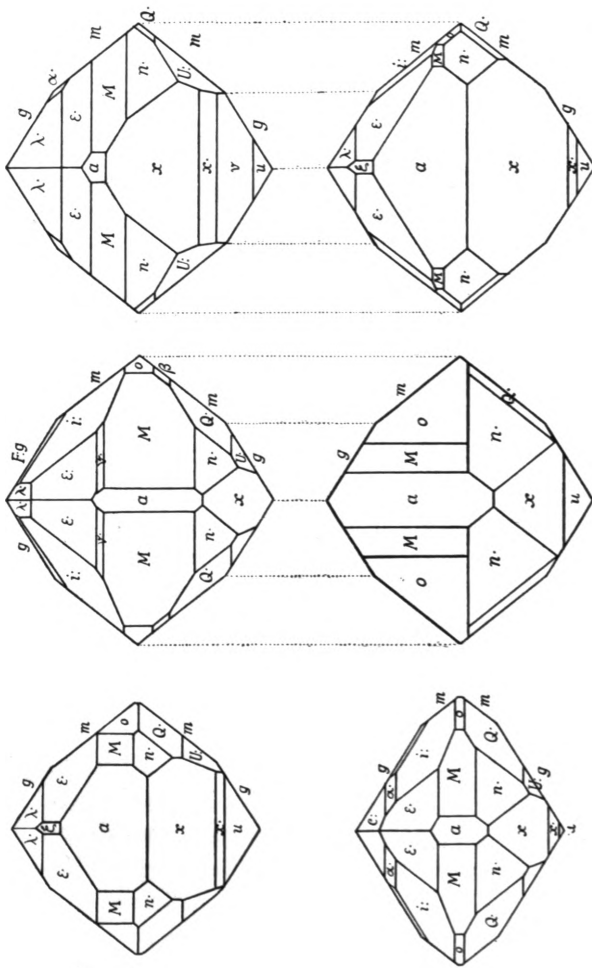


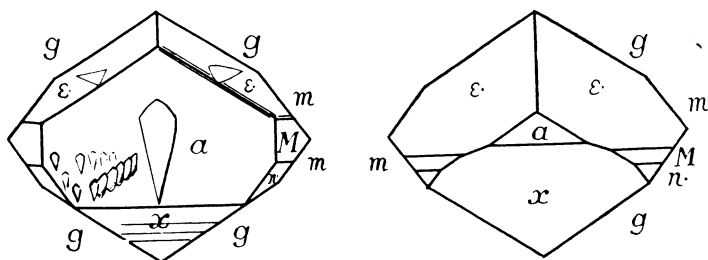
Abb. 2. Senkrechte Projektion auf eine Fläche senkrecht zur Achse  $c$  oder, was hier praktisch das gleiche ist, auf die Basis  $a$  von vier Datolithen vom Urenkopf bei Haslach, Kinzigtal. Die beiden mittleren Figuren sind Ober- und Unterseite vom gleichen Kristall, ebenso die beiden rechten. Kleine etwa 1 mm und etwas mehr messende Kristalle.

M. Schwarzmann gez.

Linien (Grenzen der Subindividuen) herrühren, verbunden mit einer schwachen Krümmung der Prismenfläche selbst. Diese Linien laufen erst der vertikalen Kante parallel und biegen in rundem Zuge bis zur waagrechten Richtung um.

Sie umschließen gewissermaßen ganz flache Subindividuen. Dementsprechend ist von einem scharfen Reflexe ausgehend ein verschwommener und verwaschener Reflexring bei solchen Flächen vorhanden.

Die recht persistente Fläche  $\varepsilon$  ( $\bar{1}11$ ) zeigt gelegentlich Ätzfiguren, welche in Fig. 3 links abgebildet sind, dreiseitig mit gerundeten Kanten. Reflexe konnten nicht in brauchbarer Weise gefunden werden. Durch Messung der als Gerade angenommenen Kanten u. d. M. und graphischer Darstellung wurde für die Kanten die Zonensymbole  $[2\bar{3}5]$ ,  $[13\bar{2}]$  und  $[312]$  gefunden. Diese Werte mögen aber nur als Anhalt



M. Schwarzmann gez.

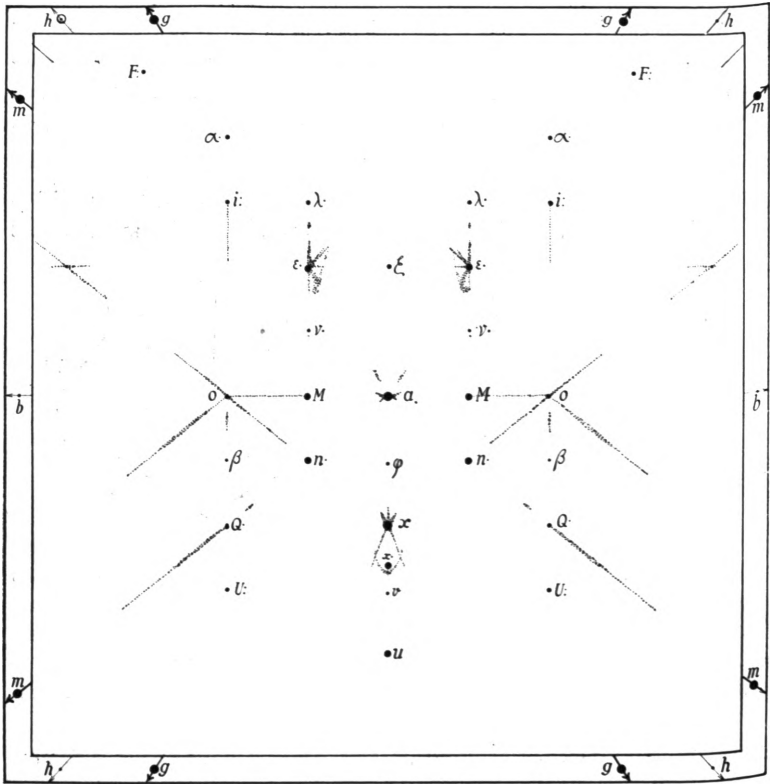
Abb. 3. Projektion wie bei Abb. 2. Etwa 1 cm dicke Kristalle des Datoliths vom Urenkopf bei Haslach. Links ist vergrößert je eine Ätzfigur auf den Flächen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  eingetragen. Auf  $\alpha$ , ebenfalls noch vergrößert, sind einzelne Ätzfiguren und ein Teil einer Rille (Rinne), welche durch enge parallele Anordnung der Ätzfiguren entstanden ist, schematisch abgebildet.

für die Richtungen dienen. Bei der Krümmung können strukturelle Nachbarrichtungen eine wichtigere Bedeutung haben. Kantenlänge etwa 0,15 mm.

Eigentümlich sind die „Umrahmungsflächen“, welche in Abb. 1 die Fläche  $o$  und z. T.  $\varepsilon$  umsäumen. In Abb. 3 sind sie als Doppellinien angedeutet. Diese Flächen geben keinen Reflex, wohl aber einen Schimmer. Sie sehen matt aus und sind ungemein gleichmäßig und wie mit einem Lineal gezogen auf ihren beiden Längsseiten begrenzt. U. d. M. ist eine höckerige Beschaffenheit, wie durch stehengebliebene Ätzhügel ersichtlich. Diese Höcker haben etwa die Größe von 0,007 mm oder sie sind noch kleiner.

Es scheint, soweit die wenigen vorhandenen Stücke lehren, daß die kleineren Datolithe vorzugsweise auf dichten silikati-

schen Massen aufgewachsen sind, die größeren auf dem schief-  
rigen, stark zersetzten Gestein, auf welchem sich unter den  
Datolithen auch eine dünne Kalkspatlage vorfindet.



M. Schwarzmann ges.

Abb. 4. Projektion der Flächennormalen und der Reflexzüge auf eine Fläche senkrecht zur Achse  $c$  oder, was hier das gleiche ist, auf die Basis  $a$  von Datolithen des Urenkopf bei Haslach. Die Dicke des Reflexpunktes entspricht jeweils der Häufigkeit der Fläche bei den gemessenen Kristallen dieses Vorkommens.

Der Habitus bei den großen wie kleinen Kristallen ist gleich. Die Tracht der kleineren ist aber flächenreicher und die Abwechslung der wenigen zur Verfügung gestandenen Datolithe in dem Bilde der Flächenbegrenzung ist ganz erstaunlich. Die Streifung der Flächen  $x$  tritt bei den größeren Kristallen zurück. Der Flächenreichtum ist hier geringer und



die Unregelmäßigkeiten der Flächenbegrenzung wird in der oben beschriebenen Weise größer. Bei ihnen schien das Wachstum derart vorzugehen, daß alle sich absetzende Substanz nur für sie selbst verwandt wurde. Mit den kleinen Datolithen schienen sich aber auch reichlich andere OH haltige Silikatgenossen abgesetzt zu haben, was wohl die äußeren Faktoren mit beeinflußt haben kann.

Ein Hinweis auf dies Vorkommen des Urenkopfes von V. Dürrfeld (Zeitschr. f. Krist. 53. p. 183) ist in diesem Jahrbuch 1914. II. -37- referiert.

---



# The average chemical compositions of various rock-types.

Von

ALBERT JOHANNSEN,

The University of Chicago.

With 2 fig. and 5 tables.

The average chemical compositions of the various igneous rocks have been computed by several authors<sup>1</sup>, but the mean values have necessarily been determined on the basis of the names given to the rocks by the original authors. I<sup>2</sup> have shown elsewhere, that there is very great variation in the usage of terms, so that, for example, the syenites, quartz-monzonites and granodiorites of some authors, are the granites of others (Fig. 1). In the present paper are given average analyses of rocks whose mineral components have been quantitatively determined, so that it has been possible to group under the same name only those rocks which have similar mineral compositions. The number of available rocks whose mineral as well as chemical compositions have been determined, is very limited.

The quantitative mineralogical system upon which the following averages are based, is one I have previously published. For the benefit of those petrographers who are not familiar with it, I give a very brief summary, but refer for further

<sup>1</sup> R. A. DALY: *Geology of the North American Cordillera at the forty-ninth parallel. Canada. Geological Survey. Mem. 38. Pt. II. 1912. 793—799.*

*Idem*: *Igneous rocks and their origin. New York 1914. 19—36.*

A. N. WINCHELL: *Rock classification on three co-ordinates. Jour. Geol. XXI. 1913. 217—221.*

<sup>2</sup> ALBERT JOHANNSEN: *Suggestions for a quantitative mineralogical classification of igneous rocks. Jour. Geol. XXV. 1917. 64—65.*

details to the original publications<sup>3</sup> and to the very excellent review given by Professor S c h e u m a n n<sup>4</sup> in 1925. A slight change, published in 1928, and not shown in Professor Scheumann's summary, was made in the limits assigned to the feldspars, which are now divided at the points 0—10—50—90—100 instead of 0—5—50—95—100; otherwise the system remains the same as before.

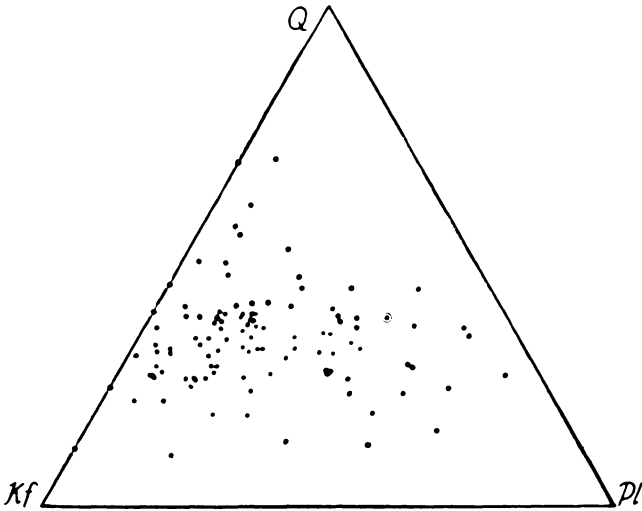


Fig. 1. One hundred and nine so-called Granites.

Briefly, the rocks are first divided into four classes on the basis of the percentage of dark components present. In Class 1, the leucocrates form more than 95 per cent, by volume, of the total components. In Class 2, they form between 95 per cent (inclusive) and 50 per cent. In Class 3, they form between 50 per cent (inclusive) and 5 per cent, and in Class 4, they form between 5 per cent (inclusive) and 0 per cent.

<sup>3</sup> Idem: Op. cit. 63—97.

Idem: A quantitative mineralogical classification of igneous rocks, revised. Jour. Geol. XXVIII. 1920. 38—60, 159—177, 210—231.

Idem: Essentials for the microscopical determination of rock-forming minerals and rocks in thin sections. Chicago, 2nd ed. 1928. 40—53.

<sup>4</sup> K. H. S c h e u m a n n: Ausländische Systematik, Klassifikation und Nomenklatur der Magmengesteine. I. Fortschritte der Min., Kristall. u. Petrogr. X. 1925. 215—226.

The rocks of Classes 1, 2, and 3 are next subdivided on the basis of the kind of plagioclase present; actual minerals, and not calculated norms, being used. In Order 1, there is either no plagioclase present or it lies between  $Ab_{100}An_0$  and  $Ab_{90}An_{10}$ . In Order 2 it lies between  $Ab_{90}An_{10}$  (inclusive) and  $Ab_{50}An_{50}$ . In Order 3 it lies between  $Ab_{50}An_{50}$  (inclusive) and  $Ab_{10}An_{90}$ , and in Order 4, between  $Ab_{10}An_{90}$  (inclusive) and

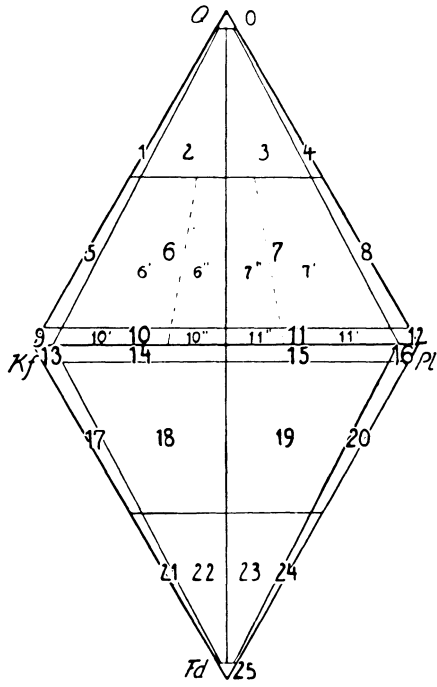


Fig. 2. Positions of the various families.

$Ab_0An_{100}$ . In Class 4, the orders depend upon the amount of ore present. In Order 1, the ores form from 0 to 5 per cent, and in the other orders, they lie between the points 5—50—95—100.

Finally, the family is determined by the position of the rock in a double triangle (Fig. 2) whose corners in Classes 1, 2, and 3 are quartz, potash-feldspar, plagioclase, and the feldspathoids, and whose division points, in each case, are 0—5—50—95—100.

In special cases, if desired, the monzonitic rocks may be inserted, as shown by the dotted lines in the illustration, cutting off parts of Families 6/7 and 10/11, the division points here being 35 and 65 on the Kf-Plag line. In Class 4, only a single triangle is used, the upper apex of which represents olivine, the lower left, biotite and hornblende, and the lower right, pyroxene.

Each rock may thus be indicated by three or four integers, the first representing the class, the second the order, and the third, or third and fourth, the family. A letter after the number may be used to indicate whether the rock is a plutonite (P), an extrusive (E), or hypabyssal (H). The latter, where possible, may be more specifically indicated by the letters A or D for aschistite or diaschistite. Thus 226 P is a Class 2, Order 2, Family 6 plutonite, that is, a normal granite, while 125 D is a granite-aplite. 2312 P is a normal gabbro, and 2312 E, a normal basalt.

In the following tables only the more important rock families are given, and no attempt is made at completeness, principally because, in many cases, there are so few available analyses.

Some of the given averages may be compared directly with the averages obtained by Daly and Winchell for so-called granites, syenites, diorites, etc. Many show only slight differences. In some cases the similarity is extraordinary; for example, the average of sixteen analyses of granite of Family 226 given in Column 1 of Table V, shows a remarkable agreement with Daly's average of 236 rocks. In fact, the two might represent analyses, not only from the same mass, but from the same hand specimen. The analyses of rocks called granites, averaged by Daly, include rocks which we would now call quartzmonzonites and granodiorites (Fig. 1), but so many analyses were averaged that the rocks which fall outside the limits now assigned to each group necessarily compensate. The close agreement of this analysis with the average obtained from the limited number of analyses of rocks of known mineral composition in which no such compensation occurs, is a strong justification for using the limits in mineralogical composition of the latter group.

Table I. Average analyses of plutonic rocks.

Name	Kali- alaskite	Kali- granite	Alaskite	Soda- class- granite	Leuco- granite	Granite	Calc- granite	Adamel- lite	Leuco- granite	Grano- diortite	Tonalite	Kali- syenite	Syenite	Soda- class- syeno- diortite	Syeno- diortite	Syeno- gabbro	Albitite
Family	115	215	116	216	126	226	236	226-7''	127	227	228	219	2210	2111	2211	2311	1112
No. of anal.	6	13	2	3	5	16	2	34	4	80	18	5	7	7	21	4	2
SiO <sub>2</sub> ...	75.99	71.19	75.37	70.33	72.55	69.91	69.65	67.92	73.78	66.17	67.01	59.99	55.32	61.93	51.11	48.22	58.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	13.14	12.92	12.99	13.69	14.95	14.52	15.20	15.01	13.09	15.50	15.39	17.01	14.97	17.41	17.82	18.84	17.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	.93	1.78	1.08	1.75	.37	1.56	1.86	1.60	.79	1.62	1.20	1.91	2.47	3.62	4.56	4.33	2.43
FeO ...	.24	2.26	.77	1.71	.92	1.91	1.19	2.12	1.01	2.70	2.90	2.20	4.09	1.86	5.67	7.00	.32
MgO ...	.08	.25	.17	.59	.48	1.12	1.22	1.45	.49	1.76	1.98	.79	4.62	.61	4.40	3.56	.37
CaO ...	.62	1.15	1.15	1.12	1.31	2.08	3.44	2.77	1.86	3.70	4.38	3.37	6.37	2.14	8.23	10.23	5.34
Na <sub>2</sub> O ..	3.92	4.48	4.33	3.18	3.03	3.23	3.48	3.68	4.15	3.61	4.34	5.24	3.23	6.64	3.72	3.13	9.22
K <sub>2</sub> O ...	4.70	4.90	5.06	7.02	5.47	5.24	2.92	4.10	4.14	3.31	1.43	6.72	6.15	4.11	2.36	1.56	1.00
H <sub>2</sub> O ...	.35	.34	.11	.48	.44	.49	.35	.80	.59	.88	.72	.77	.96	1.01	.91	1.69	.46
TiO <sub>2</sub> ...	.09	.39	.04	.27	.21	.28	.58	.46	.05	.55	.42	.53	.86	.56	1.04	1.09	.78
ZrO <sub>2</sub> ...	...	.05	.05	...	.02	...	.12	.01	...	...	...	.02	.01	...	.02	...	.01
CO <sub>2</sub> ...	...	.03	...	...	.02	...	...	.05	...	.05	.05	1.19	.01	.08	.04	.24	3.73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ...	...	.04	...	.10	.08	.16	...	.12	.01	.15	.06	.23	.44	.08	.47	.31	.18
MnO ...	...	.08	.05	.03	.03	.05	.01	.07	.01	.07	.05	.09	.19	.04	.25	.10	.07
BaO ...	.03	tr.	...	...	.07	.03	...	.03	...	.03	.01	.08	.15	...	.01	.01	...
SrO ...	...	...	...	...	...	.01	...	.01	...	...	.01	...	.02	...	...	...	...
Rest ...	...	.24	...	...	.04	.01	...	.04	.08	...	.02	.06	.15	.01	.06	.04	.12
	100.09	100.20	100.17	100.27	99.99	100.60	100.02	100.24	100.05	100.10	99.97	100.20	100.01	100.10	100.67	100.35	99.95

Table I (continued). Average analyses of plutonic rocks.

Name	Diorite	Mela- diorite	Gabbro	Mela- gabbro	Calcicase- gabbro (Eucrite)	Yama- skite	Pula- skite	Nephelite- bearing diorite (Essexite)	Nephelite- syeno- diorite	Litch- fieldite	Nephelite- gabbro	Nephelite- syeno- gabbro	Nautaiite	Field- spathic ijolite	Urtite	Misson- rite	Ijolite	Misson- rite
Family	2212	3212	2312	3312	2412	3412	2113	2215	2117	2119	2319	2320	2121	3121	2125	2125	3125	3125
No. of anal.	5	4	17	7	5	3	5	3	32	4	2	2	4	3	15	3	4	2
SiO <sub>2</sub> ...	52.92	44.59	49.00	47.45	43.57	41.25	54.46	51.20	53.39	51.06	45.15	50.61	45.48	39.05	40.25	48.93	42.63	44.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	17.91	13.58	20.82	14.08	22.44	10.82	18.17	17.03	19.83	20.69	18.51	21.30	20.33	17.25	20.20	14.41	15.03	10.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	2.15	3.79	2.39	2.87	3.86	7.39	3.67	3.01	3.38	2.80	2.88	2.16	3.77	5.37	4.03	4.06	4.59	3.62
FeO ...	6.89	10.27	5.87	9.19	5.19	8.29	3.58	5.90	2.02	5.32	6.22	4.67	2.51	4.33	3.07	2.82	4.67	5.86
MgO ...	5.52	8.32	5.14	10.27	7.75	10.34	3.08	5.17	.88	.85	7.10	2.75	1.38	5.93	3.03	5.37	4.88	13.03
CaO ...	7.19	10.02	11.09	9.33	13.74	15.79	6.01	6.65	3.27	3.94	8.84	7.71	5.90	14.44	11.65	10.12	14.15	10.79
Na <sub>2</sub> O ..	4.08	2.81	2.94	2.43	1.08	.90	4.79	5.02	7.46	7.85	5.04	5.99	13.03	5.10	9.76	2.14	7.57	1.07
K <sub>2</sub> O ...	1.15	1.06	.81	.71	.42	.29	4.36	2.68	5.45	3.38	1.75	2.37	2.97	1.86	3.23	8.56	2.28	4.41
H <sub>2</sub> O ...	.80	1.68	.77	1.70	1.89	.84	.80	.44	1.94	1.51	.46	.62	1.30	3.72	.99	1.28	.55	3.22
TiO <sub>2</sub> ...	.99	3.19	1.00	1.62	.45	2.71	.46	1.46	.74	.62	3.65	2.03	.75	1.69	1.49	.98	1.65	1.37
ZrO <sub>2</sub> ...	...	...	.01	...	...	...	...	...	.10	...	...	...	.16	.06	.01	...	.04	...
CO <sub>2</sub> ...	...	.02	.13	.12	...	...	...	.27	.53	.98	.25	...	.37	.22	.62	...	.52	...
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ...	.40	.37	.27	.07	...	...	.47	.58	.26	.21	.26	.12	.42	.82	.97	.49	1.23	.83
MnO ...	.05	.11	.07	.09	.07	.18	.03	.05	.19	.17	.03	.15	.25	.05	.18	.06	.15	.06
BaO ...	.01	.06	.01	...	...	...	.08	.09	.07	.01	...	...	...	...	.02	.46	.03	.48
SrO ...	...	.01	.01	.01	...	...	.06	.01	.03	...	...	...	...	...	...	.02	...	.18
Rest ...	.01	.09	.03	.06	...	.32	.10	.04	.39	.15	.32	...	1.47 <sup>s</sup>	.35	.26	.57	.05	.06
	100.07	99.97	100.36	100.00	100.46	99.12	100.12	99.60	99.63	99.54	100.46	100.48	100.09	100.24	99.76	100.27	100.02	99.88



Table II. Average analyses of extrusive rocks.

Name	Pan- tellerite etc.	Rhyolite	Soda- class- rhyolite	Leuco- rhyolite	Rhyolite	Calc- rhyolite	Rhyo- dacite	Dacite	Quartz- basalt	Kerato- phyre	Basalt	Mela- basalt	Phono- lite	Leucite- calc- trachyte	Nephe- lite- tephrite	Leucite- tephrite	2319	Nephe- lite- tephrite	3320	Nephe- lite- basalt	3125	Nephe- lite- basalt
Family	215	116	216	126	226	236	227	228	238	2112	2312	3312	2117	2318	2319	2319	2319	2319	3320	3125	3125	3125
No. of anal.	8	5	5	26	14	2	13	19	10	7	20	4	3	7	2	3	2	3	3	6	6	6
SiO <sub>2</sub> . . .	68.14	76.33	73.74	73.43	70.90	58.36	66.00	64.27	55.66	55.84	50.23	47.23	58.26	54.78	46.52	51.27	46.52	46.22	46.22	44.07	44.07	44.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	11.18	11.17	11.51	13.54	13.44	16.73	16.01	16.87	16.51	17.09	14.21	11.10	19.20	19.48	17.05	19.75	17.05	14.28	14.28	13.70	13.70	13.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	4.42	.82	2.18	1.01	2.06	1.54	2.59	3.13	2.54	5.47	2.97	2.27	2.87	2.75	2.91	2.61	2.91	5.06	5.06	4.97	4.97	4.97
FeO . . .	2.28	.51	.35	.36	1.42	3.89	1.97	2.01	4.25	3.86	9.00	10.45	1.46	2.59	8.05	4.76	8.05	5.98	5.98	5.46	5.46	5.46
MgO . . .	.41	.28	.63	.26	.58	4.92	1.19	1.85	5.64	2.02	6.23	14.78	.28	1.59	5.78	2.95	5.78	11.15	11.15	9.43	9.43	9.43
CaO . . .	.57	.22	.68	.77	1.47	5.49	3.54	4.63	7.79	3.76	9.34	8.63	1.76	4.41	9.13	6.92	9.13	9.73	9.73	10.96	10.96	10.96
Na <sub>2</sub> O . .	5.45	1.88	2.06	2.25	2.33	1.96	4.46	3.97	3.45	7.09	2.80	1.43	6.77	2.97	4.55	2.79	4.55	2.31	2.31	3.74	3.74	3.74
K <sub>2</sub> O . . .	4.79	6.63	7.46	6.45	5.57	5.83	3.02	1.68	1.71	.87	.76	.58	7.56	9.07	3.00	7.17	3.00	1.23	1.23	2.20	2.20	2.20
H <sub>2</sub> O . . .	1.61	1.29	1.70	1.52	1.83	.86	.74	1.20	1.05	2.01	1.64	.99	.88	1.20	1.98	1.02	1.98	2.03	2.03	3.07	3.07	3.07
TiO <sub>2</sub> . . .	.86	.32	.02	.10	.26	.70	.54	.38	.85	1.55	2.19	2.42	.57	.74	.29	.86	.29	2.11	2.11	1.07	1.07	1.07
ZrO <sub>2</sub> . . .	.03	...	...	...	...	...	.14	...	...	...	...	...	.03	.02	...	.02	...	...	...	...	...	...
CO <sub>2</sub> . . .	...	.08	...	.01	.04	...	...	...	.44	.17	.11	...	...	.07	...	...	...	...	...	.66	.66	.66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	.11	.04	...	.02	.07	.29	...	.08	.12	.25	.37	.21	.09	.20	.64	.29	.64	.08	.08	.52	.52	.52
MnO . . .	.20	.03	...	.02	.03	...	.03	.06	.19	.07	.16	.17	.02	...	.15	...	.15	.15	.15	.09	.09	.09
BaO . . .	...	.12	...	.02	.02	...	...	.02	.05	...	.01	...	.02	.12	...	.09	...	...	...	.13	.13	.13
SrO . . .	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	.01	...	...	...	...	...	.06	.06	.06
Rest . . .	.01	.06	...	.29	.05	...	...	.05	.01	.03	.07	.07	.34	.01	...	...	...	...	...	.10	.10	.10
	100.06	99.78	100.33	100.05	100.07	100.57	100.23	100.20	100.26	100.08	100.09	100.33	100.11	100.01	100.05	100.50	100.05	100.33	100.33	100.23	100.23	100.23

Table III. Average analyses of aschistic rocks.

Name	Kall- alaskite- porphyry	Granite- por- phyry	Grano- diorite- porphyry	Diabase	Tin- guaité	Heumite	Nephelite- extrusives	Leucite- extrusives
Family	115	226	227	3312	2117	2218	2121	2121
No. of anal.	3	6	10	8	5	2	3	2
SiO <sub>2</sub> .....	71.24	67.76	67.86	44.59	56.31	47.78	49.92	47.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14.60	15.41	15.08	11.97	20.69	16.44	22.28	19.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	.97	1.67	1.76	3.13	3.04	3.04	3.94	6.45
FeO .....	1.08	.99	1.64	10.84	1.43	8.09	2.16	1.39
MgO .....	.24	1.14	1.32	12.05	.63	4.72	.95	1.05
CaO .....	1.00	1.91	3.17	9.38	1.44	6.89	3.40	6.43
Na <sub>2</sub> O .....	4.90	3.97	3.96	1.84	9.23	6.33	11.88	7.23
K <sub>2</sub> O .....	4.67	4.91	3.52	.78	5.24	2.90	4.09	7.45
H <sub>2</sub> O .....	.52	1.25	.85	.99	.95	.49	.30	1.39
TiO <sub>2</sub> .....	.23	.31	.27	4.42	.22	2.40	.54	1.02
ZrO <sub>2</sub> .....	.07	...	...	...	...	...	.03	.01
CO <sub>2</sub> .....	...	.27	.03	.02	...	.64	...	.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	.03	.18	.13	.06	...	.57	.10	.18
MnO .....	.10	.02	.04	.16	.24	.18	.07	.04
BaO .....	.20	.23	.13	...	...	...	.02	.01
SrO .....	.04	.04	.04	...	...	...	...	...
Rest .....	.09	.02	.18	.09	.05	...	.13	.15
	99.98	100.08	99.98	100.32	99.47	100.47	99.81	100.35

Table IV. Average analyses of diaschistic rocks.

Name	Runite	Kall- alaskite- aplite	Granodite	Leuco- granite- aplite	Granite- aplite	Grano- diorite- aplite	Lampro- phyres
Family	115	115	215	126	226	227	3212
No. of anal.	10	4	6	5	2	3	6
SiO <sub>2</sub> .....	73.48	76.16	71.19	74.35	65.45	73.50	48.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14.57	12.92	12.32	13.56	15.77	13.53	15.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	.13	.56	3.63	1.09	1.59	1.13	2.29
FeO .....	...	.42	1.69	.31	1.65	.80	8.39
MgO .....	...	.11	.12	.26	1.74	.68	6.73
CaO .....	.27	.94	.39	.75	2.38	1.24	10.05
Na <sub>2</sub> O .....	2.28	2.27	5.29	4.19	4.26	3.41	2.78
K <sub>2</sub> O .....	9.00	6.00	4.55	5.25	5.06	4.21	1.00
H <sub>2</sub> O .....	.17	.56	.22	.52	.75	.94	1.33
TiO <sub>2</sub> .....	...	.07	.31	...	.54	.13	2.35
ZrO <sub>2</sub> .....	...	...	...	...	.01	...	...
CO <sub>2</sub> .....	...	...	...	...	.28	...	.79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	...	.04	...	.02	.18	.10	.50
MnO .....	...	...	.44	...	.09	.03	.13
BaO .....	...	.04	...	...	.16	...	...
SrO .....	...	.01	...	...	.03	...	...
Rest .....	...	.09	...	...	.11	...	.08
	99.90	100.19	100.15	100.30	100.05	99.70	100.30

Table V. Comparative tables.

Name	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
	A. J. Daly	A. J. Daly	A. J. Daly	A. J. Daly	A. J. Daly	A. J. A.N.W.	A. J. A.N.W.	A. J. A.N.W.	A. J. A.N.W.	A. J. A.N.W.	A. J. A.N.W.	A. J. Daly	A. J. Daly	A. J. A.N.W.	A. J. A.N.W.
	Granites			Rhyolites		All Aplites		Alkali aplites		Syenites		Granodiorites		Rhyodacites	
No. of anal.	16	236	39	50	64	23	15	14	6	12	13	80	12	13	16
SiO <sub>2</sub> .....	69.91	69.92	70.70	73.04	72.60	73.40	75.00	74.24	74.40	57.26	58.06	66.17	65.10	66.00	67.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14.52	14.78	14.01	13.07	13.88	14.07	13.14	14.09	13.11	15.82	16.25	15.50	15.82	16.01	15.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1.56	1.62	1.51	1.40	1.43	.62	.58	.24	.96	2.24	4.18	1.62	1.64	2.59	2.00
FeO .....	1.91	1.67	1.85	.67	.82	.38	.40	.12	1.10	3.30	3.48	2.70	2.66	1.97	1.25
MgO .....	1.12	.97	.71	.41	.38	.30	.30	.03	.07	3.03	2.52	1.76	2.17	1.19	.76
CaO .....	2.08	2.07	1.67	.90	1.32	.78	1.13	.46	.30	5.12	3.80	3.70	4.66	3.54	2.56
Na <sub>2</sub> O .....	3.23	3.28	3.66	2.29	3.54	2.93	3.54	2.28	4.55	4.06	3.67	3.61	3.82	4.46	4.10
K <sub>2</sub> O .....	5.24	4.07	5.17	6.32	4.03	6.86	4.80	8.14	5.12	6.39	5.16	3.31	2.29	3.02	3.73
H <sub>2</sub> O .....	.49	.78	.42	1.63	1.52	.44	.71	.27	.21	.88	1.37	.88	1.09	.74	1.61
TiO <sub>2</sub> .....	.28	.39	.32	.16	.30	.08	.30	.02	.18	.72	.63	.55	.54	.54	.48
ZrO <sub>2</sub> .....	...	...	.02	...	...	...	...	...	...	.01	...	...	...	.14	...
CO <sub>2</sub> .....	...	...	.01	.03	...	.04	...	...	...	.51	...	.05	...	...	...
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	.16	.24	.10	.03	.06	.04	.05	.01	tr	.35	.39	.15	.16	...	.15
MnO .....	.05	.13	.05	.02	.12	.01	.07	.01	tr	.15	.23	.07	.05	.03	.07
BaO .....	.03	.06	.02	.03	...	.02	...	...	...	.12	.15	.03	...	...	...
SrO .....	.01	.02	...	...	...	...	...	...	...	.01	.11	...	...	...	...
Rest .....	.01	...	.09	.17	...	.02	...	.03	...	.12	...	...	...	...	...
	100.60	100.00	100.31	100.17	100.00	99.99	100.00	99.94	100.00	100.09	100.00	100.10	100.00	100.23	100.00

Table V (continued). Comparative tables.

Name	XXVI		XVII		XVIII		XIX		XX		XXI		XXII		XXIII		XXIV		XXV		XXVI		XXVII		XXVIII		XXIX	
	Tonalites		Dacites		Diorites		Gabbros and norites		Basalts		Diabases		Nephelite-syenites															
No. of anal.	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly	A. J.	Daly
SiO <sub>2</sub> .....	67.01	59.47	64.27	66.91	52.92	56.77	48.54	48.52	49.73	48.78	44.59	50.11	53.39	54.63														
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15.39	16.52	16.87	16.62	17.91	16.67	19.10	17.97	13.67	15.85	11.97	15.11	19.83	19.89														
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1.20	2.63	3.13	2.44	2.15	3.16	2.53	2.97	2.85	5.37	3.13	4.78	3.38	3.37														
FeO .....	2.90	4.11	2.01	1.33	6.89	4.40	6.84	6.44	9.24	6.34	10.84	6.54	2.02	2.20														
MgO .....	1.98	3.75	1.85	1.22	5.52	4.17	6.63	7.29	7.66	6.03	12.05	6.53	.88	.87														
CaO .....	4.38	6.24	4.63	3.27	7.19	6.74	10.16	10.54	9.22	8.91	9.38	9.13	3.27	2.51														
Na <sub>2</sub> O .....	4.34	2.98	3.97	4.13	4.08	3.39	2.79	2.57	2.62	3.18	1.84	2.86	7.46	8.26														
K <sub>2</sub> O .....	1.43	1.93	1.68	2.50	1.15	2.12	.71	.88	.71	1.63	.78	1.08	5.45	5.46														
H <sub>2</sub> O .....	.72	1.39	1.20	1.13	.80	1.36	1.04	1.35	1.49	1.76	.99	1.96	1.94	1.35														
TiO <sub>2</sub> .....	.42	.64	.38	.33	.99	.84	1.18	1.07	2.23	1.39	4.42	1.34	.74	.86														
ZrO <sub>2</sub> .....	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	.10	...														
CO <sub>2</sub> .....	.05	...	...	...	...	...	.15	...	.09	...	.02	...	.53	...														
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	.06	.26	.08	.08	.40	.25	.21	.27	.34	.47	.06	.32	.26	.25														
MnO .....	.05	.08	.06	.04	.05	.13	.08	.14	.16	.29	.16	.24	.19	.35														
BaO .....	.01	...	.02	...	.01	...	.01	...	.01	...	...	...	.07	...														
SrO .....	.01	...	...	...	...	...	.01	...	...	...	...	...	.03	...														
Rest .....	.02	...	.05	...	.01	...	.05	...	.06	...	.09	...	.39	...														
	99.97	100.00	100.20	100.00	100.07	100.00	100.03	100.01	100.08	100.00	100.32	100.00	99.63	100.00														

In the remaining analyses, the silica, which may be taken for comparison, differs by less than one per cent in the rhyolites, alkali-aplites, syenites, gabbros and norites, and basalts, and by only 1.60 per cent in the aplites, 1.07 in the granodiorites, 1.67 in the rhyodacites, and 1.24 in the nephelite-syenites. There is great difference only in the rocks of the diorite family; tonalites (quartz-diorites) differ by 7.54 per cent silica, dacites by 2.67, and diorites by 3.85. Since dacite is the extrusive equivalent of quartz-diorite, the two analyses should not differ greatly. I cannot account for the low silica in Daly's tonalite, nor for the lack of agreement between the other two sets of analyses. Diabase should have a composition approximately the same as gabbro and basalt. Daly's average is probably a little too high: mine is too low, but the eight analyses averaged were all meladiabases (Family 3312); no normal diabases (2312) being included since none was available. This accounts for the difference between the two, the lower Silica and alumina and the higher irons, titanium and magnesia being due to the abundance of melanocratic minerals. This diabase average, therefore, should not be used to represent the average diabase. The averages of the rocks of the diorite family, however, I believe to be fairly correct.

In conclusion one may say that, in general, the chemical analysis of a rock whose mineral composition is known, will be very similar to the analyses of all other rocks of similar mineral composition.

(Names in parentheses are Family numbers.)

- I. Average of 16 granites of Family 226.
- II. Daly's average of 236 granites of all kinds.
- III. Average of 39 granites, including 13 kaligranites (Family 215), 3 sodaclase-granites (216), 5 leucogranites (126), 16 normal granites (226), and 2 calcigranites (236).
- IV. Average of 50 rhyolites, including 5 leuco-sodaclase-rhyolites (116), 5 sodaclase-rhyolites (216), 26 leucorhyolites (126), and 14 normal rhyolites (116).
- V. Daly's average of 64 rhyolites.
- VI. Average of 23 aplites of various kinds, including 10 runites (115), 4 kalia-laskite-aplites (115), 4 leucogranite-aplites (126), 2 granite-aplites (226), and 3 granodiorite-aplites (227).
- VII. Winchell's average of 23 aplites.

- VIII. Average of 14 alkali-aplites, including 10 runites (115), and 4 kalialaskite-aplites (115).
- IX. Winchell's average of 6 alkali-aplites.
- X. Average of 12 syenites, including 5 kalisyenites (219), and 7 normal syenites (2210).
- XI. Winchell's average of 13 syenites.
- XII. Average of 80 granodiorites (227).
- XIII. Daly's average of 12 granodiorites.
- XIV. Average of 13 rhyodacites (227).
- XV. Winchell's average of 16 rhyodacites.
- XVI. Average of 18 tonalites (228).
- XVII. Daly's average of 20 tonalites.
- XVIII. Average of 19 dacites (228).
- XIX. Daly's average of 30 dacites.
- XX. Average of 12 diorites (2212).
- XXI. Daly's average of 70 diorites.
- XXII. Average of 24 gabbros and norites, including 17 gabbros and norites (2312) and 7 melagabbros and melanorites (3312).
- XXIII. Daly's average of 7 norites and 41 gabbros.
- XXIV. Average of 24 basalts, including 20 basalts (2312) and 4 melabasalts (3312).
- XXV. Daly's average of 161 basalts.
- XXVI. Average of 8 meladiabases (3312). No normal diabase included.
- XXVII. Daly's average of 37 diabases, including 20 normal diabases and 17 olivine-diabases.
- XXVIII. Average of 32 nephelite-syenites (2117).
- XXIX. Daly's average of 43 nephelite-syenites.
-

# Altersfolge und Kennzeichnung der verschiedenen Trachyttuffe des Laacher-See-Gebietes.

Von

WILHELM AHRENS, Berlin.

Mit 1 Textabbildung.

## Inhalt.

	Seite
I. Einleitung . . . . .	517
II. Geologisches Auftreten und petrographische Kennzeichnung der Trachyttuffe des Laacher-See-Gebietes . . . . .	519
1. Typus Laach i. e. S. . . . .	519
2. Typus Hüttenberg oder Dachsbusch . . . . .	521
3. Typus Gleys . . . . .	522
a) Geologisches Auftreten . . . . .	522
b) Petrographische Beschaffenheit . . . . .	529
c) Ausbruchsort . . . . .	536
4. Typus Kunkskopf . . . . .	536
5. Typus Kahlenberg . . . . .	539
6. Zweifelhafte Vorkommen . . . . .	542
III. Altersfolge der trachytischen Tuffe und Stellung zu den übrigen Gesteinsreihen des Laacher-See-Gebietes . . . . .	543
IV. Zusammenfassung . . . . .	546
V. Angeführte Schriften . . . . .	547

## I. Einleitung.

Unter den Gesteinen, die wir heute zu den trachytischen Tuffen des Laacher-See-Gebietes rechnen, hat man nur die weißen Bimssteine, die das Neuwieder Becken erfüllen, schon frühzeitig von anderen, im wesentlichen grau gefärbten unterscheiden können. Diesen jüngeren, seit Dechen sog. Grauen Trachyttuffen entstammen die berühmten „Laacher Lese-  
steine“. Von Dechen (1864) hat die weißen Bimsstein- und Grauen Trachyttuffe zutreffend beschrieben, er hat auch ihre

Altersstellung innerhalb der Eruptionsfolge des Laacher-See-Gebietes und ihr Verhältnis zum Löß richtig erkannt. Auf seiner Karte hat er die Grauen Trachyttuffe aber teilweise zu den weißen Bimssteinen gestellt, und im übrigen auch da, wo sie in ihrer typischen Ausbildung auftreten, mit anderen Tuffen, vor allem basaltischen, zusammengefaßt und als „augithaltende Tuffe“ bezeichnet. — Charakterisiert werden sie durch den ebenfalls von von Dechen so bezeichneten eigenartigen „Laacher Trachyt“.

Die Grauen Trachyttuffe wurden auch weiterhin als etwas geologisch und petrographisch Gleichartiges angesehen. Erst den eingehenden Forschungen Brauns' (1916) ist es zu verdanken, daß man in dieser Richtung schärfer sehen lernte. Bei seinen Untersuchungen über die Laacher Trachyte trennte er unter der Bezeichnung Dachsbuschtrachyt eine hauynfreie Abart ab. Da sich der Dachsbuschtrachyt niemals zusammen mit dem Laacher Trachyt findet und der Tuff, dem er ausschließlich angehört, auch räumlich von dem eigentlichen Laacher Tuff getrennt auftritt, zog Brauns den Schluß, daß es sich um einen selbständigen, einem ganz anderen Ausbruchspunkt entstammenden Tuff handelt. So gelang erstmalig eine Trennung in dem so überaus gleichartig erscheinenden Grauen Trachyttuff.

Weitere Unterscheidungen hat Brauns nicht vorgenommen, doch bemerkt er (1916, S. 421), daß in einem Aufschluß südlich von Glee in einem feinsandigen Grauen Trachyttuff eine 25 cm starke Schicht von rein weißem Bims auftritt. Da in diesem Tuff auch einzelne weiße Bimssteine zerstreut liegen, außerdem Palagonittuffbrocken als Auswürflinge auftreten, die den Laacher Tuffen fehlen, kann es seiner Meinung nach kaum zweifelhaft sein, daß auch diese Tuffe einer besonderen Ausbruchsstelle entstammen.

Das geologische Alter der Laacher und „Dachsbusch“-tuffe muß nach den Untersuchungen Brauns' ungefähr gleich sein; sie sind also beide nachlässisch. Auch der vom Verfasser (Ahrens 1930) beschriebene, ebenfalls in die trachytische Reihe gehörige „Kahlenbergtuff“ erwies sich als nur unwesentlich älter; ältere sind also bisher noch nicht bekannt geworden.



Im folgenden soll nun nach den Ergebnissen der in den letzten Jahren vom Verfasser durchgeführten geologischen Spezialaufnahme<sup>1</sup> eine Altersfolge und eine kurze petrographische Charakteristik der verschiedenen „trachytischen“ Tuffe gegeben werden, die sich als wesentlich mannigfaltiger gezeigt haben, als noch nach den Arbeiten von Brauns angenommen werden konnte. Ausführlicher sollen dabei nur die in der Literatur noch nicht erwähnten Tuffe behandelt werden.

## II. Geologisches Auftreten und petrographische Kennzeichnung der verschiedenen „trachytischen“ Tuffe des Laacher-See-Gebietes.

### 1. Typus Laach i. e. S.

Hierzu gehören die am weitesten verbreiteten Tuffe, die sich vom Laacher See aus vornehmlich in östlicher und südlicher Richtung erstrecken. Sie zerfallen in zwei Gruppen: in die weißen Bimssteintuffe und die überlagernden Grauen Trachyttuffe. Sie sollen weiterhin als „Laacher Trachyttuffe im engeren Sinn“ bezeichnet werden. Die weißen Bimssteine liegen, wie vor allem in den berühmten Tagebauen von Niedermendig zu sehen ist, auf dem jüngsten Löß. Ihnen folgen die Grauen Trachyttuffe zunächst im ganzen konkordant, doch ist gelegentlich ein gewisser Hiatus angedeutet. Stärkere Unregelmäßigkeiten in der Lagerung zeigen sich erst im Hangenden der Grauen Tuffe, wo feinkörnige Auswurfsmassen den älteren, gröberen sehr oft diskordant auflagern.

Auf die petrographische Beschaffenheit braucht nur kurz eingegangen zu werden: im übrigen sei auf die Arbeit von Brauns 1916 verwiesen. Das Hauptgestein der älteren weißen Bimssteintuffe sind rein weiße Bimssteine, die in lockerer Schüttung liegen. Sie werden von verfestigten Aschenbändern unterbrochen, die man nach Mordziol als „Britzbänke“ bezeichnet; sie haben eine konstante Lage im Profil. Kompakte Trachyte fehlen den weißen Bimssteinen

<sup>1</sup> Es sei mir gestattet, schon an dieser Stelle darauf hinzuweisen, wie sehr die geologische Spezialaufnahme durch die Arbeiten von Brauns erleichtert wurde, da seine grundlegenden petrographischen Untersuchungen vielfach der geologischen Erforschung weitgehend die Wege geebnet haben.

zwar nicht völlig, sind aber ganz außerordentlich selten und unterscheiden sich meistens schon äußerlich etwas von dem typischen Trachyt der jüngeren Tuffe. Die Bimssteine sind leuzitfrei und führen, wie die Laacher Trachyte, Hauyn. — Eine Fazies der weißen Tuffe ist der Traß des Nettetales und der größte Teil des Brohltaltrasses.

Die Grauen Trachyttuffe i. e. S. sind außerordentlich mannigfaltig, bald grob-, bald feinkörnig; Kreuzschichtung ist im Gegensatz zu den weißen Tuffen nahezu als Regel anzusehen. Hauptcharakteristikum ist das Auftreten des Laacher Trachytes. Man unterscheidet zwei Arten: den hellen und den dunklen Laacher Trachyt, die durch Übergänge miteinander verbunden sind. Der helle enthält als Einsprenglinge Alkalifeldspat, selten sauren Plagioklas, Hauyn, Hornblende und Augit. Die Grundmasse ist überwiegend glasig und führt Feldspatleistchen. Hauyn und sehr kleine Augite (Ägirinaugit). In dem dunklen Trachyt, der durch Resorption von vorwiegend basaltischem Material seine Beschaffenheit erhielt, treten unter den Einsprenglingen die dunklen Mineralien stärker hervor (außer Hornblende und Augit auch Biotit und Olivin). In der ebenfalls meist glasigen, oft bräunlichen Grundmasse finden sich kleine Feldspatleistchen, Augit (z. T. Titanaugit) und blauer Hauyn. Beide Arten enthalten oft reichlich Bruchstücke von Gesteinen des Devons und des tieferen Untergrundes eingebacken. Sie sind durch Übergänge mit entsprechend ausgebildeten Bimssteinen verbunden. — Die Tuffe, in denen der helle Trachyt vorkommt, sind hell, die mit dem dunklen Trachyt in typischer Ausbildung schwärzlich grau. — Auch zu dem grauen Laacher Tuff gehört ein traßähnliches Gestein, das sich vornehmlich im oberen Tönnissteiner Tal findet.

Die Verbreitung beider Tuffe geht vom Laacher See aus wesentlich nach O. Die weißen Bimssteine reichen nach W kaum über den See hinaus, nach O aber über 120 km weit bis in den westlichen Vogelsberg. Die genaue Verbreitung der Grauen Laacher Trachyttuffe nach O ist noch nicht bekannt, jedenfalls sind sie noch an den verschiedensten Stellen des Westerwaldes nachgewiesen. Nach W reichen sie mindestens 12 km über den Laacher See hinaus. Ihre Hauptmächtig-

keit, z. T. über 35 m, erreichen sie um den Laacher See herum, die weißen Bimssteine dagegen südlich davon, zwischen dem See und Niedermendig. — Auf die Frage der Ausbruchspunkte braucht hier nicht eingegangen zu werden.

Wichtig ist die stratigraphische Einstufung der Tuffe. Die weißen Bimssteine überlagern die bekannte Magdalénienstation von Andernach, müssen danach jünger als die letzte Vereisung sein. Die in dem gleichaltrigen Traß des Brohltals auftretende Flora weist nun auf ein derart gemäßigtes Klima hin, daß Stoller (in Wilckens, 1925, S. 309) sie mit der Eichen-Mischwaldperiode Norddeutschlands identifizierte. Zu dieser Zeit, also in der atlantischen Periode des mittleren Alluviums, muß der Ausbruch erfolgt sein.

Gegen diese Altersstellung sind kürzlich von Mordziol (1930 b) Einwendungen erhoben worden. Er glaubt, daß eine derartig gemäßigte Flora schon bald nach dem letzten Glazial existiert haben könnte und verlegt den Bimssteinausbruch deshalb wieder ins Diluvium. Nach mündlicher Mitteilung Stoller's ist dies jedoch völlig unmöglich. — Ein Vergleich mit der Achenschwankung ist schon deswegen hinfällig, weil die hierzu gerechneten Vorkommen neuerdings von Penck & Brückner selbst ins letzte Interglazial verlegt werden<sup>2, 3</sup>.

## 2. Typus Hüttenberg oder Dachsbusch.

Der von Brauns (1916, S. 447) von dem Laacher Trachytuff i. e. S. abgetrennte Tuff mit dem hauynfreien Trachyt hat seine Hauptverbreitung in dem Gebiet zwischen Dachsbusch und Hüttenberg bei Wehr und Glee, etwa 4 km nordwestlich vom Laacher See<sup>4</sup>. Man bezeichnet ihn am besten als „Hüttenbergtuff“, da der Dachsbusch aus basaltischen Schlacken besteht.

Der Hüttenbergtuff ist nicht nur durch das Auftreten der hauynfreien Trachyte charakterisiert, sondern außerdem durch das Vorkommen von Auswürflingen, die den Laacher Tuffen

<sup>2</sup> Literatur s. bei Woldstedt: Das Eiszeitalter. Stuttgart 1929. S. 242 und Anhang.

<sup>3</sup> Ein plötzlicher Tod hat Stoller leider verhindert, die Ansicht Mordziol's selbst zu berichtigen. Dies wird in kurzem durch K. v. Bülow geschehen.

<sup>4</sup> Wegen der Topographie vgl. man das Meßtischblatt Burgbrohl (Nr. 3213) sowie die demnächst erscheinende geologische Karte Blatt Burgbrohl.

i. e. S. fremd sind. Dies ist vor allem ein grüner Noseanphonolith, der von Brauns so genannte Dachsbuschphonolith. Dazu kommt eine Reihe seltenerer Auswürflinge, vor allem Palagonittuffbrocken. — Das geologische Auftreten ist dasselbe, wie bei den Grauen Laacher Tuffen: Starker Wechsel von grobem und feinem Material, weite Verbreitung von Kreuzschichtung usw. Ohne Prüfung ihres Inhalts an Auswürflingen können die beiden Tuffe daher ohne weiteres verwechselt werden.

Die petrographische Beschaffenheit des Hüttenberg- oder Dachsbuschtrachytes ist der des Laacher Trachytes sehr ähnlich. Die Einsprenglinge sind dieselben, natürlich abgesehen vom Hauyn, die Grundmasse ist meistens glasig, mit zahlreichen Leisten von Sanidin und Säulen oder Nadelchen von Ägirin. Kleine Einschlüsse kristalliner Schiefer sind auch hier häufig, während eingebackene Devonbrocken im Gegensatz zu den Laacher Tuffen fast fehlen.

Das Verbreitungsgebiet der Hüttenbergtuffe ist wesentlich beschränkter als das der Laacher Tuffe. Sie lassen sich nach NO 2—2½ km weit in einzelnen Resten verfolgen. Im NW finden sie sich noch an einer kleinen Stelle südöstlich Oberzissen in größerer Mächtigkeit. Auch der „Traß“ von Niederzissen ist dem Hüttenbergtuff zuzurechnen. Es handelt sich um einen im wesentlichen ungeschichteten, feinen Tuff mit zahlreichen Auswürflingen, der 10—12 m Mächtigkeit erreicht. Auch in ihm finden sich die charakteristischen Auswürflinge des Hüttenbergtuffes. — Der Hüttenbergtuff hat also eine Gesamtausdehnung von etwa 3½ km in ostwestlicher und ebensoviel in nordsüdlicher Richtung. — Über die Altersstellung ist nicht viel zu sagen: die Tuffe bilden die jüngsten hier auftretenden Schichten, wobei das nächstältere Gestein von einem verlehmtten Löß gebildet wird, der sicherlich nicht dem jüngsten Löß zuzurechnen ist.

### 3. Typus Glees.

#### a) Geologisches Auftreten.

In dem Gebiet, wo die Decke der Laacher Grauen Tuffe nach NW hin dünner wird — die weißen Bimssteine sind hier nur geringmächtig und scheinen stellenweise ganz zu

fehlen —, treten in künstlichen und natürlichen Einschnitten unter den Laacher Gesteinen ältere helle Tuffe heraus, die weiter nach NW unter den Hüttenbergtuffen wieder verschwinden. In diesem schmalen Streifen sind eine Reihe schöner Profile zu beobachten, in denen sich auch die petrographische Beschaffenheit der Tuffe gut studieren läßt.

Am interessantesten ist der schon von Brauns (1916, S. 421) kurz erwähnte Aufschluß. Er liegt in einer kleinen Kuppe an der Südostseite des oberen Gleesbachtals (also des oberhalb von Glee gelegenen Talabschnittes), 1150 m genau südlich der Kirche von Glee. Es handelt sich um zwei kleinere, aneinander stoßende Gruben, von denen die nach N gerichtete den oberen und mittleren Teil und die nach W gerichtete den mittleren und unteren Teil der Schichtenfolge umfaßt. — Zu oberst liegt Grauer Laacher Trachyttuff in typischer Ausbildung. Unter den hangenden gröbereren Tuffen folgt eine schwach verfestigte Aschenschicht, in deren obersten Teilen noch Trachyte auftreten, während sich unten weiße Bimssteine einstellen; dieser Teil gehört also schon zu den weißen Bimssteintuffen, die in typischer Ausbildung mit einem sehr charakteristischen Profil, meistens locker geschüttet, darunter folgen. Unter dem weißen Bimsstein liegt eine ziemlich unregelmäßige, gut geschichtete Tuffablagerung, z. T. mit typischer Kreuzschichtung, ähnlich den Grauen Laacher Tuffen; doch ist die Schichtung meistens dünner. Das Material ist überwiegend fein, vielfach aschenartig, doch finden sich stets gröbere Lagen und einzelne große Auswürflinge (20—30 cm Durchmesser, vor allem im Hangenden) dazwischen. Besonders wichtig ist, daß die obersten 30—60 cm völlig verlehmt sind. Die untere Grenze dieser Zone verläuft unregelmäßig wellenförmig, wie es für derartige Bildungen charakteristisch ist. Die hangenden weißen Tuffe sind wieder durchaus frisch. Diese alte Bodenbildung beweist, daß zwischen der Ablagerung der unteren Tuffe und der der weißen Bimssteine ein größerer Zeitraum gelegen haben muß.

Die Zusammensetzung des unteren Tuffes ist, wie schon Brauns hervorhob, sehr auffällig. Es finden sich nämlich außer Basalten und sonstigen dunklen Auswürflingen der in den Laacher Tuffen nicht vorkommende Palagonit, dazu sehr

reichlich weiße Bimssteine. Sie sind in manchen Lagen besonders angereichert und zeigen oft ein von den Laacher weißen Bimssteinen etwas abweichendes Äußere; so sind sie z. T. wesentlich kompakter. Daneben finden sich sehr reichlich helle graue Auswürflinge, die den Laacher bezw. Hüttenberg- (Dachbusch-) Trachyten äußerlich entsprechen. Als Seltenheit treten Phonolithe auf: sie sind sehr stark zersetzt, die Farbe der Grundmasse erscheint schmutziggrau, doch stimmen sie auch im mikroskopischen Bild durchaus mit den Hüttenberg- (Dachbusch-) Phonolithen überein. — Näheres über die petrographische Beschaffenheit siehe Abschnitt 3b.

Nach SSW folgen noch eine Reihe ähnlich gebauter Kuppen, in denen die Überlagerung der älteren Tuffe durch die Tuffe vom Typus Laach gut zu beobachten ist. — Auf der anderen Talseite treten an mehreren Stellen traßartige Gesteine auf; es sind feine Aschentuffe, teilweise geschichtet, in denen sich ausschließlich weiße Bimssteine finden. Eine sichere Entscheidung, ob es sich hier um Laacher Tuff oder um ältere Gesteine des Typus Glees handelt, ist noch nicht gelungen; der für die Laacher Tuffe charakteristische Hauyn konnte noch nicht nachgewiesen werden, was aber auch auf der starken Zersetzung beruhen kann. — Gelegentliche kleine Aufschlüsse an der Straße Bell—Glees in der Nähe des Punktes 352 rund  $\frac{3}{4}$  km nach W zeigen, daß die Tuffe auch hier im Untergrund noch verbreitet sind.

Gute Aufschlüsse finden sich in dem Hohlweg östlich Wehr, der etwas südlich des Punktes 352 die Landstraße Bell—Glees erreicht. Weiße Laacher Bimssteine treten im Hangenden nicht mehr auf, nur noch Graue Tuffe. — Im westlichen Teil des Hohlweges finden sich, bis 3 m mächtig aufgeschlossen, feingeschichtete Bimssteintuffe mit weißen Bimssteinen, die im Gegensatz zu den locker geschütteten Laacher Bimssteinen durch Aschenmassen ziemlich fest verkittet sind. Sie sind vielfach kreuzgeschichtet und meistens sehr feinkörnig, doch erreichen einzelne Bimssteine bis 10 cm Durchmesser. Die Schichten fallen mit  $20\text{--}25^\circ$  nach S. — Größere Auswürflinge sind nur örtlich häufiger, und zwar handelt es sich neben Devon (am häufigsten weiter im O)

vor allem um Basalttuffe (bis 40 cm), und zwar um sehr auffällige Brockentuffe, sowie Palagonittuff. Sie sind oft so reichlich, daß man glauben könnte, man hätte in einzelnen Lagen einen Basalttuff vor sich. Neben diesen Tuffen treten Basalte selbst als Auswürflinge stark zurück. Auffällig ist ein großer Block Tertiärquarzit mit  $1,5 \times 1 \times 1$  m Inhalt.

Helle, trachytähnliche Einschlüsse sind relativ selten und klein. Sie werden erst im östlichen Teil des Hohlweges nach dem Hangenden zu etwas häufiger. Hier, wo der Tuff im ganzen dunkler wird, finden sich auch graue Bimssteine. Auf den Feldern beobachtet man, vor allem nach S zu, gelegentlich kleine, stark verwitterte Phonolithbröckchen. Im Tuff selbst ließen sie sich nicht mit Sicherheit nachweisen; sie könnten dann dem „Dachsbusch“phonolith entsprechen. Lose Stücke rühren aber wahrscheinlicher von dem im S anstehenden Leuzitphonolithtuff her. — Von Dechen (1865) erwähnt diesen Aufschluß auf S. 130 seines „Führers“ („Flößeweg“). Er gibt aus dem Tuff Laacher Trachyt und Noseanphonolith an.

Außerordentlich schwierig ist hier, soweit es sich um die ausschließlich weißen Bimsstein führenden Tuffe handelt, die Unterscheidung von dem gleich südlich anstehenden Leuzitphonolithtuff. Ob sie überhaupt möglich und berechtigt ist, wird weiter unten erörtert.

Geht man rund  $\frac{1}{2}$  km nördlich von dieser Stelle an der großen Gabelung bei Punkt 324 den Weg nach Niederzissen, an dem die bekannten Gruben in den Hüttenbergtuffen liegen, so trifft man am Abhang des Dachsbuses wieder auf die verfestigten Bimssteintuffe. Besser aufgeschlossen sind sie westlich dieses Weges, am Rand des Wehrer Kessels. Auch hier finden sich fast ausschließlich weiße Bimssteine. Trachytähnliche Einschlüsse sind sehr selten oder fehlen. An Auswürflingen treten wieder die eigenartigen basaltischen Brockentuffe und Palagonittuff in Blöcken bis 1 cbm Inhalt besonders hervor. Phonolith wurde nicht beobachtet. Es handelt sich also um dasselbe Gestein, wie in dem unteren Teil des Hohlweges östlich Wehr; die hangenden Schichten, in denen sich auch graue Bimssteine und etwas häufiger „Trachyte“ finden, sind nicht mehr aufgeschlossen. Bedeckt

werden die älteren Tuffe hier von Hüttenberg- (Dachsbusch-) Tuff. Verlehmungserscheinungen sind nicht mit derselben Deutlichkeit zu beobachten wie im Gleeser Tal. — Weiter nach N sind die älteren Tuffe noch vielfach an der Straße nach Niederzissen aufgeschlossen. Der nördlichste beobachtete Punkt liegt etwa 900 m nördlich vom Hüttenberg. — Auch auf der Westseite des Wehrer Kessels treten ähnliche Gesteine an der Welschwiesenmühle auf. Hier ist der Tuff im ganzen dunkler und es finden sich ziemlich häufig „Trachyte“.

Sehr schöne Aufschlüsse liegen im nordöstlichen Teil des alten Weges Glees—Wehr. An der Nordwestseite dieses Weges befindet sich ein halbverfallener Steinbruch, in dem der z. T. gut verfestigte Tuff früher als Baustein gebrochen wurde. Das Gestein ist in 10—12 m Mächtigkeit aufgeschlossen. Es handelt sich um feinere und gröbere, gut geschichtete und meistens schwach verfestigte Bimssteintuffe, z. T. mit ausgeprägter Kreuzschichtung. Es finden sich Lagen, die nur aus schneeweißen Bimssteinen bestehen — sie sind den Laacher Bimssteinen z. T. zum Verwechseln ähnlich, z. T. viel kompakter — neben anderen, in denen ausschließlich graue Bimssteine und „Trachyte“ oder auch beide zusammen auftreten. Im ganzen überwiegen die grauen Bimssteine. Einzelne von ihnen erreichen über 10 cm Durchmesser, bei den kompakten weißen wurden sogar über 15 cm beobachtet. Von sonstigen Auswürflingen finden sich neben relativ seltenen Bruchstücken devonischer Schichten und kristalliner Schiefer des tieferen Untergrundes verschiedene Basalte und andere dunkle Gesteine („Monchiquite“ und dergl.), sowie die eigenartigen Basalttuffe wie bei Wehr, und selten auch Palagonittuff. Einzelne Blöcke erreichen 50 cm Durchmesser. — An der Nordwestseite der Grube ist etwa 4 m über der Sohle unter dem Tuff ein gelblichgrauer, einzelne Bimssteine führender „Lehm“ aufgeschlossen, der im ganzen nicht den Eindruck eines verschwemmten Lößlehmes macht. Möglicherweise handelt es sich um einen verwitterten feinen Tuff, der eine alte Bodenbildung und damit eine Lücke in der Ablagerung andeuten könnte. Die Verhältnisse sind allerdings sehr unübersichtlich.



Ähnliche Schichten sind auch an dem Wege selbst aufgeschlossen. Auch hier beobachtet man zahlreiche graue, oft schlierige Bimssteine in allen Übergängen zu kompaktem Trachyt; dazwischen weiße Bimssteine, z. T. so schaumig wie in den Laacher Tuffen, kristalline Schiefer, oft mit den grauen Bimsen verbacken, Sanidinite usw. An anderen Stellen finden sich mächtigere Lagen von weißen Bimssteinen, die fast immer durch verfestigte Asche miteinander verkittet sind. Sie sind gut geschichtet und oft kreuzgeschichtet. Die Bimssteine sind meistens klein, erreichen aber gelegentlich 8—10 cm. Kurz vor Glee ist die Auflagerung derartiger heller Bimssteintuffe auf einer humosen Lehmschicht zu beobachten. Der Tuff ist besonders gut verfestigt und enthält zahlreiche unbestimmbare Pflanzenreste. Der Lehm dürfte einem älteren Löß angehören. Diese gut verfestigten Tuffe mit ausschließlich weißen Bimssteinen scheinen durchweg die tiefsten Schichten des Typus Glee zu bilden. — Die Überlagerung der Tuffe ist nirgends gut aufgeschlossen; es handelt sich in der Nähe von Glee anscheinend nur um dünn geschichteten, feinkörnigen Grauen Laacher Tuff, während sich weiter im NW auch Hüttenbergtuff einstellt.

An der südlich dieses Weges verlaufenden neuen Straße sind die Aufschlüsse schlechter. Dasselbe gilt für die Felder auf der anderen Seite des südlich der Straße gelegenen Tales. Da hier auch wieder typische Laacher weiße Bimssteine auftreten, ist es oft nicht einmal möglich, zu entscheiden, ob man die älteren Bimssteintuffe vor sich hat, oder die lockeren Laacher Auswurfsmassen.

Auch nördlich von Glee sind die älteren Tuffe noch weit verbreitet. Hier liegt in einem Hohlweg 300 m nordwestlich von der Kirche wieder ein sehr bedeutungsvoller Aufschluß. Das Hangende bildet ein etwa  $\frac{1}{2}$  m mächtiger dünngebankter feiner grauer Tuff mit Pflanzenresten. Es handelt sich um Laacher Grauen Tuff, in dem sich in einem kleinen trachytischen Auswürfling der charakteristische blaue Hauyn nachweisen ließ. Darunter folgt ein wechselnd mächtiger Lehm (bis etwa 50—60 cm im Maximum), der Devon- und Quarzbruchstücke, selten auch einzelne Gerölle enthält, die einer wenig oberhalb gelegenen diluvialen Bachablagerung

entstammen. Er stellt eine typische Gehängelehmbildung dar. Unter dem Lehm liegt, noch etwa 2 m aufgeschlossen, ein steil (40—50°) nach NW einfallender, dünngeschichteter, feiner Tuff mit weißen und grauen Bimssteinen; es handelt sich wieder um den älteren Tuff in typischer Ausbildung. Der oberste halbe Meter ist stark verwittert, die einzelnen Bänke sind in Brocken aufgelöst und am Abhang verrutscht usw. Große Auswürflinge fehlen, die größten (Devon, Basalt, Basalttuff) erreichen 5—6 cm. Dieselbe Größe haben vereinzelt auch die seltenen weißen und grauen Bimssteine, die Trachyte bleiben meist kleiner und sind stark verwittert<sup>5</sup>.

Auch weiter nach N und NO, nach Weiler und Burgbrohl zu, liegen noch ähnliche Tuffe. Auf sie soll nur kurz hingewiesen werden. Bei der Kleinheit der Vorkommen ist es schwierig, sie einem bestimmten Typus zuzuordnen, besonders da die Aufschlüsse meistens sehr schlecht und die Gesteine ziemlich stark verwittert sind.

Wir stellen zusammenfassend fest: Nordwestlich vom Laacher See tritt etwa  $1\frac{1}{2}$  km vom westlichen Seerand entfernt ein älterer, dem Augenschein nach trachytischer Tuff auf, der sich nach N etwa  $3\frac{1}{2}$  km weit unter Laacher und Hüttenbergtuffen verfolgen läßt. Nach W reicht er bis an die Alluvionen des Wehrer Kessels heran, nach NO ist er bis  $\frac{1}{2}$  km nördlich von Gleys sicher nachzuweisen. Seine Mindestausdehnung beträgt also in ostwestlicher Richtung 2,5 km, in nordsüdlicher etwas über 4 km. Die Mächtigkeit erreicht bei Gleys 10—12 m, an anderen Stellen ist sie nicht bekannt. Die Auswürflinge nehmen, soweit die Aufschlüsse ein Urteil gestatten, von SW nach NO an Größe ab. Der Gleysertuff ist älter als beide Laacher und der Hüttenberg-Ausbruch, und zwar muß ein größerer Zeitraum dazwischen gelegen haben. Trotz der Verschiedenheit der anscheinend nur im Liegenden auftretenden weißen Bimssteintuffe von dem grauen Tuff im Hangenden, der nur noch lagenweise und in einzelnen Brocken weißen Bimsstein führt, dürfte der Tuff als eine

---

<sup>5</sup> Der Aufschluß wird schon bei von Dechen, 1864, S. 128/29, erwähnt. Die Beschreibung ist allerdings etwas unklar.

einheitliche Bildung anzusehen sein, wenn er vielleicht auch auf zwei verschiedene Ausbruchsstellen zurückzuführen ist.

### b) Petrographische Beschaffenheit.

Im Laacher-See-Gebiet unterscheidet man bekanntlich, abgesehen von den Basalten, phonolithische und trachytische Gesteine, von denen die ersteren in Form von Tuffen und Ergußgesteinen, die letzteren nur als Tuffe auftreten; in ihnen findet sich der Laacher Trachyt, wie erwähnt, als Auswürfling. Die phonolithischen Gesteine treten im W des Laacher-See-Gebietes auf und sind diluvial, einzelne vielleicht sogar noch älter, während die trachytischen im O auftreten und bisher nur aus dem Alluvium (d. h. jünger als der jüngste Löß) bekannt waren. Beide Gesteinsreihen haben eine große Ähnlichkeit miteinander, vor allem im Chemismus. Nur der Kaligehalt ist in den Trachyten durchschnittlich etwas niedriger, allerdings immer noch recht hoch (k-Werte nach Niggli bei den Trachyten [Mittel aus 15 Analysen]: 0,35, bei den Phonolithen [Mittel aus 13 Analysen]: 0,42). Mineralogisch sind die beiden Gesteinsreihen dagegen scharf zu unterscheiden, weil in den phonolithischen Gesteinen der Leuzit so gut wie niemals fehlt, während er in den trachytischen völlig unbekannt ist.

Zur Nomenklatur dieser Gesteine sei noch bemerkt, daß der „Laacher Trachyt“ vom Typus des Trachytes so weit abweicht, daß er gelegentlich schon, z. B. von E. Jérémine 1925, als Phonolith bezeichnet wurde. Es empfiehlt sich jedoch, schon um der Unterscheidung der beiden Tuffarten wegen, den alten Namen Laacher Trachyt für die Auswürflinge der Laacher Tuffe und die mit ihnen wesensgleichen der anderen Trachyttuffe beizubehalten und nur in den Fällen, wo sich ein Gestein noch weiter in Richtung auf den Phonolith entfernt, die Bezeichnung „trachytoider Phonolith“ anzuwenden. Wenn das Gestein frei von Leuzit ist, gehört es trotzdem in die Reihe der trachytischen Gesteine und nicht in die der phonolithischen, die sämtlich Leuzit führen.

Bei der Eingruppierung von Tuffen ist natürlich zu beachten, daß ein jüngerer Tuff Bruchstücke älterer Gesteine enthalten kann, daß also in einem trachytischen Tuff als Auswürflinge auch leuzitführende Gesteine auftreten können. — Bei der petrographischen Charakterisierung unserer Tuffe muß daher dem Vorkommen des Leuzits besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Wenn die Gesteine, wie es bei diesen älteren leider oft der Fall ist, stärker verwittert sind, können einer sicheren Beurteilung große Schwierigkeiten erwachsen, da ein positives Merkmal für die Zugehörigkeit zur trachytischen Reihe fehlt.

Die Besprechung der petrographischen Eigenschaften erfolgt getrennt für die „weißen“ und „grauen“ Tuffe, da mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß die „weißen“ Tuffe etwas petrographisch anderes darstellen, als die „grauen“; die Ähnlichkeit mit Leuzitphonolithtuffen ist hier jedenfalls bedeutend größer.

Die vielfach weitgehend zersetzte Grundmasse des Tuffes mit den weißen Bimssteinen besteht überwiegend aus feinzerspratztem, hellem Glas. In ihr liegen größere und kleinere Einschlüsse, und zwar einmal solche, die aus demselben Magma stammen, dessen Ausbruch der Tuff seine Entstehung verdankt („syngenetische Einschlüsse“), andererseits beim Ausbruch mitgerissene Stücke des Untergrundes.

Zu den syngenetischen Einschlüssen gehören vor allem die B i m s s t e i n e. Sie sind meistens ziemlich gleichmäßig feinsporig. Die Hohlräume sind vielfach rundlich, oft aber auch sehr unregelmäßig gestaltet; ihre Größe und Häufigkeit wechselt bis zum Übergang in nahezu kompaktes Glas, in dem einige wenige Mikrolithen schwimmen. Die Bimssteine enthalten von auskristallisierten Mineralien neben vereinzelten Einsprenglingen von Sanidin nur sehr feine Feldspatleistchen, vielfach in fluidaler Anordnung. An keiner Stelle gelang in dem typischen Gestein vom Ostrand des Wehrer Kessels der sichere Nachweis von Leuzit. Immerhin wäre es denkbar, daß einzelne der  $\pm$  rundlichen Porenräume mit Leuzit ausgefüllt waren, dessen Substanz bei der Verwitterung entfernt wurde. Es fand sich jedoch nirgends ein Umriß, den man mit Sicherheit auf Leuzit zurückführen könnte. Es kann somit als sicher gelten, daß in den meisten Bimssteinen kein Leuzit vorkommt. — Außer diesen Mineralausscheidungen fanden sich gelegentlich winzige Schieferstückchen und Stücke heller, kompakter Glasgesteine eingebacken, die sich in etwas größeren Dimensionen auch in der Tuffgrundmasse finden. Sie bestehen im wesentlichen aus einem farblosen, gelegentlich staubartig getrübten Glas mit zahlreichen winzigen Feldspatleistchen in fluidaler Anordnung. Von dunklen Mineralien fand sich, meistens sehr spärlich, Ägirin. Gelegentlich treten größere Sanidine als Einsprenglinge auf; sie sind teilweise zerbrochen, oft auch angeschmolzen und zeigen stellenweise die von Brauns (1916, S. 453) aus Hüttenbergtrachyt beschriebene bürstenartige Umwachsung durch Feldspatleisten. Nephelin ist spärlich oder fehlt ganz. Leuzit wurde nicht beobachtet, scheint auch in diesen Bröckchen tatsächlich nicht vorzukommen. Es handelt sich zweifellos um das kompakte, zu

dem Bimsstein gehörige Ergußgestein. Im Gegensatz zu den in den grauen Tuffen des Hangenden auftretenden entsprechenden Einschlüssen überwiegt hier das Glas außerordentlich. Die Gesteinsbröckchen würden als (phonolithoide) Trachyte zu bezeichnen sein.

Außerdem finden sich in dem Tuff Einschlüsse aus einem bräunlichgelben, vielfach schon etwas verwitterten Glas mit gelegentlichen, rundlichen Hohlräumen, in dem vereinzelt als Einsprengling (? oder Einschluß) basaltischer Augit auftritt; in dem Glas der Grundmasse liegen kleine Augite (vielleicht auch z. T. Ägirin), etwas Magnet Eisen und selten, z. B. in einem Dünnschliff westsüdwestlich Punkt 371,0 an der Nordostseite des Wehrer Kessels, Leuzit, der allerdings auch nur in Umrissen erhalten ist. Dazu scheint gelegentlich Sanidin und Nephelin zu treten, doch ist es nicht ganz sicher, ob die sanidinführenden Auswürflinge mit diesen identisch sind, da die einzelnen Stücke selten 1—2 mm Durchmesser überschreiten. Man wird diese Gesteinsbröckchen wohl am besten als glasige Phonolithe (Leuzitphonolithreihe) ansehen. Ob sie syngenetisch sind, wird weiter unten erörtert. Syngenetisch sind sicher die in der Tuffgrundmasse oft reichlich auftretenden Bruchstücke von Sanidin, zu denen selten auch ein saurer Plagioklas tritt.

Die in den „grauen“ Tuffen, z. B. an dem alten Gleeser Weg, auftretenden Lagen von weißen Bimssteinen sind petrographisch ähnlich. Auch hier ist in den meisten Fällen sicher kein Leuzit vorhanden. Es finden sich aber vereinzelt mit Zersetzungsmassen ausgefüllte oder leere Räume, deren Umrisse die Möglichkeit einer Deutung als ehemaliger Leuzit zulassen; in Substanz wurde er nirgends beobachtet. Die frischesten Bimssteine, die sich, z. T. nur wenig durch Asche verkittet, in dem verlassenen Bruch neben der alten Straße Glees—Wehr finden, sind durchweg sehr kompakt; sie enthalten nur spärlich Mineralausscheidungen, und zwar ausschließlich Feldspäte in kleinen und kleinsten Leistchen. In der Form von Einsprenglingen kommt er so gut wie niemals vor. Nur sehr selten finden sich dunkle Mineralien, sie bleiben sehr klein und scheinen ausschließlich Ägirin bzw. Ägirin-augit zu sein. Daneben treten überall vereinzelte winzige

Schieferbruchstückchen und sehr selten einmal ein Rest eines größeren fremden Mineralkornes, meistens Augit auf.

Größere syngenetische Einschlüsse sind in den hellen Bimssteintuffen, wie oben schon erwähnt, sehr selten. Sie kommen in Größen bis 4 cm vor und stimmen mit den hellen Gesteinsfragmenten in der Tuffgrundmasse überein. Es handelt sich um schlierige, gelegentlich noch schwach poröse „Trachyte“ mit seltenen Einsprenglingen von Sanidin und sehr spärlichen von dunklen Mineralien (Hornblende), dazu gelegentlichen größeren Putzen von Magneteisen. Äußerlich haben sie große Ähnlichkeit mit manchen Laacher Trachyten aus der Grube am Südostufer des Sees. Die Grundmasse besteht überwiegend aus einem nahezu farblosen, gelegentlich von feinstem Staub erfüllten Glas, in dem sich kleine und kleinste Feldspatleistchen finden. Dunkle Gemengteile, Ägirin bzw. Ägirinaugit, sind noch seltener. Dazu kommen kleine Gesteinseinschlüsse, die ganz ähnlich zusammengesetzt sind, nur daß das Glas auf Kosten der kleinen Sanidine mehr zurücktritt. Auch der Ägirin bzw. Ägirinaugit ist hier häufiger und oft größer. Leuzit fehlt, auch Nephelin wurde nicht beobachtet. In dem Dünnschliff eines kleinen Auswürflings von der Nordostseite des Wehrer Kessels fanden sich eigenartige, lappige Gebilde, die wie Einschlüsse aussehen, aber vielleicht zersetztem Nosean bzw. Hauyn angehören. — Die Gesteine sind danach, ebenso wie die kleinen Bröckchen in der Tuffgrundmasse, als phonolithoide Trachyte anzusehen.

Von fremden Gesteins- und Mineraleinschlüssen enthält der Tuff relativ wenig Devon, häufig dagegen dunkle Eruptivgesteine: verschiedene Basalte und dunkle Ganggesteine, sowie sehr reichlich verschiedenartige Basalttuffe; dazu kommen einzelne Mineralbruchstücke, die aus diesen Gesteinen stammen, vor allem Augit, daneben seltener Hornblende und Biotit und ganz vereinzelt Olivin. Auffallend ist die starke Beteiligung eines dunklen Glases an der Zusammensetzung der Basalte; es tritt in diesen Auswürflingen bedeutend häufiger auf, als sonst in Laacher-See-Basalten. Eine nähere Beschreibung erübrigt sich an dieser Stelle. — Alle diese Komponenten sind in stark wechselnder Menge an dem Aufbau des Tuffes beteiligt, der dadurch in seinem Habitus stark

wechselt. Auffällig ist die große Häufigkeit dunkler Mineral-  
einschlüsse, die oft die des Feldspats um ein Vielfaches über-  
trifft.

Die nach dem Hangenden zu auftretenden grauen Tuffe unterscheiden sich nicht nur dadurch, daß ihre Bimssteine überwiegend grau sind, sondern sie enthalten außerdem in sehr großer Zahl die in den weißen Bimssteintuffen seltenen Bruchstücke kompakter heller Ergußgesteine. Diese „Trachyte“ sind von großer Mannigfaltigkeit. Bald sind sie vollkommen dicht mit ganz wenigen Einsprenglingen (Sanidin) und dann oft schlierig, bald durchspickt von größeren und kleineren Einsprenglingen, Feldspäten und oft recht reichlichen dunklen Mineralien, vor allem Hornblende. Auch aus kleinen Stücken zusammengebackene Trachyte kommen ähnlich wie in den Laacher Tuffen vor. Die Gesteine enthalten vielfach größere und kleinere Schieferbruchstücke, und zwar meistens Phyllite und andere kristalline Schiefer des tieferen Untergrundes, die auch lose in diesen Tuffen in größerer Häufigkeit auftreten.

Die Feldspateinsprenglinge bestehen meistens aus Sanidin, selten ist auch ein saurer Plagioklas zu beobachten. Sie sind oft zerbrochen und zerstückelt, vielfach angeschmolzen, gelegentlich beobachtet man auch wieder die von Brauns (1916, S. 453) beschriebene und auf Taf. 14 Fig. 1 abgebildete bürstenähnliche Fortwachsung. Sie sind nicht selten in Knäueln angeordnet. Vereinzelt auftretende größere Aggregate sind wohl als Einschlüsse anzusehen. Dunkle Einsprenglinge (wohl größtenteils nicht resorbierte Einschlüsse) finden sich in einzelnen Gesteinen sehr reichlich, während sie in anderen fast fehlen. Es handelt sich meistens um braune Hornblende, daneben kommt Biotit und Augit vor, letzterer in zwei Arten (grünlich und gelblichbraun), stellenweise auch in großen Putzen Magnet Eisen. Die Grundmasse besteht im wesentlichen aus Feldspatleistchen und Glas, das meistens farblos, gelegentlich auch hellgelblich gefärbt ist; es ist stellenweise von feinstem Staub (? Aschehäufchen, ? Erz) erfüllt. Dazu tritt als dunkler Gemengteil in wechselnder Menge Ägirin-augit bzw. Ägirin, meist in Säulen, sehr selten auch nadelig;

er ist oft büschelförmig angeordnet. Nephelin kommt vor, gelegentlich auch mit eigener Kristallbegrenzung, ist aber im ganzen selten. In den glasreichen Varietäten scheint er als solcher völlig zu fehlen. Leuzit<sup>6</sup> wurde nicht beobachtet, ebensowenig Hauyn. In den meisten Fällen, und zwar nicht nur in den schlierigen Gesteinen, ist eine typisch fluidale Anordnung der Feldspatleistchen der Grundmasse zu beobachten. Nicht selten findet sich auch büschel- und sternförmige Anordnung. — Die Gesteine stehen also an der Grenze Alkali-trachyt-Phonolith und sind teilweise schon als trachytoide Phonolithe zu bezeichnen. Chemische Analysen liegen noch nicht vor.

Durch Zunahme der Porenräume gehen die kompakten Gesteine in Bimssteine über. Diese unterscheiden sich von den weißen durch die größere Häufigkeit ihrer Mineralausscheidungen. Es handelt sich auch hier vorwiegend um Sanidinleistchen, daneben kommt aber auch Ägirin bezw. Ägirin-augit vor. Außer den größeren Sanidineinsprenglingen, die sich auch in den weißen Bimssteinen gelegentlich vorfinden, treten dunkle Mineralien, vor allem Hornblende, auf. Es ergibt sich also sowohl im äußeren Auftreten wie auch in der petrographischen Zusammensetzung eine große Ähnlichkeit mit den Laacher bezw. Hüttenbergtrachyten, da ja Hauyn zu fehlen scheint.

Von fremden Auswürflingen sind auch hier am häufigsten Stücke des devonischen Untergrundes. Die kristallinen Schiefer wurden schon erwähnt, auch Sanidinite sind nicht selten. Daneben finden sich reichlich verschiedene Basalt- und Basalttuffbrocken, allerdings nicht mehr in den Dimensionen und derselben Häufigkeit wie am Ostrand des Wehrer Kessels. Auch sie sind meistens sehr reich an Glas und stimmen petrographisch im ganzen mit den entsprechenden Auswürflingen der weißen Bimssteintuffe überein. Palagonittuff kommt auch hier vor. Als besonders interessant wurde schon der „Dachsbusch“-Phonolith aus der Grube südlich des Gleeser Tales erwähnt. Er ist sehr selten. Auf den Feldern nordwestlich Glees kommt er zwar relativ häufig vor, doch kann es sich hier ebenso gut um Auswürflinge aus den Hüttenbergtuffen handeln.

---

<sup>6</sup> Nur äußerst selten, z. B. in einem fast ausschließlich aus hellem Glas bestehenden winzigen Einschluß in Tuff aus dem Hohlweg nördlich Glees fanden sich Umrisse, die mit Leuzit verglichen werden konnten. Von einem Nachweis kann aber auch hier nicht gesprochen werden.



Auch die feinkörnigen Tuffe sind hier mannigfaltiger in ihrer Zusammensetzung als in den rein weißen Bimssteintuffen. Neben vielen Bimssteinchen und kompakten Glasfetzen finden sich Stücke der weiter auskristallisierten Trachyte und zahlreiche Mineralfragmente, vor allem der als Einsprenglinge auftretenden, sowie Bröckchen von häufig glasigen Basalten. Aus kristallinem Schiefer stammt der selten vorkommende Granat. Die S. 531 beschriebenen bräunlich gelben Glasfetzchen, in denen gelegentlich Leuzitumrisse beobachtet wurden, sind in den grauen Tuffen wesentlich seltener. Bruchstückchen devonischer Gesteine und kristalliner Schiefer sind naturgemäß häufig.

Als was ist dieser Tuff nun im ganzen anzusehen? Bei den grauen Tuffen dürfte die Zuweisung in die trachytische Reihe keinem Zweifel begegnen, gewisse Schwierigkeiten bestehen jedoch bei den weißen Bimssteintuffen des Liegenden. Unter diesen Bimssteinen finden sich nämlich einzelne Stücke, bei denen die Möglichkeit des Vorkommens von Leuzit besteht. Dazu kommt das Auftreten der bräunlichgelben, phonolithischen Glaseinschlüsse, die auf S. 531 ausführlicher beschrieben wurden; sie sind in den weißen Bimssteintuffen häufig, in den grauen seltener oder fehlen. Weitauß die Mehrzahl der weißen Bimssteine ist aber leuzitfrei. Da nun außerdem schon trachytische Auswürflinge auftreten, die nach dem Hangenden zu völlig die Oberhand gewinnen, sieht man den Gleeser Tuff am besten in seiner Gesamtheit als leuzitfreien Trachyttuff an, der in die Eruptionsfolge des Laacher Trachytmagmas im weiteren Sinne, nicht in die der Leuzitphonolithe gehört. Die gelblichen leuzitführenden Einschlüsse sind ebenso wie die vielleicht vorkommenden leuzitführenden Bimssteine als dem gefördertten Magma fremd anzusehen, genau wie die Basalte und Basalttuffe. Sie können entweder dadurch in den Tuff hineingeraten sein, daß phonolithische Gesteine beim Ausbruch durchschlagen wurden, oder (wahrscheinlicher) dadurch, daß an einer anderen Stelle gleichzeitig noch phonolithisches Material gefördert wurde. Daß man sich jedoch alle weißen Bimssteine so entstanden denkt, erscheint unberechtigt. Denn einmal gelang der Nachweis

von Leuzit mit Sicherheit an keiner Stelle, und zweitens sind die kompakten Gesteine mit den Bimssteinen durch Übergänge verbunden, und zwar die glasreichen mit den weißen, die glasärmeren mit den grauen. Es besteht daher kaum ein Zweifel, daß die hellen Tuffe mit den im Hangenden folgenden grauen, mit denen sie durch Übergänge verbunden sind, eine geologische Einheit darstellen, daß sie also noch enger zusammengehören, als die weißen und grauen Laacher Tuffe. Der selten auftretende Dachsbuschphonolith wird, wie Brauns es für die Vorkommen im Hüttenbergtuff annahm, aus einem in der Tiefe erstarrten Phonolithstock mit emporgerissen worden sein.

#### c) Ausbruchsort.

Die Frage nach dem Ausbruchsort der Gleeser Tuffe ist schwierig zu beantworten, da hierfür nur sehr wenige Daten zur Verfügung stehen. Die großen Auswürflinge, vor allem die Basalttuffblöcke, liegen vorwiegend im W, wobei allerdings zu beachten ist, daß die tieferen Schichten im O nicht mehr aufgeschlossen sind und vielleicht teilweise fehlen. Man hat aber doch den Eindruck, als hätte der Ausbruchsort im W des Verbreitungsgebietes gelegen, auch weil die Mächtigkeit hier am größten ist. Daß es sich dabei um einen einheitlichen Ausbruchspunkt gehandelt hat, ist unwahrscheinlich, die Zweiteilung des Tuffes deutet auf zwei verschiedene Ausbruchsorte hin. — Es mag nahe liegen, den Ausbruch dieses Tuffes (nicht den des Hüttenbergtuffes) mit der Entstehung des Wehrer Kessels in irgendeinen Zusammenhang zu bringen, besonders da sie annähernd altersgleich sein müssen. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

#### 4. Typus Kunkskopf.

An der Westseite der Kunksköpfe (etwa 1 km südlich von Burgbrohl) tritt in einer verlassenen „Ton“grube ein eigenartiger heller Tuff auf, der deswegen besonders wichtig ist, weil er in stratigraphisch genau zu bestimmender Position liegt. Der Aufschluß ist auf dem Meßtischblatt Burgbrohl angedeutet. Er liegt rund 100 m nördlich der Grube, von der der Bremsberg in das Gleeser Tal herunter eingezeichnet ist.

Die Grube wurde in der Inflation von der Stein-Eisen-Holz-A.-G. betrieben und liegt seitdem still.

In dem Profil (s. Abb. 1) liegen zuoberst mehrere Meter schwarze Lapilli und Bomben der Kunksköpfe. Sie werden nach NO zu von dem jüngsten Löß bedeckt. Unter diesen gröbereren Auswurfsmassen liegt zunächst ein 40 cm starkes Band ganz feiner schwarzer Asche. Dann folgt, ohne daß im Bereich der Grube eine ausgeprägte Diskordanz zu erkennen wäre, ein eigenartiger heller Tuff von etwa 1,30 m Mächtigkeit

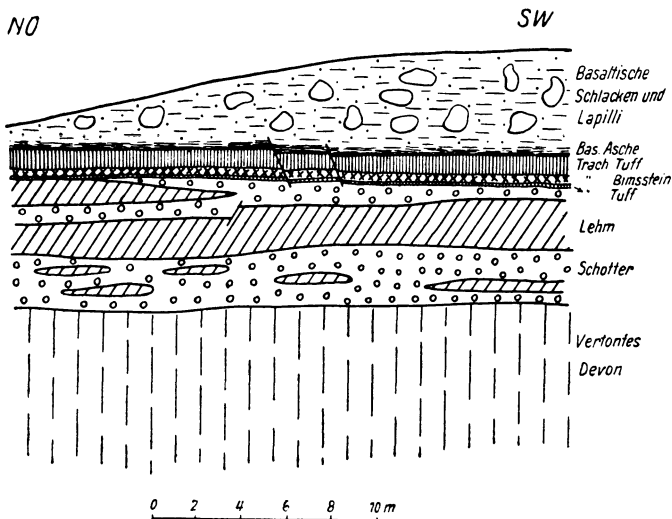


Abb. 1. Profil an der Westseite der Kunksköpfe südlich Burgbrohl. Zeigt die Überlagerung von Trachyttuffen durch jungdiluviale basaltische Auswurfsmassen.

keit. Er besteht zunächst aus feiner Asche (1 m), deren tiefste Teile von Auswürflingen durchsetzt sind, die im Durchschnitt 2—3 cm Durchmesser erreichen. Dann folgt eine Schicht gröberer Auswurfsmassen von 25 cm Mächtigkeit, die von einer ganz schwachen, etwas verfestigten Tuffschicht (2—3 cm) unterlagert wird. Das Liegende bilden 5,5 m Bachschotter und gelber Lehm (anscheinend verschwemmter älterer Löß), der von vertontem Devon unterlagert wird.

Das Alter des Tuffes ist also einwandfrei als diluvial festzulegen. Der Ausbruch des Kunkskopfes

fällt in die Periode des jüngsten Lösses hinein, der trachytische Tuff ist älter, aber wahrscheinlich nur ganz unwesentlich, wie ein kleiner Aufschluß am Wege Burgbrohl—Wassenach nördlich des Kunkskopfes zeigt. Hier liegt in ungestörtem, kalkigem Löß eine durchschnittlich 5—10 cm mächtige Einlagerung von basaltischem Tuff und etwa 30 cm darunter ein ganz dünnes Schichtchen feiner, hellgrauer Bimssteinchen und ebenso gefärbter, kompakter Trachyte. Es wäre natürlich denkbar, daß es sich bei diesen Bimssteinen um sekundär hineingewehtes Material handelt, doch liegt ein Beweis dafür (z. B. stärkere Rundung der Körner usw., wie wir es in den umgelagerten Bimssteintuffen des Neuwieder Beckens oft beobachten) nicht vor.

Die Verbreitung dieses Tuffes ist nicht bekannt, besonders da hier die Grauen Laacher Trachyttuffe i. e. S. noch recht mächtig sind und die Auswürflinge als Lesesteine auf den Feldern kaum unterschieden werden können. Der Tuff wurde aber an dem Wege Burgbrohl—Wassenach südlich der südlichsten Schlackengrube der Kunksköpfe, also 1 km südöstlich der Tongrube, noch mit Sicherheit festgestellt.

Unter den größeren Auswürflingen finden sich, natürlich abgesehen von den Devonbrocken, vorwiegend hellgraue Bimssteine. Daneben kommen auch fast weiße vor, die gelegentlich stark schaumig aufgebläht sind; meistens sind sie jedoch ziemlich feinporig. Die grauen Bimssteine sind wieder durch allmähliche Übergänge mit einem ähnlich gefärbten kompakten Gestein verbunden. Die durchschnittliche Größe der Auswürflinge beträgt etwa 2—5 cm.

Die kompakten Gesteine sind nicht ganz so verschiedenartig wie in den älteren Tuffen von Glees-Wehr. Die Grundmasse waltet oft außerordentlich vor, doch kommen daneben auch Gesteine mit reichlich größeren Einsprenglingen (2—3 mm) vor; auch eingebackene Bruchstücke kristalliner Schiefer wurden beobachtet, wenn auch nicht so reichlich wie in dem Gleeser Tuff. Leider erwiesen sich manche Gesteine bei der mikroskopischen Untersuchung als ziemlich weitgehend zersetzt. An Einsprenglingen fanden sich fast ausschließlich Feldspäte, und zwar nur Sanidine. Sie treten gelegentlich

in Knäueln auf. Oft sind sie angeschmolzen und stellenweise zerbrochen. Größere Aggregate sind vielleicht wieder als fremde Einschlüsse (Sanidinite) anzusehen. Dunkle Einsprenglinge (Hornblende, Biotit, Augit; auch Magneteisen tritt selten in größeren Putzen auf) sind außerordentlich spärlich. In einem Stück fanden sich eigenartig gelappte Bildungen, die z. T. mit nicht näher definierbaren Zersetzungsmassen angefüllt, größtenteils aber hohl waren. Ein derartiges Gebilde zeigte einen deutlich sechsseitigen Umriß. Es kann sich also nur um Nosean oder Hauyn gehandelt haben. Während sie in dieser einen Probe relativ reichlich auftreten, scheinen sie in anderen sehr selten zu sein oder völlig zu fehlen. Die Grundmasse besteht aus leistenförmigem Feldspat, der vielfach fluidal, oft auch in unregelmäßigen Büscheln angeordnet ist. Dunkle Gemengteile, wohl nur Ägirin bzw. Ägirinaugit, sind selten und vielfach weitgehend zersetzt, so daß eine genaue Bestimmung nicht möglich ist. Nephelin, z. T. mit eigener Kristallumgrenzung, kommt in wechselnder Häufigkeit vor und tritt vereinzelt auch einsprenglingsartig auf. Daneben findet sich Glas, das z. T. sehr reichlich ist und den Hauptanteil der Grundmasse ausmacht.

Die Bimssteine sind entsprechend ausgebildet; in den grauen sind Mineralausscheidungen ziemlich häufig, in den weißen selten; hier findet sich kaum einmal ein Sanidinsprengling, während die Feldspatleistchen in der Grundmasse zwar auch recht zahlreich, dafür aber sehr klein sind. Sie sind oft fluidal angeordnet. Leuzit wurde nirgends beobachtet.

Auch diese Gesteine stehen an der Grenze Trachyt-Phonolith und werden wohl, besonders im Hinblick auf den Nosean und den reichlicheren Nephelingeht, am besten als trachytoide Phonolithe bezeichnet. Das Fehlen von Leuzit weist auch diesen Tuff in die Eruptionsfolge des Laacher Trachyts im weiteren Sinne.

##### 5. Typus Kahlenberg.

In der Umgebung Burgbrohls liegt der eigenartige, von mir in der Linck-Festschrift (Ahrens 1930) beschriebene Kahlenbergtuff. Der beste Aufschluß befindet sich auf dem

Kahlenberg, an der nördlichen Brohlseite, gleich oberhalb des Bahnhofs Burgbrohl. Der Tuff erstreckt sich von hier, zum mindesten in kleinen Resten, nach NO bis fast nach Niederlützingen, nach NW bis nordwestlich vom Herchenberg und nach N bis an das Vinxtbachtal bei Gönnersdorf. Auch südlich der Brohl sind die Tuffe noch an der Nordseite des Kunkskopfes verbreitet, verschwinden aber bald unter den Laacher Tuffen im engeren Sinne. Die nachweisbare Gesamtverbreitung beträgt also 3,5 km in ostwestlicher und 3 km in nordsüdlicher Richtung.

Der Kahlenbergtuff ist sehr unregelmäßig ausgebildet; er enthält am Kahlenberg selbst sehr große Auswürflinge von Schiefen und Grauwacken und außer anderen Gesteinen charakteristischerweise Bruchstücke von tertiärem Feldspatbasalt, z. T. bis  $\frac{3}{4}$  m Durchmesser. Hieraus folgt, daß der Tuff einen Feldspatbasalt durchschlagen haben muß; er kann danach nur in der Nähe von Burgbrohl, und zwar am Kahlenberg selbst ausgebrochen sein, da hier der letzte anstehende Feldspatbasalt auftritt. — Die Altersstellung ist nicht so klar zu übersehen, wie am Kunkskopf. Er wird bedeckt von Grauen Laacher Tuffen. Im Gegensatz zu diesem Typus bedeckt der Kahlenbergtuff am Südostfuß des Herchenberges (Oberlützingener Gemeindegandgrube) die basaltischen Schlacken dieses Vulkans, der, wie der Kunkskopf, erst während der jüngsten Lößperiode tätig war. Ein in der Nähe dieser Grube angelegter kleiner Schurf ergab an dieser Stelle die Unterlagerung des Kahlenbergtuffes durch kalkfreien Löß, wobei es sich wahrscheinlich um jüngeren Löß handelt, der an einer Stelle in der Lützingener Gemeindegandgrube die Schlacken des Herchenberges überlagert. Dagegen ist es sicher, daß der Kahlenbergtuff, überall wo er mit ihm in Berührung tritt, von den Laacher Grauen Tuffen überlagert wird. Auch der allgemeine Eindruck dieses Tuffes (seine Frische usw.) entspricht eher dem Typus Laach und Hüttenberg als den Gleeser Tuffen.

Der Kahlenbergtuff führt ungemein charakteristische Auswürflinge. Sie sind wesentlich größer, als die in den Gleeser Tuffen, und erreichen vereinzelt am Kahlenberg selbst 15 cm

Durchmesser. — Die Gesteine sind durchweg arm an Einsprenglingen. Weitaus überwiegend ist es Sanidin, selten auch ein saurer Plagioklas. Von dunklen Mineralien wurde gelegentlich Biotit, braune Hornblende, seltener auch ein basaltischer Augit beobachtet. Sie dürften als nicht resorbierte Einschlüsse anzusehen sein. Die Grundmasse besteht aus leistenförmigem Sanidin, Nephelin (teils als xenomorphe Füllmasse, teils mit eigenen Kristallflächen), Ägirin und Ägirinaugit. Dazu treten in wechselnder, meistens geringer Menge andere Feldspatvertreter, anscheinend vorwiegend Nosean, in einigen etwas abweichenden Gesteinen auch blauer Hauyn. In vielen Gesteinen kommt ein helles Glas hinzu. Leuzit wurde nicht beobachtet. Die Gesteine sind nicht mehr als Trachyte, sondern durchweg als trachytoide Phonolithe zu bezeichnen.

Die Kahlenbergauswürflinge zeigen z. T. eine gewisse Ähnlichkeit mit manchen der Gleeser und Kunkskopftuffe, doch finden sich andererseits so viele Unterschiede, daß sie, wenigstens in ihrer typischen Ausbildung, mit den Einschlüssen der anderen Tuffe nicht zu verwechseln sind. Ihre Farbe ist meistens etwas anders, eine Schattierung dunkler, was wohl auf der im ganzen etwas größeren Beteiligung des Ägirins bzw. Ägirinaugits beruht. Die Kahlenberggesteine zeigen außerdem auf frischen Bruchflächen den für Nephelgesteine charakteristischen leichten Fettglanz. Auch die meistens vorhandene weißliche Verwitterungsrinde wurde in dieser Ausbildung bei den Gleeser Auswürflingen nicht beobachtet. Im mikroskopischen Bild zeigen sich ebenfalls Unterschiede. In den Gleeser Auswürflingen ist die glasige Grundmasse fast stets reichlicher vorhanden. Dafür tritt der Nephelin oft bis zum Verschwinden zurück. Auch der Ägirin, bzw. Ägirinaugit ist in den Gleeser Gesteinen seltener, und wo er auftritt, fast ausschließlich säulig ausgebildet, niemals so ausgeprägt nadelförmig, wie es in den Kahlenbergauswürflingen sehr oft der Fall ist. Diese Unterschiede werden zu einem großen Teil nur darauf beruhen, daß die Kahlenberggesteine weiter auskristallisiert sind, während die Gleeser Einschlüsse rascher erstarrten. Chemische Analysen werden daher eine größere Ähnlichkeit aufweisen können, als die

Gesteine äußerlich vermuten lassen; leider liegen für die Gleeser und Kunkskopftuffe noch keine vor.

### 6. Zweifelhafte Einzelvorkommen.

Den basaltischen Aschen und Schlacken des Herchenberges westlich von Burgbrohl ist an der Südwestseite, durch den Grubenbetrieb gut aufgeschlossen, eine große Lößlinse eingeschaltet. Auf die Entstehung dieses merkwürdigen Gebildes braucht hier nicht eingegangen zu werden; näheres siehe bei Rauff, 1906, S. 207. Der den Hauptteil dieser Linse bildende Löß wird von einem feinen, in seinen oberen Teilen ziemlich unreinen Tuff bedeckt, über dem eine im Maximum reichlich  $\frac{1}{2}$  m mächtige Schicht feinkörniger Bimssteine folgt. Sie wird von unreinem Löß und Tuff bedeckt, der die Linse nach oben abschließt. Die Bimssteine gehen kaum über  $\frac{1}{2}$  cm Durchmesser hinaus; sie sind von grauweißer Farbe und stark zersetzt. Aus diesem Grunde ist eine petrographische Untersuchung sehr erschwert. Leuzit konnte bisher so wenig beobachtet werden wie Hauyn. Man wird den Tuff daher mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls auf einen Ausbruch hauynfreier trachytischer bezw. trachytoid-phonolithischer Massen zurückführen, der, wie am Kunkskopf, während der jüngeren Lößzeit erfolgt sein muß.

In ähnlicher geologischer Position, ebenfalls in einem Löß, der basaltische Aschen und Lapilli bedeckt, liegen feine, hellgraue bis weiße Bimssteine am Leilenkopf bei Niederlützingen, die schon von Dannenberg, 1891, S. 103, erwähnt wurden. Die Lagerungsverhältnisse sind hier aber nicht so klar, da der Löß anscheinend nicht überall auf primärer Lagerstätte liegt. Es ist aber sicher, daß die Bimssteine nicht jünger als der jüngste Löß sein können. Eine genauere petrographische Untersuchung stößt auch hier wegen der Kleinheit der Körner und der weitgehenden Verwitterung auf Schwierigkeiten. Es wurde aber weder Leuzit noch Hauyn beobachtet, so daß auch diese Tuffe bis auf weiteres den älteren trachytischen Ausbrüchen zugerechnet werden müssen.

Anhangsweise seien noch zwei Vorkommen östlich bezw. südöstlich vom Laacher See erwähnt. Das eine liegt im Junglöß, 5,5 km östlich vom Laacher See am Nastberg bei Eich (Meßtischblatt Neuwied). Es handelt



sich um einen hellgrauen, geschichteten Aschentuff mit grauen bis weißen Bimssteinen; die Mächtigkeit beträgt rund 1,3 m. Darüber folgt noch eine 1½ m mächtige Schicht, die anscheinend aus mit Löß verunreinigtem Tuff besteht. Sie wird von dem normalen Laacher Bimssteinprofil bedeckt. Dieser ältere Tuff entspricht im Alter dem Typus Kunkskopf. Er ist ziemlich weitgehend verwittert und das ganze Profil wegen des Verfalles der Grube schwer zugänglich. Nach dem bisher vorliegenden Material möchte ich noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob man den Tuff den leuzitfreien, also trachytischen Tuffen zurechnen muß. Beobachtet wurde Leuzit jedenfalls noch nicht<sup>7</sup>.

Rund 15 km ost-südöstlich vom Laacher See treten in der bekannten Tongrube von Kärlich (Meßtischblatt Bassenheim) noch einmal ältere Bimssteine auf. Sie liegen verschwemmt mit basaltischen Tuffen zusammen in einem älteren Junglöß. Die Trennung des Lößes ist hier durch die Einschaltung der Aurignac-Verlehmungszone möglich (Mordziol 1930 a). Sie sind verhältnismäßig frisch, doch reicht das mir vorliegende Material noch nicht zu einer sicheren petrographischen Identifizierung aus.

### III. Altersfolge der trachytischen Tuffe und Stellung zu den übrigen Gesteinsreihen des Laacher-See-Gebietes.

Für eine Feststellung der Altersfolge liegen nach unseren Darlegungen zwei sichere Ausgangspunkte vor: Einmal die zeitliche Fixierung der Laacher Ausbrüche im engeren Sinne (atlantische Periode des Mittelalluviums, wobei die Grauen Tuffe unwesentlich jünger sind als die weißen Bimssteine) und zweitens die Altersbestimmung des Typus Kunkskopf; hier fällt der Ausbruch in die Zeit der Ablagerung des jüngsten Lößes.

Schwieriger ist die Einreihung der Tuffe vom Typus Glees. Sie sind vielleicht nicht ganz gleichaltrig; wir müssen wahrscheinlich, ähnlich wie bei den Laacher Tuffen i. e. S. zwei, zeitlich (und räumlich) etwas verschiedene Ausbruchperioden annehmen, von denen die ältere noch andauerte, als die jüngere schon begonnen hatte. Ein Hiatus läßt sich aber bisher nicht feststellen. Die Gleeser Tuffe werden vom Typus Laach und Hüttenberg überlagert, und zwar nicht konkordant, sondern in einer Weise, die darauf schließen läßt, daß eine nicht unerhebliche Zeitspanne dazwischen lag; wir sahen die

<sup>7</sup> Das Profil wurde ziemlich eingehend von Behlen, 1905, S. 32, beschrieben; hier auch weitere Literatur.

kräftige Verlehmung in der Grube südöstlich vom oberen Gleeser Tal und die Bildung eines Gehängelehms nördlich von Glees in dieser Zwischenzeit. — Löß ist bei Glees und Wehr nur noch sehr spärlich vorhanden und tritt nirgends mit dem Tuff so in Berührung, daß man ihn zur zeitlichen Fixierung benutzen könnte; er nimmt ja bekanntlich von O nach W (vom Rhein aus in das Innere des Gebirges) sehr rasch an Mächtigkeit ab; außerdem würde hier schon die zeitliche Festlegung des Lößes selbst Schwierigkeiten machen. Es ist danach das Wahrscheinlichste, den Ausbruch der Gleeser Tuffe in die Zeit des Absatzes des Junglößes zu verlegen, also ihn für gleich alt mit dem Typus Kunkskopf zu halten. Ob die beiden Tuffe auch denselben Ausbrüchen ihre Entstehung verdanken, ist nicht nachzuweisen. Bei der nicht allzu großen petrographischen Verschiedenheit ihrer Auswürflinge ist es aber durchaus denkbar, besonders da die Tuffe, wenn man auch die altersgleichen von Herchenberg und Leilenkopf mit dazurechnet, von SW nach NO fortlaufend an Mächtigkeit und Korngröße abnehmen.

Der Tuff vom Typus Kahlenberg, der auch petrographisch von den Gleeser und Kunkskopftuffen abweicht und sicher einen anderen Ausbruchspunkt hat, ist jünger. Wieviel, läßt sich allerdings schwer sagen. Er fällt mit großer Wahrscheinlichkeit in die Zeit nach Ablagerung des jüngsten Lößes und vor Ausbruch der grauen Laacher Tuffe i. e. S.

Ziemlich schwierig ist die zeitliche Fixierung beim Hüttenberg- (Dachsbusch-) Tuff. Es steht zunächst nur fest, daß er jünger ist als die Gleeser Tuffe und daß zwischen seiner Bildung und der der älteren Tuffe ein gewisser Zeitraum gelegen haben muß. Leider sind die Lagerungsverhältnisse zu den Laacher Tuffen nirgends zu beobachten, da die beiderseitigen Verbreitungsgebiete sich kaum überschneiden. Auf Grund der Beobachtungen westlich von Glees hat man aber den Eindruck, daß wenigstens die jüngsten, ganz feinen Laacher Tuffe jünger als die Hüttenberggesteine sind. Wie groß dieser Zeitraum gewesen sein mag, läßt sich nicht angeben, möglicherweise sind die beiden Tuffe sogar im ganzen gleich alt und nur die Dauer des Laacher Ausbruchs war

etwas länger. — Brauns (1916, S. 449) kam zu ähnlichen Anschauungen.

Wir haben also vier verschiedene Tuffe, die mindestens vier örtlich und zeitlich wesentlich verschiedenen Ausbrüchen entstammen. Die ältesten, die Gleeser Tuffe, zu denen vielleicht auch der Typus Kunkskopf gehört, enthalten hauynfreie phonolithoide Trachyte bis trachytoide Phonolithe. Die Grundmasse der Trachyte ist vielfach stark glasig, sie haben große Ähnlichkeit mit manchen Hüttenberg-Trachyten, von denen sie im einzelnen Stück oft nicht zu unterscheiden sind. — Der Typus Kahlenberg enthält im wesentlichen trachytoide Phonolithe, die oft reich an Nephelin sind. Der Typus Laach i. e. S. ist in seinen älteren Ablagerungen durch hauynführende weiße Bimssteine charakterisiert, in den jüngeren Grauen Tuffen durch hauynführenden Laacher Trachyt und entsprechende graue Bimssteine, während der wahrscheinlich etwas ältere Hüttenberg- oder Dachsbuschuff durch ähnliche graue Bimssteine und Trachyte ohne Hauyn gekennzeichnet ist; er führt als Auswürfling außerdem reichlich einen grünen Noseanphonolith. — Diese Tuffe sind da, wo sie in größeren Profilen aufgeschlossen sind, meistens schon ohne Mikroskop zu unterscheiden. Schwierig und vielfach unmöglich wird die Zuteilung dann, wenn es sich um kleine, isolierte Vorkommen handelt und die charakteristischen Auswürflinge sehr klein und stärker verwittert sind.

Es ist somit außer im Alluvium (nachlässisch) auch schon für das jüngste Diluvium die Förderung leuzitfreier Gesteine im östlichen Laacher-See-Gebiet nachgewiesen. Die Differentiation in dieses Teilmagma muß also zu dieser Zeit mindestens schon begonnen haben; sie erfolgte also nicht erst, als kein Basaltvulkan mehr tätig war, sondern wir haben am Kunkskopf den Beweis, daß die jüngsten basaltischen Eruptionen jünger sind als die ältesten trachytischen. Diese beiden Differentiationsreihen überschneiden sich also in ihren Ausbrüchen zeitlich genau so wie die Basalte und Phonolithe im westlichen Laacher-See-Gebiet während der älteren Zeiten des Diluviums. Dasselbe ist mit großer Wahrscheinlichkeit

für die leuzitphonolithische und trachytische Reihe anzunehmen (s. S. 535), wenn es auch nicht so bündig zu beweisen ist, da die Vorkommen beider Tuffe sich räumlich nur eben berühren.

#### IV. Zusammenfassung.

Außer den bisher bekannten trachytischen Tuffen des Laacher-See-Gebietes: Typus Laach i. e. S. und Typus Hüttenberg = Dachsbusch (beide mittelalluvial) und Typus Kahlenberg (etwas älter, vielleicht an der Grenze Diluvium-Alluvium) wird ein älterer trachytischer Tuff beschrieben, der in der Umgebung von Gleees und Wehr eine größere Verbreitung besitzt; ein gleichartiges Gestein tritt am Kunkskopf nördlich Burgbrohl unter basaltischen Schlacken auf, deren Ausbruch in die Zeit der Ablagerung des Junglößes fällt. Die ältesten trachytischen Tuffe des Laacher-See-Gebietes sind danach älter als die jüngsten Basalteruptionen. Die basaltische und trachytische Differentiationsreihe überschneiden sich daher in ihren Eruptionen im jüngsten Diluvium zeitlich in ähnlicher Weise, wie die phonolithische und basaltische im älteren Diluvium. Die Altersfolge der Ausbrüche ergibt sich aus der nachstehenden

Tabelle.

Alluvium			Trachyttuff Typus Laach i. e. S. Trachyttuff Typus Hüttenberg
Diluvium	Jüngster Löß	Jüngster Basalt; jüngster Leuzitphonolithtuff	Trachyttuff Typus Kahlenberg  Trachyttuff Typus Gleees + Typus Kunkskopf

## V. Angeführte Schriften.

- Ahrens, W.: Das Alter des großen mittelrheinischen Bimssteinausbruchs und sein Verhältnis zu den jüngsten Rheinterrassen. — Geologische Rundschau. **18**. 1927. S. 45—59.
- Beiträge zur Kenntnis der Phonolithe und Trachyte im Laacher-See-Gebiet. — Chemie der Erde. **5**. 1930. S. 1—21. (Festschrift für G. Linck.)
- Behlen, H.: Das Alter und die Lagerung des Westerwälder Bimssandes und sein rheinischer Ursprung. — Jahrbuch d. Nass. Vereins f. Nat. **58**. 1905. S. 1—61.
- Brauns, R.: Der Laacher Trachyt und seine Beziehungen zu anderen Gesteinen des Laacher-See-Gebietes. — N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **41**. 1916. S. 420—502.
- Dannenberg, A.: Der Leilenkopf, ein Aschenvulkan des Laacher-See-Gebietes. — Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. **12**. 1891. S. 99—123.
- Dechen, H. von: Geognostischer Führer zu dem Laacher See. Bonn 1864.
- Jérémine, E.: Quelques observations sur les roches volcaniques des environs du Lac de Laach. — Comptes rendus du Congrès des sociétés savantes. 1925. S. 423.
- Mordziol, C.: Das Tertiär- und Diluvialprofil von Kärlich. — Zs. d. d. g. G. **82**. 1930. S. 599—600. [1930 a.]
- Tertiär und Diluvium des Neuwieder Beckens; in: Bericht über die Begehungen vor, während und nach der Hauptversammlung in Koblenz. — Zs. d. d. g. G. **82**. 1930. S. 656—658. [1930 b.]
- Rauff, H.: Vulkangebiet des Laacher Sees; in: Bericht über die Exkursionen der D. G. G. nach der Versammlung in Koblenz, August 1906. — Zs. d. d. g. G. **58**. 1906. S. 255—277.
- Wilckens, O.: Das Alter des großen mittelrheinischen Bimssteinausbruchs. — Geologische Rundschau. **16**. 1925. S. 306—310.
-



# Beiträge zur Kenntnis der varistischen Gesteins- und Mineralprovinz im Lahn-Dillgebiet.

## 1. Ein Profil aus dem Schachtquerschlag der 250 m- Sohle der Grube Königszug bei Oberscheld.

Von

E. LEHMANN (Gießen).

Mit Taf. XVII—XXII und 8 Textabbildungen.

### Einleitung.

Die einzige neuzeitliche petrographische Behandlung der devonischen Eruptivgesteine im Gebiet der Lahn und Dill verdanken wir Reinhard Brauns und seinen Schülern P. Doermer, Fr. Heineck und E. Reuning. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist in der für das Gebiet überaus wichtigen Abhandlung von R. Brauns „Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der devonischen Eruptivgesteine im Gebiete der Lahn und Dill I und II“<sup>1</sup> niedergelegt und besteht in dem Nachweis essexitischer Gesteine unter den mitteldevonischen Diabasen sowie in der Sicherstellung des Alkalireichtums der mitteldevonischen leukokraten Gesteine, d. h. in der Feststellung einer mitteldevonischen Alkaliprovinz im Lahn-Dillgebiet, während der Chemismus der oberdevonischen Eruptiva, Diabase und Pikrite, für deren Zugehörigkeit zur Kalkalkalireihe spricht.

Daß mit diesen Untersuchungen die Erforschung der devonischen Eruptivgesteine in unserem Gebiet nicht als abgeschlossen betrachtet werden könne, hat bereits Brauns ausgesprochen. Und daß es hier noch in mehr als einer Hinsicht an der Schaffung der petrographischen Unterlagen mangelt,

<sup>1</sup> N. Jb. f. Min. Beil.-Bd. XXVII. 1909. 261—325; Beil.-Bd. XXVIII. 1910. 379—420.

das zeigt auch die geologische Literatur, zeigen insbesondere die zahlreichen Arbeiten, die sich mit den gleichfalls im Mittel- und Oberdevon an Lahn und Dill auftretenden Eisenerzen befassen, und deren Widersprüche nicht zuletzt in der unzureichenden petrographischen Vorarbeit und in der verschiedenen Deutung der Gesteine ihren Grund haben.

In diesen Beiträgen soll versucht werden, die bisherige Kenntnis der Gesteine des Lahn-Dillgebiets zu erweitern, nicht allein hinsichtlich ihrer Stellung zueinander, sondern ganz besonders in ihrer Beziehung zu den Eisenerzen. Es darf allerdings nicht erwartet werden, daß nun mit einem Schlage etwa die Frage nach dem Charakter und nach der Genesis dieser Lagerstätten gelöst werde. Dieses Ziel muß zunächst zurückgestellt und die Aufgabe darin erblickt werden, Beobachtungsmaterial zu gewinnen, die das heute vorliegende Gesamtbild wesentlich bedingenden Faktoren aufzudecken und spezielle Fragen und Fragenkomplexe im einzelnen zu untersuchen. Grundsätzlich richtig wäre es, hierbei anzuknüpfen an möglichst eindeutige und einfache Verhältnisse. Indessen zwingt die Lage der Aufschlüsse unter Tage gelegentlich dazu, von dieser Forderung abzuweichen. Gleich bei dem hier an die Spitze der Untersuchungen gestellten Profil ist solches der Fall, es bietet bereits recht komplexe, durch zeitliche Überlagerung verschiedener Vorgänge schwer durchsichtige Verhältnisse. Dennoch erschien es geboten, die Beobachtungen festzulegen und etwaige Lücken in der Deutung mit in Kauf zu nehmen in der Hoffnung, daß fortschreitende Untersuchungen die Schließung dieser Lücken ermöglichen.

Die Inangriffnahme der gestellten Aufgabe war nur möglich durch die Unterstützung seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, für die ich an dieser Stelle den gebührenden Dank zum Ausdruck bringe. Die Arbeiten wurden aber auch gefördert durch das Entgegenkommen der verschiedenen Grubenverwaltungen, denen ich hier gleichfalls meinen Dank ausspreche. Unter ihnen an erster Stelle muß genannt werden die Preußische Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft, auf deren Grube Königszug bei Oberscheld eine Reihe von Einzeluntersuchungen in Angriff genommen ist, und bei deren Beamten und Angestellten ich jederzeit



weitgehende Unterstützung fand. Insbesondere hat Herr Oberberggrat Wolff durch sein reges geologisches Interesse, durch die Mitteilung eigener Beobachtungen und durch zahlreiche gemeinsame Befahrungen lebhaften Anteil genommen an diesen Untersuchungen. Anregungen verdanke ich ferner den Unterhaltungen und gemeinsamen Grubenfahrten mit dem Privatdozenten Dr. H. Richter. Die Firma E. Leitz, Wetzlar, unterstützte auch diese Arbeit wiederum in dankenswerter Weise dadurch, daß sie mir ihre photographischen Einrichtungen zur Verfügung stellte.

---

Der sogenannte „Schachtquerschlag nach Süden“ auf der 250 m-Sohle der Grube Königszug nördlich Oberscheld weicht bei geradlinigem Verlauf um rund  $30^{\circ}$  nach Osten von der Nord—Südrichtung ab. Er durchörtert vom Liegenden zum Hangenden zunächst Schalstein. Dieser Schalstein wird unmittelbar hinter der Vermauerung des Füllortes, ca. 15 m vom Schacht entfernt, von einem ca. 0,3 m mächtigen Eruptivgang durchsetzt. Vom Schacht aus in etwa 35 m Entfernung wird ein hier etwa 2 m mächtiges Roteisenerzlager durchfahren. Ob dieses mit dem auf eine streichende Länge von ca. 215 m in südwestlicher Richtung bekannten und mit den Querschlägen I—VII von einer streichenden Grundstrecke aus angefahrenen und abgebauten Hauptlager identisch ist, ist durch Aufschlüsse nicht nachgewiesen, doch sprechen gewisse Beobachtungen für diese Auffassung. Über diesem Lager setzt abermals ein ca. 0,5 m breiter Eruptivgang auf, von dem eine ca. 0,10 m mächtige Apophyse sich abspaltet, und dessen Hangendes von einer schmalen Zone eines eigentümlichen, durch Vererzung braun gewordenen und durch den Reichtum orientiert angeordneter dunklerer Linsen ausgezeichneten Gesteins gebildet wird. Es folgt die ca. 1,40 m breite Masse eines graugrünen Eruptivgesteins, nach dem mikroskopischen Befund vom gleichen Charakter wie die als Gänge im Liegenden und Hangenden auftretenden Gesteine. Darüber liegt abermals eine schmale Zone teils heller, teils dunkler Gesteine, wiederum charakterisiert durch die reichliche, im wesentlichen dem Schichtstreichen folgende Einlagerung eigentümlicher Linsen,

Gesteine, wie wir sie in größerer Ausdehnung und vorzüglich aufgeschlossen nahe dem Ende des Querschlags nochmals antreffen und auf Grund dieses letzteren Aufschlusses im folgenden ausführlich behandeln. Auch in dieser Schicht stoßen wir wiederum auf einen Eruptivgang. Anschließend durchfährt der Querschlag auf eine Erstreckung von etwa 9 m eine wenig gut aufgeschlossene Störungszone, deren Streichrichtung nur wenig von der Richtung der Strecke abweicht, also etwa N—S verläuft. Hinter dieser Störungszone durchörtert der Querschlag in 7,85 m horizontaler Ausdehnung einen dunklen,

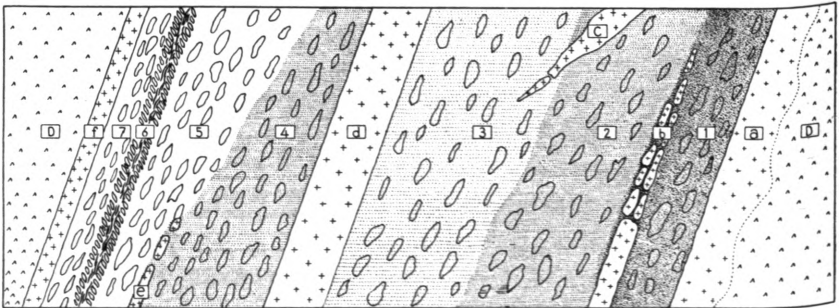


Abb. 1. Profil zwischen „liegendem“ und „hängendem“ Diabas im Schachtquerschlag nach Süden, 250 m-Sohle, Grube Königszug. (Verteilung und Form der Linsen schematisch.) D = Diabas, a bis f = Eruptivgänge. Maßstab 1 : 50.

grünlich-schwarzen Diabas, in dem gleichfalls Eruptivgänge auftreten, in ihrer Färbung nur wenig vom Diabas abweichend und darum in der Grube schwer von ihm zu unterscheiden, zumal die Grenzen gegenüber dem Diabas nicht ganz gleichmäßig und scharf verlaufen. Mit Sicherheit konnte nur ein 0,5 m mächtiger Gang inmitten des Diabas festgestellt werden, dessen Salbänder durch einen 2—3 mm starken hellen Saum gekennzeichnet sind. Aber auch an der Grenze Diabas: Störungszone müssen nach dem mikroskopischen Befund einzelner Proben die gleichen Ganggesteine vorkommen. Auf den Diabas („liegender Diabas“), und von ihm wieder durch einen Eruptivgang abgetrennt, folgt über die nächsten 4,55 m das zu untersuchende Profil (Abb. 1). In diesem selbst treten mehrfach Eruptivgänge auf, und auch sein Abschluß gegen

den nun folgenden Diabas („hangender Diabas“) geschieht durch einen solchen. Der hangende Diabas wird mit 6,60 m horizontaler Ausdehnung durchfahren und am Ende des Querschlags, im Dynamit-Ausgabemagazin, von einer mit  $36^{\circ}$  streichenden Verwerfung abgeschnitten. Jenseits der Verwerfung soll wieder Diabas anstehen.

Das Streichen beträgt für die Schichten des zu untersuchenden Profils etwa  $32^{\circ}$ , das Einfallen etwa  $70^{\circ}$  nach SO.

Im folgenden sollen zunächst die das Profil aufbauenden Gesteine betrachtet werden, Diabase und Ganggesteine allerdings nur in dem Umfang, als es das Verständnis ihrer besonderen Eigenart und ihrer Stellung im Gesteinsverband erfordert. Die ausführliche petrographische Behandlung der beiden Gesteinsarten erfolgt im Rahmen einer Arbeit meines Schülers H. Völker, von dem auch die chemischen Analysen dieser Gesteine ausgeführt sind.

### Die Diabase.

Liegender und hangender Diabas zeigen gemeinsame Merkmale insofern, als es sich bei beiden um Gesteine mit relativ grober, ausgesprochen intersertaler Struktur und mit einem ursprünglich zweifellos gleichartigen Mineralbestand handelt. Für beide Gesteine ist wohl die Abstammung aus ein und demselben magmatischen Herd anzunehmen. Gleichwohl bestehen Unterschiede, bemerkenswert für das Verhältnis zueinander und zu den übrigen Gesteinen. Der liegende Diabas besitzt dunklere, grünschwarze Farbe und ist im allgemeinen wesentlich frischer als der deutlich hellere, mehr dunkelgraugrüne hangende Diabas. Ausschließlich im liegenden Diabas ist ein titanreicher Augit noch in weitgehender Frische erhalten neben leistenförmigem Plagioklas mit etwa  $An_{55}$  im Durchschnitt. Auf den liegenden Diabas bezieht sich nachstehende Analyse (I Gew.-%, I a Mol.-%).

Daß es sich um einen Diabas handelt, findet hiernach im Chemismus deutlichen Ausdruck. Gelegentlich macht sich eine gewisse Calcitführung, in beschränktem Umfang auch wohl eine Bildung kleiner Calcitmandeln geltend. Der relativ hohe  $H_2O$ -Gehalt ist die Folge einer mehr oder weniger inten-

	I.	Ia.		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	43,98	40,36		
TiO <sub>2</sub> . . . . .	2,21	1,53		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,28	0,11	al 20,14	si 98,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,19	8,22	fm 59,88	k 0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,82	0,98	c 15,03	mg 0,62
FeO . . . . .	9,24	7,11	alk 4,95	
MnO . . . . .	0,15	0,12		
MgO . . . . .	11,12	15,26		
CaO . . . . .	6,22	6,14		
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,04	1,82		
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,34	0,20		
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,00	—		
H <sub>2</sub> O + . . . . .	5,91	18,15		
H <sub>2</sub> O — . . . . .	0,82	—		
	100,32	100,00		
Spez. Gew. . . . .	2,79			

100,00  
Magma normalgabbroid.

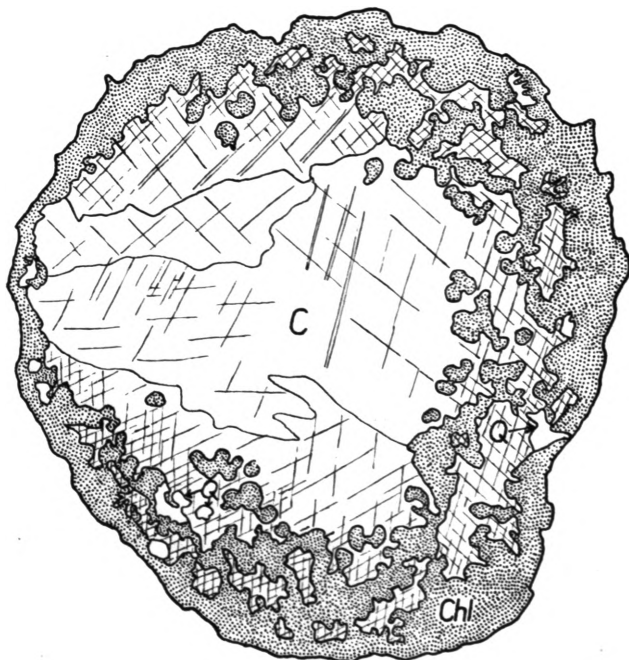


Abb. 2. Verdrängung des ursprünglichen Calcit durch Chlorit in einer Mandel des liegenden Diabas. Schliff 295. C = Calcit, Chl = Chlorit, Q = Quarz. Vergrößerung 27fach.

siven Sericit- und Chloritbildung, die in einer späten, hydrothermal-pneumatolytischen Phase stattfand. Der sich bildende Chlorit hat z. T. den Calcit verdrängt, wie beispielsweise die in Abb. 2 wiedergegebene Mandel sehr schön erkennen läßt. Die Umgebung der Mandel zeigt außer einer schwachen braunroten Färbung der Feldspate keinerlei Veränderung. Außerhalb der Mandeln vorhandener Chlorit bildet ohne Zweifel in der Hauptsache Pseudomorphosen nach Augit. Doch sprechen die Formen scharf umgrenzter idiomorpher, jetzt mit Chloritsubstanz erfüllter Schnitte, die vereinzelt sogar in größeren frischen Augitschnitten eingeschlossen sind, dafür, daß daneben auch Hornblende Anlaß zur Chloritbildung gegeben hat.

An einzelnen Stellen, nämlich in der Umgebung der erwähnten Ganggesteine, erfährt dieser Diabas bemerkenswerte Abweichungen vom Normaltypus, die den Charakter der hier in Erscheinung tretenden Magmen scharf beleuchten. So wurde in der nächsten Nähe des Ganges a im Diabas eine vorwiegend faserig bis stenglig ausgebildete, für c und b gleichmäßig intensiv blaugrüne, für a fast farblose bis lichtbräunliche Hornblende festgestellt, deren Absorptionsverhältnisse ebenso wie die sehr starke Dispersion und der relativ kleine Achsenwinkel an Hastingsit erinnern, obschon die Auslöschung (gemessen wurden etwa  $16^0$ ) nicht dessen hohe Werte erreicht. Bezeichnend ist auch das vereinzelte Auftreten einer kompakteren, intensiv braunen barkevikitähnlichen Hornblende, die relativ häufige Verwachsung dieser mit der grünen, sowie die Existenz von Zwischengliedern, wie wir sie gerade in Alkalihornblenden führenden Gesteinen so häufig antreffen. In diesem Diabas bildet übrigens auch Quarz einen häufigeren Bestandteil.

Im hangenden Diabas ist der Feldspat durch starken zonaren Wechsel der Zusammensetzung (bestimmt zwischen  $An_{35}$  und  $An_{65}$ ) gekennzeichnet. Dabei ist die Grenze der Zonen meist unregelmäßig und verschwommen, die Auslöschung stark undulös, d. h. wir haben es hier mit deutlichen Anzeichen tektonischer Einwirkungen zu tun, die dem liegenden Diabas völlig fremd sind. Der Augit ist, nach den spärlichen noch frischen Resten zu schließen, auch hier titanreich.

Erwähnt sei noch, daß der hangende Diabas, und nur dieser, durch rotbraune Färbung angedeutet, örtlich schlierige Beschaffenheit annimmt, wobei die Schlieren mit Vorliebe rundliche Form und zonare Entwicklung besitzen. Ihre Abgrenzung gegen den Diabas erfolgt auf der einen Seite unvermittelt und scharf, auf der Gegenseite ist sie unregelmäßig und durch Übergänge ausgeglichen. Hier ist oft eine netzartige Verwebung beider Varietäten zu beobachten. Im Dünnschliff und im Anschliff erweisen sich die Schlieren als stark vererzte Gesteinspartien, in denen jedoch die ursprüngliche Diabasstruktur voll erhalten ist. Die Vererzung besteht in der Bildung von Magnetit in relativ großen Einzelindividuen, von Eisenglanz, dessen feine Kristallaggregate zu runden Gebilden zusammentreten, die, wiederum zu größeren Aggregaten vereinigt, fast den Eindruck großer einheitlicher Kristalle machen, und von viel Brauneisen. Für die Deutung dieser Vererzung ist die Feststellung entscheidend, daß im vererzten Diabasanteil Chlorit und Calcit fast völlig fehlen, im unmittelbar angrenzenden unvererzten dagegen reichlich vorhanden sind. Vereinzelt sind auch noch Calcitkörner zu beobachten, die ringsum von einer mehr oder minder breiten Erzzone eingefaßt sind. Es kann also nur angenommen werden, daß hier oxydische Eisenerze auf Kosten von Chlorit und Calcit gebildet wurden.

### Der Keratophyr-Schalstein.

Der durch liegenden und hangenden Diabas abgegrenzte, von Eruptivgängen unterbrochene Schichtenkomplex unseres Profils wurde trotz seines Auftretens im Hangenden des Lagers bislang vom Bergmann als Schalstein angesprochen (hangender Schalstein), denn ihm war es nicht entgangen, daß zwischen diesen Gesteinen und gewissen, sozusagen normalen Schalsteintypen eine unverkennbare äußere Ähnlichkeit besteht. Dieser „Schalstein“ beschränkt sich, worauf bereits zu Beginn dieser Darlegungen hingewiesen wurde, nicht auf das ca. 4,5—5 m umfassende Profil, von dem infolge der vorhandenen Aufschlüsse diese Untersuchung ausging. Ganz dem gleichen Gestein begegnen wir, ebenso mit Eruptivgängen durchsetzt, mehrfach zwischen Lager und hangendem Diabas,

und vielleicht besteht die nicht aufgeschlossene Störungszone wiederum aus nichts anderem, so daß wir eigentlich von einem einzigen, durch eine Störung unterbrochenen und von einer Diabasmasse sowie von Eruptivgängen zerteilten Schichtglied, von einer einzigen „Schalsteinmasse“ im Hangenden des Lagers sprechen könnten. Dieser „hangende Schalstein“ setzt sich nach W in durchaus ähnlicher Ausbildung fort und ist besonders im Querschlag V vorzüglich aufgeschlossen. Er schaltet sich hier ein zwischen Hauptlager und hangenden Diabas, und diese Tatsache spricht m. E. in gewissem Grade dafür, auch schon das im Schachtquerschlag aufsetzende Lager als Hauptlager anzusprechen. Nach O zu nimmt die Mächtigkeit des hangenden Schalsteins rasch ab. Bereits in der unmittelbar vor unserem Profil vom Schachtquerschlag ostwärts zum Dynamit-Hauptmagazin abzweigenden Strecke, also in etwa 5 m streichendem Abstand von unserem Profil, ist der Schalsteinkomplex von etwa 4 m Mächtigkeit auf etwa 10 cm zurückgegangen. Ein 20 cm mächtiger Eruptivgang bildet hier schließlich die unmittelbare Grenze zwischen dem hangenden und dem liegenden Diabas. Besondere Beachtung verdient aber die Tatsache, daß zugleich mit der Abnahme und dem Verschwinden des Schalsteins auch eine Abnahme und ein Verschwinden des Lagers stattfindet: bereits etwa 3—4 m weiter östlich ist vom Lager nichts mehr anzutreffen. Und auf eine ganz analoge Beziehung zwischen Lager und Schalstein stoßen wir im Westen: auch hier verschwindet das Lager, das noch kurz zuvor eine Mächtigkeit von 5—6 m hatte, bald nachdem der hangende Diabas sein unmittelbares Hangendes bildet, d. h. der hangende Schalstein aussetzt.

Das auffälligste Merkmal der die Hauptmasse unseres Profils einnehmenden, bisher als Schalstein angesprochenen Gesteine bildet deren Erfüllung mit zahlreichen sphäroidischen, flach birn- bis linsenförmigen Gebilden, deren Einlagerung dem Streichen und Fallen der Schichten folgt. Ihre Dimensionen variieren im einzelnen stark, sie betragen im Querschnitt maximal etwa 10 cm für die große, etwa 3 cm für die kleine Hauptachse. Wechselnd ist auch ihre Lagerungsdichte, bald erscheinen sie eng ineinandergeschachtelt und nur durch

papierdünne Zwischenlagen getrennt, bald lockerer verteilt, wobei die Zwischenmasse scheinbar anschwillt bis zu gleicher oder gar größerer Dicke wie die Linsen. Aber im letzteren Fall zeigt sich beim Zerkleinern des Gesteins, daß auch inmitten der äußerlich einheitlichen Masse wiederum kleine Linsen stecken, die sich vermöge ihrer kompakteren Beschaffenheit und größeren Härte aus den geschieferten Hüllschichten herauslösen. Ja die einzelnen Linsen selbst erweisen sich in ihren randlichen Teilen oft zonar ausgebildet, erkennbar teils an abweichender Färbung, teils an einer nach außen zunehmenden Neigung zur Ablösung und Abblätterung mehr oder weniger dünner Schalen. Die Oberflächen dieser Schalen sind, man kann wohl sagen in der Regel, nicht vollkommen glatt, sondern mehr oder weniger bucklig, zumal die Oberflächen der auf den kompakten Kern nach außen zuerst folgenden Schalen.

Alle Gesteine sind in mehr oder weniger starkem Grade schiefrig, zuweilen geradezu blätterig (Zone 3). Die Linsen zeichnen sich stets durch größere Härte und Kompaktheit aus. Beim Zerschlagen folgt die Trennung des Gesteins den Wölbungen der Linsen, so daß diese sich leicht aus dem Gestein herauslösen.

Eine Gliederung dieser so struierten Gesteine erfolgt einmal durch die konkordante Einschaltung der Eruptivgänge, sodann aber auch durch einen zonenweisen Wechsel im Gesteinsaussehen, hervorgerufen durch die Imprägnation mit Eisenhydroxyd und Eisenoxyd in wechselnder Intensität und Ausdehnung, wobei zudem bald die Linsen, bald deren Zwischenmittel dunkler gefärbt, also eisenreicher erscheinen. So entstehen die im Profil Abb. 1 (S. 552) mit den Ziffern 1—7 versehenen Gesteinszonen, über deren makroskopisches Verhalten kurz noch folgendes mitgeteilt sei.

Zone 1: Gesamtgestein anscheinend stark vererzt. Linsen schwarzbraun, aber nur wenig dunkler als das Zwischenmittel. Linsen treten trotz großer Zahl infolge ihrer Kleinheit relativ schwach in Erscheinung.

Zone 2: Dunkle Färbung des Gesamtgesteins. Linsen dunkler als Zwischenmasse, größer und daher stärker hervor-



tretend als in Zone 1. Zone 2 geht ohne scharfe, aber mit deutlich sichtbarer Grenze über in

Zone 3: Linsen noch tief dunkelbraun. Farbe des Gesamtgesteins heller als in Zone 2. Die Zwischenmasse zwischen den großen dunklen Linsen bildet ein schlieriges Netzwerk grünlichbrauner bis grüngrauer Fläsern, zwischen denen sich sozusagen eine zweite Generation von zahlreichen kleinen, rotbraunen Linsen gebildet hat. Diese Linsen sind meist erfüllt von zahllosen winzigen, graugrünen Punkten, offenbar vom gleichen Charakter wie die graugrünen Schlieren. Gelegentlich nehmen auch die äußeren Teile der großen dunklen Linsen hellere, rotbraune Farbe und feine Punktierung an. Andere dieser Linsen sind umflossen von einer dünnen, graugrünen Hülle. Stellenweise erhalten die graugrünen Massen geradezu das Übergewicht.

Zone 4: Linsen zahlreich und stark ausgeprägt, von rotbrauner Farbe, heller als die Zwischenmasse und z. T. umflasert von blaugrauen bis grauweißen Hüllen. Am häufigsten wohl in dieser Zone, aber auch in den anderen vererzten Zonen kann man beobachten, wie vereinzelt, bis zu 10 mm breit werdende, beiderseitig ausspitzende und unregelmäßig gefaltete Schnüre von härterer, erzähnlicher Beschaffenheit das Gestein ohne Rücksicht auf die Schichtung durchadern.

Grenze Zone 4 : Zone 5 ziemlich scharf, aber nicht parallel dem Einfallen der Schichten. Zone 5 verbreitert sich von der Sohle nach der Firste auf Kosten der Zone 4. In die verbreiterte Zone 5 schiebt sich in der Firste der S. 573 erwähnte und auf Taf. XIX wiedergegebene abgequetschte Teil eines Eruptivganges ein.

Zone 5: Linsenbildung stark ausgeprägt. Linsen bräunlichgrau und so zahlreich, daß sie die in der Regel dunkelbraune Zwischenmasse fast ganz verdrängen. In der Zwischenmasse und um die Linsenränder sind Fläsern und kleine Linsen einer dichten, apfel- bis lauchgrünen Substanz lokal verbreitet, die sich bei näherer Prüfung als opal-chalcedonartig herausstellte.

Zone 6 trägt deutlich den Charakter einer Bewegungszone. Die Linsen sind zahlreich, eng gelagert, stark gestreckt. Die Bewegungsrichtung wird angedeutet durch die von der

normalen Stellung in den Nachbarzonen abweichende Anordnung der Linsen (Abb. 3). Mit dünner Chlorithaut überzogene und gleichmäßig geriefte Rutschflächen bilden für die zeitweilige Existenz gerichteter Drucke weitere untrügliche Anzeichen. Ihnen stehen andere gegenüber, aus denen einwandfrei das Auftreten starker Auflockerung und Zerrung hervorgeht, ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie eng in derartigen Bewegungszonen unter Umständen Druck- und Zerrungsphasen miteinander verknüpft sind. Der Zoneninhalt selbst besteht in mehreren, nur wenigen Millimeter starken, weißen, grauen und dunkelgrünen Schnüren, die, zu einem Strang vereinigt, einander vielfach ablösend und durchwirkend, den beiderseitigen Linsenzonen konkordant eingelagert sind und aus Calcit, Quarz, Chlorit und Albit, bzw. in der Regel aus einem Komplex dieser Mineralien bestehen, in dem teils Quarz und Calcit, teils Chlorit und Calcit, teils Chlorit und Quarz im allgemeinen herrschen. In seinem Gesamtverlauf spitzt sich dieses Aderbündel gelegentlich bis zur völligen Unterbrechung zu, um an anderer Stelle aufs neue wieder einzusetzen, oder es ist in zwei Stränge geteilt. Mehrfach beobachtet man inmitten dieser Stränge kleine Drusen und den Schnüren parallel laufende schmale Klüfte, auf deren Innenwänden schön ausgebildete, glasklare Calcite aufsitzen (Abb. 3; Fig. 1 u. 2 Taf. XVII; Fig. 2 Taf. XIX).

Zone 7 stimmt überein mit Zone 5.

Die Zonenverteilung sowie die charakteristische Linsenausbildung im Gestein ist in den Abb. 1 und 3 wiedergegeben und aus den Figuren der Taf. XVII—XIX deutlich ersichtlich. Die Linsenformen Abb. 3 sind nach der Natur gezeichnet. Bezüglich spezieller Angaben vgl. die Erläuterungen zu den Tafeln. Die Figuren der Taf. XX stammen aus dem Liegenden des 1. hangenden Lagers auf der 250 m-Sohle Westfeld und zeigen auch bei wesentlich größeren Dimensionen der Sphäroide die bis in alle Einzelheiten gehende Übereinstimmung mit der lentikularen Textur in den Gesteinen unseres Profils.

Für die mikroskopische Untersuchung sind diese, hier in ihrem Aussehen und gegenseitigen Verband geschilderten Gesteine nicht sehr erfreulich. Eine immerhin nicht unbeträchtliche Metamorphose und sekundäre Stoffaufnahme (Ver-

erzung) verwischen und verdecken den ursprünglichen Gesteinscharakter so weitgehend, daß es nur den besonderen günstigen Umständen zu verdanken ist, wenn trotzdem im wesentlichen eine Aufklärung ihrer Natur möglich wurde.

Die Untersuchung knüpfte zunächst an an die relativ harten Linsen, denn es war von vornherein zu erwarten, daß diese sich durch die größte Frische auszeichneten und am ersten Rückschlüsse auf die ursprüngliche Gesteinsnatur gestatteten. Es ergab sich zunächst jedoch nur, daß alle Linsen von

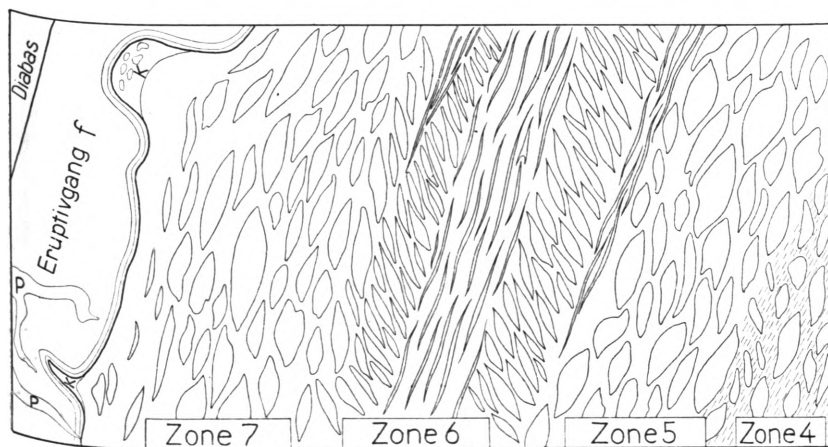


Abb. 3. Form und Anordnung der Linsen in den Zonen 5—7; Verlauf der pneumatolytisch-hydrothermalen Aderbündel in Zone 6; Eruptivgang f durchzogen von Adern P mit pneumatolytisch-hydrothermalen Füllmasse (vorwiegend Calcit + Quarz); Keratophyrtuff K an der Grenze Zone 7 : f besonders deutlich und z. T. verzert in den Einstülpungen in die Gangmasse. Nach der Natur gezeichnet. Maßstab etwa 1 : 8.

gleicher und überaus gleichartiger Beschaffenheit waren, und ferner, daß sie zweifellos ein Eruptivgestein repräsentieren. Letzteres wird sichergestellt durch die Gesteinsstruktur, insbesondere durch die Anordnung und Verteilung winziger, im allgemeinen nicht über 0,2—0,3 mm hinausgehender Leistenfeldspate, die als solche auch da noch stets zu erkennen sind, wo die Feldspatsubstanz zerstört ist. Die Leisten, zumal die längsten, sind häufig mehr oder weniger stark gebogen. Eine roh fluidale Anordnung ist verbreitet, daneben auch ein vom Kristallkeim nach allen Richtungen divergierendes Wach-

tum, ein Zeichen dafür, daß wir es mit einem frühen Kristallisationsstadium zu tun haben. Dies beweist auch die Verbreitung typischer skelettförmiger Ausbildung der Feldspate. Die spärlichen Fälle, die unter Anwendung stärkster Vergrößerungen ( $\frac{1}{2}$  Öl-Immersion) noch eine einigermaßen sichere Bestimmung des Feldspatcharakters zulassen, lassen auf Orthoklas bzw. Natronorthoklas schließen. Einfache Zwillingsbildung, wohl nach dem Karlsbader Gesetz, ist nicht selten, doch überwiegen offensichtlich einfache Individuen. Gelegentliche mikroskopisch feine Adern in den Linsen führen reichlich Albit in kleinen, gedrungenen, zwillingslamellierten und vollkommen frischen Individuen. Nur in solchen Äderchen wurde auch inmitten des Albits Calcit festgestellt. Albit und Calcit repräsentieren hier jüngere pneumatolytisch-hydrothermale Infiltrationsprodukte.

Eisenerze der verschiedensten Art, teils primär, teils sekundär, gewinnen in den Linsen wechselnde Bedeutung. Magnetit bildet winzige Kriställchen und unregelmäßige etwas größere Massen, die gern ein wirres System feiner, vielfach gewundener und verästelter Fasern und Fädchen in die Umgebung aussenden. Am verbreitetsten sind rotbraune Eisenhydroxyde, die oft als schlieriges Netzwerk den Schliff durchadern oder, in den eigentlich vererzten Linsen, als zusammenhängende Masse überziehen und nur die hellen Feldspatleistchen frei lassen. Überaus zahlreich sind winzige Skelette mit zum Teil rektangulärer, zum größten Teil aber hexagonaler Gliederung. Aber die Skelettsubstanz besteht nirgends mehr aus Magnetit bzw. Ilmenit, sondern stets aus braunem Eisenhydroxyd bzw. bräunlichgrauem Leukoxen. Schließlich begegnet man nicht selten Eisenglanz in kleinsten Täfelchen und Leistchen.

In großer Zahl vertreten sind winzige, bräunliche, stark lichtbrechende, isotrope Körnchen und Kriställchen, gern kettenförmig aufgereiht oder zu Klumpen geballt, allem Anschein nach Perowskit.

Breiten Raum beansprucht eine schmutziggraue, sich isotrop verhaltende, fein gekörnelte Masse, in der wir sehr wahrscheinlich ursprünglich glasig erstarrte Grundmassensubstanz erblicken müssen.

Die Schliche der braunen Linsen aus den Zonen 2, 3 und 4 enthalten in wechselnder Menge, unregelmäßig verteilt und gern lokal gehäuft, idiomorphe, in der Form an Olivin erinnernde Querschnitte eines stark lichtbrechenden Minerals, dessen Identifizierung auf optischem Wege nicht mehr möglich ist. Das Mineral neigt offenbar stark zur Vererzung, die Schnitte sind rotbraun bis vollkommen schwarz verfärbt.

Was sonst noch die Schliche erkennen lassen, setzt sich zusammen aus feinfasrigen Chalcedon-, Sericit- und Chloritaggregaten. Gelegentlich enthält deren Form noch Andeutungen ehemaliger einsprenglingsartig ausgebildeter Komponenten. Aber einigermaßen sichere Schlüsse auf die Art dieser Komponenten läßt diese Form nirgends mehr zu. Es kann sich ebensogut wie um Einsprenglinge um Ausfüllungen ehemaliger kleiner Blasenräume im Gestein handeln.

Alles in allem wird man bei der Betrachtung der Schliche immer wieder an die glasreiche randliche Ausbildung in den unten behandelten Eruptivgängen erinnert, in denen insbesondere Form und Anordnung der Feldspate weitgehend ähnlichen Charakter tragen wie in den Linsen.

Chemische Zusammensetzung der Linsen s. S. 571.

Auf S. 556 wurde schon angedeutet, daß manche „Schalsteine“, und zwar sowohl solche im Hangenden wie solche im Liegenden des Lagers, eine ähnliche, wenn auch weniger ausgeprägt linsenförmige, sondern mehr sphäroidische Textur in ihrem äußeren Gepräge aufweisen wie die Gesteine unseres Profils. Es lag daher von vornherein nahe, solche Schalsteine nun auch hinsichtlich ihres mikroskopischen Charakters zum Vergleich heranzuziehen. Aber in den meisten Fällen sind diese Schalsteine selbst so stark verändert, daß bereits ihre Identifizierung mit frischen Gesteinen auf Schwierigkeiten stößt. Zudem mahnte die auf Grund eingehender Beschäftigung mit dem Schalstein gewonnene Überzeugung, daß der Schalstein in seiner Gesamtheit keineswegs ein Gestein von einheitlichem Charakter darstellt, zur Vorsicht. Irgendwelche entfernt liegende Schalsteine allein auf Grund ihrer äußeren Ähnlichkeit zum Vergleich heranzuziehen, erschien nicht unbedenklich. Es war also gegebenenfalls nur von einem Vergleich mit dem „Schalstein“ im Liegenden unseres

Profils ein zuverlässiger Aufschluß zu erhoffen. Dieser Schalstein war bislang schlecht aufgeschlossen und daher unbeachtet geblieben. Um so mehr überraschte das Ergebnis der nun vorgenommenen Untersuchung.

Diese führte zunächst zu der Feststellung, daß das Gestein vom Schacht aus etwa in einer Erstreckung von 25 m sich durch eine ungewöhnlich kompakte Beschaffenheit und erstaunliche Frische auszeichnete. Eine Ebene der Teilbarkeit macht sich in diesem Bereich zwar deutlich geltend, aber sie ergibt eine mehr plattige als schiefrige Absonderung, wie wir sie etwa bei vielen Phonolithen antreffen. Erst im Bereich der folgenden 10 m geht diese Teilbarkeit in eine, mit der Annäherung an das Lager immer stärker ausgeprägte, schiefrige Textur über, und schon etwa 5 m unter dem Lager haben wir einen ausgesprochenen, schiefrig-schilfigen, mürben, dunkel rotvioletten „Schalstein“ vom Typus des sog. edlen Schalsteins vor uns, wie ihn der Bergmann als Begleitgestein des Lagers kennt und schätzt. Was aber in diesem Zusammenhang das besondere Interesse beansprucht, das ist die Tatsache, daß bereits die kompakte dunkle, braune bis braunviolette Gesteinsmasse mit helleren, braunen bis rötlichbraunen oder rötlichgrauen Flecken in gleichmäßiger Verteilung erfüllt ist, die gleichsam Kerne in der dunkleren Masse des Gesteins bilden, und die, allerdings im allgemeinen mit wesentlich weniger regelmäßigen Formen, ganz deutlich eine Vorstufe der Linsen unserer Gesteine darstellen. Die Größe der Kerne variiert in weiten Grenzen: im Durchschnitt etwa von Faustgröße bis herab unter Nußgröße. Stellenweise wird der äußere Gesteinscharakter geradezu brecciös und erinnert ganz und gar an die brecciöse Ausbildung mancher Lahnporphyre, etwa des Keratophyrs vom Steinsberger Kopf (Bl. Schaumburg). Die dunkle Zwischenmasse, u. d. M. allenfalls durch eine etwas stärkere Erzführung vom hellen Kernmaterial abweichend, besitzt gleichfalls wechselnde Breite, sie sinkt von mehreren cm starken bis herab zu nur etwa 2 mm dicken Streifen, die sich dann gleich dünnen Schlieren durchs Gestein ziehen. Und ebenso findet man zwischen kompakter Beschaffenheit und ausgesprochen schiefrig-schilfiger, dann gleichzeitig fleckig werdender Ausbildung alle Zwischenstufen. Kleine rötliche Feldspateinsprenglinge im

kompakten Gestein erscheinen ebenso im schiefrig-schilfigen Anteil.

Auf eine eingehende Beschreibung des mikroskopischen Gesteinsbildes muß hier verzichtet werden, nur einige in diesem Zusammenhang wesentliche Punkte seien hervorgehoben. Das Gestein erweist sich als ein verhältnismäßig frischer Keratophyr, in dem idiomorpher, z. T. perthitischer Orthoklas und Natronorthoklas sowie Anorthoklas, letzterer mit kleinem Achsenwinkel (gemessen  $2V = 54^{\circ}$ ), Auslöschungsschiefen von  $7-10^{\circ}$   $\perp c$  und gelegentlich erkennbarer feinsten Zwillingslamellierung, zahlreiche Einsprenglinge bilden. Diese sind in manchen Proben noch frisch, in anderen bereits stark sericitisiert, häufig reich an aus dem Zersetzungsprozeß resultierenden Quarzkörnern, zuweilen auch reich an Calcit.

Geradezu verblüffend aber ist die Übereinstimmung der Grundmasse mit dem Schliffbild unserer Linsen. Abgesehen von der weiter fortgeschrittenen Kristallisation, der zufolge die Leistenfeldspate allgemein etwas größer und zahlreicher auftreten, und von der größeren Frische der Grundmasse hier, wiederholen sich die Verhältnisse bis in alle Einzelheiten. Wir begegnen der gleichen roh fluidalen Anordnung, der häufig divergentstrahligen Kristallisation, der verbreiteten Skelettbildung, der gleichen Zusammensetzung (Kalifeldspat). Wir begegnen auch dem gleichen Gewirr brauner Skelettformen aus Eisenhydroxyd, die wohl nicht nur aus den ursprünglichen Magnetit- und Ilmenitkristallen herrühren, in denen sich vielmehr auch ehemalige Silikatminerale wie Alkaliaugite bzw. -hornblenden verbergen dürften. Wir beobachten die gleiche Fülle winziger, licht bräunlicher bis honiggelber, stark lichtbrechender Perowskitkriställchen, oft angelagert an Leukoxenskelette oder dicht geballt im Bereich ehemaliger Titanite. Es kann gar kein Zweifel darüber entstehen, daß wir es mit dem gleichen Gestein zu tun haben dort in den Linsen und hier im Keratophyr (vgl. Taf. XXI). Lediglich dort reichlicher vertretene Glassubstanz, hier die Einsprenglinge bilden unwesentliche, in den jeweiligen Kristallisationsbedingungen begründete Unterschiede.

Wenden wir uns nun der Zwischenmasse unseres Gesteins aus den Zonen 1—7 im Profil zu, so bietet diese einer

Deutung, wie ja kaum anders zu erwarten, noch größere Schwierigkeiten als die Linsen. U. d. M. bildet das hervorstechendste Kennzeichen jene eigenartige, blasig-schlierige Struktur, die wir bei den Schalsteinen so häufig antreffen. Es liegt nahe, auch hier wiederum im liegenden Keratophyr Aufklärung zu suchen, wenn wir die Frage nach dem ursprünglichen Charakter dieser Zwischenmasse beantworten wollen. Und wir finden sie, wenn wir den mehr und mehr schiefrig, in ihrem Äußeren schalsteinähnlich werdenden Teilen des Keratophyrs unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Dabei zeigt sich, daß diese in zunehmendem Maße jene blasig-schlierige Schalsteinstruktur annehmen, je ausgesprochen schiefrig die makroskopische Textur wird. Zwischen dem Strukturbild des kompakten Keratophyrs und dem Strukturbild des Keratophyrs mit ausgesprochenem Schalsteinhabitus kann man einen kontinuierlichen Übergang in jedem beliebigen Zwischenstadium feststellen. Diese Zwischenstadien beginnen mit der mehr oder weniger vollständigen Sericitisierung der Feldspateinsprenglinge und mit dem Auftreten von Sericitmandeln. Es folgen Typen, in denen die Sericitmassen, oft vermengt mit hellgrünen chloritischen Faseraggregaten, sich zu gerichteten Zügen ordnen, unter gleichzeitiger Annahme von Sphäroid- bzw. länglich gestreckter Linsenform, wobei zunächst die Substanz zwischen den Linsen noch deutlich den Grundmassencharakter des Keratophyrs mit Leistenfeldspaten beibehält und auch die einstigen Einsprenglingsfeldspate noch mehr oder weniger deutlich in Erscheinung treten (Fig. 1 Taf. XXII). Schließlich gehen mit fortschreitender Sericitisierung auch diese Anzeichen der Ausgangsstruktur verloren, und es bleibt günstigenfalls nur noch der Eindruck einer fluidalen, zum großen Teil isotrop wirkenden Zwischensubstanz übrig. Vererzung, Chloritisierung, Calcitisierung, Verquarzung, kurz sekundäre Einflüsse aller Art können das Gesamtbild weiterhin beeinträchtigen und den ursprünglichen Struktur- und Mineralcharakter stark verdunkeln.

Es soll mit dieser Feststellung nun keineswegs gesagt sein, daß alle Schalsteine aus Eruptivgesteinen oder gar aus Keratophyren hervorgegangen seien. Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß die Umbildung tuffogener Gesteine oder



anderer Eruptiva ein weitgehend ähnliches Endstadium erreichen kann wie unser Keratophyr. Diese Möglichkeiten zu prüfen, wird Aufgabe weiterer Untersuchungen über den Schalstein sein. Zunächst ist es jedoch notwendig, die hier festgestellte Bildungsweise gegenüber der bisher üblichen Auffassung vom Schalsteincharakter besonders zu unterstreichen.

Daß für den kompakten Keratophyr die bisherige Bezeichnung als Schalstein abgelehnt werden muß, unterliegt keinem Zweifel. Allenfalls könnte sie in Frage kommen für den schieferig-schilfigen Keratophyr, d. h. für ein Gestein mit vollkommenem Schalsteinhabitus. Eine solche Bindung des Begriffes „Schalstein“ an den Texturcharakter fände eine gewisse Stütze darin, daß bis heute, und zwar nicht nur vom Bergmann sondern selbst vom Geologen, stofflich ganz verschiedene Gesteine als Schalstein bezeichnet werden lediglich auf Grund ihrer Textur. Die einheitliche und eindeutige Definition als Diabastuff entspricht jedenfalls nicht mehr dem Schalstein im bergmännischen und geologischen Sinn. H. Richter<sup>2</sup> bestreitet neuerdings sogar die Existenz von Diabastuffen unter den Schalsteinen überhaupt. Für den Petrographen wiederum ist eine den stofflichen Bestand nicht streng umfassende Benennung wenig befriedigend. Da zurzeit auf diese Frage noch nicht näher eingegangen werden kann — dazu fehlt es noch an genügend umfangreichen Beobachtungen —, soll hier vorläufig für den Keratophyr mit Schalsteinhabitus die Bezeichnung „Keratophyr-Schalstein“ gebraucht werden.

In der Zwischenmasse unserer Linsengesteine erkennen wir als wesentliche Komponenten faserig-schuppige Aggregate von Sericit und sericitähnlichen Substanzen, von Chloriten verschiedener Art, von Chalcedon bzw. vereinzelt kompakteren Quarzkörnern, ferner mehr oder weniger reichliche Erzpartien aus Magnetit und Eisenhydroxyd, schließlich Reste des isotropen bräunlichgrauen, glasigen Grundmassenanteils im Keratophyr. Calcit fehlt in den Schliffen, insbesondere als Mandel-

---

<sup>2</sup> Internationale Bergwirtschaft und Bergtechnik. 23. 1930. Nr. 5 u. 6, besonders S. 85 86.

füllung, bzw. beschränkt sich neben Chlorit und Quarz auf Adern, die später in das Gestein eingedrungen sind. Mineralassoziation und -ausbildung deuten auf sekundäre Umbildung, aber nicht so sehr durch dynamische Einflüsse als durch pneumatolytisch-hydrothermale Vorgänge. Bereits der äußere Gesteinshabitus (Linsenbildung) dürfte solchen zuzuschreiben sein (vgl. S. 588). Ihre Existenz und Intensität werden vollends dargetan durch die Verbreitung jüngerer Eruptivgänge (S. 572) und pegmatitischer Adern (S. 581) im Gesteinskomplex.

Im allgemeinen bildet hellgrüner Chlorit oder aber Sericit die Ausfüllung der Blasenräume. Außerdem ist, meist als schmaler Saum die Innenwand des Mandelraumes auskleidend und einen Chloritkern umgebend, ein farbloses, faseriges, in Lichtbrechung und Stärke der Doppelbrechung sericitähnliches Mineral verbreitet, dessen optisch positiver Charakter und etwas schwankender, aber stets kleiner Achsenwinkel ( $2V$  max. ca.  $52^\circ$ ) jedoch Sericit ausschließen. Es handelt sich allem Anschein nach um Hydrargillit.

Zwischen den Blasenräumen besitzt, zumal in den veretzten Zonen 1 und 2 des Profils, ein radialfaseriges braunrotes Mineral weite Verbreitung, an dem bestimmt wurden:  $a$  rötlichgelb bis orange, in dickeren Schnitten braunrot,  $b$  und  $c$  rotbraun, Absorption  $c = b > a$ ; Charakter der Doppelbrechung negativ;  $2V$  klein (ca.  $38^\circ$ ); Lichtbrechung etwa glimmerähnlich; Auslöschung orientiert. Ein rhythmischer Wechsel der Farbintensität, im Verlauf bestimmt durch die Umgrenzung der Chloritmandeln, ist verbreitet und erinnert in der Form an die Erscheinung beim Festungsachat. Eine genaue Untersuchung dieses Minerals muß gleichfalls der weiteren Bearbeitung dieser Gesteine vorbehalten bleiben.

In einigen Schliffen, und zwar in solchen aus den Zonen 5, 6 und 7, wurden auch kleine Fetzen eines Tuffes festgestellt. Gerade diesen Tuffteilchen fehlt aber die vorhin erwähnte blasig-schlierige Struktur vollkommen, die für ihre unmittelbare Umgebung so charakteristisch ist. Sie lassen ihre Natur als Einschlüsse in einer anders gearteten Gesteinsmasse mit absoluter Sicherheit erkennen. Sie finden sich teils in den Linsen, teils in deren Zwischenmasse, in jenen wie in dieser deutlich abgegrenzt, oft sichtlich der Strömungsrichtung des

umgebenden Eruptivgesteins angepaßt und vom Magma zerissen, ohne nennenswerte Umwandlung, in ihrer stofflichen und strukturellen Eigenart fast überall ohne Schwierigkeit zu bestimmen als Bruchstücke eines Keratophyrtuffs mit Kristallen und Kristallfragmenten von Quarz und Orthoklas bzw. Natronorthoklas in auffallender Frische inmitten einer gleichmäßig braunroten, mit dem Mikroskop nicht auflösbaren Masse (Fig. 4 Taf. XXI). Es kann gar kein Zweifel darüber entstehen, daß diese Tuffteilchen vom Keratophyrmagma aufgenommen und mitgeführt sind.

An welcher Stelle nun dieser Tuffhorizont gelegen ist, konnte nicht festgestellt werden, ist auch in diesem Zusammenhang mehr nebensächlich. Er wäre denkbar im Liegenden des Keratophyrs, dann wäre aber wohl das Auftreten seiner Fragmente gerade in dessen hangendsten Teilen nicht recht zu verstehen. Er könnte — in veränderter, verzerrter Form — im Lager zwischen dem liegenden und dem hangenden Keratophyr bzw. Keratophyr-Schalstein zu suchen sein. Aber auch dann wäre die Beschränkung der Tuffeinschlüsse auf die hangendste Keratophyrpartie recht eigentümlich. Er kann schließlich als dünne Decke über dem Keratophyr sich ausgebreitet und in das noch nicht erstarrte Magma von oben her hineingeraten sein. Dieser letzteren Annahme möchte ich die größte Wahrscheinlichkeit beimessen in anbetracht der Feststellung, daß gerade an der Grenze von Gang f : Zone 7 ein nur 3—4 cm breiter Streifen entlangzieht, der nach der an verschiedenen Stellen vorgenommenen Untersuchung ganz oder überwiegend aus Tuff besteht. Schon im Anstehenden unterscheidet sich dieser Streifen in bemerkenswerter Weise von dem auf den ersten Blick ähnlich erscheinenden Material der braunen Zonen 4, 3 und 2 im Profil. Das Tuffmaterial ist von einer stumpferen, rotbraunen Farbe, es ist vor allem viel kompakter als die Zwischenmasse sonst, zwar schichtig, aber nicht im geringsten schieferig, es läßt sich mit der Hacke schwer hereingewinnen, ganz im Gegensatz zu dem Gestein der Zonen 4, 3 und 2, das fast von selbst abblättert. Daß dieser Tuffstreifen im Streckenprofil über eine Erstreckung von 1,5—2 m durchhält, bildet zwar noch keinen sicheren Beweis für die geäußerte Auffassung, aber doch wohl eine gewisse Stütze angesichts der minimalen Tuff-

mengen im Keratophyr und ihrer örtlich so beschränkten Verteilung.

Über die chemische Zusammensetzung des liegenden Keratophyrs sowie der Linsen geben die Analysen II—IV (II etc. Gew.-%, II a etc. Mol.-%) Auskunft. Das Analysenmaterial für die hellen Linsen stammt aus den Zonen 7 und 5 des Profils, das für die dunklen aus Zone 4.

Die Diskussion dieser Analysen soll in anderem Zusammenhang stattfinden, hier sei nur auf einzelne Punkte hingewiesen. Auch der Keratophyr ist, wie aus dem hohen H<sub>2</sub>O-Gehalt bzw. dem hohen h-Wert ersichtlich, stärker umgewandelt als es makroskopischer Charakter und mikroskopisches Bild vermuten lassen. Damit mag der gegenüber den Keratophyren von Langenaubach und aus dem Rupbachtal relativ niedrige SiO<sub>2</sub>-Gehalt zusammenhängen. Der hohe k-Wert schließt keineswegs die Zuordnung des Gesteins zur Natronreihe ohne weiteres aus, ja eine vergleichende Betrachtung der übrigen Niggli-Werte mit den verschiedenen Magmentypen würde sogar für eine solche Zuordnung sprechen. In der Kalireihe findet sich kein entsprechender Typus, während alle Werte bis auf k den Verhältnissen im natronsyenitischen Magmen-

Keratophyr im Liegenden des Lagers.

	II.	IIa.		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	52.34	56.04	al	41.8
TiO <sub>2</sub> . . . . .	4.59	3.70	fm	26.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1.03	0.47	c	4.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	19.33	12.21	alk	26.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3.43	1.38		<u>100.0</u>
FeO . . . . .	0.69	0.62		
MnO . . . . .	0.02	0.02	si	192.0
MgO . . . . .	2.76	4.42	k	0.65
CaO . . . . .	1.14	1.31	mg	0.56
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2.63	2.74	ti	12.6
K <sub>2</sub> O . . . . .	7.46	5.11	p	1.6
H <sub>2</sub> O + . . . . .	3.19	11.43	h	39.2
H <sub>2</sub> O — . . . . .	1.04	—	co <sub>2</sub>	1.9
CO <sub>2</sub> . . . . .	0.38	0.55		
	<u>100.03</u>	<u>100.00</u>		
Spez. Gew. . . . .	2.694			
Anal. J. Holzner.				

## Helle Linsen aus Zone 5 und 7.

	III.	IIIa.		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	48.53	52.73	al	39,3
TiO <sub>2</sub> . . . . .	3.24	2.65	fm	31,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1.51	0,70	c	9,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20,70	13,27	alk	19,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,24	2,56		<hr/> 100,0
FeO . . . . .	0,70	0,64		
MnO . . . . .	0,03	0,03	si	156,3
MgO . . . . .	2,96	4,81	k	0,46
CaO . . . . .	2,85	3,33	mg	0,45
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,36	3,55	ti	7,9
K <sub>2</sub> O . . . . .	4,30	2,99	p	2,1
H <sub>2</sub> O — . . . . .	3,36	—	h	36,2
H <sub>2</sub> O — . . . . .	1,67	12,22	co <sub>2</sub>	1,6
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,35	0,52		
	<hr/> 99,80	<hr/> 100,00		
Spez. Gew. . . . .	2,714			
Anal. J. Holzner.				

## Dunkle Linsen aus Zone 4.

	IV.	IVa.		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	42.79	46.75	al	35,7
TiO <sub>2</sub> . . . . .	3.43	2,82	fm	27,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1,42	0,66	c	21,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	22,18	14,30	alk	15,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,84	2,82		<hr/> 100,0
FeO . . . . .	0,77	0,70		
MnO . . . . .	0,03	0,03	si	116,6
MgO . . . . .	2,76	4,51	k	0,41
CaO . . . . .	7,47	8,77	mg	0,41
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,42	3,64	ti	7,0
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,56	2,49	p	1,6
H <sub>2</sub> O + . . . . .	3,10	11,34	h	28,3
H <sub>2</sub> O — . . . . .	1,60	—	co <sub>2</sub>	2,9
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,78	1,17		
	<hr/> 100,15	<hr/> 100,00		
Spez. Gew. . . . .	2,739			
Anal. J. Holzner.				

typus etwa gerecht werden. Der hohe K<sub>2</sub>O-Gehalt hängt ebenso wie der hohe k-Wert sicher z. T. mit der starken Sericitisierung und mit andern sekundären Veränderungen zusammen.

Die chemische Übereinstimmung der hellen Linsen mit dem Keratophyr ist ohne weiteres ersichtlich. Bei den dunklen Linsen ist auffallend die Gleichheit des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und des  $\text{FeO}$ -Gehalts mit den hellen Linsen, noch auffallender der hohe  $\text{CaO}$ -Gehalt gegenüber diesen, für den eine Erklärung bisher nicht gefunden werden konnte.

### Ganggesteine.

Keratophyre und Quarzporphyre kennen wir bisher im Lahn-Dillgebiet als leukokrate Gesteinstypen. Die genauere petrographische und chemische Untersuchung beider, und zwar der Keratophyre vom Ausgang des Rupbachtals bei Balduinsteinstein und von Langenaubach bei Dillenburg sowie des Quarzporphyrs von Ballersbach verdanken wir R. Brauns<sup>3</sup>. Immerhin ist die Zahl der bisher bekannten leukokraten Eruptivvorkommen gering, verglichen mit der Verbreitung melanokrater, diabasartiger Gesteine. Die eigenen bisherigen Untersuchungen haben indessen ergeben, daß leukokraten Eruptivgesteinen verschiedener Art doch eine wesentlich größere Verbreitung in unserem Gebiet zukommt, als man bisher auf Grund der Aufschlüsse über Tage annahm. Auf Grube Königszug sind sie teils als Decken, teils in Gangform an zahlreichen Punkten festgestellt worden, und ein solches Keratophyrvorkommen haben wir ja im vorigen Abschnitt kennengelernt. Gegenüber den Keratophyren ebenso wie gegenüber den Quarzporphyren nehmen die nun zu betrachtenden Gesteine in ihrem chemischen, mineralogischen und geologischen Charakter eine Sonderstellung ein.

Im Schachtquerschlag nach Süden bilden diese Gesteine im Keratophyr sowie im liegenden Diabas 0,10—0,50 m und darüber hinaus vereinzelt sogar bis 1,40 m mächtige Gänge. Innerhalb unseres Profils (Abb. 1) erfahren diese Gänge eine starke Häufung, auch wenn man annimmt, daß Gänge wie der aus der Firste nach der Sohle zu auskeilende Gang c oder der eben aus der Sohle aufsteigende Gang e nur Apophysen des einen oder anderen Ganges darstellen. Diese Häufung hängt naturgemäß damit zusammen, daß im genannten Be-

<sup>3</sup> a. a. O. S. 298 ff.

reich Inhomogenitätsflächen wie die Grenze hangender Diabas : Keratophyr, oder Auflockerungszonen wie etwa Zone 6 besonders günstige Voraussetzungen für den Magmenaufstieg darboten.

Die Salbänder der Gänge sind vom Nebengestein im allgemeinen scharf abgesetzt. Nur die Gänge im liegenden Diabas sowie das Salband des Ganges a gegen jenen zeigen undeutliche und verschwommene Begrenzung. Das Ende mehrerer Gänge ist außerdem aufgelöst in einzelne, immer kleiner werdende Fetzen, deren abgerundete, zuweilen schwach ausgezogene Enden darauf hinweisen, daß die Abquetschung vor völliger Erstarrung des Magmas durch lokalen Seitendruck stattfand. Durch solche Abschnürungen können darmähnliche Gebilde entstehen, wie etwa in einem nur in der Firste aufgeschlossenen Gang innerhalb der Zone 5 (Fig. 1 und 2 Taf. XIX). In einem anderen Gang (b im Profil) war dieses Abquetschen offensichtlich begleitet von einer Verschiebung der Fetzen in einer zweiten Richtung, und es konnten Gebilde entstehen wie in Fig. 2 Taf. XVIII. Hier wird jedes Einzelstück des Ganges durch eine helle Randzone noch besonders hervorgehoben. Im unteren Drittel der Streckenwand besitzt der Gang eine normale einheitliche Beschaffenheit.

In der Regel folgen die Gänge dem allgemeinen Schichtstreichen und -fallen. Abweichungen, wie sie etwa Gang c zeigt, deuten auf Apophysencharakter.

Die Gesteine sind im allgemeinen recht dicht, im großen und ganzen von einheitlicher Beschaffenheit, aber variierend in der Farbe zwischen helleren, bräunlichen oder grauen bis graugrünen und dunkleren, grauen Tönen. Lokal beobachtet man innerhalb des Gesteins grau und schmutzigweiß gesprenkelte Partien oder gar eine deutliche Mandelbildung. Unregelmäßig verlaufende dunkle, offenbar erreichere Schlieren tragen gleichfalls nur lokalen Charakter. Dagegen weist die Mehrzahl der Gänge eine mit großer Gleichmäßigkeit und Deutlichkeit verlaufende feine Bänderung der dem Keratophyr-Schalstein zugewandten Salbänder auf: auf eine schmalere, 2—3 mm breite, hellrötlichbraune Außenzone folgt eine etwa doppelt so breite fast schwarze Innenzone (in Abb. 3 für Eruptivgang f angedeutet). Zuweilen findet eine Wieder-

holung der Folge statt, bei der lediglich beide Zonen, zumal die dunkle schwächer werden.

Das mikroskopische Bild dieser Gesteine ist trotz gewisser Besonderheiten im einzelnen für die Gesamtheit der Gänge doch so gleichmäßig, daß man von einem Normaltypus sprechen kann, wie ihn etwa die mittleren Teile der mächtigeren Gänge (etwa Gang d) repräsentieren. Die Struktur dieses Gesteins wird beherrscht durch die leistenförmigen Schnitte dünn-tafliger Feldspate, die im allgemeinen wirr durcheinanderlagern, selten fluidale Anordnung erkennen lassen und durch unruhige, ungleichmäßig gekerbte Umrandung auffallen. Nach den Salbändern zu und allgemein in den schwächeren Gängen werden die Leisten kleiner und an Zahl geringer, skelettförmige Ausbildung setzt ein, eine bräunliche Glasbasis wird reichlich, bis schließlich nur noch winzige Leisten vereinzelt erkennbar sind, oft umrandet von einem tiefer braunen Kristallisationshof, und zuletzt dunkle Kristallisations-sphäroide ohne erkennbare Keimkristalle fast allein das Schlibbild erfüllen.

Auch der Mineralbestand wird im Normaltypus ganz beherrscht vom Feldspat, der in allen Gängen und in allen Varianten einem Mischungsverhältnis  $Ab_{90}An_{10}$  bis zu praktisch reinem Albit entspricht.

An sonstigen Komponenten ist Calcit wohl an erster Stelle zu nennen. Wenn er auch in einzelnen Typen ganz fehlt oder nur untergeordnet auftritt, so besitzt er doch in den meisten eine recht beachtliche Bedeutung, und zwar nicht nur in eng in das Gesteinsgefüge eingewebten Körnern, sondern gelegentlich auch als Füllung kleiner Mandeln. Die obenerwähnten relativ grobkörnigen und gesprenkelt aussehenden Gesteinspartien sind nichts anderes als eine besonders calcitreiche und gleichzeitig damit auch durch besondere Größe der Feldspate ausgezeichnete Ausbildung des Gesteins. Ein weiterer Typus (Gang f) ist nicht nur durch die ausgesprochene fluidale Anordnung größerer Leistenbündel charakterisiert, sondern auch durch den ungewöhnlichen Calcitreichtum, der dazu berechtigt, hier geradezu von einem Albit-Calcitgestein zu sprechen. Er repräsentiert hinsichtlich dieser Mineralassoziation den extremen Typus (vgl. auch Anal. VII), denn die Bedeutung sonstiger Komponenten (in der Hauptsache Chlorit und Titanit) ist



auf ein Minimum reduziert. Alle Beobachtungen sprechen dafür, den Calcit in unseren Gesteinen als primär, d. h. als gleichzeitig mit den übrigen Komponenten aus dem Magma auskristallisiert, anzusprechen. Beachtenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Verbreitung von Titanit und Leukoxen in kleinen Körnern, Kristallen und Kristallaggregaten in den meisten Schliffen, sowie mit großer Wahrscheinlichkeit von Perowskit in einem großen Teil derselben.

Von den ursprünglichen dunklen Komponenten ist nirgends mehr eine Spur vorhanden. Der in wechselnder, aber stets nur untergeordneter Menge vertretene Chlorit geht wohl auf sie zurück bzw. es ist überhaupt nicht zur Bildung anderer melanokrater Komponenten (zu erwarten wären etwa Natronaugite oder Natronhornblenden) gekommen, sondern, entsprechend der an leichtflüchtigen Komponenten reichen magmatischen Phase, unmittelbar zur Bildung von Calcit und Chlorit.

Quarz gewinnt als eigentlicher Gesteinsgemengteil in den meisten Gängen keine nennenswerte Bedeutung, wenn er auch wohl nirgends ganz fehlt. Die extrem hohen Werte von  $\text{SiO}_2$  und si im Gestein des Ganges b haben besondere Ursachen. In diesem Gestein, und zwar vornehmlich in den randlichen Gangteilen, stoßen wir besonders häufig auf eigenartige, körnige Aggregate aus Quarz (herrschend), Albit und Calcit oder Quarz und Albit, deren Gesamtumrisse zweifellos kristallographisch bedingt sind. Z. T. sind diese Schnitte noch vollkommen idiomorph erhalten, z. T. aber sind sie mechanisch zertrümmert oder zerrissen, und die nebeneinander liegenden Bruchstücke lassen noch den einstigen Zusammenhang erkennen, z. T. schließlich tragen sie die Spuren einer nachhaltigen chemischen Korrosion. Sicher haben wir es mit ehemals einheitlichen, homogenen Kristallen zu tun, doch wahrscheinlich nicht mit ursprünglichen, an Ort und Stelle gebildeten Einsprenglingen. Die stoffliche Umwandlung und der Mangel an Einsprenglingen in der Hauptmasse unserer Gesteine sprechen mehr für eine allogene Natur, für die Deutung als Fremdlinge, die vom Magma aufgenommen und mitgeführt wurden. Bezüglich des ursprünglichen Charakters spricht die äußere Form zum mindesten nicht gegen die Annahme, daß es sich um Feldspate handelte. Und wenn man vollends in

Betracht zieht, daß der Keratophyr im Liegenden Feldspateinsprenglinge enthält, die bereits die ersten Stadien der gleichen Umbildung aufweisen, so erhält dadurch diese Annahme eine nicht unwesentliche Stütze. Der gleiche Gang ist ferner reich an kleinen Calcitmandeln. Aber in diesen Mandeln ist der Calcit z. T. nur randlich, z. T. aber auch weit hinein in das Innere begleitet von einem Quarz-Albitgemenge mit oder ohne Chlorit, während in einer diese Mandeln rings umgebenden Zone eine starke Erzanreicherung sich bemerkbar macht (Fig. 2 Taf. XXII). Die gegenseitige Anordnung der Komponenten in solchen Mandeln erweckt den Eindruck, daß in der Mandel zunächst enthaltener Calcit nachträglich durch Stoffe aus dem umgebenden Magma verdrängt wurde, dessen Chemismus einer Albitbildung an und für sich günstig war. Die Bildung kann jedoch auch in einem noch späteren Stadium der Gesteinsentstehung unter Mitwirkung leichtflüchtiger Stoffe und in Reaktion dieser mit dem bereits verfestigten umgebenden Gestein stattgefunden haben.

Die Erzführung ist im allgemeinen gering. Sie wird intensiver in den etwaige Calcitmandeln umgebenden Zonen, und zwar handelt es sich hier um eine Bildung von Titaneisen, dessen Stäbchen sich vielfach in Form eines zarten Gitterwerks unter Winkeln von  $60^{\circ}$  durchdringen. Weitgehende Erzbildung in Verbindung mit Calcitmandeln zeigen auch die im liegenden Diabas und an dessen Rändern aufsetzenden Gänge. Hier nehmen die erzreichen Zonen größere Breite an, und gelegentlich ist im Schliff der ganze Mandelraum von einem dichten opaken Erzschiefer überzogen. Zumal diese Gänge im Diabas neigen überhaupt zu einer schon makroskopisch und noch mehr im Dünnschliff auffallenden Ausbildung erzreicher Schlieren. Aber auch in den Schliffen der übrigen Gänge treten zuweilen ganz unvermittelt Schlieren aus kompaktem Magnetit auf, randlich beiderseits in ein Aggregat aus Magnetitkörnern sich auflösend. Deutlich erzreicher gegenüber der Umgebung sind schließlich die grobkörnigen, gesprenkelten und calcitreicheren Gesteinspartien, und hier hat die Anreicherung wiederum im Sinne einer Ilmenitbildung stattgefunden, dessen Leistchen und Stäbchen, oft in gesetzmäßiger Anordnung und in Leukoxen umgewandelt, das Gestein erfüllen.

Kräftigere Kontaktwirkungen beschränken sich im wesentlichen auf die mächtigeren Gänge. So ist Gang d beiderseits von 5—8 cm breiten Zonen begleitet, in denen der braune Keratophyr-Schalstein in kompakten Eisenkiesel umgewandelt ist. Unmittelbar am Kontakt ist dieser Kiesel in schmaler, etwa zentimeterbreiter Zone schwarz (magnetitreich), darüber hinaus rot. U. d. M. kennzeichnen reichliche feine Quarzadern und -nester, bezeichnenderweise z. T. mit Albit, und vereinzelt sogar reine Albitadern den Einfluß des benachbarten Magmas besonders deutlich. Die Kontaktwirkung der schwachen Gänge und Gangfetzen dagegen offenbart sich im allgemeinen nur in einer gewissen Härtung des umgebenden Gesteins. Im Eruptivgestein selbst sind Veränderungen der Salbänder allgemein zu beobachten, teils als intensive Bleichung schmaler Randzonen, teils, und zwar in der Regel bei den in den braunen, vererzten Gesteinen aufsetzenden Gängen, als rhythmische Diffusionsbänderung (s. S. 573).

Über den chemischen Charakter dieser Ganggesteine geben nachstehende Analysen V—VIII (Anal. H. Völker) genügenden Aufschluß. Die unter V a bis VIII a angegebene Zusammensetzung nach Mol.-% berücksichtigt den Gehalt an  $H_2O +$  und  $CO_2$ . Nach Abzug der dem  $CO_2$ -Betrag ent-

	Eruptivgang b.					
	V.	Va.	Vb.		Vaa.	Vbb.
SiO <sub>2</sub> . . . .	65,73	68,21	68,94	al	41,8	42,8
TiO <sub>2</sub> . . . .	2,52	1,97	1,99	fm	27,8	28,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	0,09	0,04	0,04	c	2,8	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	16,47	10,08	10,19	alk	27,6	28,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,81	0,32	0,32		100,0	100,0
FeO . . . .	1,72	1,50	1,52			
MnO . . . .	0,03	0,02	0,02	si	282,8	289,5
MgO . . . .	2,93	4,55	4,60	k	0,09	0,09
CaO . . . .	0,61	0,68	0,17	mg	0,68	0,68
Na <sub>2</sub> O . . . .	6,02	6,08	6,14			
K <sub>2</sub> O . . . .	0,87	0,58	0,59	co <sub>2</sub>	2,3	—
CO <sub>2</sub> . . . .	0,39	0,55	—	h	22,5	23,0
H <sub>2</sub> O + . . . .	1,56	5,42	5,48			
H <sub>2</sub> O — . . . .	0,14	—	—			
	99,89	100,00	100,00			
Spez. Gew.	2,68					

Magma natronsyenitisch bis natronquarzsyenitisch.

## Eruptivgang d.

	VI.	VIa.	VIb.		VIaa.	VIbb.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	54,63	55,36	61,91	al	34,0	41,0
TiO <sub>2</sub> . . . . .	1,97	1,50	1,68	fm	17,8	21,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,10	0,04	0,04	c	21,8	5,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,51	10,47	11,71	alk	26,4	31,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,72	0,28	0,31		100,0	100,0
FeO . . . . .	2,06	1,75	1,96			
MnO . . . . .	0,14	0,12	0,13	si	180	217
MgO . . . . .	2,03	3,08	3,45	k	0,05	0,05
CaO . . . . .	6,17	6,72	1,60	mg	0,55	0,55
Na <sub>2</sub> O . . . . .	7,82	7,71	8,62			
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,65	0,42	0,47	co <sub>2</sub>	17,2	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	3,81	5,29	—	h	23,6	28,4
H <sub>2</sub> O + . . . . .	2,14	7,26	8,12			
H <sub>2</sub> O — . . . . .	0,16	—	—			
	99,91	100,00	100,00			
Spez. Gew.	2,62					

## Eruptivgang f.

	VII.	VIIa.	VIIb.		VIIaa.	VIIbb.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	47,41	47,23	62,95	al	26,6	41,9
TiO <sub>2</sub> . . . . .	2,18	1,63	2,17	fm	14,4	22,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,08	0,03	0,04	c	36,9	0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,45	9,08	12,10	alk	22,1	34,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,79	0,30	0,40		100,0	100,0
FeO . . . . .	1,52	1,27	1,69			
MnO . . . . .	0,64	0,54	0,72	si	138,3	218
MgO . . . . .	1,68	2,51	3,35	k	0,10	0,10
CaO . . . . .	11,75	12,58	0,13	mg	0,51	0,51
Na <sub>2</sub> O . . . . .	7,12	6,91	9,21			
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,98	0,63	0,84	co <sub>2</sub>	36,6	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	9,15	12,49	—	h	14,1	22,1
H <sub>2</sub> O + . . . . .	1,44	4,80	6,40			
H <sub>2</sub> O — . . . . .	0,11	—	—			
	100,30	100,00	100,00			
Spez. Gew.	2,61					

sprechenden CaCO<sub>3</sub>-Menge resultieren die molekularprozentischen Werte unter V b bis VIII b. Die jeweils entsprechenden Niggli-Werte sind mit V aa bis VIII aa bzw. V bb bis VIII bb bezeichnet.

Nicht allein der verfügbare Raum, sondern vor allem der ganz eigenartige mineralogische und chemische Charakter dieser Gesteine verbietet vorläufig ein näheres Eingehen auf

Eruptivgang a.						
	VIII.	VIIIa.	VIIIb.		VIIIaa.	VIIIbb.
SiO <sub>2</sub> . . . .	42.48	39.72	49.26	al	20,6	27,9
TiO <sub>2</sub> . . . .	2.34	1.65	2.05	fm	39,3	53,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	0.08	0.03	0.04	c	27,0	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	13.82	7.62	9,45	alk	13,1	17,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	2.53	0,89	1.10		100,0	100,0
FeO . . . .	5.02	3,94	4.88			
MnO . . . .	0.39	0.31	0.38	si	107,4	145,4
MgO . . . .	6.08	8,50	10.54	k	0,11	0,11
CaO . . . .	9.96	10.01	0.41	mg	0,58	0,58
Na <sub>2</sub> O . . . .	4.75	4.32	5,36			
K <sub>2</sub> O . . . .	0.89	0,53	0.66	co <sub>2</sub>	26,1	—
CO <sub>2</sub> . . . .	7.55	9.68	—	h	34,6	46,7
H <sub>2</sub> O + . . . .	4.09	12.80	15.87			
H <sub>2</sub> O — . . . .	0.40	—	—			
	100,38	100,00	100,00			
Spez. Gew.	2,77					

die genetischen Verhältnisse. Nur kurz hingewiesen sei auf die wesentlichen Punkte, aus denen diese Eigenart hervorgeht. Vergleichen wir die in Washington's Tabellen enthaltenen Analysen etwa mit der Analyse V, so finden wir keine einzige, die bei ähnlichem SiO<sub>2</sub>-Gehalt einen derartig hohen Na<sub>2</sub>O-Gehalt neben einem so niedrigen K<sub>2</sub>O-Gehalt aufweist. Des weiteren verleiht das gleichzeitige Übergewicht von MgO über CaO unserem Gestein eine vom Chemismus normaler Eruptivgesteine abweichende Stellung. Und noch schärfer treten diese Merkmale in Erscheinung, wenn wir etwa die Zusammensetzungen unter VI b und VII b heranziehen. Die Berechtigung für einen solchen Abzug des CaCO<sub>3</sub> ergibt sich aus der deutlichen gegenseitigen Abhängigkeit der analytisch festgestellten CaO- und CO<sub>2</sub>-Mengen. Schließlich bildet die reichliche Karbonatführung bei allgemein frischer Gesteinsbeschaffenheit ein weiteres besonderes Kennzeichen. Der Gedanke, daß wir es hier vielleicht mit ähnlichen Verhältnissen, wie sie Broegger für die Fenite feststellte, mit einer Art Fenitisierung zu tun haben, liegt nahe. Noch reichen jedoch die Unterlagen nicht aus für eine Begründung dieser Annahme. Daher wurde vorläufig auch abgesehen von einer besonderen Benennung dieser Gesteine, die zweifellos gewisse Merkmale mit den Keratophyren oder unter Berücksichtigung

des gangförmigen Auftretens mit den Sölvbergiten besitzen, sich aber gerade hinsichtlich der obengenannten Punkte auch wieder wesentlich von ihnen unterscheiden.

Auch unter dem Gesichtswinkel der von R. A. Daly entwickelten Anschauungen über die Entstehung der Alkaligesteine verdienen diese Gesteine mit ihrem hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt in Verbindung mit ihrer überwiegend reichlichen Karbonatführung weitere eingehende Prüfung.

Der ungewöhnliche Chemismus äußert sich ebenso in den Niggli-Werten, ganz einerlei, ob wir diese auf das  $\text{CaCO}_3$ -haltige oder auf das  $\text{CaCO}_3$ -freie Magma beziehen. In dem Eruptivgang b entspricht der Chemismus noch etwa dem natronsyenitischen bis natronquarzsyenitischen Magmentypus, die übrigen lassen sich keinem der normalen Magmentypen zuordnen.

Dagegen tritt eine gewisse Verwandtschaft zutage mit dem Chemismus mancher Gesteine, die durch pneumatolytische Kontaktmetamorphose und durch Injektionsmetamorphose Umbildung und Veränderung erfahren haben. Das kann nicht verwundern angesichts der Tatsache, daß Mineralassoziation und geologische Stellung unserer Gesteine eine späte Phase im Gesamtprozeß der magmatischen Differentiation dartun und ferner pneumatolytisch-hydrothermale Wirkungen innerhalb unseres Profils stark zur Geltung kommen (vgl. folg. Abschnitt). Die etwa zu vergleichenden metamorphen Gesteine stimmen denn auch hinsichtlich der Mineralparagenese — Albit, Calcit, Quarz, Chlorit (und Sericit) — mehr oder weniger weitgehend mit unsern Gesteinen überein.

Besonders zu erwähnen sind endlich Effusivgesteine, die Th. Vogt<sup>4</sup> aus dem Sulitelmagebiet beschreibt und abbildet. Sie unterscheiden sich von unsern Gesteinen nur sehr wenig im Chemismus, im Mineralbestand (Unterschied: dort im allgemeinen wenig Calcit) und in der Struktur (Unterschied: dort Albiteinsprenglinge). Vogt nennt diese Gesteine Albitporphyre und erblickt in ihnen metamorphosierte, vor allem albitisierte Spilite. Er hält es für möglich, daß das zugehörige Magma

---

<sup>4</sup> Sulitelmafeltets Geologi og Petrografi. Norges Geolog. Undersökelse Nr. 121. Oslo 1927. S. 240—249 und S. 492—493.

ursprünglich andesitischen Charakter gehabt habe. Für unsere Gesteine vermag ich mich der von Vogt vertretenen Deutung nicht anzuschließen.

Bezüglich der Art der Abweichungen der Analyse VIII dürften kaum Zweifel bestehen, wenn wir bedenken, daß der Gang a ohne scharfe Grenze in den liegenden Diabas übergeht, und wenn wir dessen Analyse (S. 554) zum Vergleich heranziehen (Magmenvermischung).

### Pneumatolytisch-hydrothermale Bildungen.

In ihren Auswirkungen von dem Kontakteinfluß der Gänge kaum zu trennen sind pneumatolytisch-hydrothermale Bildungen, die die Eruptivgänge als ein System von bis zu mehreren Zentimetern dicken Adern und Schüren durchsetzen und gelegentlich bis in die umgebenden Gesteine hineinreichen (vgl. Abb. 3 und Fig. 1 Taf. XVII), die außerdem aber auch das Material geliefert haben zu den die Bewegungs- und Auflockerungszone 6 durchziehenden Aderbündeln. Das Ausmaß ihrer äußerlich erkennbaren, noch mehr aber ihrer erst mikroskopisch festzustellenden Verbreitung zeigt deutlich, daß diesen späten pneumatolytischen Vorgängen ein recht erheblicher Umfang zuerkannt werden muß. Die Intensität ihrer mechanischen Wirkungen geht daraus hervor, daß sie kleine Fetzen des offenbar schon verfestigten Ganggesteins sowie des Keratophyr-Schalsteins abgesprengt haben und umschließen.

Auf die Einzelheiten des überaus mannigfaltigen mikroskopischen Bildes dieser Adern kann hier nicht eingegangen werden. Als ihre wesentlichen Mineralkomponenten sind zu nennen Quarz, Calcit, Chlorit, Albit und Magnetit, ganz vereinzelt Muscovit in Verbindung mit Chlorit und Calcit. Jedes dieser Mineralien kann als herrschendes auftreten und mit jedem anderen oder mit mehreren kombiniert sein. In den meisten Adern dominieren allerdings Quarz und Calcit, einige bestehen fast ganz aus Chlorit, nur in wenigen bildet Albit die herrschende Füllmasse, gewöhnlich zusammen mit Quarz. Magnetit erscheint, wo er in zusammenhängenden größeren Partien beobachtet wird, mit scharfer, zackiger Randbegrenzung teils schlierig, teils in Körneraggregaten. Vielfach

variiert auch innerhalb derselben Ader der Mineralinhalt von Stelle zu Stelle, und entsprechend beobachtet man im Schliff, wie etwa innerhalb einer einzigen Ader Stellen mit herrschendem Quarz abgelöst werden durch solche mit herrschendem Calcit oder Chlorit.

In den mehr oder weniger reinen Quarzkörneraggregaten ist der Quarz oft stengelig ausgebildet, wobei dann die Einzelindividuen innig miteinander verzahnt sind.

Der Albit besitzt im allgemeinen eine auffallend einheitliche Struktur mit scharfem, geradlinigem Verlauf der Randbegrenzung und der Zwillingslamellen. Größe und Eigenform sind am stärksten da entwickelt, wo er mit Calcit, und sonderbarerweise auch da, wo er mit Magnetit enger verknüpft ist. Nur in den wenigen Adern mit herrschendem Albit begegnet man entweder einer stengelig-büscheligen Ausbildung, oder einer spindelförmigen, stellenweis auch wohl schachbrettartigen Zwillingslamellierung, ganz analog den von V. M. Goldschmidt gegebenen Abbildungen aus Skarngesteinen<sup>5</sup>. In diesen Albitadern ist Quarz in Körnern und Stengeln schriftgranitähnlich dem Albit eingelagert.

Der Chlorit trägt im allgemeinen den Charakter der lichtgrünlich durchsichtigen Chlorite, doch deuten gelegentlich etwas abweichende intensivere, z. T. auch blaugrüne Farbtöne auf ein gewisses Schwanken der Zusammensetzung. Daß solchem Wandel doch wohl verschiedene Bildungsverhältnisse (entsprechend etwa zeitlichen und örtlichen Temperaturunterschieden) zugrunde liegen, darauf deutet die Beobachtung, daß inmitten chloritreicher Aderpartien nicht nur Quarz und Calcit als Begleitminerale vorhanden sind, sondern daß daneben einzelne, schon durch die Farbe unterschiedene Chloritkomplexe sich durch Form und Spaltbarkeit als ehemalige Hornblendeschnitte inmitten der großen Masse des Chlorits eindeutig zu erkennen geben (Abb. 7).

Besonderes Interesse beansprucht innerhalb der pneumato-lytisch-hydrothermalen Mineralparagenese die Art der Verwachsung der verschiedenen Mineralien miteinander. An erster Stelle steht hier die Paragenese Quarz-Calcit. Hier grenzt ebenso

<sup>5</sup> Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. 1911. S. 302 und 303.



idiomorph ausgebildeter Quarz gegen Calcit, wie idiomorphe Calcit-rhomboeder in den Quarz hineinragen oder sich zwischen Quarzkörner schieben. Hier können Verwachsungen entstehen, die in ihrem Äußeren Eutektstrukturen aufs Haar gleichen (Abb. 4 und 5). Calcit, eingeschlossen in großen

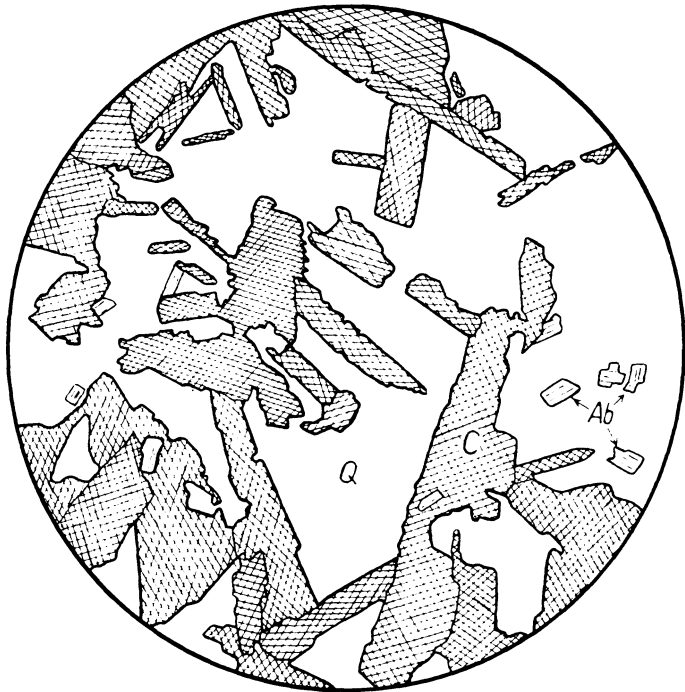


Abb. 4. Verwachsung von Calcit und Quarz. Calcit meist idiomorph mit balkenförmigen Schnitten, dazwischen Quarz als großes Körneraggregat mit verschiedener Orientierung und gelegentlich idiomorpher Begrenzung der Einzelindividuen (Salband von Gang f). Schliff 264a. C = Calcit, Q = Quarz. Ab = Albit. Vergrößerung 45fach.

Quarzkörnern, besitzt in der Mehrzahl der Fälle unregelmäßige, tropfenförmige Umriss und läßt keine Beziehung mehr zur Quarzorientierung feststellen. In Abb. 6 dagegen folgt die Einlagerung gleich orientierten Calcits in deutlicher Abhängigkeit von der idiomorphen Quarzumrandung. Alles in allem kann kaum Zweifel darüber bestehen, daß die Quarz-Calcitkristallisation gleichzeitig stattfand. Wir schließen daraus, daß

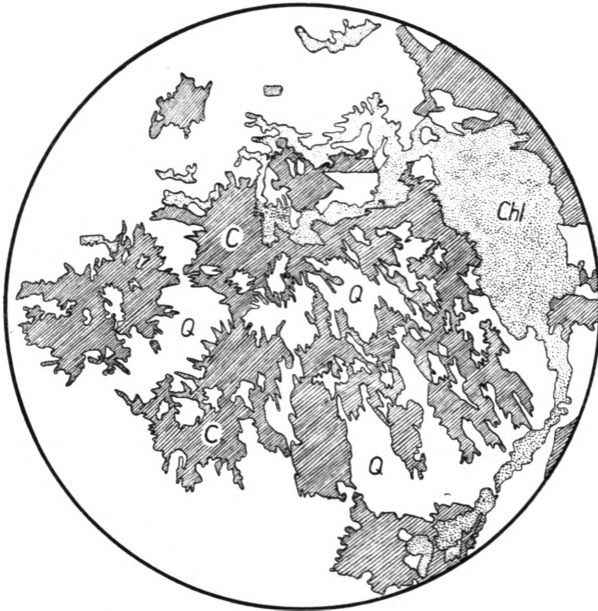


Abb. 5. Verwachsung von Calcit und Quarz. Skelettartig ausgebildeter Calcit, in den Hohlräumen Aggregat aus stengligem Quarz quer zur Stengelachse = c-Achse (Zone 6). Schliff 257 a. C = Calcit, Q = Quarz, Chl = Chlorit. Vergrößerung 25fach.



Abb. 6. Quarz, teilweise idiomorph begrenzt, mit orientiert eingelagertem Calcit. (Salband von Gang f.) Schliff 264 a. Q = Quarz, C = Calcit, Ab = Albit, M = Magnetit. Vergrößerung 110fach.

das Vierphasengleichgewicht der Reaktion  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  nicht erreicht worden ist, und daß die Paragenese einem relativ niedrigen Temperaturgebiet angehört.

Auch Strukturausbildungen, wie sie für die Paragenese Quarz + Chlorit in Abb. 7 wiedergegeben sind, sind nur bei

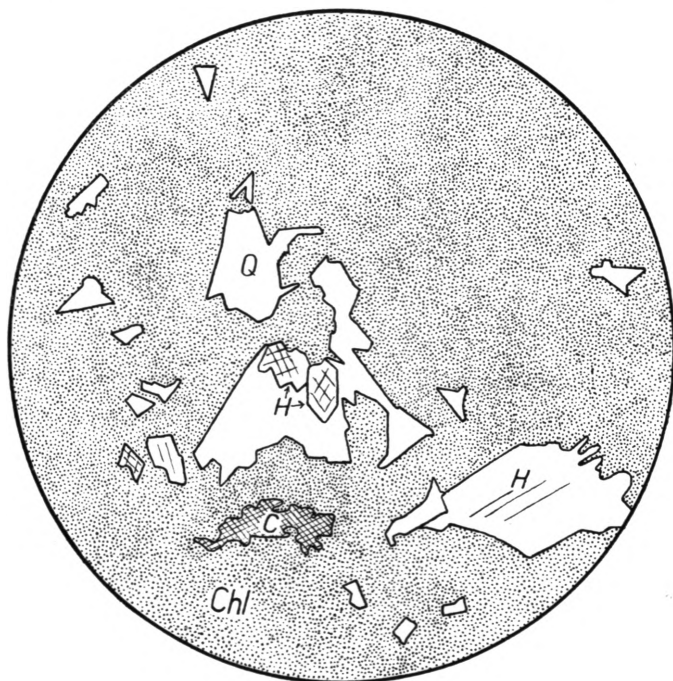


Abb. 7. Verwachsung von einheitlich orientiertem Quarz mit Chlorit (Zone 6). Schliff 257 a. Q = Quarz, Chl = Chlorit, H = Chlorit pseudomorph nach Hornblende, C = Calcit. Vergrößerung 35fach.

gleichzeitiger Kristallisation beider Komponenten zu verstehen. Die scharflinig und scharfeckig begrenzten Quarzeinschlüsse besitzen alle die gleiche optische Orientierung.

Den pneumatolytisch-hydrothermalen Charakter der hier behandelten Bildungen beweisen vor allem auch Verbreitung und Ausbildung des Albits in unserer Mineralparagenese. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Albit, der in den quarzreichen Adern meist nur in sehr kleinen Individuen vorkommt, in

Verbindung mit Calcit größere Kristalle bildet, daß also offenbar  $\text{CO}_2$  als Mineralisator wirkte. Auffallend ist die gleiche Begünstigung der Albitkristallisation in Verbindung mit Magnetit. Abb. 8 zeigt den Reichtum eines größeren Magnetitkristalls an gut ausgebildeten Albiten mit scharf verlaufenden Zwillingslamellen. Es ist immerhin zu bemerken,

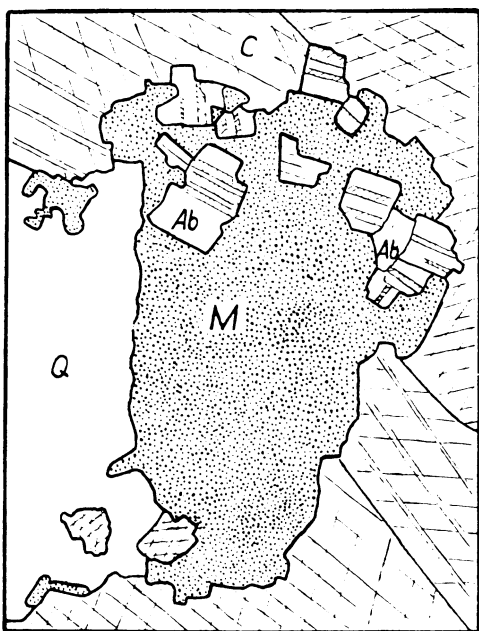


Abb. 8. Albitkristalle als Einschluß in kompaktem Magnetit und als Randbildung zwischen Magnetit und Calcit. (Salband von Gang f., Schliff 264 a. M = Magnetit, Ab = Albit. C = Calcit. Q = Quarz. Vergrößerung 112fach.

daß auch hier die Albite nur auf den an Calcit grenzenden Seiten des Magnetits ausgebildet sind.

Wenn wir nach V. M. Goldschmidt<sup>6</sup> zwischen normaler (ohne Stoffzufuhr) und pneumatolytischer (mit Stoffzufuhr) Kontaktmetamorphose unterscheiden, so lassen sich unsere Feststellungen dahin zusammenfassen, daß die normale Kontaktmetamorphose in den betrachteten Gesteinen gering ist — sie beschränkt sich im wesentlichen auf eine gewisse Härtung

<sup>6</sup> a. a. O. S. 119.

(Frittung) der umgebenden Gesteine und auf vereinzelte Neubildungen wie Titanit und Epidot —, daß dagegen der pneumatolytischen Kontaktmetamorphose eine beträchtliche Rolle zukommt. Ihr sind nicht nur die zahlreichen, schon äußerlich auffallenden Adern und Schlieren zuzuschreiben, sondern auch die mehr oder weniger starke Verkieselung der benachbarten erzreichen Zonen. Daß diese nicht als normale, sondern als pneumatolytische Kontaktwirkung aufzufassen ist, das beweist die Durchtrümerung der verkieselten Zonen mit zahllosen feinsten Quarzäderchen, beweist insbesondere die Gegenwart des Albits in diesen Quarzäderchen, oder gar dessen gelegentliche fast selbständige Aderfüllung.

Charakteristisch für diese pneumatolytische Kontaktwirkung ist vor allem die Calcitbildung. Diese unterscheidet den hier betrachteten Vorgang grundsätzlich von der sog. metasomatischen Pneumatolyse<sup>7</sup>, die eine Verdrängung des Calcits kennzeichnet. In unserm Fall ist vielmehr anzunehmen, daß in unbekannter Tiefe reichliche Calcitmengen vom Magma eingeschmolzen und dadurch die erste Voraussetzung für die spätere Neubildung von Calcit geschaffen wurde. Eine Art metasomatischer Pneumatolyse dürfen wir vielleicht für die Beobachtungen in den gelegentlichen Mandeln der Eruptivgänge annehmen, die der Annahme einer Verdrängung des Calcits durch Eisenhydroxyde, Chlorit, Quarz und Albit nicht widersprechen.

Aus der Art der Mineralbildung in den Adern, aus der Paragenese Calcit + Quarz und aus der Bildung von Chlorit folgt ferner, daß wir es mit einem relativ späten Stadium der Pneumatolyse zu tun haben. Für ein höheres Temperaturgebiet, d. h. etwa in größeren Tiefen, läßt die gleiche Stoffkonzentration eine andersgeartete, durch Silikate gekennzeichnete Mineralassoziation erwarten.

### Genetische und Altersbeziehungen der Gesteine.

Das kleine, hier behandelte Profil spiegelt ein mannigfaltiges geologisches Geschehen wieder und gibt eine Vorstellung von der Kompliziertheit, mit der wir bei der Ver-

---

<sup>7</sup> V. M. Goldschmidt, a. a. O. S. 212.

folgung des eingangs gesteckten Zieles rechnen müssen. Aber mehr als diese Mannigfaltigkeit ist verwunderlich, wieviel davon dieser unscheinbare Aufschluß heute noch zu entziffern gestattet. Gestützt auf die Ergebnisse unserer Beobachtungen und Untersuchungen bleibt nun noch die Aufgabe, die im betrachteten Schichtenkomplex sich überdeckenden Phasen zu analysieren und in ihrem genetischen Verhältnis zueinander soweit als möglich klarzustellen.

Als erste Phase müssen wir die Entstehung des Keratophyrs ansehen. Keratophyre und Quarzporphyre repräsentieren nach unserer bisherigen Kenntnis die ältesten Eruptivgesteine im Lahn- und Dillgebiet. Die Keratophyre werden an die Basis des Oberen Mitteldevons gestellt, die Quarzporphyre sind älter als der mitteldevonische Schalstein, in dem sie als Einschlüsse gefunden wurden. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir dem Keratophyr im Schachtquerschlag nach Süden das gleiche Alter beimessen. Die porphyrische Ausbildung des liegenden (mit Bezug auf das Lager) sowie die weitgehend glasige Beschaffenheit des hangenden Keratophyrs (der Linsengesteine unseres Profils) bilden Anzeichen für dessen effusive Natur. Diese wird sichergestellt durch den Nachweis von Keratophyrtuff als Einschluß im Gang f. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Tuff eine dünne Lage über dem hangenden Keratophyr bildete, in die sich später das Magma des Ganges hineinquetschte. Wir haben keine sicheren Anhaltspunkte dafür, ob wir es mit einem einzigen oder mit mehreren Keratophyrergüssen zu tun haben, etwa einem mächtigeren liegenden und einem schwächeren hangenden. Aber auch im Fall letzterer Annahme steht so viel fest, daß es sich nur um Ergüsse des gleichen Magmas gehandelt haben kann.

Mit zu dieser ersten Phase können wir auch die Sphäroidbildung rechnen in der Ausbildung, wie sie uns jetzt noch im liegenden Keratophyr entgegentritt. Diese eigenartige Erscheinung besitzt unter den devonischen Eruptiven eine weite Verbreitung und ist seit langem bekannt, aber in ihren Ursachen noch ungeklärt. In der Regel sind es die Kerne, die sich schließlich durch größere Frische und Härte auszeichnen, während die Schalen nach außen in steigendem Maße ge-

schiefert und umgewandelt sind und den etwaigen späteren tektonischen Einwirkungen gegenüber als mobiles Zwischenmittel fungieren. Ich möchte glauben, daß diese schalige Umbildung mit einer Durchgasung während der pneumatolytischen Phase in Zusammenhang steht, daß also die das eben gebildete Gestein durchziehenden Gase eine in ihrer ersten Anlage durch die Abkühlung bedingte Absonderung als Zirkulationsweg benutzten und so das Gestein von außen nach innen zunehmend zersetzten. Die Verfolgung dieser Frage wird gleichfalls Aufgabe einer späteren Untersuchung sein.

Eine zweite Phase bildet die zonenweise Vererzung unserer Gesteine, über deren ursächlichen Zusammenhang und zeitliche Eingliederung sich hier nur soviel sagen läßt, daß sie älter sein muß als die Durchtrümerung der Gesteine mit leukokraten Eruptivgängen, die die vererzten Zonen durch Kontakt veränderten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte den auf die Lagerbildung bezüglichen Problemen nicht nachgegangen werden. Auf die beachtenswerte Verknüpfung zwischen der Verbreitung des Lagers und des hangenden Keratophyrs wurde bereits oben aufmerksam gemacht.

Einer dritten Phase gehört die Bildung der Masse des hangenden Diabas an. In ihm wurden jüngere Ganggesteine nicht beobachtet. Diese Tatsache, vor allem aber die scharfe Randbegrenzung, mit der Gang f der Diabasgrenze folgt, ganz im Gegensatz zum Verhalten der Gänge am und im liegenden Diabas, zwingen zu der Annahme, daß der hangende Diabas schon als fest geschlossene Masse vorlag zur Zeit des Aufdringens dieses leukokraten Magmas, das seinen Weg auf Zonen geringsten Widerstandes nahm, in die einheitliche, der Schwächezonen noch ermangelnde Diabasmasse aber nicht eindrang.

Gestaltung und Anordnung der Linsen in den Zonen 1 bis 7 unseres Profils können nur dem Einfluß richtender Kräfte zugeschrieben werden. Es muß also eine Phase tektonischer Bewegungen angenommen werden. Es ist möglich, daß eine solche im Zusammenhang mit der Diabaseruption erfolgte oder gar schon den Auftakt zu ihr bildete oder aber ihr in weiterem Abstand folgte. Eine Tatsache scheint mir jeden-

falls die Annahme tangential wirkender Druckkräfte von stärkerem Ausmaß auszuschließen: die Lokalisierung feststellbarer Druckwirkungen. Weder die Keratophyrmasse im Liegenden, noch die Diabasmasse im Hangenden zeigen in der Beschaffenheit ihres Mineralbestandes nennenswerte Druckwirkungen. Solche beschränken sich auf das kurze Stück (ca. 25—30 m) zwischen Lager und hangendem Diabas. Im übrigen scheinen eher Zerrungen und radiale Bewegungen in dem betrachteten Bereich zur Auslösung gekommen zu sein. Immerhin, zeitweilig und lokal müssen Druckkräfte gewirkt haben, und wir wollen sie als eine vierte Phase hier aussondern ohne Rücksicht auf die Möglichkeit eines engeren Zusammenhangs mit der vorgenannten dritten oder mit der folgenden fünften Phase.

In diese fünfte Phase stellen wir die Bildung des liegenden Diabas, dem nach seinem Verhalten gegenüber den Ganggesteinen sicher ein jüngerer Alter zuzusprechen ist als dem hangenden Diabas. Das bedeutet aber, daß der liegende Diabas an der vorliegenden Stelle zweifellos intrusiver Natur ist. Für ihn trifft also die Auffassung sicher zu, die H. Richter neuerdings mit Bezug auf alle Diabase im Lahn-Dillgebiet vertritt<sup>8</sup>. Eine diesbezügliche Entscheidung beim hangenden Diabas läßt sich an Hand unseres Profils nicht treffen, da sich zwischen Diabas und älteren Keratophyr ein junger Eruptivgang (f) eingeschoben hat. Die Intrusion des liegenden Diabas ist nur wenig früher erfolgt als die der leukokraten Gänge, sein Magma war noch nicht völlig erstarrt, so daß sich die Grenzen zwischen ihm und dem nachdringenden sauren Magma stark verwischen konnten (vgl. Analyse VIII).

Die Durchtrümerung der älteren Keratophyre und des liegenden Diabas mit Eruptivgängen gehört einer sechsten Phase an. Wenn auch für diese Ganggesteine eine stratigraphische Altersfestlegung zunächst nicht möglich ist, so folgt doch aus ihrem Verhalten gegenüber den verschiedenen Begleitgesteinen, daß ihnen das relativ jüngste Alter innerhalb unserer Schichtenfolge zukommt. Die genetischen Beziehungen dieser Gesteine mußten vorläufig noch ungeklärt bleiben.

<sup>8</sup> Internationale Bergwirtschaft und Bergtechnik, 23. 1930. Nr. 5 und 6.



Immerhin können wir doch in einem gewissen Sinne von einem Wiederaufleben der leukokraten Magmenentwicklung des frühen Obermitteldevons sprechen, denn so viel dürfte doch aus dem Chemismus und Mineralbestand dieser Gesteine hervorgehen, daß sich ein alkalireiches saures Magma an ihrem Zustandekommen wesentlich beteiligte.

Im Gefolge dieser abermaligen liquidmagmatischen Phase traten nochmals tektonische Bewegungen (Verschiebung der Linsenstellung in Zone 6) auf, verbunden mit Zerrung, Auflockerung und Spaltenbildung. Auf diesen Spalten stiegen dann als letzte Phase magmatischer Tätigkeit leichtflüchtige und leichtlösliche Magmenanteile hoch und füllten sie mit ihren Ausscheidungen, Calcit, Quarz, Chlorit und Albit, ganz oder teilweise. Über den Zeitpunkt dieser Pneumatolyse können wir gleichfalls noch nichts aussagen. Nur so viel steht fest, daß die zurzeit aufgeschlossenen Teile des Aufstiegswegs einem späten, ausklingenden Stadium der pneumatolytischen Phase überhaupt entsprechen.

Institut für Mineralogie und Petrographie Gießen,  
Dezember 1930.

## Tafelerklärungen.

### Tafel XVII.

- Fig. 1. Partie zwischen Eruptivgang f (oben) und Zone 4 (unten). Im Eruptivgang pneumatolytisch-hydrothermale Adern und Nester von Calcit + Quarz + Albit. Im Kontakt mit dem Eruptivgang Keratophyrtuff (dunkle Partie, am stärksten in der linken Bildhälfte entwickelt). In der Bilddiagonalen (SO—NW) Bereich der Bewegungs- und Auflockerungszone 6 mit eng gelagerten, kleinen hellen Linsen und durchzogen von Aderbündeln pneumatolytisch-hydrothermaler Natur. Maßstab 1 : 5.
- „ 2. Form und Lagerung der hellen Linsen in Zone 7. Unten pneumatolytisch-hydrothermale Aderstränge aus Zone 6. Maßstab 1 : 2.

**Tafel XVIII.**

- Fig. 1. Form und Anordnung der Linsen in der schwach vererzten Zone 4.  
 „ 2. Gangende des Eruptivgangs b (an der Grenze Zone 1: Zone 2), aufgelöst in z. T. nebeneinander geschobene Fetzen. Maßstab 1 : 10.

**Tafel XIX.**

- Fig. 1. Beiderseits abgequetschtes, darmähnliches Stück eines Eruptivganges innerhalb der Zone 5. Maßstab 1 : 16.  
 „ 2. Ende des Gangstückes der Fig. 1. Untere Bildhälfte zeigt deutlich die abweichende Linsenanordnung in Zone 6, sowie einzelne pneumatolytisch-hydrothermale Aderstränge innerhalb Zone 6. Maßstab 1 : 10.

**Tafel XX.**

- Fig. 1. Sphäroidische Ausbildung des „Schalsteins“ zwischen 2 Lager-schollen des I. Hangenden Lagers auf der 250 m-Sohle Westfeld, am vorletzten Querschlag in Richtung auf Feld „Dessau“. (Phot. H. Richter.) Maßstab etwa 1 : 15.  
 „ 2. Einzelne Sphäroide aus dem „Schalstein“ im Liegenden des I. Hangenden Lagers 250 m-Sohle Westfeld, Querschlag 9. (Phot. H. Richter.) Maßstab etwa 1 : 15.

**Tafel XXI.**

- Fig. 1. Grundmasse des Keratophyrs im Liegenden. Schliff 278. Nicols  $\parallel$ . Vergrößerung 75fach.  
 „ 2. Grundmasse einer hellen Linse aus Zone 7. Schliff 258. Nicols  $\parallel$ . Vergrößerung 100fach.  
 „ 3. Grundmasse einer dunkeln (vererzten) Linse aus Zone 4. Schliff 73. Nicols  $\perp$ . Vergrößerung 100fach.  
 „ 4. Grundmasse einer hellen Linse aus Zone 7 mit (dunkeln) Schlieren von Keratophyrtuff. Schliff 79. Nicols  $\perp$ . Vergrößerung 60fach.

**Tafel XXII.**

- Fig. 1. Keratophyr-Schalstein (Keratophyr mit Schalsteinhabitus) im Liegenden mit Einsprenglingen von Kalifeldspat und blasig-schlieriger Grundmasse. Schliff 275. Nicols  $\perp$ . Vergrößerung 25fach.  
 „ 2. Mandel im Gestein des Eruptivganges b, erfüllt mit unregelmäßig begrenztem Calcit, (wenig) Quarz und idiomorphem Albit, umgeben von einer schmalen Erzzone. Schliff 59. Nicols  $\times$ . Vergrößerung 215fach.

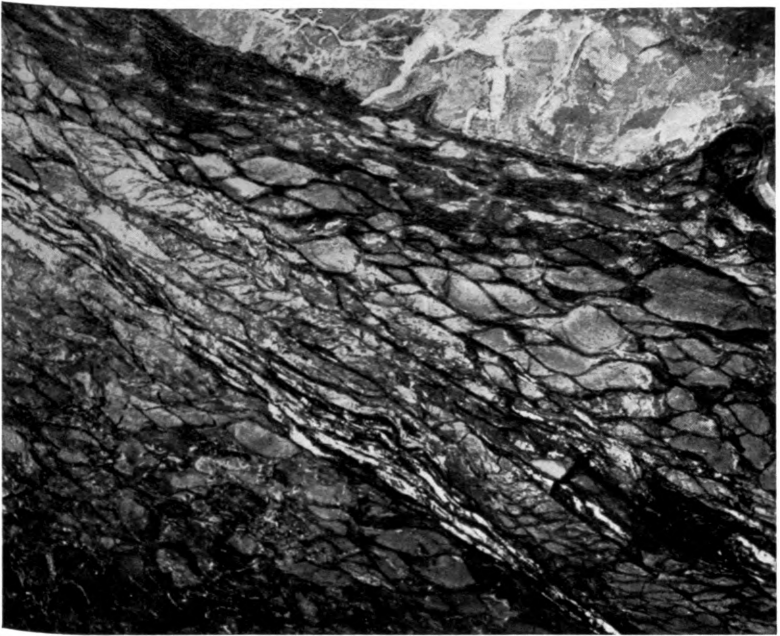


Fig. 1.

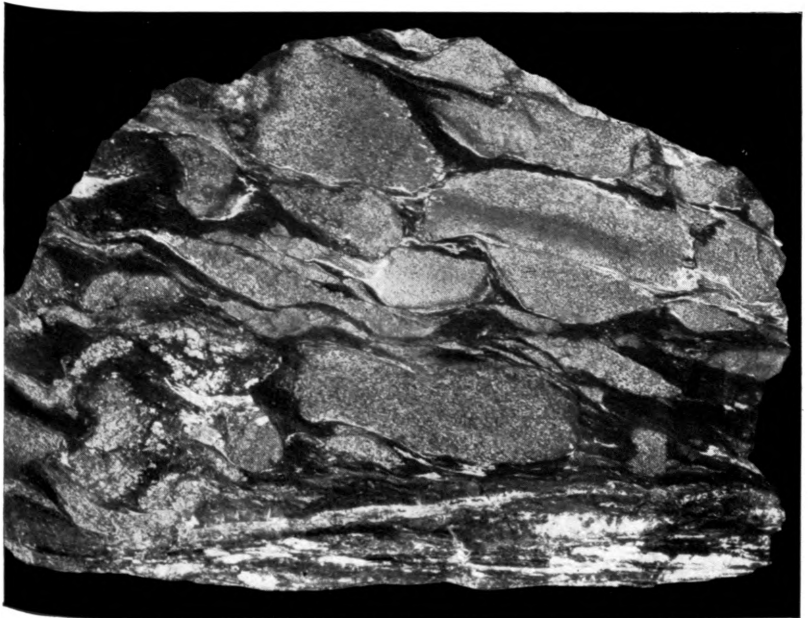


Fig. 2.



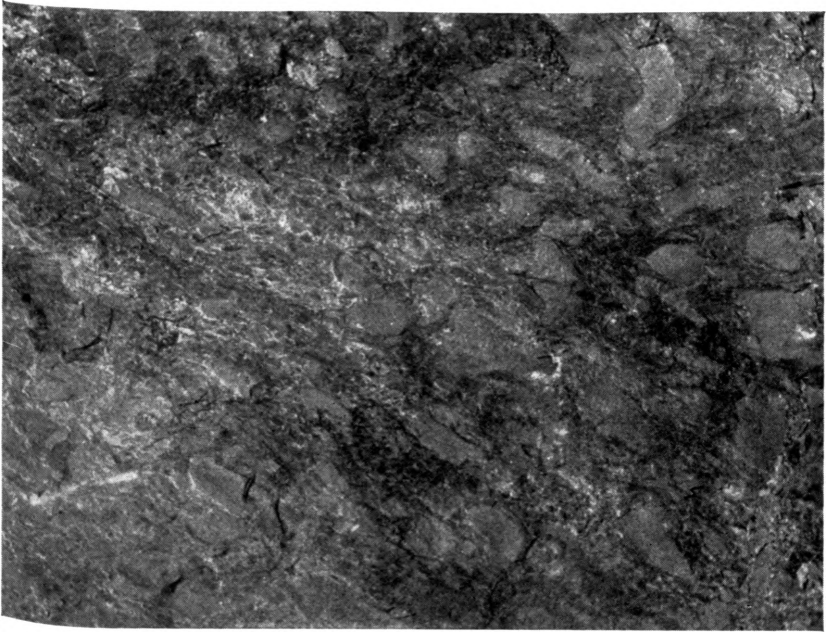


Fig. 1.



Fig. 2.





Fig. 1.



Fig. 2.





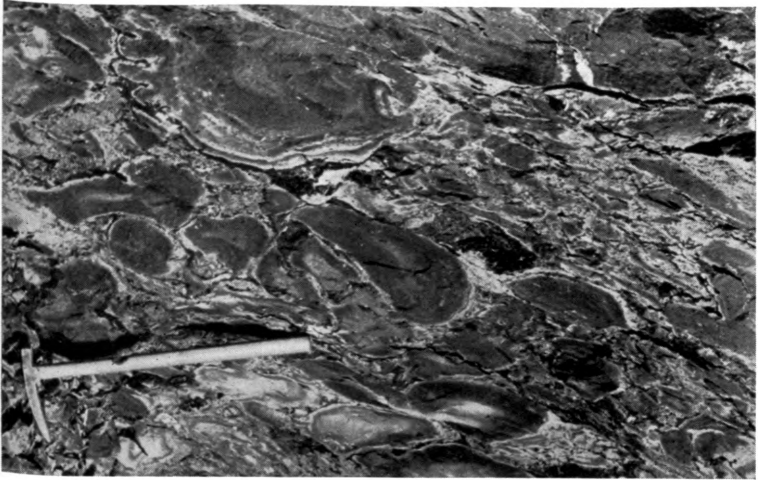


Fig. 1.



Fig. 2.





Fig. 1.

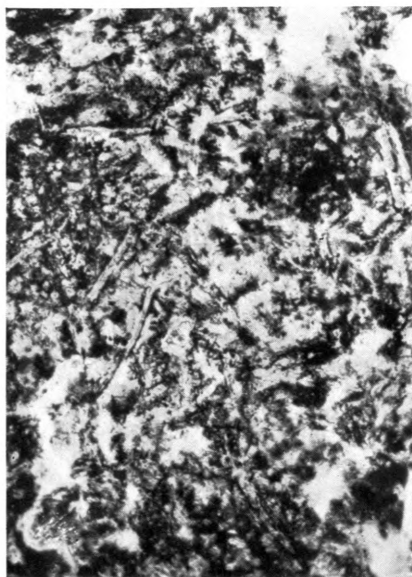


Fig. 2.



Fig. 3.

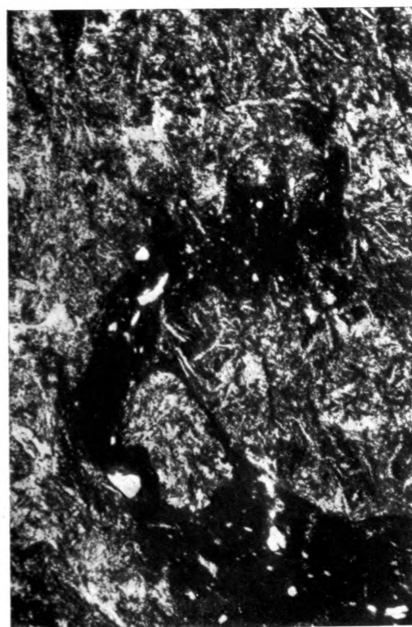


Fig. 4.



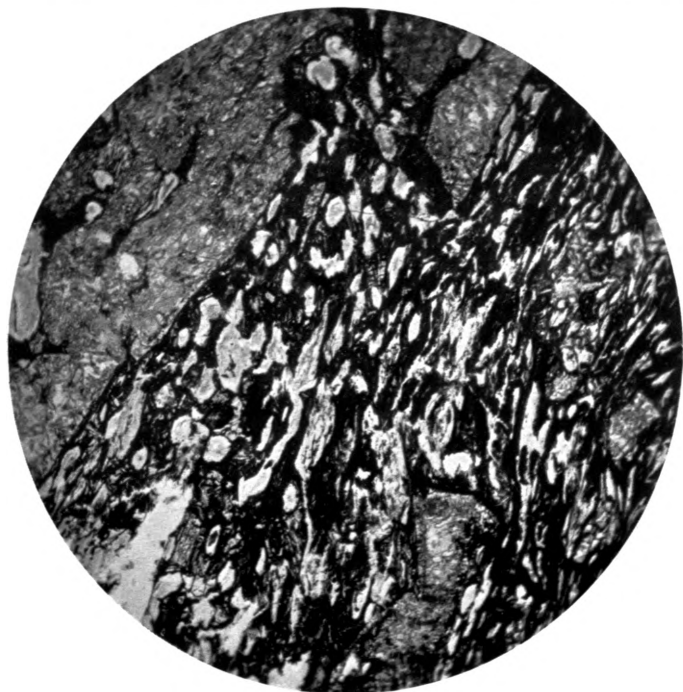


Fig. 1.



Fig. 2.



## Über den Hornblendebasalt von Mitlechtern im Odenwald.

Von

G. KLEMM.

Mit Taf. XXIII.

---

Unter den basaltischen Gesteinen des Odenwaldes befindet sich eine Gruppe, die sich durch Hornblendeführung auszeichnet. Vertreter derselben sind bis jetzt auf den Blättern Lindenfels und Neustadt-Obernburg der geologischen Karte von Hessen im Maßstabe 1 : 25 000 bekannt geworden. Ihnen ähnelt bis zu einem gewissen Grade ein Gestein vom „Neuen Bornwalde“ bei Sprendlingen (Blatt Neu-Isenburg) und andere aus der Gegend von Offenthal und Messel (Blatt Messel) (1). Am besten aufgeschlossen ist unter den Hornblendebasalten des Blattes Lindenfels der hier etwas näher zu besprechende von Mitlechtern, der zuerst von Seibert (2) erwähnt worden ist. Später hat Lepsius (3) eine Analyse desselben veröffentlicht und ihn kurz besprochen. Chelius (4) widmete diesem Gestein einige Zeilen und später hat v. Kraatz-Koschlau (5) ihn chemisch und petrographisch untersucht. Hierzu hat sich dann Chelius (6) nochmals kurz geäußert.

Die hier aufgezählten Beobachter haben den Mitlechterner Basalt als Gang aufgefaßt, und so hat ihn auch Chelius auf Blatt Lindenfels dargestellt. Er ist aber zweifellos ein kleiner, senkrecht aufsetzender Schlot, der bis gegen Ende vorigen Jahrhunderts in einem Steinbruche zur Gewinnung von Straßenschotter abgebaut wurde. Dieser Steinbruch befindet sich auf einer kleinen Kuppe, die etwa 40 m über die Sohle des Lörzenbachtals ansteigt und nach Süden hin mit der Hochfläche des Hornblendegranitgebietes zusammenhängt. Der vormalige Bruch ist jetzt ebenso wie seine Umgebung mit

jungem Mischwald aufgeforstet und nur noch ein Teil seiner Ostwand ist der Beobachtung zugänglich. Man kann daher die Grenzen des Basaltes gegen den Hornblendegranit nicht genau feststellen. Es ergibt sich aber bei der Begehung des Geländes, daß das Basaltvorkommen rings von Hornblendegranit umgeben ist, und daß sich nach keiner Richtung hin eine Fortsetzung des angeblichen Ganges feststellen läßt. Es scheint vielmehr ein kleiner elliptisch umrandeter Schlot zu sein, dessen große Achse, die sich in NO—ONO-Richtung zu erstrecken scheint, nicht mehr als 100 m messen kann, die kleine Achse vielleicht 30—40 m.

Vor der Aufforstung des Bruches, die vor etwa 20 Jahren erfolgt sein mag, konnte man an seiner jetzt ganz verschütteten Nordwand ein Profil sehen, das nach einer photographischen Aufnahme des Verf.'s auf Taf. XXIII Bild 1 wiedergegeben ist. Man sah damals die Grenze zwischen Basalt und Granit gut aufgeschlossen. Ersterer zeigte plattige Absonderung und eine etwa ein halbes Meter starke, oben keulig verdickte Apophyse im Granit. Jetzt ist nur noch die Ostwand des vormaligen Bruches sichtbar. Der Basalt ist hier bis auf einige noch feste Knollen völlig vergrust. Das Korn ist hier durchschnittlich etwa 0,5 mm. An der Grenze gegen den Granit wird es ganz dicht. Etwa 50 m östlich von diesem Aufschluß ist Basalt in einem kleinen nur etwa 1 m tiefen Versuchsschurf noch ziemlich frisch anstehend zu sehen. Im vergrusten Basalt des vormaligen Hauptbruches setzen etwa 20 dünne Äderchen eines etwas gröberkörnigen Gesteines auf, das sich mit lichterer Farbe deutlich vom Basalt abhebt. Diese Äderchen (vgl. Bild 2) haben vorwiegend ziemlich flachen Verlauf, einige aber stehen fast seiger. Sie schwanken in ihrer Dicke von wenigen Millimetern bis zu etwa 0,1 m. Im Vergleich mit ihrem Nebengestein sind sie noch recht frisch und zeigen bis zu 10 mm lange Hornblendenadeln.

Das Hauptgestein des Bruches ist dunkelgrau bis schwarz. Aus seiner Hauptmasse heben sich vereinzelt bis über 1 cm große Augite und Olivine heraus. Die Gemengteile dieses normalen Basaltes sind der Menge nach: Augit, Olivin, Hornblende, Nephelin, Feldspat, Biotit, Magnetit; ferner Apatit, Perowskit, Spinell und als Ausfüllung von Blasträumen Zeolithe.



Die Reihenfolge der Ausscheidung ist: Olivin, Augiteinsprenglinge, Hornblende, Biotit, Grundmassenaugite, Nephelin und Feldspat. Sehr alte Ausscheidungen sind Magneteisenerz und Perowskit. Glas scheint nur in Form kleiner Einschlüsse, besonders im Augit vorhanden zu sein, außerdem im Kontakt mit dem Nebengestein, dem Hornblendegranit.

Olivin ist nur teilweise in gut ausgebildeten Kristallen vorhanden. Viele seiner Körner sind unzweifelhaft nach ihrer Ausbildung wieder vom Schmelzflusse angefressen worden. Es finden sich in ihnen nur spärliche Glaseinschlüsse und winzige Oktaederchen von bräunlichem Spinell, selten Einschlüsse von Enstatit und von Augit.

Die Ausscheidung der Augite verteilt sich über einen langen Zeitraum und es ist keine scharfe Grenze zwischen Einsprenglingen und Grundmassenaugiten vorhanden. Die größeren Einsprenglinge sind nicht selten rings von Kristallflächen begrenzt. Viele Augite haben einen fast farblosen Kern, der ohne scharfe Grenze in eine hellviolettbraune Randzone übergeht. Andere aber haben einen aus mehreren Teilkörnern von bisweilen ganz verschiedener Orientierung aufgebauten Kern. Oft zerfallen im polarisierten Lichte die größeren Augite in mehrere ganz verschieden gelagerte Teilkörner. Zonarer Bau ist bei den Augiteinsprenglingen sehr verbreitet, während er bei den kleinen Augiten der Grundmasse fehlt. Die Auslöschungsschiefe auf (010) beträgt nach v. Kraatz im Kern zwischen  $40\text{--}45^\circ$  in der Randzone nur etwa  $35^\circ$ . Zwillingbildungen nach (100) sind häufig, solche nach (001), die Chelius angibt, konnten nicht festgestellt werden. Der Verwitterung leistet der Augit sehr starken Widerstand, so daß man im völlig vergrusteten Basalt noch zahlreiche, völlig frische und scharfflächige Augitkristalle findet. Von konzentrierter Flußsäure werden sie nur langsam angegriffen. Als Einschluß im Augit findet sich oft Enstatit, dessen Körner meist von einer trüben, oft verhältnismäßig breiten Randzone umgeben sind. Manche Enstatiteinschlüsse sind von radial gestellten Augitsäulchen umgeben. Andere Augite haben große dunkle Kerne, die mit zahllosen Glaseinschlüssen erfüllt sind. In anderen finden sich sehr zahlreiche Gasporen und feinsten Eisenerzstaub. Es handelt sich hierbei offenbar um ältere

Ausscheidungen des Magmas, die später angeschmolzen und dann von jüngerem Augit umhüllt wurden.

Außer diesen Einschlüssen finden sich im Augit, allerdings nicht sehr häufig, auch Hornblendenädelchen und oft ist der Augit randlich mit Hornblende parallel verwachsen. Es hat also die Ausscheidung der Hornblende gegen Ende der Ausscheidung der größeren Augite begonnen, fällt aber in der Hauptsache in die Zeit unmittelbar nach der Ausscheidung der Augiteinsprenglinge. Ein großer Teil der Hornblende ist in recht unregelmäßigen Fetzen ausgeschieden, ein anderer dagegen in gut ausgebildeten Säulchen, die nur in der Prismenzone, nicht aber in der vertikalen Endigung gut begrenzt sind. Nach dem Granitkontakt hin nimmt die Menge der Hornblende entschieden ab; es finden sich aber auch da unzweifelhaft einige Hornblendeprismen.

Biotit ist wohl überall im Basalt enthalten, meist in recht unregelmäßigen Fetzen, teils aber auch in regelmäßigen sechsseitigen Blättchen.

Die farblose Grundmasse des Basaltes besteht aus Nephelin und Feldspat, die beide fast überall völlig zersetzt sind. Der Nephelin bildet nie selbständig umgrenzte Kristalle. Sehr oft ist er in ein verworren faseriges Aggregat von Spreustein umgewandelt. Auch der Feldspat tritt ohne selbständige Umgrenzung auf, lediglich als Zwischenklemmungsmasse.

Apatit in wohlbegrenzten langgestreckten Nadelchen ist ziemlich verbreitet, wie auch der Phosphorsäuregehalt der Analyse 3 von 1,23 % zeigt.

Das Magneteisenerz ist namentlich in der Randzone sehr reichlich vorhanden. Perowskit findet sich nicht in allen Schliften. Er erscheint auch hier in stark zerfressenen Körnern von ziemlich dunkelgelber Farbe mit dickem schwarzem Rande.

In der Randzone des Basaltes, weit seltener auch in dem Innern des Schlotes, finden sich Blasenräume, die mit einem strahligen, farblosen Zeolith ausgefüllt sind. Er hat anscheinend gerade Auslöschung und positiven Charakter der Hauptzone, dürfte also wohl Natrolith sein. Bisweilen bildet er auch nur den Kern eines Blasenraumes, dessen Randzone aus Analcim

besteht. Die Veränderung des Hornblendegranites im Kontakt mit dem Basalt haben schon v. Kraatz und Chelius kurz besprochen. Die Angaben des ersteren Forschers sind bedeutend richtiger, als die späteren Ausführungen von Chelius.

Es sind höchst auffällige Mischgesteine von Granit und Basalt entstanden. Die Gemengteile des Granites sind zum Teil aus ihrem Verbande losgerissen worden und der sie umgebende Basalt besteht aus einer dunklen, durch zahllose Magneteisenstäubchen fast undurchsichtig gewordenen Glasmasse. An anderen Stellen fehlt diese Anreicherung opaker Erzteilchen und es liegt ein Haufwerk sehr kleiner, oft sehr regelmäßiger Augitsäulchen vor. An vielen Stellen findet sich farbloses oder gelbliches Glas. Es enthält oft dünne opake Trichite und manchmal Schlieren, die aus winzigen senkrecht zur Wand gestellten, lebhaft doppelbrechenden Fäserchen bestehen. Die Feldspäte des Granites sind oft zerspritzt, sonst aber wenig verändert, während die Quarze oft stark angeschmolzen sind und wie angefressene Porphy Quarze aussehen. Sehr stark verändert sind die Biotite, die durch zahllose winzige opake Körnchen fast undurchsichtig geworden sind, und — entgegen den Angaben von Chelius — die Titanite des Granites, welche sehr oft dicke schwarze Säume erhalten haben.

Der Mitlechterner Basalt ist bis Ende vorigen Jahrhunderts als Straßenschotter abgebaut worden, der sich auch anscheinend auf der vielbefahrenen Straße von Heppenheim nach Fürth gut bewährt hat. Daß er in keiner Weise zu Sonnenbrand neigt, kann man an den in der Umgebung des Bruches reichlich herumliegenden Basaltstücken sehen, die noch durchaus fest sind. Der auffällig hohe Verwitterungsgrad des Basaltes an der jetzt noch frei liegenden Bruchwand dürfte wohl auf eine zurzeit allerdings nicht nachweisbare Kluft zurückzuführen sein.

Die durch ihre helleren Farben auffallenden jüngeren Trümchen (vgl. Abb. 2) waren ursprünglich stets fest mit dem Hauptgestein verwachsen, sind aber jetzt durch dessen Zersetzung fast überall von ihm losgelöst und in eckige oder rundliche Knollen zerfallen. Zerschlägt man solche, so sieht

man, daß sie im Innern noch dunkel gefärbt sind. Auch erkennt man, daß sie stark schlierige Beschaffenheit haben.

Sie setzen sich aus denselben Gemengteilen zusammen, wie die Hauptmasse des Basaltes, enthalten aber weit weniger Augit, dafür aber mehr Hornblende und Feldspat. Das Pulver des Gesteines gelatiniert stark mit Salzsäure, was bei dem Fehlen von Olivin auf reichliche Anwesenheit von Nephelin schließen läßt.

Das Dünnschliffbild dieser Äderchen ist wechselvoll. Sie setzen sich zusammen aus Feldspat, Nephelin, Hornblende, Augit, Biotit, Apatit und meist spärlichem Erz. Nicht häufig sind von Natrolith erfüllte Blasenräume.

Der Nephelin findet sich manchmal hier in Körnern, die nach selbstständiger Begrenzung streben, aber doch nie deutliche Kristallform annehmen. Dasselbe gilt auch von den Feldspäten, während Hornblende, Augit, Biotit und Apatit meist regelmäßige Begrenzung haben. Augit ist hier bedeutend seltener, als im Hauptgestein und fehlt in manchen Schliffen ganz. Die Hornblendensind dieselben wie im Basalt. Sie lassen sich zwar durch starke Salzsäure aus Stücken dieser Trümchen isolieren, sind aber für goniometrische Untersuchungen zu rau auf ihrer Oberfläche. Die Feldspäte der Basalttrümchen sind zwar z. T. wesentlich frischer als die des Hauptgesteines, aber sie sind, abgesehen von ihrer Größe, auch fast alle voll von Einschlüssen von Hornblende in größeren Nadeln und kleineren Fetzen, Apatit und farblosen nicht näher bestimmbar Nadeln von vierseitigem oder ganz unregelmäßigem Querschnitt, der in vielen Fällen nur einen Durchmesser von 1  $\mu$  hat. Daher sind diese Nadelchen nicht näher bestimmbar. Die Feldspäte sind wegen dieses großen Reichtums an fremden Einschlüssen und wegen ihrer immerhin geringen Abmessungen nicht geeignet für die Untersuchung auf dem U-Tisch. An einem nach dem Albitgesetz verzwillingten Feldspat konnte eine fast symmetrische Auslöschung von 24—26° gemessen werden, die wohl auf Labradorit deutet. Die Glimmer der Trümchen sind sämtlich kaustisch verändert, völlig opak geworden.

Diese jüngeren, heller gefärbten Trümchen im Mitlechterner Basalt sind zweifellos Analoga zu den von Chelius im Basalte

des Roßberges bei Darmstadt beobachteten Adern von Nephelinit. Der Gegensatz zwischen dem Hauptgestein des Mitlechterner Schlotens und den in ihm aufsetzenden jüngeren Trümchen tritt auch in der Verschiedenheit der Dichte beider Gesteinsarten hervor, die je an 6 Gesteinssplittern auf der Westphalschen Waage untersucht wurde: Hauptgestein  $D = 3,032 - 2,945$ ; Mittel 2,978. Jüngere Trümchen  $D = 2,741 - 2,627$ ; Mittel 2,678.

	Gewichtsprocente.						
	1.	2.	2a.	3.	4.	5.	6.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	42,959	40,19	—	41,48	43,43	58,44	61,33
TiO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	2,07	1,94	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,053	11,91	—	12,20	17,83	16,77	16,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,290	12,82	} 6,24 6,63	3,64	2,29	3,67	3,34
FeO . . . . .	9,115	—		6,31	4,42	2,75	3,00
MnO . . . . .	—	Spur	—	0,16	0,16	Spur	Spur
MgO . . . . .	8,093	12,67	—	13,25	5,07	4,63	5,73
CaO . . . . .	12,791	13,13	—	12,54	10,27	4,64	5,45
Na <sub>2</sub> O . . . . .	4,917	2,90	—	1,75	2,69	2,62	2,32
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,627	2,34	—	1,66	3,16	4,35	3,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	—	—	1,23	2,24	—	—
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,732	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	0,21	0,24	—	—
H <sub>2</sub> O + . . . . .	} 3,439	} 4,19	—	3,34	5,35	} 3,02	} 0,85
H <sub>2</sub> O — . . . . .			—	0,24	0,77		
Summe . . . . .	100,016	100,15	—	100,26 <sup>1</sup>	99,92 <sup>2</sup>	100,89	100,41

1. Basalt, Mitlechtern. Analytiker Reinhardt. Mitgeteilt von Lepsius. Notizbl. Darmstadt. 4. Folge. Heft 12. S. 22. 1881.
2. Desgleichen. Analytiker v. Kraatz-Koschlau. Notizbl. Darmstadt. 4. Folge. Heft 17. S. 26. 1896.
- 2a. Getrennte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und FeO-Bestimmung in 2.
3. Hornblendebasalt Mitlechtern.
4. Lichteres Trümchen aus 3. 3. und 4.: Chem. Prüfungsstation Darmstadt. Analytiker: Schäffer.
5. Injizierter Hornblendegranit. Mitlechtern.
6. Unveränderter Hornblendegranit. Mitlechtern.
5. und 6. Analytiker v. Kraatz. Am gleichen Orte wie 2.

<sup>1</sup> Einschließlich 0,21 % FeS<sub>2</sub>, abzügl. 0,03 % O für S<sub>2</sub>. Spuren von Ba, Cl.

<sup>2</sup> Einschließlich 0,07 % FeS<sub>2</sub>, abzügl. 0,01 % O für S<sub>2</sub>. Spuren von Ba, Cl.





Fig. 1.

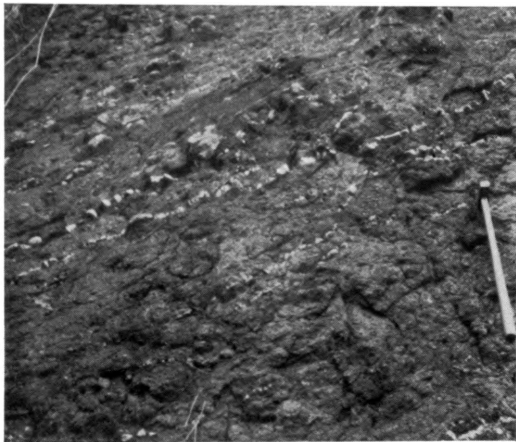


Fig. 2.





## Zur Petrographie des Silvrettakristallins.

Von

O. H. ERDMANNSDÖRFFER.

Mit 4 Textabbildungen.

## I. Einleitung.

Über die auf österreichisches Gebiet fallenden Gesteine der oberostalpinen Silvrettadecke ist bisher noch wenig veröffentlicht worden. Die anstoßenden Schweizerberge sind zum Teil bearbeitet, besonders von Streckeisen (1, vgl. auch die

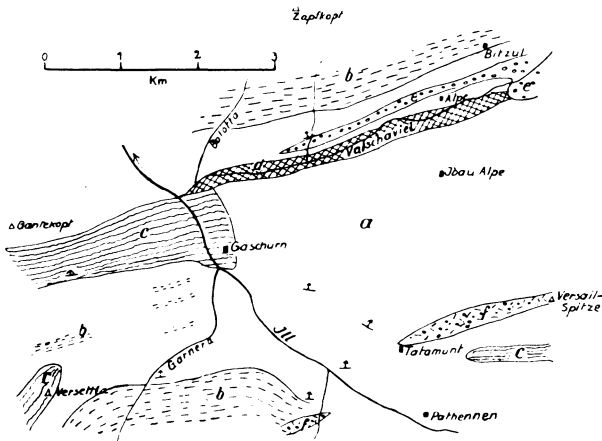


Abb. 1. Geologische Skizze der Umgebung von Gaschurn.

dortigen Literaturangaben); Blumenthal (2), der einen Teil des hier behandelten Gebietes mit darstellt, geht mehr von tektonischen Gesichtspunkten aus, Hammer hat die östlich anstoßenden Gebiete kartiert (3).

Die nachfolgenden Zeilen geben einige Einzelheiten, die im Zusammenhang mit anderen Arbeiten gewonnen wurden. Ausgangspunkt ist die Gegend des oberen Montafons, speziell die Umgebung von Gaschurn (Abb. 1).

Das Silvrettakristallin und die wahrscheinlich etwas jüngere Öztaler Decke sind nach Heim, Staub u. a. als riesige starre Massen auf die darunterliegenden unterostalpinen Deckengebiete überschoben worden. Ihr tektonischer Innenbau ist alt („herzynisch“) und durch die jungtertiäre Alpenfaltung, abgesehen von gewissen mylonitisierten Randteilen, nur unwesentlich beeinflußt worden. Nach Blumenthal ist die Gesteinsreihenfolge vom Liegenden aus:

Augengneise („Garneragneise“).

Feinflaserige Biotit- und Hornblendegneise („Älpeltiserie“),

Zone der amphibolitischen Gesteine,

Glimmer- und Granatglimmerschiefer.

## II. Petrographie.

### 1. Die Biotitgneise und Glimmerschiefer.

Die Gesteine dieser Gruppe (in Abb. 1 mit a bezeichnet) bilden mit ihren Einlagerungen von Quarziten und spärlichen Amphiboliten sowie Übergängen zu glimmerschieferähnlichen Gneisen einen mächtigen Komplex von vorwiegenden Paragesteinen (vgl. die Analysen bei Streckeisen [1]). Die Mineralzusammensetzung ist sehr einförmig: Plagioklas vorwiegend nach Periklin — weniger nach Albitgesetz verzwillingt, z. T. von regellos gestalteten und orientierten groben Mikroklinlamellen durchsetzt. Die Zusammensetzung ist, besonders in den Quarziten, sehr genau  $An_3$ , wechselt aber sonst von  $An_{10}$ — $An_{20}$ . Mikroklin ist auch außerhalb der Injektionszonen weit verbreitet. Biotit, Muscovit ( $2E = 70^\circ$ ), Chlorit besonders in stärker gestauchten Teilen, viel Quarz, Granat besonders in den Quarziten und die üblichen Übergemengteile.

Die vereinzelt dünnen schichtartig eingelagerten Amphibolite haben als einzigen Feldspat Albit: bisweilen führen sie Quarz-Epidotfelslagen. Epidot opt. — mit  $\gamma-a = 0.016$  (gem.),  $\beta-a = 0.006$  (gem.),  $\gamma-\beta = 0.010$  (ber.).

Glimmerschiefer (c in Abb. 1) mit spärlichem Granat-Stauroolith- und Disthengehalt beginnen im Bereich der Tafamunter Injektionszone, nehmen aber nach O (Verbellenbach, Zeinisjoch) an Mächtigkeit und Mineralführung zu.

Muscovit mit  $2E = 60^{\circ}$ ,  $\beta \sim 1.60$ . Über ihr Vorkommen in dem nach N hin plötzlich — wahrscheinlich unter den Gneismassen des nördlichen Illufers — verschwindenden Zuges Gantekopf—Gaschurn vgl. Blumenthal (2). Die hier an Quarzlinsen gebundenen Andalusitprismen erreichen 25 cm Länge.

## 2. Hornfelsgneise.

Dies sehr charakteristische Gestein (d in Abb. 1) setzt in einem langgestreckten schmalen Zuge die unteren Hänge des Valschavieltales zusammen. Es sind feinkörnige bis fast dichte, dunkelbraune Schiefer, deren plattige Beschaffenheit, verbunden mit ihrer Neigung zu polygonalem Zerfall, wesentlich die starke Vermurung des Tales bedingen.

Der Mineralbestand ist: Viel Biotit, etwas Muscovit ( $2E = 58^{\circ}$ ), viel Quarz, zurücktretender Albit und Kalifeldspat, etwas Turmalin ( $\epsilon$  fast farblos,  $\omega$  braungrün), Zirkon, Erz und ziemlich viel Disthen nebst Spuren von Granat in Idioblasten und Skeletten. Glimmer und Disthen sind scharf in s eingeregelt, die Struktur im ganzen granoblastisch-hornfelsartig.

Die Gesteine sind der Beschreibung nach identisch mit den von Hammer (3, S. 43) aus dem Ötztaler Kristallin als „Biotitschiefer“ bezeichneten Vorkommen, bis auf den von dort nicht angegebenen Disthen. Wie diese gehen auch sie in gröbere biotitreiche Flasergneise über und führen Einlagerungen von Biotitquarziten. Das Gestein liefert eine interessante Parallele zwischen Ötztaler und Silvrettakristallin.

## 3. Amphibolite.

Die in dieser Gruppe vereinigten Gesteine (b in Abb. 1) werden in ihrer Gesamtheit zumeist als Abkömmlinge gabbroider oder diabasischer Gesteine gedeutet, wofür besonders ihr Gesamtstoffbestand spricht. Wie weit tuffiges Material beteiligt ist, ist umstritten, und bei der starken Umwandlung schwer zu sagen; doch scheint der hohe Quarz- und Carbonatgehalt mancher Vorkommen dessen ehemaliges Vorhandensein anzudeuten.

Der Mineralbestand ist monoton. Vorherrschend ist eine grüne Hornblende ( $\alpha$  hellgelb,  $\beta$  saftgrün,  $\gamma$  blaugrün,  $c\gamma = 16$ ,  $2E$  mit  $v < \varrho$ ), nicht selten mit Biotit (Lepidomelan,

$\gamma-a = 0,050$ ) verwachsen, auch von Kalkspat und Chlorit verdrängt.

Plagioklas vorwiegend  $An_{10}-An_{18}$  mit vorwiegender, wenn auch spärlicher Periklin-, weniger mit Albitstreifung, bisweilen mit stark korrodierten Kernen von  $An_{25}$  (opt. neg.  $a = + 7^{\circ}$ ). Epidot im Schieferungsgefüge spärlich, bisweilen mit Biotit verknüpft. Quarz in sehr wechselnder Menge, Titanit, Apatit, selten Zirkon, Magnetit, Pyrit.

Die Struktur wechselt stark: die Korngröße geht von sehr fein- bis zu grobkörnig, Paralleltextur mit sehr straffer Schieferung, oft aber auch stark zurücktretend. Lagentextur im großen durch eingeschaltete Glimmergneise oder aplitähnliche Bänder sehr verbreitet.

Sehr häufig ist eine Durchtrümerung mit Epidot, der zahllose Klüfte in allen möglichen Azimuten zu  $s$  ausfüllt und auch deutliche metasomatische Verdrängungen auf Kosten von Hornblende und Plagioklas vollzieht, so daß „Epidosit“-gebänderte Gesteine entstehen, besonders wenn diese Verdrängungen in Lagen  $s$  verlaufen. Mehrfach entstehen so fast reine Epidotfelse, in deren Masse meist regellos orientierte und gebogene Reste von Hornblende schwimmen; diese Ausbildungsform scheint an stärkere Durchbewegungszonen geknüpft, die auch die Epidotbildung überdauern können.

Diese Epidotbildung beschränkt sich keineswegs auf die Amphibolite, wie Streckeisen für sein Gebiet angibt, sondern betrifft ebenso Biotitgneise und Quarzite (Garnerasee). Sie stellt wohl weniger eine hydrothermale Schlußphase granitischer Intrusionen dar als eine Begleiterscheinung destruktiver metamorpher Abbauvorgänge.

Eine andere Rolle spielen gewisse Epidotfelseinschlüsse, die in bis faustgroßen Linsen augenartig in schiefrigen Amphiboliten sitzen (Abb. 2). Die bis 10 cm langen Säulen des sehr hellgelben Epidots stehen dicht gepackt schief oder senkrecht zu  $s$ , sind am Kontakt mit dem umgebenden Amphibolit meist intensiver gelb gefärbt und in den Ausspitzungen der Linsen im Nebengestein durch körnige Albitaggregate von ihm getrennt (Max.  $(010) = -19^{\circ}$ ). Die optischen Eigenschaften des hellen Epidots sind:

$$2V = -87^{\circ}, \quad r > z, \quad c : a = \pm 0^{\circ}$$

$$\gamma-a = 0,020 \text{ (gem.)}, \quad \beta-a = 0,007 \text{ (gem.)}, \quad \gamma-\beta = 0,012 \text{ (ber.)}.$$

In der gleichen Form des Auftretens finden sich auch Augen eines sehr grobkörnigen Granatamphibolfelses, die sich von dem umgebenden Amphibolit durch ihre ausgesprochene Katastruktur, insbesondere die Skelettform der Hornblende, ferner durch reichliche Führung von Rutil und Eisenerz, sowie auch durch die viel tiefere blaugrüne Färbung der Hornblende unterscheiden. Quarz und Oligoklas treten zurück, ebenso Epidot und Kalkspat. Der Granat erreicht Größen von mehr als 1 cm.

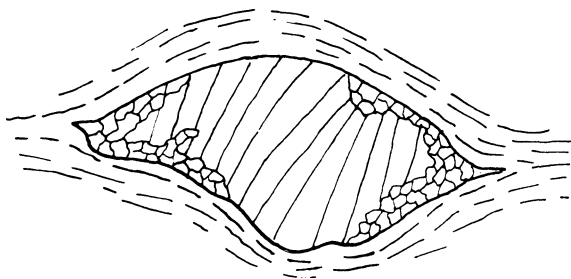


Abb. 2. Einschluß von Epidot-Albit-Aggregat in schieferigem Amphibolit. Zapfkoftobel O Balotta. Natürl. Länge 10 cm.

Das Auftreten dieser „Augen“ weist auf die präkristalline Existenz höher metamorpher Gesteinsglieder hin.

Anhangsweise sei hier ein in der Tafamunter Injektionszone auftretendes Chlorit-Carbonatgestein angeführt: Das grobblättrige wenig geschieferte Material besteht aus: Chlorit, einachsige, opt. +, schwach pleochroitisch mit grauen unternormalen Interferenzfarben.  $\beta = 1,576 \pm 0,006$ ,  $\gamma - a = 0,008$ . Danach liegt ein Klinochlor mit etwa  $Sp_{50} At_{50}$  und geringer Beimengung der Eisenkomponenten vor.

Carbonat in Linsen oder kurzen Lagen, oberflächlich braun oxydiert, in heißer HCl löslich. Es ist ein schwach Fe-haltiger Dolomit mit  $\omega = 1,684 \pm 0,001$ .

Rhombischer Amphibol in idiomorphem Säulchen, farblos bis schwach bräunlichgelb, opt. —,  $c = \gamma$ ,  $2V = 75 \pm 1^\circ$ ,  $\gamma = 1,628 \pm 0,005$ . Es ist fraglich, ob ein Gedrit oder ein Fe-armer Anthophyllit vorliegt, die optisch ununterscheidbar sind. Daneben kommen auch Nadeln von Aktinolith vor, z. T. verzwillingt nach (100), vereinzelt auch Ver-

wachsungen beider Amphibolarten, jedoch nach (010) statt wie gewöhnlich nach (100).

Talk in größeren Blättchen und feinschuppigen Aggregaten, die z. T. deutlich pseudomorph nach Hornblende sind. Opt. —,  $2V \sim 0^\circ$ ,  $\beta\gamma < 1,588$ .

Magnetit in Körnern z. T. xenomorph gegen Chlorit und Amphibol gleichmäßig in Silikat- und Carbonatlagen verteilt.

#### 4. Augengneise.

Augengneise und andere Gesteine granitischer Herkunft (e in Abb. 1) setzen bekanntlich große Teile der zentralen Silvrettagruppe zusammen, treten aber auch in schmalen Zügen mit tektonischem oder intrusivem Kontakt außerhalb dieses Hauptverbreitungsgebietes auf, im letzteren Fall oft Mischgesteine bildend. Petrographisch verhalten sich die in Abb. 1 dargestellten Vorkommen grundsätzlich denen der zentralen Gruppe aus der Gegend der Plattenspitze bis zum Großblitzner gleich.

Die bis 5 cm langen Augen — die in stark ausgewalzten Teilen ganz verschwinden können — bestehen durchweg aus Mikroklin, der teils die übliche Zwillingsgitterung zeigt, teils aber völlig „homogen“ ist. In solchen Fällen leistet der Fedorowtsch gute Dienste zur Bestimmung und Unterscheidung von unverzwilligten Plagioklasen oder von „Orthoklas“. Man bestimmt die Orientierung der Hauptachsen oder -ebenen der Indikatrix gegen P (001). Die nachstehende Tabelle ist aus den von Wülfing gegebenen Werten abgeleitet<sup>1</sup>. Je nach den vorliegenden Schnittlagen wird man entweder den Abstand zwischen dem Pol von P und  $\alpha\beta\gamma$ , oder den Winkel zwischen der Fläche P und den Hauptebenen der Indikatrix bestimmen.

P	Orthoklas	Mikroklin	An <sub>4</sub>	An <sub>15</sub>	An <sub>24</sub>
$\alpha$	80°	83,5°	69,5°	78°	87,5°
$\beta$	10°	11°	24°	12,5°	10°
$\gamma$	90°	79,5°	77,5°	86°	80°

<sup>1</sup> Die Werte von Duparc und Reinhard (Mém. soc. phys. et d'hist. nat. Genf 1924. Tab. IV S. 147) weichen hiervon z. T. ab.

Messungen an den vorliegenden Feldspäten ergaben:

$$\beta\gamma : P = 83^\circ, \alpha\gamma : P = 10.5^\circ, \alpha\beta : P = 80.5^\circ; \beta : P = 11.5^\circ, 14^\circ.$$

Ferner: auf (010)  $a' : [100] = + 7^\circ$ ,  $-\alpha = 10^\circ$ ,  $-(010)$  und den Periklinlamellen  $a' : (010) = + 18^\circ$ .

$2V = -86^\circ, -84^\circ, -82^\circ, -76^\circ$ . Albiteinlagerungen in skelettartiger Form mit  $2V = + 76^\circ$ .

Die mittelkörnige Hauptmasse des Gesteins besteht aus Mikroklin, Plagioklas, Quarz, Glimmer, Chlorit und den gewöhnlichen silikotelen Mineralien. Der Plagioklas ist vorwiegend ein sehr reiner Albit; gemessen wurde: Max.  $a$  (Fedorow)  $= -17^\circ$ ,  $\beta : (001) = 22^\circ$ .  $2V = + 84^\circ, + 80 \pm 1^\circ, + 83 \pm 1^\circ$ . Albitstreifung fehlt meist fast ganz, ebenso ist Periklinbildung selten, dagegen fanden sich einfache Karlsbader Zwillinge mit  $PZ : a = 86^\circ, : \beta = 17.5^\circ, : \gamma = 73^\circ$ .

Bisweilen finden sich stark korrodierte Kerne von  $An_{25}$ . Perthitische Albitspindeln im Mikroklin sind sehr spärlich, dagegen verdrängt der Albit, oft mit myrmekitischen Quarzstengeln verwachsen, den Mikroklin vom Rande her und von Klüften aus.

Biotit, z. T. mit Muscovit ( $2E = 56 \pm 1^\circ, 2V = 38^\circ, 39^\circ, 47^\circ$ ) sehr häufig mit Chlorit verwachsen; die Glimmer bilden teils rundliche Einschlüsse in den Mikroklinaugen, ohne erkennbare Regelung, während sie in der Hauptmasse des Gesteins mit Chlorit straff nach  $s$  geordnet und vielfach stark zerknittert in Scherflächen eingeschmiert sind. Querindividuen nur ganz vereinzelt.

Quarz i. a. isometrisch; seine Körner sind z. T. deutlich durch Rekristallisation von Quarzmörtel entstanden, gleichwohl aber z. T. an den genannten Scherflächen wieder mechanisch verarbeitet. Die oft sehr zahlreichen Reihen von Flüssigkeitseinschlüssen liegen sehr konstant senkrecht zu  $s$ .

Die hierdurch schon angedeutete Quergliederung macht sich noch in anderer Weise bemerkbar: kaum mm-dünne Klüfte, ebenfalls quer zu  $s$ , sind ausgefüllt mit Körnern von Kalifeldspat (moiréartig, opt. —) und wenig Albit. Wo sie Chlorit-Glimmerlagen durchsetzen, werden sie, ohne den Zusammenhang zu verlieren, bajonettförmig abgelenkt oder

entsenden kurze Apophysen in diese. Mehrfach werden sie von noch jüngeren Prehnitklüften abgeschnitten.

Der Entwicklungsgang dieser Gesteine ist demnach nach folgendem Schema verlaufen:

Normale Kristallisation eines granitischen Magmas — Herausbildung der Paralleltexur in einem zeitlich hiervon nicht sicher bestimmbarern Abstand mit wesentlich mechanischen Effekten — Ausgleich dieser durch Rekristallisation, z. T. noch mit der vorhergehenden Phase alternierend unter starker Mobilisation von Albit und Verdrängung von Kalifeldspat; ältere Querklüfte im Quarz verheilt (Einschlußreihen), spätere in der Mobilisationsphase des Feldspats mit solchem sekundär gefüllt, Beschluß durch hydrothermalen Prehnitabsatz.

### 5. Injektionszonen.

Der große Bergsturz auf Tafamunt gibt einen ausgezeichneten Einblick in eine solche Zone (f in Abb. 1). Das Grundgestein bilden Biotitgneise, Glimmerschiefer, Amphibolite (diese hier z. T. granatführend), denen meist mit diffusen Grenzen granitisch bis aplitisches Material eingeschaltet ist. Auf der Versailspitze ist dagegen die Grenze zu dem anstoßenden, auffällig apatitreichen Glimmerschiefer scharf und durch eine im Gegensatz zu dem granitischen Material wenig durchbewegte aplitische Zone des Injektionsgesteins charakterisiert (viel Mikroklin, wenig  $An_{15}$ , spärlich Muscovit und Apatit, viel Quarz, spärlich Turmalin) (vgl. 3, S. 55).

Eigenartig sind z. T. die injizierten Amphibolite: Von dem Injektionsmaterial (Quarz, Kalifeldspat, Albit — Albitoligoklas), das z. T. aplitartig struiert ist, entwickeln sich die Feldspäte oft zu beträchtlicher Größe und enthalten dann massenhaft die Gemengteile des Amphibolits: Hornblende, Titanit, Epidot, Rutil, Biotit, Erz, Granat, meist scharf parallel s gestellt. Auch die Quarze des Amphibolits liegen in parallelen, tafelig gestreckten Körnern in dieser Richtung im Kalifeldspat, ebenso spießartig nach c verlängerte Plagioklase, umgeben von Myrmekit. Jüngerer Quarz verkittet das Ganze. Biegungen im Amphibolit erscheinen als Polygonalbögen.



### III. Allgemeine petrogenetische Züge.

Die präpermischen Faltungs- und Umwandlungsprozesse sind sehr komplexer Art. Charakteristisch sind die Hinweise auf eine „metamorphe Erweichung“, auf die die verschiedenen Gesteine in verschiedener Weise reagieren. In glimmerschieferähnlichen Gneisen sind Quarzite oft zu äußerst spitzen Scharnierfalten zusammengeschoben (Garneraschlucht), im normalen Biotitgneis verhalten sie sich spröder und beantworten mechanische Beanspruchung durch Bruch (Abb. 3). Ähnliches

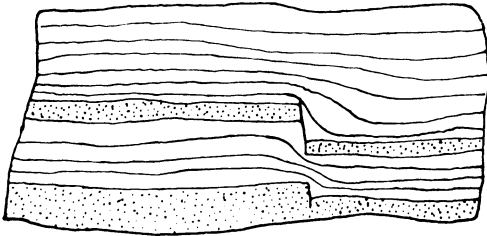


Abb. 3. Zerrissene Quarzitbänder in gefaltetem Biotitgneis. Loser Block (2 m lang). Außer Ganifer oberh. Parthennen.

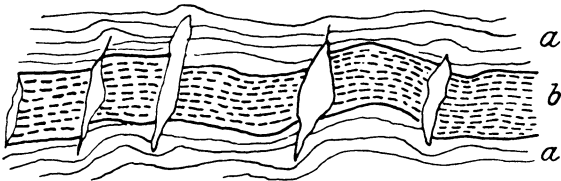


Abb. 4. Biotitamphibolitlage in Biotitgneis mit Querklüftung. Bergsturzgebiet auf Tafamunt. Natürl. Länge ca. 1 m.

zeigen schmale Trümer von Injektionsgesteinen und Amphibolitlagen (Abb. 4) im Gneis; die Querspalten laufen im Nebengestein rasch aus.

Im Einzelnen hat Durchbewegung und Kristallisation mehrfach alterniert, wohl auch mit parakristallinen Zwischenphasen; Falten wurden teils in Polygonalbögen abgebildet, teils durch Biegegleitung aufgenommen (besonders in sehr feinkörnigen Amphiboliten), lokal aber durch weitere Scherbeanspruchung wieder hervorgeholt und weiter verarbeitet.

Eine starke stoffliche Mobilisierung stellt die besonders in den Augengneisen verbreitete, aber auch in den Biotitgneisen

nicht fehlende Albitisierung dar, die zeitlich auf die Durchbewegungsphasen folgt<sup>2</sup>. In den Querklüften werden bestimmte Stadien der Stoffwanderungen fixiert. Zuerst tritt eine Füllung mit Kalifeldspat und Albit auf, die einen Teil des bei der Albitisierung verdrängten Mikroklin aufnimmt. Die Feldspatklüfte werden von Quarz-Kalkspat-Epidotklüften abgeschnitten, auf sie folgen Prehnitklüfte, z. T. mit metasomatischen Verdrängungswirkungen im Nebengestein.

Etwas anders ist der Charakter der Klüftfüllungen in der Tafamunter Injektionszone (Abb. 4). Die Querspalten führen im Bereich der Lage b grobkörnige Aggregate von Quarz, Biotit, Carbonat (zumeist Kalkspat), auch Epidot und viel pulverigen Chlorit. Im Gestein a enthalten sie Quarz und Epidot, etwas Biotit und meist sehr viel Muscovit in gegen den Quarz idiomorphen Kristallen. Kupferkies kommt in beiden vor und kann auch in das Nebengestein eindringen.

Die gesamten Gesteine entsprechen den Verhältnissen der Mesozone [Floititfazies von Becke (5)]. Das Ausgangsmaterial ist, soweit die spärlichen Relikte Schlüsse gestatten, selbst schon wenigstens zum Teil höher kristallin gewesen (Amphibolitfazies). Das heute vorliegende Stadium stellt also Produkte einer Retromorphose dar, ähnlich dem Abfall: Amphibolitfazies → Jüngere Floititfazies im Moravikum im Sinne von Waldmann (6). Weitergehende Beziehungen zwischen Einzelphasen der Tektonik und der Kristallisation, wie sie dort angegeben werden, sind vorläufig noch nicht feststellbar.

Die „Hornfelsgneise“ stellen vielleicht umgewandelte Kontaktgesteine granitischer Intrusiva dar, die tektonisch von ihrer Ursprungslage abgeschert wurden.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu die Angaben von L. Kölbl in Lit. 4.

**Literatur.**

1. A. Streckeisen: Geologie und Petrographie der Flüelagruppe. Schweiz. Min. u. petr. Mitt. **8**. 1928. S. 87.
2. M. Blumenthal: Zur Tektonik des Westrandes der Silvretta zw. ob. Prättigau und ob. Montafun. Jahresber. naturf. Ges. Graubünden. N. F. **64**. 1928. S. 51.
3. O. Ampferer und W. Hammer: Erl. z. geol. Spezialkarte d. Republik Österreich, Blatt Landeck (5145). Wien 1924.
4. L. Kölbl: Die alpine Tektonik des Altvatergebirges. Mitt. Geol. Ges. Wien. **22**. 1929. S. 1.
5. F. Becke: Zur Faziesklassifikation der metamorphen Gesteine. Tscherm. Min. u. petr. Mitt. **35**. 1922. S. 215.
6. L. Waldmann: Zum geologischen Bau der Thayakuppel und ihrer Metamorphose. Mitt. Geol. Ges. Wien. **21**. 1928. S. 133.

H e i d e l b e r g, Mineralog.-Petrographisches Institut der  
Universität, 30. Dezember 1930.

---



# Über das Nephelinsyenitmassiv von Ditro (Rumänien).

Von

A. STRECKEISEN in Bukarest.

Mit 2 Textabbildungen und 1 geologischen Skizze (Taf. XXIV).

Der Nephelinsyenit von Ditro setzt am Innenrand der Ostkarpathen in den kristallinen Schiefern auf. Er wird gegen W von den jungvulkanischen Bildungen der Călimani-Harghita-Kette, sowie von pliocänen und quartären Ablagerungen bedeckt.

Das interessante Massiv ist schon lange Gegenstand wissenschaftlicher Erforschung. Von A. Koch (1) stammt die erste eingehendere Beschreibung mit der einzigen Kartenskizze, die wir bis jetzt haben. Eine Anzahl ausgezeichnete Gesteinsbeschreibungen und zuverlässiger chemischer Analysen verdanken wir vor allem B. Mauritz wie auch N. Vendl und H. F. Harwood (2—5).

Es erschien wünschenswert, über Ausdehnung und Kontaktverhältnisse des Massivs, Verbreitung und geologischen Verband der daran beteiligten Gesteine sowie über Art der umgebenden kristallinen Schiefer Genaueres zu erfahren. In der vorliegenden Arbeit erfolgt ein gedrängter geologisch-petrographischer Überblick und die Erörterung einiger genetischer Probleme.

## A. Geologisch-petrographischer Überblick.

### 1. Die kristallinen Schiefer.

Ihrer Fazies nach unterscheidet man in der Gegend von Ditro eine erste und eine zweite Gruppe kristalliner Schiefer, deren Verbreitungsgebiete ziemlich scharf getrennt sind<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> J. P. Voitești (6) und L. Kober (7) nehmen an, daß die beiden Gruppen zwei verschiedenen Decken der alpinen Faltung angehören.

1. Die Gesteine der ersten Gruppe finden sich vorzüglich im östlichen Teil des Gebietes, wo sie die nicht metamorphe mesozoische Serie des Hãghimaş tragen; mit dem Nephelinsyenit kommen sie nicht in Kontakt. Der Eindeutigkeit wegen bezeichnen wir sie als Hãghimaşer Kristallin.

Die größte Verbreitung besitzen hochkristalline Glimmerschiefer und Gneise, die meist Granat führen. Ihre Bestandteile sind sehr frisch, auch unter dem Mikroskop. Mineralbestand: Quarz, Plagioklas (Oligoklas), Biotit (manchmal etwas limonitisch entfärbt), Granat (porphyroblastisch), mit oft guter Formgestaltung: häufig ist eine randliche oder vollständige Umwandlung in Klinochlor, der in bündelförmigen Aggregaten geschlossene Nester bildet: Akzessorien: Apatit, Rutil, Magnetit, vereinzelt Zirkon. Turmalin fehlt. Die relativ grobkörnigen Gesteine zeigen posttektonische Kristallisation, bei der Fältelung in Polygonalbögen abgebildet wurde.

Seltener sind Amphibolite: sie werden als Gänge gedeutet.

Die Schiefer der ersten Gruppe werden von granitischen Gesteinen<sup>2</sup> durchsetzt, deren Intrusion und Injektion die letzte Metamorphose bedingt haben mag.

Seiner petrographischen Fazies nach zeigt das Hãghimaşer Kristallin eine gewisse Ähnlichkeit mit der ersten Gruppe der Südkarpathen (Lotru-Kristallin). Doch ist darauf hinzuweisen, daß die dort so häufigen Glimmerpegmatite hier nicht auftreten.

2. Die kristallinen Schiefer der zweiten Gruppe, die wir als Giurgeuer Kristallin bezeichnen, bestehen vorwiegend aus Gesteinen mit phyllitischem Charakter; ihnen sind graphitische Schiefer und schwarze Quarzite, metamorphe Quarzporphyre sowie kristalline Kalke eingelagert. Sie bilden

J. Atanasiu (8) hat den Kontakt der beiden Gruppen genau verfolgt, jedoch nirgends Gesteine aufgefunden, die als mesozoisch angesprochen werden könnten; überdies hat er festgestellt, daß keine ganz scharfe Grenze vorliegt, sondern daß zwischen den beiden Gruppen auf allerdings kurze Distanz ein allmählicher Übergang besteht. Meine Beobachtungen stimmen mit denen von J. Atanasiu völlig überein. Immerhin bleibt der deutliche Faziesunterschied zwischen den beiden Gruppen zu erklären. Man kann dabei mit Atanasiu an Intrusionen mit Injektionshöfen oder aber an eine paläozoische, später rekristallisierte Überschiebungsfläche denken.

<sup>2</sup> In Lit. 8 versehentlich als Granodiorite bezeichnet.

eine ca. 15 km breite Zone, die mit ihrem NW—SE-Streichen bei östlichem Einfallen dem Innenrand der Karpathen entlang zieht. In dieser Serie setzt der Nephelinsyenit von Ditro auf.

In den vorherrschenden, meist dunkelgrauen Phylliten wechseln häufig mehr quarzreiche und mehr glimmerreiche Lagen von 1—5 mm Dicke. Die Gesteine sind ausgesprochen feinkörnig. Manchmal ist noch eine ursprüngliche Sedimentstruktur zu erkennen. Häufig sind Rekrystallisationen mit Kornvergrößerung, in den mehr quarzreichen Lagen mosaikartige Struktur, in den mehr glimmerreichen schuppige Faserstruktur mit Muscovitfasern erzeugend. Die Gesteine zeigen feine parakristalline Fältelung; einzelne Schieferungsflächen sind als Gleitflächen ausgebildet. Mineralbestand: Quarz, Plagioklas (untergeordnet), Muscovit-Sericit, Biotit, Chlorit, Magnetit (gelegentlich porphyroblastisch), Limonit, Graphit; akzessorisch: Turmalin (oft sehr reichlich), Granat.

Eigenartig ist das Auftreten des Biotits, den man zunächst nicht erwartet. Häufig bildet er wie der helle Glimmer kleine Schüppchen oder faserige Aggregate von limonitischer Farbe mit schwachem Pleochroismus und stärkerer Doppelbrechung. In andern Fällen tritt er porphyroblastisch in meist gleichfalls sehr kleinen, aber gut individualisierten Schüppchen und Schuppen auf, die sich gerne auf Gleit- und Scherflächen ansammeln oder im Gestein verteilt sind. In einzelnen Fällen werden solche Porphyroblasten als Querbiotite bis 2 mm groß und sind von Zügen graphitischer Substanz mit unverlagerter Reliktstruktur durchzogen.

Um zu entscheiden, ob die Biotitporphyroblastenbildung auf die Intrusion des Nephelinsyenits zurückzuführen ist, ist ihre Verbreitung zu berücksichtigen: Während z. B. bei Vășlab mehr als 10 km südlich vom Massiv Phyllite mit prächtigen Querbiotiten auftreten<sup>3</sup>, finden sich im Bekeny patak in kaum 2 km Entfernung vom Massiv biotitfreie,

---

<sup>3</sup> M. Reinhard und J. Atanasiu (9) vergleichen diese Gesteine mit den Glimmerschiefern der I. Gruppe, denen sie makroskopisch ähneln. Die mikroskopische Untersuchung zeigt jedoch deutlich ihre Zugehörigkeit zum Giurgeuer Kristallin.

kontaktlich völlig unbeeinflusste Phyllite. Im allgemeinen zeigt sich eine zonare Anordnung des Biotitgehalts in den Phylliten, die sich in mehreren E—W verlaufenden Querprofilen (Valea Strâmbă—Hăghimaşul Mare, Văşlab—Bălanbaia) fast gleichbleibend verfolgen läßt; im W Biotitgehalt stark ausgeprägt, gegen E mehr und mehr zurücktretend und verschwindend. Man hat also entweder anzunehmen, daß sich das Nephelinsyenitmassiv im westlichen Gebiet unter Tage noch über 10 km nach S erstreckt, oder daß die Biotitführung des Giurgeuer Kristallins mit dem Nephelinsyenit nicht im Zusammenhang steht. Da die Biotitbildung in der Kontaktzone etwas anders verläuft (in der Regel nicht porphyroblastisch, keine Querbiotite), erscheint mir die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher. — Ob das Auftreten des faserigen und kleinschuppigen Biotits als erster Schritt der Porphyroblastenbildung zu bewerten ist, oder ob er älter ist und als typischer Bestandteil die Gesteine als Phyllonite charakterisiert, bleibe hier dahingestellt.

Gegen S taucht das Giurgeuer Kristallin unter Kreide- und Tertiärbildungen. Die weiter südlich folgende Leaota-Gruppe besitzt wesentlich andere petrographische Fazies.

## 2. Das Nephelinsyenitmassiv.

Das Massiv bildet einen gegen die kristallinen Schiefer scharf abgegrenzten Lakkolithen; seine Nordgrenze erscheint ziemlich steil; gegen S und O senkt es sich wesentlich flacher in die Tiefe, wie aus den Intersektionen seiner Umgrenzung mit der Topographie hervorgeht. Daraus ist zu schließen, daß die ursprüngliche Dachregion nicht sehr hoch über der heutigen Oberfläche gelegen haben mag.

Das Massiv ist heute in einer Ausdehnung von 133 km aufgeschlossen. Denkt man sich die jüngeren vulkanischen Bildungen sowie die pliocänen und quartären Ablagerungen abgedeckt, so kommt man auf eine Fläche von ca. 180 km<sup>2</sup>.

Die vorwiegenden Gesteine sind Nephelinsyenite und Alkalisyenite, die häufig in schlierigem Wechsel auftreten. Während die Nephelinsyenite stark leukokrat sind und in der Regel Biotit als einzigen dunklen Gemengteil führen, tritt in



die Alkalisyenite neben Biotit auch Amphibol ein und wird oft geradezu vorherrschend. Im nördlichen und nordöstlichen Teil des Massivs finden sich quarzführende Alkalisyenite, als Nordmarkite bezeichnet. Essexitische, theralithische, ijolithische und peridotitische Gesteine sind selten. Aplite, Tinguaiten und mannigfaltige Lamprophyren durchqueren als Gänge das Massiv; die letzteren dringen bis weit in die kristallinen Schiefer ein.

Der sehr intensive schlierige Wechsel macht eine Detailkartierung geradezu unmöglich. Dazu kommt, daß die dunklen, leicht schiefrigen Alkalisyenite bei der Verwitterung viel leichter zerfallen als die härteren, massigen Nephelinsyenite, die in hellen Blöcken herauswittern, wodurch ein ganz falsches Bild über das gegenseitige Mengenverhältnis entsteht.

In struktureller Beziehung herrscht große Mannigfaltigkeit: Grobkörnige und feinkörnige, mehr oder weniger gleichkörnige und porphyrtartige, granulare und (seltener) trachytoide Varietäten gehen in buntem Wechsel durcheinander.

Die gleiche Mannigfaltigkeit herrscht auch in textueller Beziehung: Von massiger Textur finden sich alle Übergänge bis zu ausgesprochener Schiefrigkeit. Im allgemeinen sind die Gesteine im Kern des Massivs massiger, während gegen den Rand hin Paralleltextur häufiger wird. Vorwiegend Paralleltextur zeigen die schlierigen Zonen. Überhaupt besitzen die Nephelinsyenite meist massigen Charakter, während die Alkalisyenite mit zunehmendem Gehalt an dunkeln Gemengteilen schiefriger werden, und zwar durch parallele Anordnung der stengeligen Hornblenden und schuppigen Biotite wie auch der mehr leistenförmigen Feldspäte. Die Paralleltextur ist jedenfalls ursprünglich magmatisch, und wird nicht zu Unrecht oft als „Fluidalstruktur“ beschrieben. — Die Schiefrigkeit kann so ausgesprochen werden, daß man manchmal den Eindruck erhält, es handle sich um ursprüngliche Schiefer, die bei der Intrusion des Nephelinsyenits eine Umbildung erfahren hätten.

Der Nephelinsyenit von Ditro ist bekannt für das Auftreten von Sodalith und Cancrinit, von denen besonders der erstere makroskopisch schön hervortritt. Hierüber soll unten Näheres berichtet werden.

### 3. Die Kontaktzone.

Das Massiv ist von einem Kontakthof umgeben. Die Bestimmung von dessen Ausdehnung begegnet gewissen Schwierigkeiten, da Auftreten von Biotit und Rekrystallisationsstrukturen nach obigem keine sicheren Anzeichen von kontaktlicher Beeinflussung sind. Reinhard (10) gibt 50 m für die Ausdehnung der Hornfelszone (senkrecht zur Kontaktlinie) an, was eher tief gegriffen erscheint. Oft findet man noch in 500 m Distanz vom Massiv recht intensive Kontaktwirkungen. Eine noch größere Ausdehnung der Kontaktzone trifft man im S des Massivs, wo bis in 2 km Distanz deutliche Umkristallisationen erkennbar sind; jedoch ist zu berücksichtigen, daß hier die Kontaktfläche sich ziemlich flach in die Tiefe senkt, so daß diese Gegend zugleich eine Art Dachregion vorstellt.

Mit der Annäherung an das Massiv findet eine Umbildung der phyllitischen Gesteine statt. Im feinschiefrigen oder feinschuppigen Grundgewebe treten zunächst Porphyroblasten von Albit auf, die im Innern häufig Züge graphitischer Substanz enthalten; ferner sehr reichlich Porphyroblasten von Muscovit sowie auch solche von Andalusit, letztere oft von Ringen hellen Glimmers umgeben. Im Grundgewebe entwickelt sich dann ein brauner, kräftig pleochroitischer Biotit, während der Chlorit ganz verschwindet; in den streifigen Phylliten ist er häufig in einigen mehr eisenschüssigen Lagen angereichert, während in andern, mehr tonigen Lagen Andalusit auftritt; bisweilen ist der Biotit auch fleckig im Gestein verteilt. An Stelle des phyllitisch-faserigen Gefüges tritt eine typische Hornfelsstruktur.

Am Kontakt selbst treten häufig syenitische Adern und Äderchen in die kristallinen Schiefer ein und bringen dadurch mancherlei Mischgesteine hervor, die aber auf den unmittelbaren Kontakt beschränkt sind. So führen manche Hornfelse in wechselnden Mengen sauren Plagioklas und vor allem Mikroklin.

### 4. Junge vulkanische Bildungen.

Auf seiner Nordwestseite ist das Massiv von jungen vulkanischen Bildungen überdeckt. Es sind vorwiegend Tuffkonglomerate mit basaltischen und andesitischen Komponenten, denen im Mureş-Tal reine Tufflagen zwischengelagert sind. Nur an einer Stelle tritt basaltische Lava zutage.

Bei km 6 der Straße Ditro—Tulğheş, auf der östlichen Seite der Straßenkehre, findet sich unter den dortigen Tuffkonglomeraten ein massiver feinkörniger Basalt, der aus einer kleinen Höhlung zur Straßenschotterung ausgebrochen wird. Das dunkelgraue, kompakte Gestein zeigt neben frischen Feldspateinsprenglingen blaugüne Mineralien, die sich u. d. M. als serpentinartige Pseudomorphosen mit reliktschem Olivin entpuppen. Der basische Plagioklas ist reich verzwilligt und leicht zonarstruiert; er besitzt nach der Fedorow-Methode 77—83 % An und ist randlich von einem schmalen Saum basischen Labradors (67 % An) umgeben. Mineralbestand: Einsprenglinge von Plagioklas, Augit, Olivin → Serpentin, Erz; holokristalline Grundmasse vorwiegend aus Plagioklas, ferner Augit und Erz.

Die Gesteine aus den Tuffkonglomeraten sind vorwiegend Basalte (mit basischem Plagioklas von 70—80 % An nach Fedorow) wie auch Andesite (mit intermediärem Plagioklas von 45—60 % An nach Fedorow). Mineralbestand: Einsprenglinge von Plagioklas, Augit, Erz, ausnahmsweise auch resorbierter brauner Hornblende; die häufig reichlich glasführende Grundmasse enthält Mikrolithen von Plagioklas, Augit und Erz.

Die Tuffe des Mureş-Tales sind saurer. Sie enthalten an Einsprenglingsmineralien: Plagioklas, grüne Hornblende, braune Hornblende, Erz, mehr untergeordnet Augit und Biotit. Dies zeigt, daß westlich vom Mureş-Tal andesitische Typen reichlicher vertreten sind.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Ergußgesteine normale Typen der Kalkkalkalireihe sind. Irgendwelche Übergänge oder Beziehungen zur atlantischen Gesteinsserie konnten bislang nicht festgestellt werden.

### 5. Pliocäne und quartäre Ablagerungen.

Hierher gehören die Ablagerungen im Orotva-Tale, die wegen ihrer Kohlenflöze in die dacische Stufe des Pliocäns gestellt werden.

Sie gehen allmählich über in „fluviiovulkanische“ Schotter, die besonders auf den Anhöhen NE Ditro verbreitet sind. Diese bestehen ganz überwiegend aus lose angehäuften, deut-

lich gerundetem, daher gerolltem. vulkanischem Material, das mit gut gerundeten Geröllen von Quarz und kristallinen Schiefern untermischt ist. Im Gegensatz dazu enthalten die gut verkitteten Tuffkonglomerate eckige Komponenten und führen nur ganz ausnahmsweise kristalline Schiefer.

Die jüngsten Bildungen sind die Alluvionen des Mureş und seiner Zuflüsse.

## B. Petrographische Beobachtungen.

Hier soll über das Auftreten von Sodalith, Cancrinit, Calcit und Epidot berichtet werden. Während Sodalith und Epidot makroskopisch meist gut hervortreten, sind die beiden andern Mineralien gewöhnlich nur im Schliiff gut zu erkennen.

### 1. Sodalith.

Der Sodalith tritt sporadisch auf, findet sich so ziemlich in allen Teilen des Massivs, ist aber auf die Nephelinsyenite beschränkt. Wie schon A. Koch (1) beobachtet hat, ist der Sodalith an Spalten und Klüfte gebunden, und von da aus randlich ins Gestein infiltriert. Im Gestein selbst trifft man ihn immer nur in unmittelbarer Nachbarschaft solcher Klüfte; nie fand ich einen Kubikmeter Gestein, in dem der Sodalith annähernd homogen verteilt gewesen wäre.

Auch mikroskopisch trifft man den Sodalith nicht als Gesteinsgemengteil, sondern stets auf Adern und Äderchen oder in Nestern. Er bildet feinkörnige Aggregate, an denen ausnahmsweise auch Cancrinitkörner sich beteiligen. Wo der Sodalith ins Gestein infiltriert wird, kann man beobachten, wie der Nephelin von einem Netz von Sodalithadern durchzogen und in Sodalith umgewandelt wird. Gegen Alkalifeldspat bildet sich zuweilen eine schmale Albitisierungszone aus.

Die Bildung des Sodaliths ist einer pneumatolytischen Phase zuzuschreiben. Der Sodalith mag in der Hauptsache durch Umbildung aus Nephelin entstanden sein, ist aber nachher auf Klüften und Spalten, Adern und Äderchen gewandert.

Angesichts der Tatsache, daß der Sodalith kein normaler Gesteinsgemengteil, sondern eine spätere pneumatolytische Bildung ist, erscheint es nicht gerechtfertigt, den sodalithführenden Nephelinsyenit von Ditro mit einem besonderen Gesteinsnamen, als „Ditroit“, zu bezeichnen, wie Zirkel vor-

geschlagen hat; sonst müßte man auch epidotführende oder turmalinführende Granite usw. besonders bezeichnen. Ob an andern Orten Nephelinsyenite mit Sodalith als normalem Gesteinsgemengteil auftreten und dann die Aufstellung des Begriffs „Ditroit“ rechtfertigen würden, entzieht sich meiner Kenntnis. Immerhin würden dann die Gesteine von Ditro selbst nicht als Ditroite anzusprechen sein.

## 2. Cancrinit.

Unter den Mineralien mit leichtflüchtigen Bestandteilen ist der Cancrinit das im Ditroer Massiv weitaus verbreitetste. Er findet sich in den allermeisten Nephelinsyeniten, vielen Tinguaiten und einigen Alkalisyeniten, allerdings oft nur untergeordnet. Stets absolut frisch, tritt er in kleineren oder größeren Körnern in den Gefügewickeln oder auf Intergranularen auf. Häufig (so besonders in Tinguaiten) beobachtet man, daß die Cancrinitkörnern mehr oder weniger streng die Richtung der Hauptklüfte einhalten, ohne jedoch zusammenhängende Adern zu bilden. Bisweilen umgibt der Cancrinit den nicht sehr häufigen Muscovit in geschlossenem Ring. Besonders reichlich findet er sich jedoch um die größeren Nephelinkristalle herum<sup>4</sup>; bald bildet er feinkörnige, aber zusammenhängende Säume, bald vereinzelte größere Körner, bald eigenartige symplektitische Bildungen, die im folgenden etwas genauer beschrieben werden sollen; außerdem sucht er sowohl auf Spaltrissen wie auch auf Klüften ins Innere der Nephelinkristalle vorzudringen.

In den symplektitischen Verwachsungen bildet der Cancrinit baumartige Aggregate, die mit konvexen Rändern in den Nephelin eindringen; er enthält wurmförmige Röhren, die zur Begrenzungsfläche Cancrinit-Nephelin radial verlaufen (Abb. 1). Das Material dieser wurmförmigen Röhren ist

<sup>4</sup> Zwei instructive Bilder gibt B. Mauritz in Lit. 2, S. 178.

Nachschrift: Neue Beobachtungen haben mir gezeigt, daß der Sodalith außer auf Spalten und Klüften auch in Gängen auftritt. Diese bestehen aus einem grobkörnigen, fast pegmatitischen Nephelinsyenit und können bis 20 cm Breite erreichen; sie enthalten bisweilen Sodalinkristalle von mehreren Zentimeter Größe. Insoweit diese Gesteine in Betracht gezogen werden, mag der Name „Ditroit“ auch für Ditro in Geltung bleiben.

schwächer doppelbrechend und deutlich stärker lichtbrechend als Cancrinit; unter dem Konoskop scheint es negativ und einachsigt zu sein, was auf Nephelin hinweist. Die Erscheinung ist durchaus analog mit den myrmekitischen Bildungen an den Rändern der Kalifeldspäte, nur daß hier der Wirt Cancrinit wurmförmigen Nephelin enthält. Eine Beziehung in der

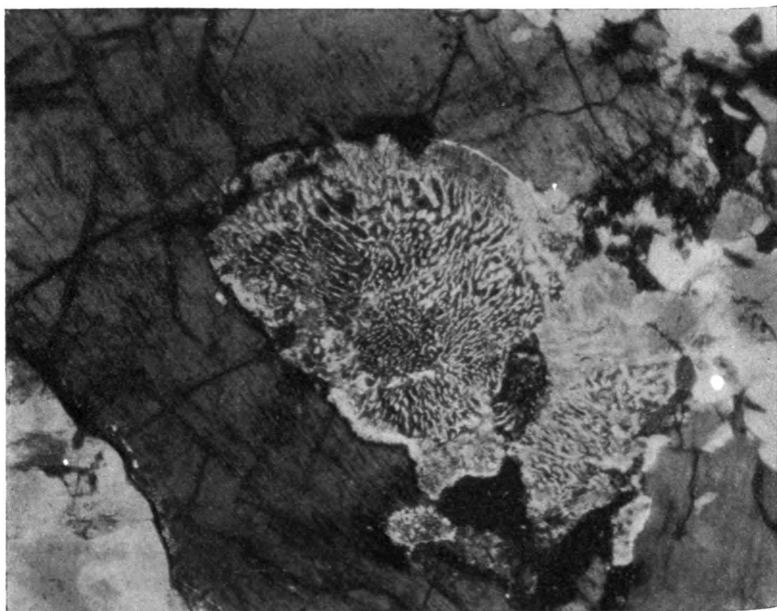


Abb. 1. Myrmekitartige Bildung von Nephelin in Cancrinit, die mit konvexen Rändern in den Nephelin (dunkel) eindringt und ihn zu ersetzen sucht. Auch sonst wird der Nephelin häufig randlich von einem schmalen Cancrinitaum umgeben (links unten). Vergr. 58fach.

optischen Orientierung zwischen Nephelinkorn und wurmförmigem Nephelin konnte nicht festgestellt werden.

Die Erscheinung ist nicht als synantetische Bildung (11) anzusprechen; sie findet sich nicht an der Grenze zweier Mineralien, sondern einzig an der Umgrenzung des Nephelins. Die Säume von Cancrinit um Nephelin und besonders diese myrmekitartigen Bildungen zeigen deutlich die Tendenz, den Nephelin durch Cancrinit zu ersetzen. Wie schon Mauritz (2) hervorhebt, hat die Cancrinitbildung jedenfalls in der pneu-

matolytischen Phase stattgefunden. Ob aller vorhandene Cancrinit auf Umwandlung aus Nephelin zurückzuführen ist, oder ob teilweise auch Cancrinitmolekül als solches zugeführt wurde, erscheint noch fraglich.

### 3. Calcit.

Calcit ist viel seltener als Cancrinit und — von nachträglichen, durch atmosphärische Einwirkung entstandenen Bil-

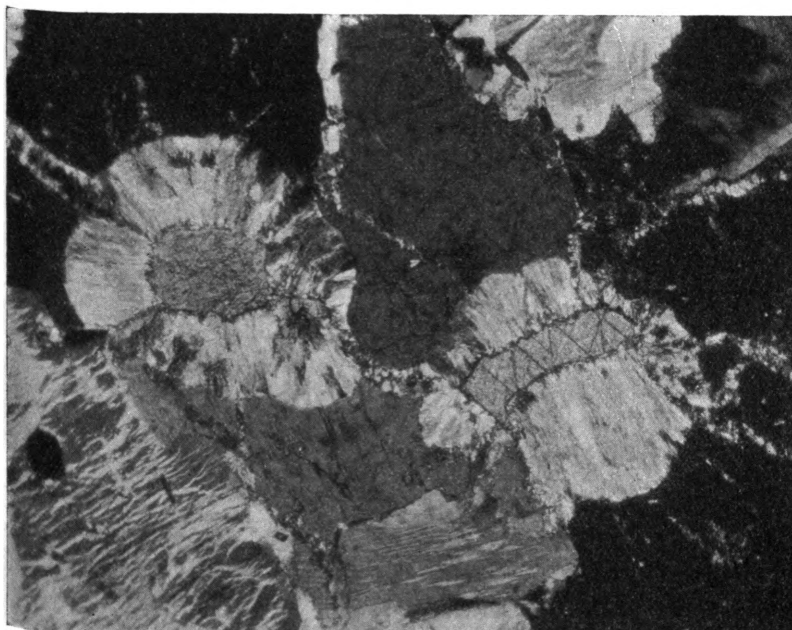


Abb. 2. In der Mitte rechts und links zwei Calcitkörner, ringförmig von radialfaserigem Cancrinit (hell) umgeben; Körner von Nephelin (dunkel bis schwarz, einheitlich auslöschend) und Mikropertthit (unten Mitte und links); schmale Cancrinitadern (hell) durchziehen netzartig das Gefüge (besonders von oben und von rechts). Vergr. 62fach.

Die Dünnschliffphotographien verdanke ich Herrn Dr. F. Spaenhauer in Basel.

dungen abgesehen — auf Nephelinsyenite beschränkt. Er tritt in größeren Körnern wie ein normaler Gesteinsgemengteil auf und ist meist von Cancrinit unabhängig.

In einem mittelkörnigen Nephelinsyenit, der in den nördlichen Hängen der Komarnik t. an der Straße Ditro—Tulghes

gefunden wurde, trifft man Calcit in größeren Körnern reichlich im Gestein verteilt, während der feinkörnige Cancrinit auf Adern netzartig das Gestein durchzieht. Wo Calcit an Feldspat oder Biotit stößt, ist die Grenze absolut scharf. Gegen den Nephelin hin ist der Calcit jedoch fast stets von einem dichten, breiten Ring von Cancrinit umgeben, dessen nach der c-Achse faserige Aggregate leicht konvex in den Nephelin eindringen (Abb. 2). Der Cancrinit tritt hier als synantetische Bildung an der Grenze von Calcit und Nephelin auf und hat die Form eines sog. „reaction rim“; ähnliche Bildungen wurden von J. J. Sederholm (11) beschrieben.

Ob hier die Erscheinung so zu erklären ist, daß primär eine Reaktion zwischen Nephelin und Calcit stattfand, sei dahingestellt. Möglich wäre auch, daß der pneumatolytisch infiltrierte Cancrinit an der Grenzfläche Calcit-Nephelin besonders günstige Entwicklungsbedingungen fand, und daß so die Cancrinitinfiltration die Reaktion erst auslöste. Für die letztere Erklärung spricht die scheinbare Unabhängigkeit zwischen Calcit und Cancrinit, und ferner die Tatsache, daß in einigen selteneren Fällen Calcit ohne jegliche Zwischenbildung direkt an Nephelin grenzt.

Ob der Calcit liquidmagmatisch als normaler Gesteinsgemengteil gebildet wurde, wofür manches spricht, oder ob er der pneumatolytischen Phase angehört, bleibe vorläufig unentschieden. In jedem Fall jedoch geht aus der Art seines Auftretens eindeutig hervor, daß er als primäre, magmatische Bildung aufzufassen ist, wie dies von W. C. Brögger (12) für eine Anzahl anderer, ähnlicher Vorkommnisse nachgewiesen wurde.

#### 4. Epidot.

Epidot findet sich in 2 Formen. Als akzessorischer Gesteinsgemengteil ist Epidot in manchen Nephelinsyeniten und Alkalisyeniten anzutreffen; er ist oft gut idiomorph, z. B. gegen Biotit, ausgebildet, was seine liquidmagmatische Natur beweist. Die manche Gesteine durchziehenden Epidotadern sind dagegen als pneumatolytisch-hydrothermale Bildungen aufzufassen.

Interessant ist ein Gestein, in dem sich Epidot als schmaler, zusammenhängender Saum um Calcit findet. Dies zeigt, daß hier der Epidot jünger ist als der Calcit.



### C. Schlußfolgerungen.

#### 1. Über die Entstehung des Nephelinsyenitmassivs.

Wie die Kartenskizze zeigt, enthalten die kristallinen Schiefer ziemlich reichliche Einlagerungen von kristallinen Kalken. Ein besonders mächtiges Band zieht westlich am Massiv vorbei (Văşlab—Valea Strâmbă—Lăzarea). Berücksichtigt man deren östliches Einfallen, so ergibt sich, daß diese kristallinen Kalke unter Tage das Massiv queren müssen, daß also eine Aufschmelzung von Kalken in Anbetracht der leichten Reaktionsfähigkeit derselben sehr wahrscheinlich ist. Auf diese Weise würde sich die magmatische Ausscheidung von  $\text{CaCO}_3$  als Cancrinit und Calcit leicht erklären.

R. A. Daly (13) hat versucht, die Bildung der ausgesprochenen Alkaligesteine generell durch Aufschmelzung von Kalken zu erklären. P. Niggli (14) hat gezeigt, daß ein Aufschmelzen von  $\text{CaCO}_3$  in Alkali- und Kalkalkalisilikatschmelzen zunächst ein gravitatives Absinken von Kalkorthosilikat zur Folge hat, wobei eine an Kieselsäure ärmere, an Alkalien und leichtflüchtigen Bestandteilen reichere Restlösung zurückbleibt. Die Entstehung des Nephelinsyenitmassivs von Ditro könnte prinzipiell auf diese Weise sehr wohl erklärt werden.

Es wäre noch verfrüht, über die zeitliche Folge der verschiedenen Gesteine sowie über die innermagmatischen Reaktionen und Differentiationserscheinungen anders als rein geometrisch durch Aufstellung eines Differentiationsdiagrammes (Lit. 3) Aufschluß zu geben. Es sei nur erwähnt, daß das Auftreten von uralitischen Hornblenden (teilweise mit Pyroxenkernen) in manchen Alkalisyeniten das Vorhandensein von Umwandlungen nach dem Reaktionsprinzip dartut.

Es sei einzig noch auf die nach Abschluß der liquidmagmatischen Phase erfolgte pneumatolytische Bildung von Sodalith und Cancrinit, vielleicht auch Calcit, hingewiesen, auf die später noch eine solche von Epidot folgte.

#### 2. Zur Altersfrage.

Die vulkanischen Bildungen, die den Nephelinsyenit überdecken, gehören dem Neogen an. Die umhüllenden kristallinen Schiefer sind als paläozoisch anzusehen; für ein mesozoisches Alter derselben fehlen jegliche Anhaltspunkte. Eine direkte

Altersbestimmung des Massivs auf stratigraphischer Grundlage ist daher nicht möglich.

Im Kern des Massivs ist der Nephelinsyenit massig und sehr frisch. Gegen den Rand hin, und besonders in den schließlichen Partien, ist Paralleltextur („Fluidalstruktur“) häufig; jedoch nicht als Anzeichen späterer tektonischer Beanspruchung, sondern als ursprüngliche Bildung. Ruschelzonen und Mylonitisierungserscheinungen fehlen.

Wesentlich ist ferner, daß die Gesteine des Massivs primär magmatische Strukturen besitzen und keinerlei Anzeichen von Kataklyse oder Rekristallisation aufweisen.

Wie bereits M. Reinhard (15) betont hat, weisen diese Beobachtungen darauf hin, daß die Intrusion des Nephelinsyenitmassivs posttektonisch, d. h. nach der mittelcretacischen Faltung erfolgt ist. Es bleibt abzuwarten, ob sich später gewisse Beziehungen zu den noch ziemlich unerforschten jungen Ergußgesteinen der Călimani—Harghita-Kette ergeben werden.

Mineralogisch-petrographisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule Bukarest.

### Literatur.

1. A. Koch, N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. I. 1880. — 2. B. Mauritz, Math.-naturwiss. Ber. aus Ungarn. XXX. 1915. — 3. B. Mauritz, Tsch. Min.-Petr. Mitt. Becke-Festschr. 1925. — 4. B. Mauritz, M. Vendl, H. F. Harwood, Math.-naturwiss. Ber. aus Ungarn. XXXIII. 1926. — 5. M. Vendl, Cbl. f. Min. etc. Abt. A. 1927. — 6. J. P. Voitești, Rev. Mus. Geol.-Min. Univ. Cluj. III. 1929. — 7. L. Kober, Sitz.Ber. Ak. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. 17. X. 1929. — 8. J. Atanasiu, An. Inst. Geol. Rom. XIII. 1929. — 9. M. Reinhard und J. Atanasiu, An. Inst. Geol. Rom. XII. 1927. — 10. M. Reinhard, An. Inst. Geol. Rom. V. 1912. — 11. J. J. Sederholm, On synantetic minerals. — 12. W. B. Broegger, Das Fengebiet in Telemarken. — 13. R. A. Daly, Igneous Rocks and their Origin. — 14. B. Niggli, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. Bd. 98. 1916. — 15. M. Reinhard, Comptes Rendus Inst. Geol. Rom. II. 1911.

### Legende zur geologischen Skizze.

Quartäre und pliocäne Schotter und Alluvionen. (1).

Jungvulkanische Gesteine: Tuffe und Tuffkonglomerate (2).

Basalt von Ditro (3).

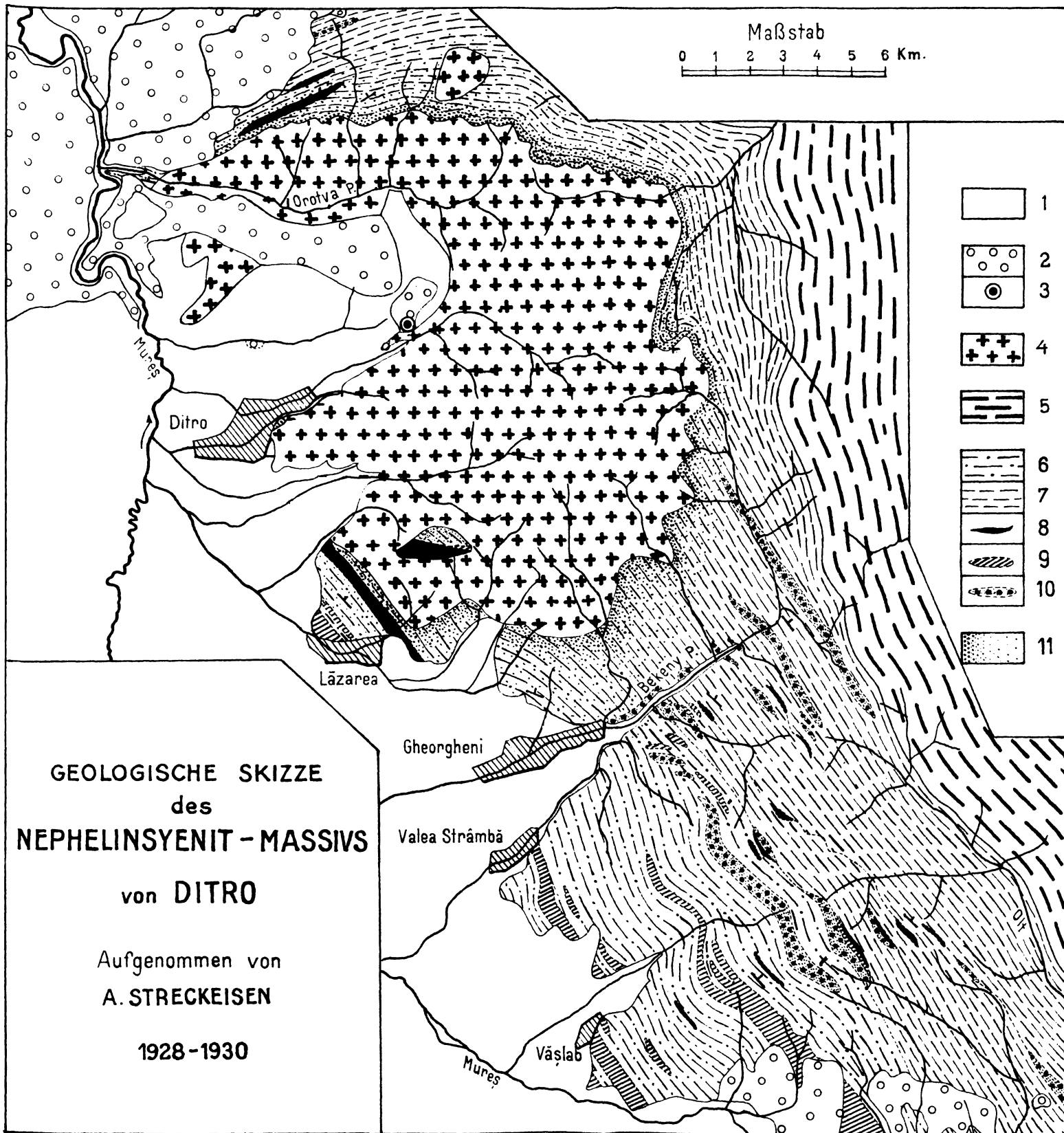
Nephelinsyenitmassiv (4); sein Kontakthof (11).

Kristalline Schiefer:

Hăghimașer Kristallin (5).

Giurgeuer Kristallin (6—10); Biotitführende Phyllite (6). Gewöhnliche Phyllite (7). Schwarze Quarzite und Graphitschiefer (8).

Kristalline Kalke (9). Porphyrogene Gesteine (10).





## Zur Kenntnis der Brotkrustenbomben von Vulcano.

Von

F. BERNAUER, Charlottenburg.

Mit Taf. XXV—XXVII, 5 Textabbildungen und 2 Tabellen.

Der letzte große Ausbruch des Kraters von Vulcano in den Jahren 1888/90 hat nur lockeres Material, keine Lava geliefert. Berühmt und viel genannt sind die z. T. sehr großen Bomben aus dieser Zeit. *Bergeat* (I, S. 186) bildet eine solche von 6 m Länge ab, und nach den Angaben von *Mercalli* und *Silvestri* (9, S. 220 ff.) müssen manche, nach dem Umfang ihrer Einschlaglöcher zu urteilen, eine Größe bis zu 200 cbm erreicht haben. Taf. VII in dem eben genannten Werk zeigt, wie die Bomben bei einer Eruption z. T. der Aschenwolke vorausseilen und lange Rauchfahnen hinter sich nachziehen.

Die folgenden Zeilen befassen sich mit einer Erscheinung, die dem Verfasser bei einem Besuch auf Vulcano an sehr vielen Bomben auffiel, die aber sonst anscheinend kaum beachtet worden ist. Es handelt sich um eigenartige Liniensysteme auf den Kluftflächen dieser Bomben. Sie geben Anlaß, allgemeiner auf die Entstehung der Vulcanobomben einzugehen. Morphologisch lassen sich drei Typen unterscheiden:

1. Ein (wohl nur geringer) Teil besonders der großen, unförmigen Bomben besteht in der ganzen Masse aus kompaktem, körnigem *Andesit*. Nähere petrographische Einzelheiten gibt *Hobbs* (7). Die Oberfläche dieser Blöcke ist durch nur wenig klaffende, aber tief in das Innere hineinsetzende Risse stark zerklüftet.

2. Ebenfalls nur selten findet man das andere Extrem, nämlich reine *Bimssteinblöcke*. Ein derartiger Block, 2,5 m lang, zeigte oberflächlich ein Netzwerk von

Schrunden, bis zu 1.3 cm weit klaffend, aber nur 1—5 cm tief reichend, und war unabhängig davon durch radiale Klüfte zerborsten. (Schrunden und Klüfte sind also zweierlei!)

3. Die meisten Bomben aber entsprechen dem, was *Johnston-Lavis* als *Brotkrustenbomben* bezeichnet hat. Sie haben einen lichtgrauen, bimsartigen Kern und eine dunkler erscheinende, glasähnliche Rinde, welche durch weitklaffende, aber nicht viel tiefer als eben durch die Rinde hindurch reichende Risse unregelmäßig zerspalten ist, wobei die Kernmasse bisweilen aus diesen Rissen förmlich herausquillt. Diese Art ist es, welche die oben erwähnten Linien-systeme aufweist.

Gute Beobachtungen sind nur da möglich, wo man die im Sand vergrabene Unterseite der Bomben freilegt, da ihr oberer Teil meist durch Windschliff stark bearbeitet, oft völlig ausgehöhlt ist. Die Oberfläche ist da, wo sie unverletzt vorliegt, in der Regel ziemlich glatt, nur die Kanten ragen oft gratartig scharf hervor, und in deren Nähe sehen wir oft (Fig. 4 Taf. XXVI) noch flache, von diesen Graten ausgehende Furchen. — Glasige *Feldspäte*, oft gerundet und von dunkeln Reaktionsrändern umsäumt, fallen schon mit bloßem Auge auf, vereinzelt zeigen sich *Gasporen* von einigen Millimetern Durchmesser. Auf dem Querbruch sieht man die Zahl und Größe der Bläschen nach innen immer mehr zunehmen, so daß ein gleichmäßiger Übergang stattfindet zu dem porösen Kern (Fig. 6, Taf. XXVII). Hier sind die Blasen manchmal bis dezimetergroß (Abb. 1) und meist in einheitlichem Sinn in die Länge gezogen, so daß eine Paralleltexur entsteht, welche von der Rinde in beliebigem Winkel durchschnitten wird. Die Blasen stehen also keineswegs immer senkrecht zur Bombenoberfläche, wie *Hobbs* behauptet. Man hat den Eindruck, daß die Rinde durch Zusammensintern der äußeren Teile der Bombe entstanden ist, wobei eine schon im ursprünglichen Gestein etwa vorhandene Paralleltexur undeutlich wurde oder schließlich ganz verschwand. Dabei spielt die Masse der Bombe eine wesentliche Rolle, denn die Dicke der Rinde steigt mit dem Bombendurchmesser, d. h. mit dem Wärmeinhalt der Bombe, wie die folgende Tabelle ergibt.

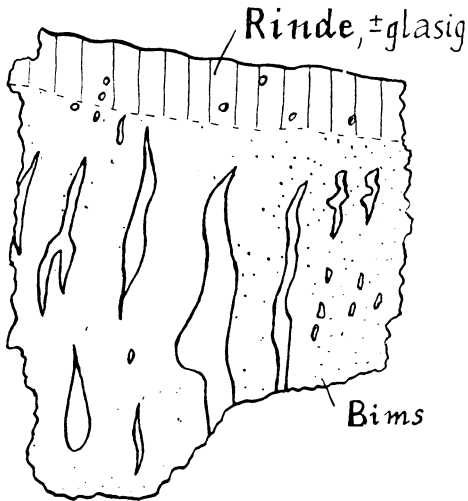


Abb. 1. Schematisiertes Bild eines Bruchstückes von einer Brotkrustenbombe (nach Photographie).  $\frac{1}{4}$  d. nat. Gr.

Tabelle 1.

Bombendurchmesser	Rindendicke
2,50 m	7 cm
2,00	9
2,00	7
1,50	5,7
1,50	1,0
1,30	1—3
1,20	~ 20 (70 Linien!)
0,80	1,5—2
0,75	1,5
0,35	1,0
0,30	1,0
0,30	0,8
0,28	2,0
0,15	0,4

Ähnliche Abhängigkeit erwähnen Lacroix von den Brotkrustenbomben des Mont Pelée (8), Fouqué von denen von Santorin (5, S. 79).

Demnach ist also die Rinde nicht deswegen fast frei von Blasen, weil sie zu wenig erhitzt oder zu rasch gekühlt wurde, sondern sie hat im Gegenteil ihr Gas bereits

abgegeben dadurch, daß sie übermäßig erhitzt wurde (s. u.), wobei die Überhitzung je nach der Größe der Bombe mehr oder minder lange anhielt.

Unter dem Mikroskop sieht man, daß der glasige Anteil der Grundmasse, welcher in den äußeren Teilen der Rinde etwa  $\frac{2}{3}$  des gesamten Gesteins ausmacht, gegen den Kern hin bis auf etwa 50% abnimmt. Die Einsprenglinge sind im Kern und in der Rinde gleich häufig. Sie sind vertreten durch etwas Orthoklas und Plagioklase, welche nach erfolgter randlicher Anschmelzung teils durch faserige Ankrystallisation wieder ausgeheilt sind, teils aber Reaktions säume aufweisen; ferner durch angeschmolzene Augite und einzelne Olivine. Im Gegensatz dazu ist die Menge der kleinen, stets scharf ausgebildeten, offenbar neu entstandenen Feldspatkristalle in der Grundmasse innerhalb der Rinde erheblich geringer als im Kern, ihr Durchmesser in beiden Fällen derselbe.

Die schon von Hobbs (7) beschriebenen pseudomorphosenartigen Umwandlungen von Augit in ein Gemenge von farblosen Augitleistchen, basischem Feldspat und Magnetitkörnern sind nicht selten. Interessant ist, daß nach Lacroix (8, S. 625) Andesite aus den Mauern von St. Pierre, die im Jahre 1902 von der Glutwolke des Mont Pelée betroffen wurden, ganz die gleiche Erscheinung zeigen. Insgesamt gewinnt man den Eindruck, daß auf Vulcano ein ursprünglich vorhandenes porphyrisches Gestein nachträglich nochmals erhitzt wurde, wobei die Einsprenglinge randlich angeschmolzen oder umgewandelt wurden, während die Grundmasse anscheinend völlig verglast wurde und nachher am Rande der Bombe weniger, im Kern weitgehender wieder auskristallisierte. So wurde auch bei künstlich erhitzten Proben von Andesit ein Stadium erreicht, in welchem die Grundmasse vollständig amorph geworden war, während die Feldspäte im wesentlichen noch erhalten waren.

Die Brotkrustensbomben sind von Rissen verschiedener Art durchsetzt.



1. Einige gehen bis tief in den Kern hinein, klaffen sehr stark, und der Kern ist zwischen den Klufträndern förmlich herausgequollen („I“ in Fig. 1 Taf. XXV und Fig. 3). Er war also zweifellos noch in plastischem Zustand, als diese Risse entstanden. Die Klufthandlungen sind glatt, frei von Poren, in oberflächlicher Schicht zusammengesintert, und zwar auch an den Stellen, wo die Risse bis in den Bims Kern hineinreichen. Zeitlich betrachtet sind diese Risse die z u e r s t entstandenen, doch war die Rinde in der Hauptsache schon gebildet.

2. Weit zahlreicher sind die Risse der zweiten Art („II“ in Fig. 1 Taf. XXV). Sie sind j ü n g e r als die vorigen, deren Klufthandlungen sie oft auf der einen Seite durchsetzen, ohne



Abb. 2. Querschnitt durch eine Spalte der 2. (2a) und 3. Art (2b).

auf der andern Seite eine Fortsetzung zu finden. Sie reichen meist nicht viel tiefer als die glasige Rinde. Sie klaffen ebenfalls weit nach Art der Fig. 1. Auffällig sind nun auf den Wänden dieser Risse Systeme von annähernd parallelen hellen, rauh erscheinenden Linien, welche zunächst sehr an Liesegang'sche Ringe erinnern, zumal ihre Abstände gegen den Kern der Bombe hin ständig zunehmen. Es sind jedoch körperliche Gebilde, flach herausstehende Rippen, entsprechend dem schematischen Profil in Abb. 2 a. Sie sind S. 636 ff. näher besprochen.

3. Eine weitere Art von Rissen („III“ in Fig. 1 Taf. XXV), gleichalterig mit den soeben beschriebenen, sieht man an den Stellen, wo die Glasrinde fehlt, also auf den weit innen liegenden Teilen der Klüfte 1. Art, ferner da, wo parallel zur Oberfläche

flache Schalen abgesprengt worden sind und den Bimskern freigelegt haben (s. u.). Die Ränder auch dieser Risse sind wulstartig herausgetrieben, die Rißflächen aber völlig rauh und zackig, nicht im geringsten zusammengesintert. Das Gestein war also an diesen Stellen während der Rißbildung nicht mehr fließfähig, obwohl sich der Kern noch etwas ausdehnen konnte. Darauf deutet auch der Umstand, daß diese Risse nach unten nicht spitzwinklig auskeilen, sondern Querschnitte nach Art der Abb. 2 b zu beobachten sind.

4. Schon erwähnt wurde das Abplatzen von flachen Schalen parallel zur Bombenoberfläche. Die Bruchfläche kann ganz innerhalb der Glasrinde verlaufen, oder auch, wie es in der Regel der Fall ist, bis in den Kern hinein schneiden. Nur selten ist die so entstehende neue Oberfläche etwas zusammengesintert, viel häufiger sieht man hier zersprengte Kristalle mit völlig frischen, spiegelnden Spaltflächen, oder auch scharf mitten durchgeschnittene Luftblasen, beides ein Beweis, daß das Gestein in seinen äußeren Teilen bereits fest war. Das Abspringen derartiger Schalen hat nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung Herr Dr. Rittmann (am Vulkaninstitut E. Friedländer in Neapel) an frisch gefallenen Vesuvbomben unmittelbar beobachten können. Er führt darauf die scharfen gratähnlichen Kanten vieler Bomben zurück, die er als „Restkörper“ deutet<sup>1</sup>. Meines Erachtens gehören hierher die auf Vulcano beobachteten reinen Bimsbomben, soweit sie die scharfen, gratartigen Kanten besitzen. Ein Beispiel gibt Fig. 9 Taf. XXVII: man beachte die schwach vertieften Flächen, die den herausgesprungenen Schalen entsprechen, und von deren Mitte die Risse vielfach ausstrahlen. Eine eigentliche Rinde fehlt diesem Stück völlig, in anderen Fällen ist sie nachträglich noch in geringem Maße neu gebildet worden.

Nach Johnston-Lavis sind die Risse dieser Bomben entstanden wie die Risse in einem rasch gebackenen Brot,

<sup>1</sup> Vgl. auch Fig. 41. S. 205 in der inzwischen erschienenen Arbeit von A. Rittmann, Geolog. d. Insel Ischia, Erg. Bd. VI der Zt. f. Vulkanologie.

bei dem durch Aufblähung der inneren Teile die bereits festgewordene Rinde gesprengt wird.

Daß unsere Bomben eine Blähung erlitten haben, ergibt sich u. a. auch aus dem in Fig. 5 Taf. XXVI dargestellten plattenförmigen, 5 mm dicken Quarzeinschluß, der dabei zersprengt wurde; die Bruchstücke passen scharf aneinander. Vermutlich handelt es sich ursprünglich um eine durch Zersetzung der Lava gebildete Opalmasse, wie man sie z. B. auf den obsidianartigen Laven vom Jahre 1771 (sog. Pietre Cotte) nicht selten findet. Doch erwähnt de Fiore (3) auch Quarziteinschlüsse.

Die Aufblähung ist nach Fig. 1 offenbar z. T. erst nach bereits eingetretener Ablösung der Bombe erfolgt. Doch gilt das nicht immer für den vollen Betrag. So zeigt Abb. 1 einen von vielen Fällen, in denen offenbar das Gestein schon vor seiner Zersetzung von einer großen Zahl von parallel geordneten und gleichartig in die Länge gezogenen Blasen durchsetzt war. Die nach Abtrennung der Bombe noch hinzukommende Blähung kann nicht mehr allzuviel beitragen haben, denn sonst hätte die Form der Blasen mehr rundlich werden müssen. Andererseits sind aber auch in dem den Vulkanschlot ursprünglich verstopfenden Lavapfropfen wohl kaum derartig große Blasen von vornherein anzunehmen, wie man sie sonst nur von der Oberfläche von Lavaströmen kennt. Ich vermute, daß sie sich erst während der nachträglichen Erhitzung dieses Pfropfens vor dem Beginn der Eruption bildeten bzw. derartig vergrößerten, während gleichzeitig einsetzende Bewegungen in der erweichenden Masse ihre parallele Anordnung und ihre Verlängerung bedingten.

Jedenfalls ist also ein Teil der Aufblähung vor, ein Teil in das Bombenstadium zu verlegen. Das Gesamtmaß der Blähung der 2. Art ergibt sich aus der Summe der Breiten der auf einem Umfang liegenden Risse; es beträgt in 9 Beispielen zwischen 2 und 12,5 % des Gesamtumfangs.

Zu bemerken ist noch, daß sowohl Stücke von Bims, wie solche von der halbglasigen Rinde oder von kompaktem Andesit im elektrischen Ofen nebeneinander erhitzt sich alle drei

weiter aufblähen, und zwar geht die Blasenbildung mehrere Stunden hindurch gleichmäßig weiter, auch wenn die Temperatur nicht weiter ansteigt, eine Folge der großen Zähigkeit der Schmelze.

Besondere Beachtung verdienen nun die oben erwähnten hellen Linien. In der Literatur finde ich nur bei Hobbs einen Hinweis: „Die Spaltenwände gleichwie die einzelnen Felder der ursprünglichen Oberfläche sind immer etwas gekrümmt und gewöhnlich mit *Faltungslinien* bedeckt, welche eine Wirkung der Kontraktion nach dem Öffnen der Spalten zu sein scheinen und diesen parallel laufen“ (7, S. 589). Die „Faltungslinien“ auf der Oberfläche dürften den auf S. 630 erwähnten Furchen entsprechen, sie haben mit den auf den Kluftflächen auftretenden Linien jedenfalls nichts zu tun. Aber auch diese sind anders zu deuten.

Die Linien laufen einander ziemlich parallel. Wo ein fremder Einschluß oder ein größerer Einsprengling steckt, biegen sie um diesen herum, bei erheblicher Größe des Hindernisses schneiden sie daran ab. Wo die Kluft durch eine große Blase hindurchsetzt, laufen die Linien auf deren Innenseite simsartig herum und gehen jenseits der Blase wieder in alter Richtung weiter. Gegenüberliegende Kluftwände entsprechen sich in bezug auf die Linien völlig, nur ist manchmal mit Hilfe von zerbrochenen Kristallen eine Verwerfung oder auch eine „Blattverschiebung“ festzustellen. Die Linien selbst sind, wie gesagt, *körperliche Gebilde*, flache Rippen oder Wülste und im Profil (Abb. 2 a) unsymmetrisch ausgebildet. Sie beginnen stets erst in einem gewissen Abstand von der Bombenoberfläche sichtbar zu werden. Sie sind zunächst sehr zart (man darf daher wohl annehmen, daß sie auch noch weiter außen vorhanden waren, aber nicht erhalten geblieben sind), werden aber nach innen immer stärker und treten zugleich weiter auseinander. Im Höchstfall wurden bei 20 cm dicker Rinde 70 Linien gezählt. Allgemein wächst ihr Abstand und ihre Deutlichkeit mit der Rindendicke, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht.

Manchmal tritt die unterste Linie, an der Grenze des porösen Kerns, besonders kräftig heraus, nur selten gehen die Linien noch in den Kern selbst hinein, wobei dann ihr Abstand und ihre Deutlichkeit wieder abnehmen.

Alle diese Linien zeichnen sich durch h e l l e , w e i ß l i c h g r a u e F a r b e aus, welche den Eindruck erweckt, als wäre sie durch vielfache Reflexion an feinen Rissen oder Bläschen im Innern der Rinde verursacht. Es handelt sich aber nicht etwa bloß um oberflächliche Aufrauung der vorstehenden Rippen, etwa durch Windschliff verursacht, wie man beim

T a b e l l e 2.

Nr.	Dicke der Rinde mm	Abstand der Linien		Beschaffenheit der Oberfläche	Ursprüngliche Oberfläche	
		von ... bis	im Mittel mm		erhalten	abgesprengt
25	5	0,3—0,5	~ 0,4	einzelne Poren		+
35	7	1 —2	1,2	desgl.	+?	
18	8	1 —1,5	1,2	—		
16	8	1 —1,5	1,2	einz. große Poren		+
15	10	1 —2	1,2	Poren		+
38	~ 10	undeutlich	~ 1,0	„		+
2	13	1,1—2,5	1,5	glatt	+	
29	14	1 —1,3	1,2	„	+	
37	15	undeutlich	~ 1,0	einzelne Poren	+?	
34	15	0,5—1,5	1,1	glatt	+	
9	25	2 —4	2,7	Poren		+(z.T.)
36	30	1 —3,5	2,2	glatt	+	
30	35	1 —4	2,3	„	+	
26	35	2 —3	2,5	—		
27	35	1,5—3	2,1	vereinzelte Poren	+?	
10	40	1 —3,5	1,8	glatt	+	
28	40	1,5—3	2,0	„	+	
4	41	1 —3	1,6	vereinzelte Poren	+	
12	42	1,5—4	3,1	glatt	+	
33	45	1 —2,5	1,8	„	+	
8	45	1,5—4	3,0	„	+	
11	> 50	1 —6	2,6	„	+	
31	50	2,5—5	4,1	vereinzelte Poren	+	
3	50	2 —5	3,7	glatt	+	
40	55	1,5—3,5	2,4	—		
5	≥ 60	1,5—8	3,6	glatt	+	
14	90	3 —8,5	4,5	„	+	

Ätzen mit Flußsäure oder beim Anschleifen erkennt. Man kann nämlich dann noch in  $\frac{1}{2}$ —1 mm Tiefe die helle Färbung erkennen. Sie ist daher auch nicht durch Auftropfen von Nitrobenzol ( $n = 1,54$ ) zum Verschwinden zu bringen. Die reflektierenden bzw. zerstreuen den Grenz-

flächen liegen vielmehr z. T. ohne Verbindung mit der Oberfläche im Innern der nahe der Kluftfläche gelegenen Partien der halbglassigen Rinde. — Größere, mit der Lupe deutlich erkennbare Bläschen waren innerhalb der hellen Linien nur in einem Handstück merklich angereichert.

U. d. M. zeigen anpolierte Profilschnitte in günstigen Fällen im reflektierten Licht eine körnelige Aufhellung, unscharf begrenzt, nach Art der Abb. 2 a. In entsprechenden Dünnschliffen waren die Linien in keinem einzigen Fall erkennbar, nur eine undeutlich schlierige Beschaffenheit des Gesteins parallel zur Kluftfläche ist zu sehen. Außerdem fällt auf, daß die Glasbasis in nächster Nähe der Kluft etwas reichlicher vorhanden ist. Auch Schliffe parallel zur Kluftfläche unter möglichster Schonung der Fläche selbst zeigten nichts Neues.

In vereinzelt Fällen war auch in einem frischen Querbruch durch die Rinde abseits von den Klüften etwas von parallelen hellen Linien angedeutet.

### Zeitliche Festlegung der Linienbildung.

An zwei Stücken ist eine Vergabelung und Ablenkung der Linien beobachtet worden, beidesmal an solchen Stellen, wo die Rundung der Bombenoberfläche durch nachträgliches Herausplatzen von flachen Schalen unterbrochen worden ist (Fig. 6 Taf. XXVII). Offenbar hat die Veränderung in der Oberflächenform die Verlagerung der — eben im Entstehen begriffenen — Linien bedingt, und zwar war der Einfluß auf die später entstehenden stärker. Wir können demnach die Linienbildung zeitlich mit dem Abspringen der Schalen ungefähr gleichsetzen.

Eine weitere zeitliche Festlegung ergibt sich aus folgendem: Wie schon erwähnt, sind nicht selten an den Klüften „Blattverschiebungen“ vor sich gegangen. Dabei sind Streifen oder Schuppen parallel zur Kluftwandung abgetrennt und bandartig in die Länge gezogen, häufig auch noch nach oben oder unten verbogen worden, bis sie schließlich zerrissen. (Sehr deutlich ist der entsprechende Vorgang zu

erkennen an den kompakten „Schichten“ in einem durch H. Reck auf Santorin gesammelten Handstück aus der aufgestauten Lava der sog. *Nautilus-Kuppe*, vgl. Fig. 8 Taf. XXVII. Ähnliche Zerreißungserscheinungen zeigt auch der Lavastrom von Mascali [Ätna] an den Stellen, wo er nicht durch seine Schlackenhülle verhüllt ist, so in nächster Nähe der Ausbruchstellen, sowie etwa 500 m oberhalb Mascali.) Auffallend ist nun, daß die hellen Linien die Biegung dieser Streifen mitmachen. Sie müssen also vor deren Entstehung, also vor dem Aufreißen der Klüfte überhaupt, wenigstens latent vorhanden gewesen sein. Die Linien selbst können also nicht mit einem ruckweisen Aufreißen der Klüfte im Zusammenhang stehen, wie es zunächst den Anschein hatte, sondern sie beruhen auf Struktureigentümlichkeiten, welche die ganze Bombe konzentrisch durchziehen, aber im allgemeinen nur an Klüften in Erscheinung treten, und zwar nur wenn diese in einem ganz bestimmten Stadium der Erkaltung aufgerissen sind.

Für das wirkliche Vorhandensein eines derartigen konzentrischen Baus spricht folgendes:

1. Schon oben war vermerkt worden, daß man auch auf frischem Bruch, wenn auch nur selten, Andeutung einer versteckten schaligen Beschaffenheit erkennen kann in Form von hellen konzentrischen Linien. In zwei Fällen ist es gelungen, diesen Schalenbau auch an solchen Stellen sichtbar zu machen, wo die Wülste vorher weggeschliffen waren und von den Linien keine Spur mehr sichtbar war. Beim Erhitzen bis zu schwacher Erweichung traten Reihen von pockenartigen Aufblähungen auf, deren Lage den vorher vorhandenen Linien entsprach. Sie dürften durch die Auftreibung kleinster vorher schon vorhandener Bläschen bedingt sein.

2. In den wenigen Fällen, die Beobachtungen an verschiedenen Stellen derselben Bombe mit voll erhaltener Rinde erlaubten, war die Rindendicke dieselbe und die Lage der Linien sehr ähnlich.

3. Die Brotkrustenbomben von Santorin zeigen nach v. Seebach und Fouqué (13, S. 70/71; 5, S. 79) eine

Rinde, die „oft aus mehreren ziemlich dünnen und durch lichtere Streifen scharf abgeschnittenen konzentrischen Schalen“ aufgebaut ist, deren „hellere Zwischenlagen nur durch völlig flachgedrückte und ineinanderfließende Zellwände gebildet zu werden scheinen“. Das wäre also die Steigerung dessen, was wir bei den Vulcanobomben nur im Anfangsstadium beobachten. Konzentrisch angeordnete Blasen zeigen auch zwei von R e c k beschriebene Bomben von Island (11, Taf. IV, 3) und von Le Puy (11. Taf. XIII. 34). F o u q u é berichtet übrigens S. 79 80 ausdrücklich, daß die Dicke der einzelnen Schichten sehr veränderlich sei: die nahe der Bombenoberfläche sind am dünnsten, oft nicht dicker als  $\frac{1}{2}$  mm, die tieferen bis 4 cm stark. Das würde die Ähnlichkeit mit unseren Bomben noch erhöhen.

4. Ferner sei daran erinnert, daß auch bei K u g e l d i a b a s e n nicht allzuseiten eine konzentrische Anordnung von Gasblasen beobachtet wird, wobei die Blasen in der Richtung der Kugeloberfläche verbreitert sind. Zwischen den Blasen zonen sind noch viele Einzelblasen zerstreut (3. S. 434). R i n n e beschreibt solche Kugeln aus der Gegend von Goslar als Bomben (12, S. 384), B o d e und S c h r o e d e r (2. S. 20) deuten sie dagegen als durch siedendes Wasser mechanisch abgetrennte Teile eines Lavastroms, der sich unter Wasser fortbewegte. Die konzentrische Struktur soll sich während dieser Bewegung ausgebildet haben.

Wie kommen nun diese blasenreichen Zonen zustande? R i n n e bemerkt: „In dem Maße wie die Erstarrung zonenweise nach innen fortschreitet, entwickelten sich nach bestimmten Zwischenzeiten Gase“, die aber wegen der Verfestigung der Außenzone nicht weit fortwandern konnten. In Hochofenschlacken sollen nach seinen Angaben ähnliche „Blasenraumzonen“ vorkommen, parallel zur Oberfläche des Schlackenkübelinhaltes. Der Verfasser kennt von Schlacken allerdings nur den einfachsten Fall, daß nämlich unter der erstarrenden Schlackenoberfläche sich die aufsteigenden Gase sammeln unter Bildung quer verlaufender Lunker. Ähnliches zeigt der Lavasee des Jahres 1929 im Vesuvkrater; eine oberste Schicht von 1—2 cm Dicke ist von der Hauptmasse der Lava durch Gase derart weitgehend



abgetrennt, daß man metergroße Platten abheben kann. Periodische Wiederholung dieser Erscheinung sah ich dagegen weder hier noch bei Schlacken, und auch verschiedene Schlackenfachleute konnten sich an eine derartige Erscheinung nicht entsinnen. Jedenfalls ist sie bei Schlacken viel seltener als bei mittel-sauren vulkanischen Bomben.

Ich möchte hier auf vielleicht verwandte Erscheinungen hinweisen, die man bei der Kristallisation organischer Stoffe beobachten kann. Hier zeigt sich, allerdings in mikroskopischem Ausmaß, nicht allzuseiten periodische Abscheidung von Gasblasen, die sich in Reihen parallel zur Kristallisationsfront anordnen. Ein Beispiel bietet die Kristallisation von

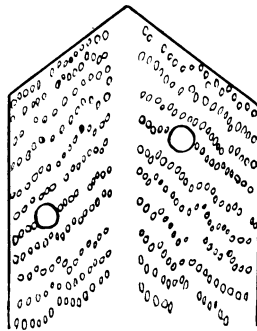


Abb. 3. Abscheidung von Gasblasen in Bromanilinkristallen. Vergr. 15fach.

Bromanilin unter einem Deckglas (Abb. 3). Hier erscheinen die Blasenreihen innerhalb einheitlicher Kristalle, in andern Fällen ziehen sie quer durch Aggregate von beliebig orientierten Kristallen hindurch. Sind in der Schmelze bereits größere Luftblasen vorhanden, so fließen die neugebildeten Bläschen bezeichnenderweise nicht mit diesen zusammen, sondern beide Arten bleiben unabhängig voneinander, wie auch bei den Bomben kein Einfluß größerer Gas-poren auf den Verlauf der hellen Linien erkennbar ist. Es handelt sich hier um eine Gleichgewichtsüberschreitung, die plötzlich ausgeglichen wird. Bei der Kristallisation wird Gas in dem Schmelzrest im Übermaß angereichert bis schließlich durch irgendeinen Anlaß die Aus-

scheidung doch einsetzt und sich dann, wie die Impfwirkung eines Kristalls in übersättigter Schmelze, auf die ganze Kristallisationsfront ausbreitet. Es sei auch daran erinnert, wie bei geschmolzenem Glas unter Umständen ein kleiner Temperaturstoß, bei einer geöffneten Seltersflasche eine kleine Erschütterung genügt, um massenhafte Ausscheidung von Blasen zu veranlassen. Ähnliche Überschreitungserscheinungen zeigt eine Schmelze von Saccharin. Es entstehen Sphärolithe, an deren Umfang

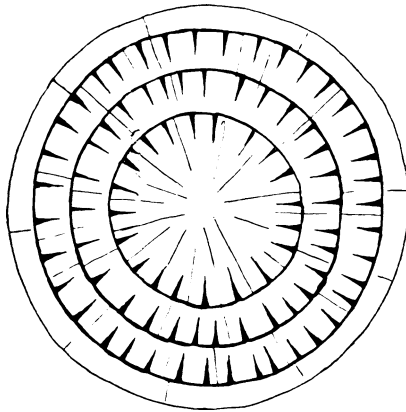


Abb. 4. Sphärolith von Saccharin, mit periodisch aufgeplatzten Rissen.  
Vergr. 50fach.

von Zeit zu Zeit, gleichmäßig verteilt, jedesmal dann kurze radiale Risse aufplatzen, wenn sich wieder einmal genügend Spannungen angesammelt haben. Auch hier wirkt die Erschütterung beim Aufplatzen des einen Risses auslösend auf die Bildung aller anderen (Abb. 4).

Ein entsprechender Vorgang ist vielleicht bei den Vulcanobomben anzunehmen. Während der Abkühlung tritt in periodischer Wiederholung Übersättigung und Abscheidung von Gas ein, solange die von außen nach innen fortschreitende, allerdings nur einen Teil der Gesteinsmasse ergreifende Kristallisation andauert. (Abscheidung von Gasblasen an der Kristallisationsfront von Schlackensilikatkristallen zeigt Abb. 5 nach einem Original des Min. Inst. der Techn. Hochschule Charlottenburg. Hübsch ist hier die Abhängigkeit der Blasen

vom Druck zu sehen. An der Oberfläche zeigt das Stück bis 8 mm große Sphärolithe, an deren Umfang sich die etwa 0,2 mm großen Bläschen sehr regelmäßig abgeschieden haben. Schon  $\frac{1}{2}$  cm unterhalb sind zwar dieselben Sphärolithe noch vorhanden, aber die Bläschen viel kleiner und seltener, und in noch größerem Abstand verschwinden sie völlig<sup>2</sup>.) Wenn der Abstand der Blasenreihen nach dem Kern der Bomben hin größer wird, wäre das durch die zunehmende Langsamkeit der Abkühlung, also größere Möglichkeit der ruhigen Übersättigung zu erklären.

Die Entstehung der Linien wäre dann so zu deuten: Die Blasen zonen sind wegen zu großer Fein-

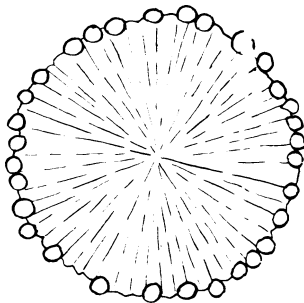


Abb. 5. Sphärolith aus einer künstlichen Schlacke mit randlicher Abscheidung von Gasblasen. Vergr. 4fach.

heit der Bläschen im allgemeinen unsichtbar. Tritt aber im geeigneten Augenblick, d. h. nachdem die konzentrische Schichtung bereits eingetreten, die Gesteinsgrundmasse aber noch nicht völlig erstarrt ist, eine Bildung von Rissen ein, so wird in deren nächster Nähe eine Möglichkeit zur Ausdehnung der Bläschen infolge der Druckverminderung gegeben sein, vielleicht noch erleichtert durch exotherme Reaktionen der austretenden Gase mit der zutretenden Luft. Das wird bei den innersten Blasen zonen am leichtesten möglich sein, weil hier die Temperatur noch am höchsten ist. So entstehen die hervortretenden Rippen.

<sup>2</sup> Dem würde bei unseren Bomben das Verschwinden der Bläschen mit zunehmender senkrechter Entfernung von der Kluftwand entsprechen.

Unter Umständen verschmilzt die unterste Blasenzone mit dem aus dem Kern herauschäumenden Bims zu einer besonders kräftigen untersten Rippe, wie sie oben erwähnt wurde.

Jedoch kann die vorgetragene Anschauung in ihrem ersten Teil zunächst nur als *Arbeitshypothese* betrachtet werden, da wir es bei den Bomben zwar mit mehr oder minder regelmäßig von außen nach innen fortschreitender Abkühlung, nicht aber mit einer *geschlossenen Kristallisationsfront* zu tun haben. Damit mag vielleicht die nicht so sehr scharfe Begrenzung der Blasen zonen zusammenhängen: es fehlen mir für diesen Fall Erfahrungen bei künstlichen Stoffen. Um so wertvoller wäre es, weitere Beobachtungen in der Natur zu sammeln, nachdem einmal das Problem erkannt ist. Wichtig ist besonders, daß anscheinend *gleichartige Erscheinungen* auch in *vergrößerter Form* bei Lavaströmen auftreten. Fig. 7 Taf. XXVII zeigt ein Handstück einer Lava von der *Nautilus-Kuppe* auf Santorin, durch Reck gesammelt, bei dem man schon in größerem Maßstabe einen Wechsel von porösen und kompakten „Schichten“ erkennt. Fig. 2 Taf. XXV, eine Aufnahme von Reck, ebenfalls von der *Nautilus-Kuppe*, stellt die höchste Steigerung dieser Erscheinung dar, eine in der Mitte etwa 1 m weit klaffende Spalte in einem Lavastrom, bei dem die „Schichten“ eine Dicke von einigen Dezimetern aufweisen. In beiden Fällen setzt die *scheinbare Schichtung* nur bis zu ganz geringer Tiefe in das Gestein hinein fort, auch hier hat die Druckentlastung an der Spalte die Aufblähung der gasreicheren Schichten erst ermöglicht.

Der Verfasser hofft, in absehbarer Zeit nochmals Gelegenheit zu haben, die italienischen Vulkane zu besuchen, um unter anderem auch diese Fragen weiter verfolgen zu können.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild von der *Entstehungsgeschichte unserer Bomben*:

1. Der Krater ist durch trachytische Lava verstopft. Diese hat feinkörnige oder glasige Grundmasse. Einsprenglinge von Plagioklas, Augit und Olivin, sowie zahlreiche Einschlüsse älterer Gesteine.

2. Durch aufdringende heiße Gase erfolgt nach und nach Erweichung, teilweise Aufblähung, schließlich langsame Fließbewegung innerhalb des Gesteins, wobei bis dezimetergroße in die Länge gezogene Blasen eine Paralleltextrur zum Ausdruck bringen. Die Fremdeinschlüsse zerspringen zum Teil.

3. Der Lavapropfen wird zertrümmert. Die heißen, vielleicht nunmehr infolge Luftzutritts sich noch weiter erhitzenden Gase dringen in die Risse ein und erwärmen die Bruchstücke an ihrer Außenseite noch weiter. Die in der Nähe der Rißflächen befindlichen Einsprenglinge werden randlich angeschmolzen, die Grundmasse völlig verglast.

Gleichzeitig erhalten die im Gestein eingeschlossenen Gase die Möglichkeit, sich auszudehnen. In der Nähe der Rißflächen, wo der Druck besonders niedrig, die Temperatur besonders erhöht ist, entweichen sie nach außen. Es entsteht eine Rinde, die fast frei ist von Blasen und die alte Paralleltextrur in beliebiger Richtung kreuzt. Wo sie noch Blasen enthält, sind sie gerundet, im Kern dagegen bleibt die langgezogene Form erhalten, die Masse ist hier erheblich kühler und zähflüssiger als in der Rinde.

4. Während die Bomben ausgeworfen werden, hält die Überhitzung der äußeren Teile je nach der Größe der Bomben noch einige Zeit an und die Dicke der entgasten Rinde steigt noch entsprechend.

5. Die von außen vordringende Abkühlung kehrt die Temperaturverhältnisse um. Die Rinde erstarrt, während der Kern noch weiter Gase entwickelt und dadurch die Rinde zersprengt, wobei Einsprenglinge und Fremdeinschlüsse quer durchgerissen werden. Die nach außen abströmenden Gase vermögen in der ersten Zeit noch die tiefer gelegenen Teile dieser Risse oberflächlich zusammenzusintern, die Schnittkanten mit der Bombenoberfläche dagegen sind scharf. [Nach Silvestri (9, S. 215) waren kubikmetergroße Bomben nach einem Tag noch innen rotglühend.]

7. Vom Rande her beginnt die Neubildung von Kriställchen in der aufgeschmolzenen Grundmasse und die Ausheilung der Einsprenglinge. Dabei tritt periodisch eine Abscheidung von Gasen ein, die nicht mehr nach außen entweichen können und sich in Form stark komprimierter

Bläschen konzentrisch anordnen. Gleichzeitig beginnt häufig das Abspringen flacher Schalen nahe der Oberfläche. An solchen Stellen werden die Isothermen und damit die Kristallisationsfront verlagert, die Lage der Blasenzüge verschoben.

8. Die Blähung im Innern geht noch immer weiter, aber die in diesem Stadium aufplatzenden Risse werden nicht mehr verglast, nur das immer noch merkliche Herausquellen der Bruchränder deutet noch auf gewisse Beweglichkeit der Massen. Wo nun die gasreichen Zonen geschnitten werden, vermögen die Bläschen sich ein wenig auszudehnen, und so werden diese Zonen in Form von porösen Wülsten sichtbar.

Soweit an diesen Rissen eine scherende Bewegung stattfand, ist die noch immer etwas plastische Gesteinsbeschaffenheit an dem Auftreten von verlängerten Zerrungsbändern erkennbar; die Wülste werden von dieser Bewegung mitbetroffen. Zum Teil ist die Lage der Risse durch die Grenzen von Fremdeinschlüssen vorgezeichnet.

9. Mit dem Weiterschreiten nach innen verlangsamt die Abkühlung sich derart, daß im Kern erheblich weniger Grundmasse in glasiger Form erhalten bleibt. —

Ich möchte zum Schlusse nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. R e c k für mancherlei Hinweise und Überlassung von Material bestens zu danken.

### Schriftenverzeichnis.

1. A. B e r g e a t: Die Äolischen Inseln. Abh. d. Bayr. Akad. d. Wiss. II. Kl. XX. 1. Abt. München 1899.
2. A. B o d e und H. S c h r o e d e r: Erl. z. Geol. Karte v. Preußen, Bl. Goslar, 1913.
3. E. D a t h e: Beitr. z. Kenntn. der Diabasmandelsteine. Jahrb. d. Pr. Geol. Landesanst. 1883. S. 410—448.
4. O. d e F i o r e: Vulcano. Erg.-Bd. III d. Zeitschr. f. Vulkanologie. 1923.
5. F. v. F o u q u é: Santorin et ses éruptions. Paris 1879.
6. W. G r ä f e n k ä m p e r: Die Diabasgesteine des oberen Ruhrtales von Olsberg bis Wennemen. Verh. Naturhist. Ver. f. d. pr. Rheinlande u. Westfalen. 70. 1913. S. 109—174.
7. W. H. H o b b s: Über den Volcanit, ein Anorthoklas-Augitgestein von der chemischen Zusammensetzung der Dacite. Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. 45. 1893. S. 578—593.
8. A. L a c r o i x: La montagne Pelée et ses éruptions. Paris 1904.

9. G. Mercalli e O. Silvestri: Le eruzioni dell' isola di Vulcano ... 1888/90. Ann. Uff. Centr. Meteorol. e Geodyn. Ital. X. Parte 4 a. 1888 ff.
  10. C. S. Ponte: I projettili e l'interno meccanismo eruttivo di Vulcano. Atti Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania. 69. 1892/93. (4.) Vol. V.
  11. H. Reck: Physiographische Studie über vulkanische Bomben. Erg.-Bd. I der Zeitschr. f. Vulkanologie. 1915.
  12. Fr. Rinne: Über Diabasgesteine in mitteldevonischen Schiefen aus der Umgebung von Goslar a. H. N. Jb. f. Min. etc. Beil.-Bd. X. 1895. S. 363—411.
  13. K. v. Seebach: Santorin. Abh. d. Ges. d. Wiss. Göttingen. XIII. 1868.
-

## Tafelerklärungen.

### Tafel XXV.

- Fig. 1. Stark geblähte Brotkrustenbombe von Vulcano,  $\frac{1}{4}$  d. nat. Gr.  
 O = ursprünglich Oberfläche; I, II, III = Risse der 1., 2., 3. Art.  
 „ 2. Andesitlava von der Nautiluskuppe (Santorin) mit Wechsel von  
 porösen und dichten „Schichten“ an den Rändern einer Spalte  
 von etwa 1 m Breite. Aufn. von H. Re c k.

### Tafel XXVI.

- Fig. 3. Teilbild der in Fig. 1 dargestellten Bombe, Bezeichnung wie dort.  
 „ 4. Wenig geblähte Bombe von Vulcano mit Abrißstelle einer flachen  
 Schale in der Mitte des Bildes.  $\frac{1}{2}$  d. nat. Gr.  
 „ 5. Zersprungener Quarzscherben im Kern einer Bombe.  $\frac{1}{2}$  d. nat. Gr.

### Tafel XXVII.

- Fig. 6. Blick auf die Wandfläche einer Kluft der 2. Art. Unten heller  
 Bims, oben die dunkle Rinde mit den hellen Linien. Bei Z sind  
 diese zusammen mit Zerrungsbändern abgelenkt, von S an nach  
 rechts sind sie gestört durch das Abplatzen einer randlichen Schale,  
 welche die Begrenzung rechts oben bedingt.  $\frac{2}{3}$  d. nat. Gr.  
 „ 7. Handstück einer scheinbar geschichteten Lava von Santorin.  
 Poröse Teile (p) erscheinen hell, dichtere (d) dunkel.  
 „ 8. Dasselbe, gröber ausgebildet. In einer der dichten „Schichten“  
 sind Zerrungsbänder sichtbar. Santorin.  $\frac{2}{3}$  d. nat. Gr.  
 „ 9. Bimsbombe von Vulcano, ohne Glasrinde.  $\frac{1}{2}$  d. nat. Gr.



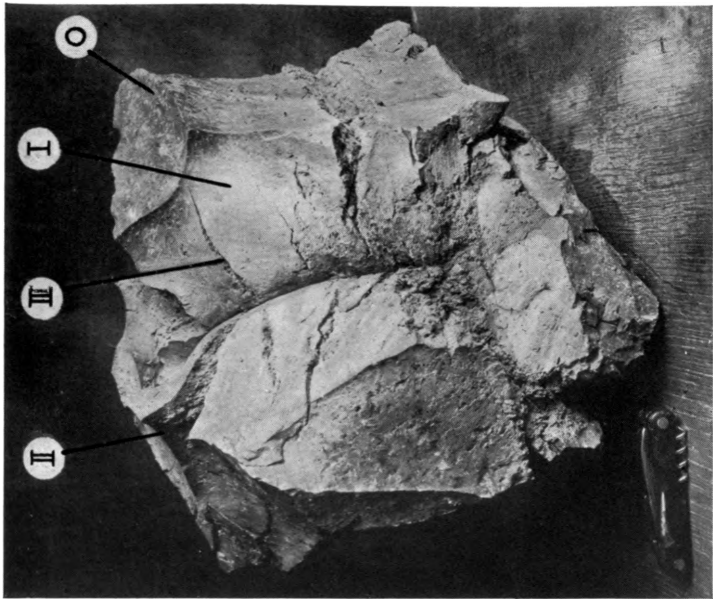


Fig. 1.

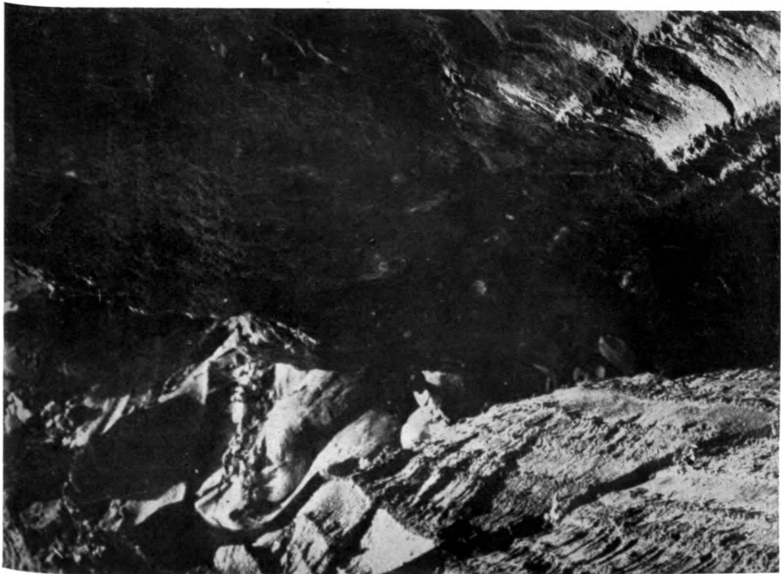


Fig. 2.



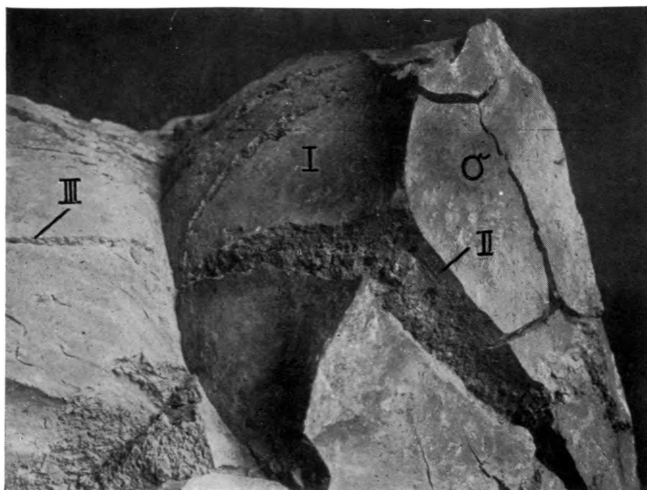


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



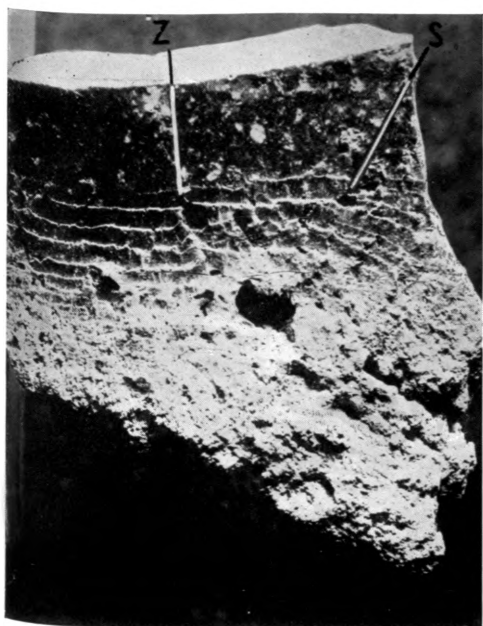


Fig. 6.

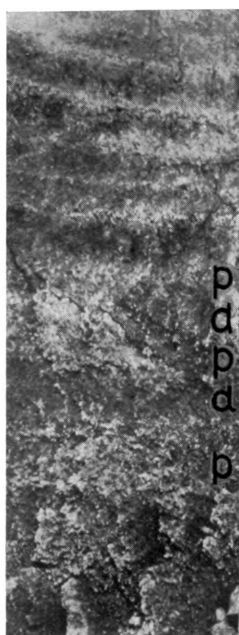


Fig. 7.

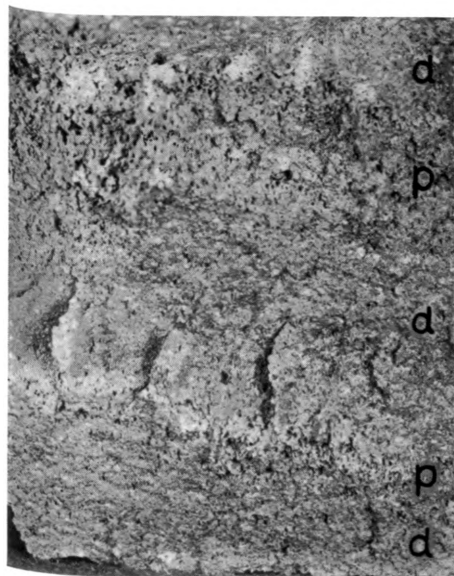


Fig. 8.

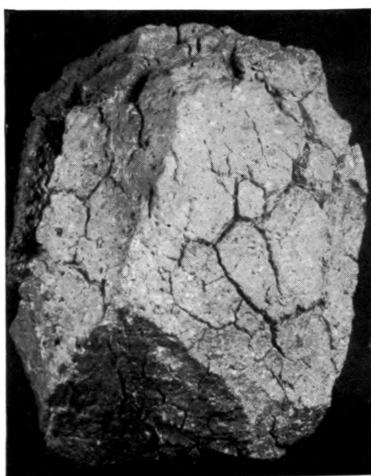


Fig. 9.



## Obsidian aus Karatschai- und Kabarda-Balkarien-Autonomgebieten im nördlichen Kaukasus.

Von

PETER TSCHIRWINSKY in Nowotscherkask.

Mit Taf. XXVIII.

---

Im Nordkaukasus sind saure vulkanische Gläser in ver-splitteter Form als Bimssteinasche fast ausschließlich in der Gegend verbreitet, die relativ nahe dem riesigen erloschenen Vulkan Elbrus liegt. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Elbrus-Laven ist etwas saurer als die gleichzeitigen Laven des östlicher liegenden Kasbek. Nach meiner Berechnung entsprechen die Laven des Elbrus durchschnittlich dem Dacit, die des Kasbek dem Andesitdacit. Dieser Unterschied erklärt sich durch den Unterschied der hydrostatischen Niveaus der Magmaherde. Es scheint, daß das Material der späteren Eruptionen des Elbrus allmählich saurer wurde. Nach V. Dubiansky besteht der älteste Krater aus Dacitmaterial, das dann in Hyalopantelleritdacit übergeht. Später haben sich Pantelleritdacit- und zuletzt Liparitdacit-Laven ergossen. Die späteren Eruptionen des Elbrus und vielleicht anderer versteckter Nebenherde, die mit dem Elbrus zusammen die Liparittuffe und Laven der Fl. Naltschik, Schaluschka, Tschegem, Baksan u. a. geschaffen haben, fanden im Neogen statt, nämlich wahrscheinlich in der Aktschagyl-, z. T. auch in der Meotiszeit.

Im folgenden will ich die Obsidiangerölle behandeln, die im Gegensatz zu den Bimssteinablagerungen und den sauren Tuffen noch fast unbeschrieben sind, obgleich schon in prähistorischer Zeit Obsidian im nördlichen Kaukasus ausgebeutet und verarbeitet wurde.

Vor kurzem erschien eine Broschüre von M. Ermolenko, Direktor des Museums in Naltschik (Hauptstadt des Kabarda-

Balkarien-Gebiets), die folgende Angaben über die Neolithniederlassung bei Naltschik und über die gefundenen Objekte mitteilt<sup>1</sup>: Die Siedelung liegt 2 km nach NW von Naltschik entfernt. Entdeckt wurde sie von Herrn Ermolenko. Zum erstenmal hat er im Jahre 1923 auf frisch geackertem Boden die Bruchstücke und Steininstrumente aus Obsidian bemerkt. Weitere Grabungen haben gezeigt, daß dies Material in einer Tiefe von 36—37 cm an der Grenze von Schwarzerde (Tschernosem) gegen gelben Lehm liegt. Holzkohlenstückchen, Asche, Knochen usw. sind in der Kulturschicht nicht vorhanden. Die Objekte bestehen nicht nur aus Obsidian, sondern auch aus Feuerstein und einigen anderen Gesteinen. Im Jahre 1926 wurde nur etwa  $\frac{1}{2}$  Teil der Siedelung erforscht und dabei wurden gefunden:

Obsidianbruchstückchen . . . . .	etwa 541 Exemplare	
grau-weißer Feuerstein in Bruchstücken . . . . .	138	..
solche von rosa Hornstein . . . . .	16	..
Obsidianschaber . . . . .	97	..
Flintschaber . . . . .	52	..
Steinmesser . . . . .	4	.. usw.

Diese Gegenstände sind im Museum Naltschik aufbewahrt und ich konnte sie im Jahre 1929 besehen. M. Ermolenko meint, daß der prähistorische Mensch (von der Cro-Magnon-Rasse) den Obsidian aus dem Baksan-Tal erhalten hat. Lange vor der Entdeckung des Herrn Ermolenko erwähnt S. Bortschewsky beiläufig eine Fundstelle des Obsidians in der Schlucht der Bitük-tübe-su 2 km vom Elbrus<sup>2</sup>. Die ersten rein wissenschaftlichen Hinweise neben der Beschreibung des Obsidians selbst aus dem Elbrus-Gebiet finden wir bei V. Dubiansky (1914)<sup>3</sup>. Noch früher (1911, 1912) hat er über

<sup>1</sup> M. Ermolenko, Neolithische Niederlassung im Kabarda-Balkarien-Autonomiegebiet. Verlag des Kabarda-Balkarien-Museums, Naltschik 1929.

<sup>2</sup> S. Bortschewsky, Beschreibung der mineralogischen Kollektion, die im Kubangebiet im Jahre 1898 gesammelt wurde. Nachr. d. Gesellschaft d. Liebhaber der Erforschung des Kubangebietes. Ekaterinodar 1900. 2. 250—254.

<sup>3</sup> V. Dubiansky, Zur Petrographie vom Elbrus. Warschau 1914. 468—469. Ref. dies. Jb. 1927. II. Abt. A. 75.



Obsidian bei Ataschukino etwas geschrieben<sup>4</sup>. Kürzlich hat I. Mickey über Obsidian aus Karatschai berichtet<sup>5</sup>. Herrn Dubiansky stand zur Verfügung ein kleines Obsidianstück aus Lavablöcken der „Landung von 11 — Tereskolsky Pick“ (der Stein wurde von Frolow im Jahre 1911 gefunden). Mickey hat sein kleines Stück von einem anderen Ort erhalten, aus Bimssteinablagerungen vom oberen Lauf des Fließchens Tschamart-kol im Karatschai-Autonom-Gebiet (gefunden im Jahre 1928 vom Arbeiter G. Borissenko). Nach Dubiansky ist sein Stück samtschwarz mit rotbräunlichen Streifen. Die eutaxitische Struktur wird durch eine Mikrophotographie des Schliffes von ihm (Fig. 1, Taf. XIX) veranschaulicht. Nach der Analyse des Obsidians stellt es ein Liparitglas vor:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	73,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (inkl. FeO) . . . . .	3,58
CaO . . . . .	2,02
MgO . . . . .	0,39
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O (durch Differenz) . .	5,61
Glühverlust . . . . .	1,17
	100,00

V. Dubiansky bemerkt, daß eine ähnliche eutaxitische Struktur auch sehr bei andesit-dacitischen Laven der „Landung von 11“ verbreitet ist. Er glaubt, daß Obsidian hier glasige Schlieren bilden kann. Nach einem Hinweis von Urusbijew, den Dubiansky in seiner Monographie wiedergibt, ähnelt Obsidian aus Bitük-tübe-kol, bei NW-Basis vom Elbrus, seinem Stück aus „Landung von 11“.

Obsidiangerölle (SiO<sub>2</sub> wurde in einem der Gerölle zu 72,42 bestimmt) im Terrassenkonglomerat vom Fluß Baksan in der Nähe vom Oberen Ataschukino (jetzt Kysburun I genannt) hat V. Dubiansky, wie schon gesagt, in zwei seiner Abhandlungen von 1911 und 1912 erwähnt. Beim

<sup>4</sup> Derselbe, Elbrus- und Baksan-Tal. Vorl. Bericht, Verh. d. Naturf. Gesellschaft. Warschau 1911 und Notiz über neues Vulkangebiet im Baksan-Tal. Nachr. des Warschauer Polytechnikums. 1912. 3.

<sup>5</sup> I. Mickey, Neuer Fund von Obsidian im Elbrus. Mineral. Rohstoffe. Moskau 1929. 3.

Oberen Ataschukino bestehen die steilen Böschungen von Khora-Kara seiner Meinung nach aus liparitischen Tufflaven. Das sind hellgraue und rosa Gesteine von der Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  75,70,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,27,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (inkl.  $\text{FeO}$ ) 2,28,  $\text{CaO}$  2,17,  $\text{MgO}$  0,71, nach anderen Analysen:  $\text{SiO}_2$  73,60,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9,40,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (inkl.  $\text{FeO}$ ) 1,86,  $\text{CaO}$  1,98,  $\text{MgO}$  0,79 (Alkalien in beiden Fällen nicht bestimmt). Diese Gesteine, die ich auch an Ort und Stelle gesehen habe, werden von zahlreichen glasartigen, dünnen, braunroten und schwarzen Schlieren durchzogen. In ihnen sind auch Stücke von Ton-schiefer, Sandstein und Kalkstein vorhanden.

In der Grundmasse der Liparite selbst sind mit unbewaffnetem Auge Quarz-, seltener Feldspatkörner, sowie Biotitblättchen zu sehen. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Gestein reich an Glas ist. Die kristallinen Ausscheidungen bestehen aus Sanidin, Plagioklas, Quarz, Biotit und Magnetit. Es scheint, daß gerade diese Gesteine Schafarzik als Rhyolith-Bimssteinbreccie benannt hat<sup>6</sup>.

Die Bimssteinanhäufungen, die I. Mickey im Jahre 1928 im Oberlauf von Tschomart-kol beschrieben hat, sind seiner Meinung nach eine alte Moräne. Hier sind auch Bruchstücke von Granit, Gneise und Laven (einer davon erwies sich als Vitrophyr). Sein Obsidianstück war sehr klein:  $2\frac{1}{2}$  cm lang,  $1\frac{1}{2}$ —2 cm breit und  $1\frac{1}{2}$  cm dick. Es ist braun mit schwarzen Streifen und schwarzen linsenähnlichen Fleckchen. Mikroskopisch erwähnt er wie auch Dubiansky Belonite und beginnende Entglasung. Magnetit ist vorhanden. Spez. Gew. 3,355 (ohne Anführung der Temperatur, weshalb die dritte Dezimale als überflüssig erscheint). Brechungsexponent sehr niedrig: höher als Terpinöl (1,477) und niedriger als Xylol (1,48)<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Déchy. Kaukasus 1907. III. 252. Weitere Angaben: V. Renngarten, Les tufs volcaniques des environs de Naltchik dans le caucase du Nord. Bull. of the geological and prospecting service. XLIX. 1930. Nr. 2. 69—88. Mit 1 Karte.

<sup>7</sup> Die feinen Messungen von C. E. Tilley ergaben für Na-Licht und saure Obsidiane die Brechungsexponenten von 1,482—1,500. C. E. Tilley, Densities, refractivity and composition relations of some naturale glass. Min. Mag. 1922. XIX. 275—294.

Die Bimssteinasche bei Naltschik, die auch Bruchstücke des Bimssteins enthalten kann, ist des praktischen Zweckes wegen eifrig erforscht worden, hauptsächlich von W. Renngarten, I. Sitkowsky und z. T. I. Mickey. Die Mächtigkeit der Bimssteinaschenschicht am Berge Gerpagesch übertrifft 40 m. Einsprenglinge von Quarz, Feldspaten und Biotit sind selten. Bimssteinbruchstücke und Gerölle sind besonders in der unteren Zwischenschicht der Asche (30 % davon bildend, Dicke der Schicht 1,6 m) angehäuft. Das Gestein wird hier als Pumicit bezeichnet. Bimssteinstücke und Bimssteinasche enthalten nach vielen Analysen 70—74 % SiO<sub>2</sub>. Zwei folgende Analysen seien hier zitiert (Analyse W. Karpow):

	I.	II.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	72,31	72,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,40	11,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,79	0,62
CaO . . . . .	0,84	3,33
MgO . . . . .	0,30	0,12
K <sub>2</sub> O . . . . .	5,42	4,56
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,80	3,83
	97,86	96,23

Obsidiangerölle aus der Umgebung des Dorfes  
Kysburun 1 und 2 und ihre Lagerungsart.

Das Dorf Kysburun 2 liegt am Baksanfluß. Obsidiangerölle finden sich in der Schlucht Kysburun 2 am linken Ufer des Baksans. Meine akademischen Schüler, Bergingenieur N. Sitkowsky, sowie teilweise auch W. Rodionow, haben mir das Material zur Untersuchung beschafft. Die geologischen Verhältnisse sind hier etwa folgendermaßen:

Vom Dorfe Zajukowsky ab, am linken Baksanufer bis Kysburun 2 (früher Ataschukino 2) kann man drei fluvio-glaziale Terrassen verfolgen. Die höchste, dritte Terrasse entspricht der Mindelzeit, die zweite der Riß- und die erste der Würmzeit. Auf der dritten Terrasse liegt das Dorf Zajukowsky. Die Obsidiangerölle finden sich in der zweiten Terrasse. Die Schicht besteht hier aus Geschieben und Geröllen im braunen Lehm. Die Geschiebe bestehen aus folgendem Gestein: Granite, Chlorit- und Hornblendeschiefer, obercretacischen Kalksteinen und Mergeln. V. Dubiansky, der Konglomerate mit Obsidian-

geröllen bei Kysburun 1 angetroffen hat, hat sie also unweit von unserem Fundort (Kysburun 2) gehabt. In der Luftlinie liegen diese Orte von Naltschik etwa 27 km in NW-Richtung entfernt. Die Beschreibung der Gerölle bei Dubiansky ist sehr kurz.

### Morphologische Charakteristik der Obsidian- gerölle aus Kysburun 2.

1. Geröll  $8 \times 5,5 \times 3,5$  cm. Gewicht 218 g. Fig. 1. Schwarze Farbe. Schwarze, dichte, undurchsichtige oder nur durchscheinende graue Lagen von 1—3 mm Dicke wechsellagern mit dünneren Lagen, die auf der Oberfläche des Gerölls durch untereinander liegende kleine Vertiefungen ersetzt sind. Diese Vertiefungen sind innerhalb der Lagen abgeplattet und stellen wahrscheinlich die Teile, die früher relativ reich an flüchtigen Bestandteilen gewesen, dar (also die Gasporen). Diese Vertiefungen sind 1—5 mm lang und 1 mm breit. Da die Scheidewände der benachbart liegenden Vertiefungen manchmal sehr dünn sind und ausgebrochen sein können, so herrscht stellenweise der Eindruck, daß wir eine Reihe der übereinander liegenden Septen vor uns haben.

2. Dimension des Gerölls  $7,5 \times 6,5 \times 4$  cm. Gewicht 246 g. Farbe graulichschwarz, einige kleine Felder orangebraun. Oberflächenstruktur: Rillen 2 mm breit, sind bald krummgebogen, bald (selten) geradlinig; weiter zeigt das Geröll tiefe untereinander parallel laufende und nur schwach gebogene Einschnitte. Diese Bildungen scheinen den Stromlinien der Glaslava zu entsprechen. Diese Einschnittsrisse zeigen nach ihrer Länge kleine schwach angedeutete Verbreitungen, die am Geröll Nr. 1 typisch entwickelt sind.

3. Geröll  $6 \times 5 \times 5$  cm. Gewicht 235 g. Farbe samt-schwarz, geflammt durch kleine bräunliche Bänder. Skulpturoberfläche ist ganz durch Abbildung veranschaulicht. Rillen und Kerben meist 3 mm breit. Maximale Länge der Rillen 1,5 cm. Krummgebogene Rillen scheinen im ganzen die ellipsoidale Textur der einzelnen Teile des Gerölls zu zeigen. Von einer Seite ist das Gerölle durch eine ovale ( $5 \times 2,5$  cm) ebene Fläche (Basis) abgeschnitten. Auf dieser Fläche sind deutlich die Stromlinien des Glases durch schwache Korrosion hervorgerufen und treten so hervor.

4. Geröll  $6 \times 4,5 \times 3,5$  cm. Gewicht 121 g. Fig. 2. Schwarzes Glas überwiegt, stellenweise ist aber auch orangebraunes vorhanden. Beide Gläserfelder sind untereinander unregelmäßig verteilt, haben aber keine Breccienstruktur wie ein anderes kleines Bruchstück (erhalten von Rodionow) <sup>8</sup>.

5. Ein Geröll  $6,5 \times 3,5 \times 2$  cm. Gewicht 93 g. Fig. 3 und 3 a. Geröll ist schwach abgerundet und entspricht in seiner Form einem vierseitigen Prisma. Unsere Photographie 5 ist senkrecht zu den Stromflächen gemacht. Man sieht tiefe Rillen 2—3 mm breit, die in zwei Fällen in Kanäle sich verlaufen. Die entgegengesetzte Seite des Körpers ist abweichend skulpturiert: es sind hier viele Kerben vorhanden. Zwei andere Seiten des Prismas verlaufen senkrecht zur Strömungsrichtung. Dabei sind die Reihen der Grübchen und manchmal tiefe Kanäle in derselben Richtung verteilt. Nach derselben Stromlinie können die Grübchen bis etwa 1 mm Tiefe, sowie Grübchenkanäle bis 3—4 mm Tiefe liegen (Fig. 3 a). Manchmal fließen diese Vertiefungen untereinander zusammen. Das Glas dieses Gerölls in frischem Bruch scheint grauschwarz, es sind auch die orangebraunen Bändchen vorhanden, die ganz ähnlich wie die schwarzen Felder verlaufen. Das Gestein ist ein typisches eutaxitisches Liparitglas.

6. Geröll  $7 \times 6 \times 1-2$  cm. Gewicht 94 g. Fig. 4. Grob gefurcht oder stellenweise mit kleinen Vertiefungen bedeckt. Die Grübchen sind bald geradlinig, bald gebogen. Ihre Breite meist 3 mm, Tiefe wechselt, meist aber 5 mm. Stromlinien und Stromflächen laufen  $\pm$  parallel der breiten Seite des Gerölls.

Das Glas ist grauschwarz mit Flecken von orangebraun.

7. Geröll  $5,5 \times 5,5 \times 3,5-1$  cm. Gewicht 120 g. Fig. 5 <sup>9</sup>. Grauschwarzes Glas eutaxitisch mit bräunlichen wechselagernd. In frischem Bruch feimbänderige Textur, wobei einige oberflächliche Einschnittsrichtungen ganz deutlich mit krummen Stromflächen zusammenfallen. Dies Geröll, wie

---

<sup>8</sup> Dies Stückchen kann als Bruchstück einer Strombreccie (flow-breccia) nach Terminologie von S. H. Reynolds (Breccias, Geol. Mag. 1928. 65. 97—107) bezeichnet werden.

<sup>9</sup> Vgl. die Andesitbomben dieser Art des Mont Pelée auf der Insel Martinique (Abb. von A. Lacroix und Hoves).

auch das folgende (Nr. 8) ähneln der vulkanischen Brotkrustens-bombe (bombe vulcanienne en croûte de pain).

8. Geröllchen (Lapilli-Typus?) im Gewicht 3 kg. Dimensionen:  $3,5 \times 3,5 \times 2,5$  cm. Im Bruch typische eutaxitische Struktur aus Schlieren von schwarzer und orangebrauner Färbung.

9. Das ist das größte Geröll, das mir in die Hände fiel. Von einer Seite ist das Exemplar beschädigt (abgeschlagen) und ist  $11 \times 9 \times 5$  cm groß. Gewicht 961 g. Gut skulpturiert. Im frischen Bruch sind schwarze und braune Bänder etwa in gleicher Menge vorhanden.

10. Dimensionen des Gerölls:  $5 \times 4,5 \times 3$  cm. Gewicht 54 g. Ein Bruchstück, dessen Form ganz klar vom inneren Aufbau verursacht ist: zwei antiklinalähnliche konzentrisch schalige Systeme der Stromflächen und Rillen in derselben Richtung stellen sein besonders typisches Merkmal vor.

#### Kurzes morphologisch-genetisches Vergleichs- studium der Skulptur der Obsidiangerölle<sup>10</sup> und Tektite.

In beiden Fällen liegt das Hauptproblem in dem Ursprung der Oberflächenskulptur, ob sie primär oder sekundär ist. In beiden Fällen können Inhomogenitäten des Glases (schlierenartige Textur, veränderliche Menge der flüchtigen Bestandteile, versteckte Absonderungen, Spannungen usw.) ihre Wirkung ausüben. Diese Tatsache unterliegt keinem Zweifel. Die chemischen Agenzien (gasförmige und flüssige) können primär, sowie auch sekundär auf die Glasmasse einwirken. Im ersten Fall bei hoher Temperatur in zähflüssigem Zustand des Glases, im zweiten meist schon bei langem Liegen des kalten Glases auf der Erdoberfläche (gewöhnliche Verwitterung). Eine mechanische Wirkung ist speziell bei Tektiten denkbar vor allem durch die Luftströmung während des Fluges durch die Atmosphäre, wo der Tektit besonders an seiner Oberfläche angeschmolzen sein muß (siehe bes. bei Hanuš). Dabei muß natürlich auch eine etwas andere „halbsekundäre“ Skulptur entstehen. Aus diesem Grunde müssen die Tektite in ihrem

<sup>10</sup> Obsidian buttons von F. Chapman, das sind aber natürlich keine ärialen Fulgurite, keine Tektite.

Relief mehr den Steinmeteoriten ähneln als den Obsidianknollen irdischen Ursprungs. Aber auch dies ist nicht immer der Fall: die Höfchen und bischofstabförmigen Rillen der Billingtonite<sup>11</sup> kommen auch in den Obsidianknollen vor. Dies kommt meines Erachtens davon, daß besonders die tiefen Rillen und runde Vertiefungen (Höfchen der Billingtonite und Moldavite) nur schwach angeschmolzene primäre Bildungen an Bruchstücken selbst sind, wenn sie nicht nur an der Oberfläche, sondern gänzlich aufgeschmolzen und mit flüchtigen Bestandteilen (Gase) durchtränkt waren und eine Gesamtheit mit Mutterglasmasse bildeten. Dabei könnten nicht nur runde Poren entstehen, sondern auch verzerrte kanalartige, gebogene Systeme<sup>12</sup>. Wenn diese groben Kanäle und runden Poren z. T. ein elliptisches Kernstück (etwa infolge perlitischer Absonderung) aus der Mutterglasmasse durch plötzliche Explosion herausgeschnitten haben, können auch die Stücke sich bilden, die als primäre Skulpturen längere Rillen zeigen müssen. Diese runden Vertiefungen und Rillen können bei kosmischen Gläsern etwas abgeschmolzen und bei irdischen durch Wassertransport etwas abgerieben sein. Unsere Obsidiangerölle stellen etwas abgetragene Stücke des kompakten Glases vor, die bei Umwandlung der glasigen Lava in Bimsstein bestanden haben. Sie waren früher im Bimsstein eingeschlossen (vgl. einige Liparitperlite), später aber durch Erosion (vielleicht auch wie Lapilli bei Lavaexplosionen) frei geworden und durch fließendes Wasser von den Resten ihrer Umhüllung befreit. Einige größere kanalartige Bildungen sind doch geblieben und deuten darauf hin, daß auch die Rillen früher als Kanäle ausgebildet wurden. Megaskopisch stellen die Gerölle ganz dasselbe vor, was mikroskopisch auch in jedem Bimssteinglas leicht zu sehen ist: es enthält die kleinen Felder des kompakten Glases, die rings mit fadenförmigem schwammigen Glas umgeben sind. Natürlich können diese Obsidianstücke beim Transport nicht nur abgetragen sein, sondern auch zerbrochen

<sup>11</sup> Siehe z. B. Fig. 5 in der Abhandlung von F. Suess, Über Gläser kosmischer Herkunft. Verh. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte. Leipzig 1909.

<sup>12</sup> Wie bei Bimsstein, aber nur grob.

und wieder etwas abgerollt. Dies ist sicher auch für die nordkaukasischen Funde der Obsidiangerölle der Fall. Schwache Ätzung (Verwitterung!) ist auch nicht ausgeschlossen. Ich meine, daß gerade „cupules et cannelures“ bei Tektiten (Billitonite) aus Cambodge, Indochine, die A. Lacroix beschrieben hat, in ähnlicher Weise meteorisch entstanden sind<sup>13</sup> Er hat 1750 Exemplare zur Untersuchung gehabt und konnte alle „ornements en creux, de forme très diverses“ nur nach zwei Gruppen verteilen — cupules et cannelures. Cupules sont des sections de calottes sphériques, isolées les unes des autres et alors régulières, ou bien coalescentes. Cannelures traversent les cupules et sont en relation avec la forme des contours extérieurs. Il est facile de les imiter par l'action de l'acide fluorhydrique, il s'agit donc là aussi d'une corrosion qui met en évidence des étirements subis par la matière isotrope, alors qu'elle était plastique. Parfois, au lieu d'être rectilignes, ces cannelures sont curieusement plissées en anticlinaux et en synclinaux très aigus, décelant, d'une façon des plus nettes, les mouvements subis par la matière plastique (bei uns vgl. Nr. 10).

Ich kann nicht verstehen, warum A. Lacroix so leicht zur Korrosionshypothese greift. Er schreibt: La première Idee qui vient à l'esprit est de considérer les eupules comme des sections des bulles gazeuses, mais une telle opinion est rendue improbable par ce fait que la rupture de ces pièces fournit une cassure homogène, dépourvue de bulles.

Gerade die orientierte Verteilung nach Stromflächen der Kreisrunden, sowie deformierten und langgezogenen Poren ist eine Hauptursache der leichteren Zerbröcklung des sonst kompakten schon  $\pm$  starren Glaskörpers. Dann ist wieder verständlich, warum die Vertiefungen in kanalartige Bildungen übergehen können und diese den Stromrichtungen des Glases entsprechen dürften.

Nach der Skulptur steht mein größtes Obsidiangeröll dem Obsidianpebble von Clifton, Arizona am nächsten und z. T. von Hight Rock Canyon, Nevada, wie sie in der Abhandlung

---

<sup>13</sup> A. Lacroix, Sur l'existence de tectites au Cambodge; leur morphologie. C. R. de l'Acad. des Sc. Paris 1929. Vol. 188. 117—120.



von G. P. Merrill abgebildet sind<sup>14</sup>. Ganz ähnliche Oberfläche zeigt auch Obsidian vom Obsidianstrom bei Myvatu, Island<sup>15</sup>. Die Oberfläche des Obsidiangerölls aus Clifton ist „roughened by pits and grooves; in addition the entire surface is shagreened. Obsidian pebble, High Kock Canyon: the surface is etched in a manner strikingly suggestive of the billitonites, even to the nearly circular lunas crater forms“.

Besonders ausführlich hat Ingenieur Fr. Hanuš, der länger als zwei Dezennien die Frage studiert hat, die Oberflächenskulptur und die Frage ihrer Entstehung bei Moldaviten besprochen<sup>16</sup>. Er ist der Ansicht, daß ihre Skulpturierung durch mechanische Einwirkung heißer komprimierter Luftströme während der Flugbahn in der irdischen Atmosphäre entstanden ist. Das Moldavitglas ist dabei flüssig oder halbflüssig gewesen. Spätere chemische Korrosion ist nur mikroskopisch zu sehen. Auch die Spuren der späteren Abrollung bei Wassertransport sind hier und da zu konstatieren. Verf. unterscheidet: 1. kreisförmige, 2. ellipsoidische Vertiefungen (Grübchen), 3. stumpfe, 4. scharfe Einschnitte.

Die Ätzhypothese, die z. B. von H. Michel, E. Wright, R. W. van der Veen und B. Jažek für Tektite verteidigt wird und z. T. auf Ätzversuche (besonders mit HF, Sueß' Versuche mit Kolophonium und Wasserdampf) sich stützt, scheint mir phantastisch zu sein, besonders wenn diese Ätzung den Humussäuren, CO<sub>2</sub> und ähnlichen schwachen Agenzien zugeschrieben wird, die bei gewöhnlicher Verwitterung wirken. Die Tektitsubstanz bleibt dabei ganz frisch! Ich will nicht bestreiten, daß bei der Entstehung der Tektite, sowie der Obsidianausscheidungen in der Mitte des porösen Glases auch chemische Korrosion mitwirken kann, aber dies ist schon eine ganz andere Sache, dies ist schon eine Pneumatolyse,

<sup>14</sup> G. P. Merrill, On the supposed origin of the moldavites and like sporadic glasses from various sources. Proceed. of the U. S. Nat. Museum. 40. 1911. 481—486, with plates, 61—62.

<sup>15</sup> a. a. O. Taf. 62, Fig. 6.

<sup>16</sup> Ing. Fr. Hanuš, O moldavitech čili vetavinech 3 Čech a Moravy. (Les moldavites de la Bohême et de la Moravie.) Kozpravy Čes. Akad. Kl. II. 37. 1928. Nr. 24. Sep. 1—83. 7 Taf. und 1 Karte. (Ref. dies. Jb. 1929. I. 290—293.) Photographische Aufnahmen der 27 Exemplare auf Taf. I und II.

wobei auch eine Schaumstruktur des Glases selbst mechanisch entstehen muß<sup>17</sup>. Dieses letztere Moment ist auch das wichtigste.

#### Mikroskopische Charakteristik der nordkaukasischen Obsidiangerölle.

Wie aus der megaskopischen Betrachtung der Bruchflächen der Stücke zu erwarten war, ist u. d. M. ganz deutlich die Wechsellagerung des farblosen und rosa Glases scharf zu unterscheiden. Die Erzpartikel sind bald ganz schwarz und opak (vielleicht Magnetit) oder rotbraun (Eisenglimmer bis dilute Färbung). Die schwarzen Ausscheidungen bilden nur sehr selten kompakte Körner von etwas größerem Durchmesser. Meistens sind die Körner 0.02—0.03 mm groß und stellen skelettartige Verwachsungen kleinerer Kriställchen vor. Trichite (0.07—0.17—0.44 mm lang), ganz winzige Globuliten, typische Margarite und verschwindend kleine schwarze Punkte sind vorhanden. Alle schwarzen und braunen Ausscheidungen, sowie die Poren sind meist orientiert und manchmal verlängert (Margarite) in der Richtung, nach welcher auch die megaskopischen Bänder des Glases verlaufen (Stromlinien, lines of flow). In zwei Fällen war aber die Fluidalstruktur und die Richtung der Einschlüsse stark von der megaskopischen Bänderung abgewichen. In den orangebraunen Feldern, wo die braunen Einschlüsse vorhanden sind, sind auch schwarze Erzpartikelchen zu bemerken. Manchmal sind beide Abarten zu Margariten und Trichiten vereinigt.

#### Chemische Zusammensetzung.

Schwarzer Obsidian in Pulver sieht grau aus, orangebrauner Obsidian rosafarbig. Die Analysen von A. Golubinzew ergaben für verschieden gefärbte Obsidiane aus Kysburun folgende Zusammensetzung: I. Stück aus schwarzen (a) und orangen (b) Teilen: II. breccienartiger Ataxit von orangeroter Färbung (nur sehr spärliche und kleine schwarze Fleckchen und Zungen); III. zum Vergleich schwarzer Obsi-

<sup>17</sup> Vgl. Fred. E. Wright, Obsidian from Hrafninnuhryggur, Iceland: Its lithophysae and surface markings. Bull. of the Geol. Soc. of America. 26. 255—286. 1915.

dian, Obsidian Cliff, Yellowstone-National-Park (Analyse J. E. Whitfield) und IV. roter Obsidian auch von dort (Analyse derselbe):

	Ia.	Ib.	II.	III.	IV.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	76,32	76,37	74,75	74,70	75,52
TiO <sub>2</sub> . . . . .	n. vorh.	n. vorh.	n. vorh.	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,65	12,68	14,12	13,72	14,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,71	0,78	1,18	1,01	1,74
FeO . . . . .	1,13	0,71	0,71	0,62	0,08
MnO . . . . .	0,33	0,33	0,01	—	—
CaO . . . . .	0,98	0,98	1,03	0,78	0,78
MgO . . . . .	0,12	0,14	0,36	0,14	0,10
BaO . . . . .	0,20	0,20	0,31	—	—
Na <sub>2</sub> O . . . . .	4,57	4,96	5,40	3,90	3,92
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,06	3,12	1,26	4,02	3,63
Li <sub>2</sub> O . . . . .	0,06	0,06	0,06	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,40	0,43	0,22	—	—
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,13	0,06	0,29	0,40 <sup>18</sup>	0,11 <sup>18</sup>
Cl . . . . .	n. vorh.	n. vorh.	n. vorh.	—	—
Glühverlust . . . .	0,21	0,28	0,04	0,62	0,11
	100,87	101,10	99,74	99,91	100,38

Spez. Gew. für ganze Stücke Ia und Ib (meine Verfahren) 2,361 bei 26° C.

Der Unterschied zwischen I a und I b in chemischer Hinsicht ist sehr unwesentlich, es scheint, daß der orange Teil etwas ärmer an Eisenoxydul ist und reicher an Eisenoxyd als der schwarze.

Dies trifft auch für Obsidian aus dem Yellowstone-National-Park, U.S.A. zu.

Viel interessanter ist die Analyse II, die auf Quarzkeratophyr (Natronliparit) hinweist: Quarzkeratophyr (im Sinne von H. Rosenbusch), durchschnittlich aus 13 Analysen der Welt, zeigt SiO<sub>2</sub> 75,45, Na<sub>2</sub>O 5,88 und K<sub>2</sub>O 1,26<sup>19</sup>. Bis jetzt waren solche Bimssteine bei Naltschik nicht bekannt.

Es wurden weiter folgende Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Obsidiansubstanz angestellt. Im ersten Versuch 1 g des fein zerriebenen Obsidianpulvers in der Platinschale mit 50 ccm HCl (1,12 spez. Gew.) während 7½ Tagen und ½ Tage in dem Wasserbade behandelt. Im Filtrat wurde

<sup>18</sup> Diese Werte sind hier umgerechnet aus S des FeS<sub>2</sub>.

<sup>19</sup> R. A. Daly, Average chemical composition of igneous-rock types. *Proceed. of the Amer. Academy of Arts and Sciences.* 45. No. 7. 1910.

nur 0,4%  $R_2O_3$  gefunden, aber keine  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ . Im zweiten Versuch hatte ein Stückchen (0,37 g im Gewicht) desselben Obsidians nach sechstägigem Liegen in HCl-Lösung (1,12 spez. Gew.) von seinem Gewichte nichts verloren.

Diese Versuche beweisen die sehr schwache Angreifbarkeit des Obsidians, der als glasig erstarrtes Graniteutektikum betrachtet werden muß, durch HCl. Die Widerstandsfähigkeit gegen HCl beim Obsidian ist höher als beim Granit (wahrscheinlich darum, weil Feldspatsubstanz im Glas durch innig beigemischte glasige  $SiO_2$  geschützt ist).

### Nachtrag.

Soeben ist die Abhandlung von I. J. Mickey erschienen über Obsidiane aus dem Kabardino-Balkarischen autonomen Gebiet (Cbl. f. Min. etc. Jahrg. 1930. Abt. A. Nr. 10. 416—428). Seine Resultate stimmen mit meinen gut überein. Er behandelt eingehend die mikroskopische Struktur der Obsidiane, ihre Textur, Durchsichtigkeit, die mit Rauchquarz verglichen wird; die Skulptur der Oberflächengeschlebe. Die spezifischen Gewichte werden bis auf 4 Dezimalen gegeben ohne Angabe der Temperatur; im Mittel schwarzes Glas 2,3497, braunes 2,3558. Einmal ist gesagt, daß der Brechungsexponent größer ist wie beim Kanadabalsam ( $= 1,54$ ), durch Einbettungsmethode wäre er tatsächlich kleiner gefunden worden (was auch richtig ist): im Durchschnitt 1,487. Die Analysen von E. P. Gorbatoowa beziehen sich auf schwarzes und braunes Glas und liegen sehr nahe beieinander. Aus diesen Worten ist ersichtlich, daß ein keratophyrisches Glas Mickey unbekannt geblieben ist.

### Tafelerklärungen.

#### Tafel XXVIII.

- Fig. 1. Obsidiangeröll  $8 \times 5\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2}$  cm. Gewicht 218 g.  
 „ 2. Obsidiangeröll  $6 \times 4\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2}$  cm. Gewicht 121 g.  
 „ 3. Obsidiangeröll  $6\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2} \times 2$  cm. Gewicht 93 g.  
 „ 3a. Dasselbe Exemplar von anderer Seite gesehen.  
 „ 4. Obsidiangeröll  $7 \times 6 \times (1-2)$  cm. Gewicht 94 g.  
 „ 5. Obsidiangeröll  $5\frac{1}{2} \times 5\frac{1}{2} \times (3\frac{1}{2}-1)$  cm. Gewicht 120 g.
-



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

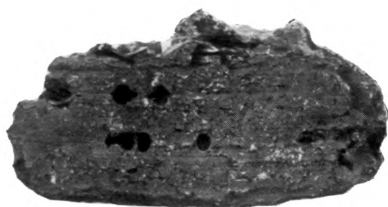


Fig. 3 a.



Fig. 4.



Fig. 5.



# Geochemische Diagramme<sup>1</sup>.

Von

A. FERSMANN, Leningrad.

Mit 5 Textabbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Geochemische Methoden. . . . .	663
2. Geochemische Diagramme . . . . .	665
3. Pegmatite und Pneumatolite Transbaikaliens (als Beispiel) . . .	671
4. Theoretische und praktische Ausnützung der Diagramme. . . .	677
5. Zusammenfassung . . . . .	679

## 1. Geochemische Methoden.

Die Geochemie als neuer Zweig der geologisch-mineralogischen Wissenschaften im weiteren Sinne hat nicht nur neue Begriffe klargelegt und theoretische Fragen aufgestellt, sondern strebt nach neuen Methoden, die den experimentellen Untersuchungen helfen oder die Resultate der Naturforschung oder Experimente darstellen können. Zwei Hauptprobleme, unter anderen, sind von der Geochemie aufgestellt: 1. die Bahnen der Migration und die Geschichte der einzelnen Elemente in den mannigfaltigen Prozessen der Erdrinde, ja sogar des Erdballs zu untersuchen, 2. den Gang des chemischen Prozesses auf physikalisch-chemischem Wege zu deuten und

<sup>1</sup> Zu der zu besprechenden Frage gehören folgende meiner Arbeiten: 1. Granitpegmatite. I. Len. Akad. d. Wiss. 1931. S. 104—120 (im Druck). 2. Das geochemische Diagramm der Chibina-Tundren. Compt. Rend. Acad. Sc. Leningrad. Abt. A. 1931. 3. Über geochemisch-genetische Klassifikation der Granitpegmatite. Tschermaks Min.-Petr. Mitteil. 1930. Bd. XLI. S. 64—84. 4. Apatit, sein Vorkommen, Genesis, Geochemie und Bearbeitung. „Chibina-Apatit“. Bd. II. Leningrad 1931. 5. Die Pegmatite und Wolfram-erzlagerstätten in Transbaikalien und deren geochemische Deutung. Travaux du Musée Mineralog. Acad. Sc. 1931. IV. (im Druck). 6. Die Apatit-lagerstätten der Chibina-Tundren. Dies. Jb. (in Vorbereitung).

den Zusammenhang zwischen den einzelnen Elementen und Mineralien zeitlich und räumlich zu bestimmen, schematisch darzustellen, um aus der Gelände- und Versuchsarbeit Schlüsse zu ziehen und Gesetzmäßigkeiten festzustellen.

Das Problem des Studiums der chemischen Vorgänge wurde schon durch die neue Petrologie aufgestellt und der Weg zur Lösung durch Schmelz- und Kristallisationsversuche gebracht: die physikalisch-chemischen Systeme der Schmelzen werden mathematisch-gesetzmäßig durch die verschiedenen Diagramme erklärt und die natürlichen Kristallisationsbahnen des Prozesses können direkt aus dem großen Untersuchungsmaterial gelesen werden. Auch im Gebiet der rein wässrigen Salzlösungen haben wir noch von Van't-Hoff's Zeiten her einen sicheren Weg zur Lösung dieser Prozesse erhalten. Sogar das komplizierte Gebiet der metamorphen Bildungen ist durch die bahnbrechenden Untersuchungen von V. M. Goldschmidt in den Hauptzügen geklärt und geochemisch gedeutet. Es blieb aber ein großes Gebiet von wichtigsten Mineralbildungen, die noch nicht durch zusammenfassende Gedanken zusammengestellt sind und deren physikalisch-chemische Deutung und deren Zusammenhang noch wenig geklärt ist — das ist das kolossale Gebiet der geochemischen Erscheinungen, die mit dem Erkalten der magmatischen Bildungen im Zusammenhang stehen und die ganze Mannigfaltigkeit der Pegmatite, der „fluiden Pneumatolite“, der „Hydrothermolithe“ (aus wässrigen Lösungen magmatischen Ursprungs entstanden) bilden —: es ist das Gebiet der postmagmatischen Wirkungen im weiteren Sinne des Wortes, ein Gebiet, das die meisten Erzgänge, alpine Gänge, Zeolithgänge usw. umfaßt. Zwar haben die schönen Arbeiten von Niggli in diesem Gebiet neue Wege gewiesen, aber das riesig-große mineralogische Tatsachenmaterial blieb immerhin ohne genügende Deutung und ohne eine systematische Anpassung der Naturerscheinungen an die Grundgedanken und die theoretischen Erwägungen, die durch die Arbeiten von Niggli, Vogt, in letzter Zeit von Kunitz, Jakob, Schneiderhöhn angestellt wurden. Von diesen Bildungen wollen wir unten näher sprechen und das „geochemische Gangefolge“ eines erkaltenden magmatischen Herdes einer Diskussion unterziehen.



## 2. Geochemische Diagramme.

Wir verstehen unter den geochemischen Diagrammen solche Darstellung einer natürlichen Assoziation der Mineralien oder Elemente oder Gesteine, die ihren zeitlichen und räumlichen Zusammenhang schematisch und bildlich angibt, wobei eine physikalisch-chemische Deutung dieses Zusammenhangs gegeben wird.

Wir wollen diese Aufgabe lösen auf Grund empirisch gesammelter und zusammengestellter Angaben durch eine erweiterte und verbesserte Form der Diagramme, die noch vor 50 Jahren von den französischen Petrographen angewendet wurde und in der letzten Zeit auch durch einige Mineralogen und Geochemiker näher benützt worden sind<sup>2</sup>.

In jedem fortlaufenden Prozeß der Mineralbildung wollen wir zuerst das zeitliche Moment fixieren, welches unserer horizontalen Koordinate entspricht. Dieser Richtung von links nach rechts entspricht der Gang des Prozesses, also die Änderung der physikalisch-chemischen Bedingungen, z. B. der Temperatur, Druck, Aggregatzustand usw.; diese geochemischen Phasen werden somit auf der horizontalen Achse aufgetragen und geben somit die Hauptkoordinate des Prozesses. In vertikaler Richtung wollen wir die einzelnen Mineralien (bezw. Gesteine oder Elemente) abtragen und die Zeiten ihrer Lösung, Fällung usw. an den entsprechenden Stellen des Koordinatensystems einfügen. Die Reihenfolge dieser horizontalen Zeilen ist willkürlich, kann aber verschiedenen Momenten entsprechen: da wir meistens den Gang des Prozesses,

---

<sup>2</sup> Ähnliche Diagramme finden wir bei verschiedenen Autoren; z. B. unter anderen: W. Maucher, Die Bildungsreihe der Mineralien als Intern. für die Einteilung der Erzlagerstätten. Freiburg 1914. I. Koenigsberger, Handbuch der Mineralchemie (Doelter's). 1914. II. S. 27—61. P. Niggli, Versuch einer natürlichen Klassifikation magmatischer Erzlagerstätten. Abh. Prakt. Geologie. Halle 1925. I. F. Buschendorf, Zeitschr. f. prakt. Geol. XXXIV. 1926. S. 1—16 (Goldquarzgänge). H. Schneiderhöhn, Lagerstättenkunde auf geochemischer Grundlage. Berg- und Hüttenwesen. Zeitung Glückauf. 1926. Nr. 7 und 8. H. Schneiderhöhn, Genesis und Paragenesis der Sulfidmineralien. Doelter's Handbuch d. Mineralchemie. 1926. IV, 1. 894—914. A. Cissarz, dies. Jb. 1927. Beil.-Bd. LVI. S. 99—274. F. Buschendorf, dies. Jb. 1930. Beil.-Bd. LXII. 1930. S. 1—50.

also das zeitliche Moment studieren, so reihen wir die Mineralien (resp. Elemente) ungefähr nach dem Alter; wenn wir rein geochemische Fragen erörtern wollen, so ordnen wir die Elemente nach den Atomnummern; wenn wir einen Erzgang studieren, so gruppieren wir die einzelnen Mineralstoffe nach dem Hauptelement usw.

Jetzt wollen wir die Hauptsache präzisieren; es ist ja das Wichtigste, ein einheitliches System für alle postmagmatischen Prozesse zu finden (im weiteren Sinne des Wortes), um damit der Darstellung aller Bildungen dieses Gefolges einen einheitlichen Maßstab zu geben. Wir können dieses System folgendermaßen wählen, wobei wir als Hauptfaktor nicht die Temperaturen (die wir ja recht wenig kennen), sondern die physikalisch-chemischen Etappen und einzelnen Phasen des Prozesses unterscheiden, wie folgt:

Etappen	Phasen
„ Magmatische	Magmatische A \ Magmatische u.
„ Epimagmatische	epimagmatische B \ epimagmatische
„ „	pegmatitische C Schmelzen.
	..... Q — ob. krit. Punkt <sup>3</sup>
„ Pneumatolytische	pegmatoide D—E } fluide Lösg.
„ „	überkritische F—G } fluide Lösg.
„ „	..... P — kritischer Punkt des Wassers
„ Hydrothermale	hoch } H mittel } temperiert J schwach } K ..... M — ungefähr die konstante Temperatur des Bodens.
„ Hypergene	Hypergene L

Was die Temperaturen anbetrifft, die den genannten Phasen entsprechen, so sind dieselben ziemlich schwankend: M entspricht ungefähr 10—20°; P 375—425° (Druckwirkung!); weiter nach oben schwankt die Temperatur recht stark bei verschiedenen physikalisch-chemischen Systemen; so entspricht

<sup>3</sup> Der Punkt Q entspricht dem Übergang von einem Drei-Phasen-System zum fluiden Zwei-Phasen-Komplex.

der Punkt Q bei den sauren Restmagmen der Granitpegmatite 600—625°, bei den Nephelin-Syeniten — ungefähr 500—550°, bei den melanokraten Syeniten — wahrscheinlich gegen 650—700°. Auch verschiebt sich entsprechend die Grenze zwischen den Phasen A—B.

Wie kann man aber in dieses System die natürlichen Erscheinungen einreihen? Dieses geschieht auf Grund einer sorgfältigen Analyse der Bildungen, des kritisch durchdachten Beobachtungsmaterials und der einzelnen typomorphen Mineralien (resp. typomorphen Eigenschaften), die als geologische Thermometer gelten (z. B. Kalkspat, Wollastonit, Quarz, Glimmer, Hornblende usw.). Ein eingehendes Studium der einzelnen Phasen zeigt recht ausgesprochene Merkmale; z. B. bei den Pegmatiten die Phase C als Endprozeß der magmatischen Kristallisation wird charakterisiert durch eutektische oder eutektoide Struktur, Phase D durch massenhaften Niederschlag, die Grenze zwischen E und F durch maximalen Druck der leichtflüchtigen Komponenten, die Grenze G—H durch Übergang von fluiden zu zonar aufgebauten wässerigen Lösungen, bei denen die Wirkung der Schwere eine wichtige Rolle spielt usw. Recht wichtig sind die typomorphen Eigenschaften des Quarzes (besonders der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen), des Glimmers (nach den Angaben von Jakob) usw.

Somit wird jedes Mineral des Komplexes in das betreffende Diagramm eingereiht, wobei seine Stelle durch andere mit ihm verknüpfte Mineralien immer leicht korrigiert werden kann.

Ich möchte hierzu folgende Nomenklatur anwenden: Pegmatit ist der Bodenkörper einer magmatischen Restlösung mit teilweise angereicherten leichtflüchtigen Komponenten und Anhäufung von zerstreuten liquidmagmatischen Elementen. Pneumatolit ist eine Bildung der primär aus dem Magma entwichenen (abdestillierten) leichtflüchtigen Elemente. Hydrothermalit ist ein Niederschlag aus wässerigen magmatischen Lösungen, die entweder aus pegmatitischen oder aus pneumatolytischen Lösungen während des Erkaltungsprozesses entstehen; dem ersten Falle entsprechen die jüngsten Ausfüllungen der miarolitischen Hohlräume, dem zweiten die gewöhnlichen Erzgänge. Auch die alpinen Gänge dürften

teils zu den Hydrolithen eingereiht werden, teils bilden sie einen besonderen Fall der Pneumatolite ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) mit ausgelaugten Substanzen aus dem Nebengestein. Ferner nenne ich die Prozesse, die von dem magmatischen Herde direkt abzuleiten sind, also einem theoretisch abgeschlossenen Systeme angehören, Prozesse der reinen Linie: dagegen rechne ich zur gemischten Linie diejenigen Bildungen, die, durch Beimischung anderer Prozesse oder durch Einwirkung neuer Faktoren, neuer Lösungen oder durch Einwirkung des Nebengesteins, zur Bildung neuer Gleichgewichte veranlaßt wurden. Es entstehen dadurch natürliche Reihen, typische geochemische Assoziationen, deren Nebeneinanderfolge und Zusammenhang durch das Diagramm Abb. 1 illustriert wird. Wir sehen aus demselben, daß z. B. die Pegmatite meistens alle Phasen, von B angefangen, durchlaufen, die Pneumatolite die Phasen von D—E und die Hydrothermolithe von H und tiefer.

In welcher Weise wird jedes Mineral (resp. Element, Gestein) in das Diagramm aufgetragen? Es geschieht nach einer Analyse des Beobachtungsmaterials, das aber recht groß sein muß<sup>4</sup>, da man eigentlich nur auf statistischem Wege die besprochenen Naturgesetze feststellen kann.

Es wird durch eine horizontale Linie das Gebiet der Bildung des Minerals angegeben, wobei eine Erweiterung des Striches dem Moment der Hauptkristallisation entspricht. Eine punktierte Linie entspricht dem weniger konstanten Auftreten des Minerals. Die römischen Zahlen geben einzelne Generationen des betreffenden Minerals an.

Das Moment der Auslaugung, Umwandlung oder Lösung wird durch ein Zeichen  $x$  angegeben: die Momente der mechanischen Deformationen — durch  $X$ ; recht ausgesprochene Rejuvenationserscheinungen werden durch ein Zeichen  $>$  angegeben, eine Störung im Prozeß durch Einwanderung fremder

---

<sup>4</sup> So habe ich untersucht für meine Diagramme der Mursinka-Pegmatite 2000 Stufen, für einzelne Gänge der Chibina-Tundren bis 500 St. (insgesamt für die Chibina-Tundren über 5000 St.), für Transbaikalien gegen 600 St. usw.; in allen genannten Fällen wurde auch ein recht großes Beobachtungsmaterial während der Geländearbeiten gesammelt.

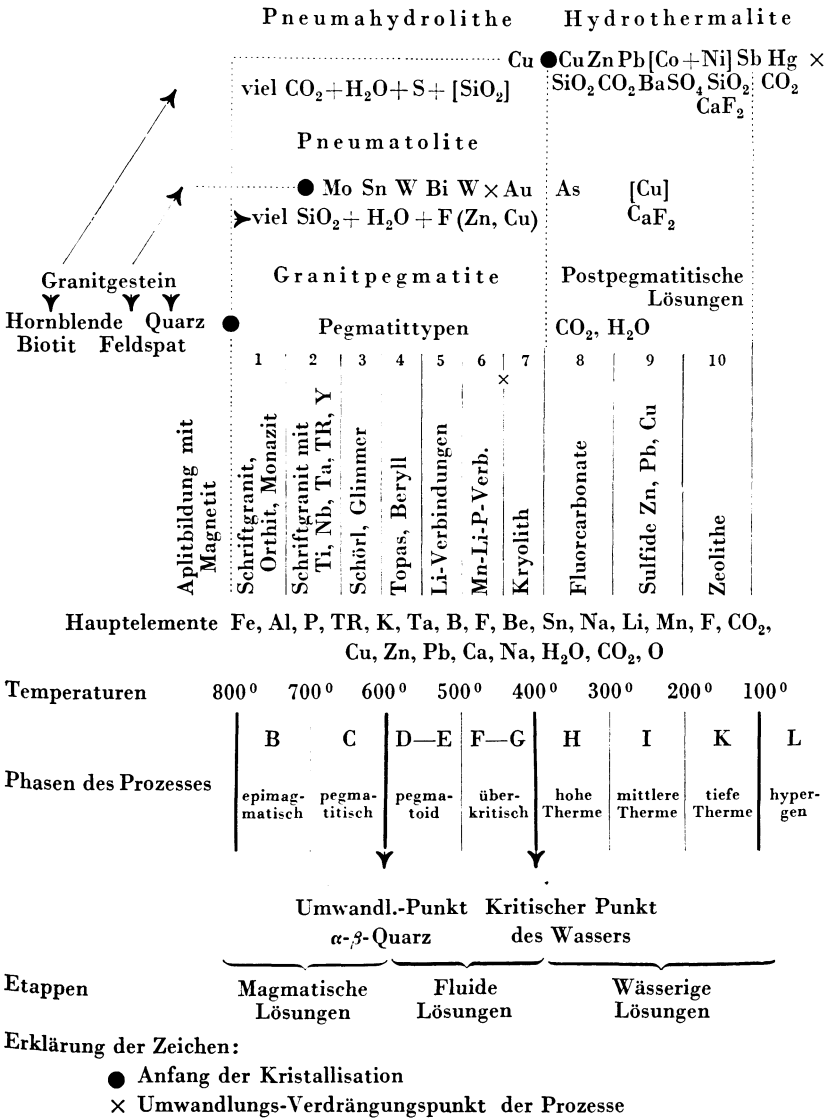


Abb. 1. Vergleichende Tabelle der Pegmatite, Pneumatolite und Hydrothermalite eines granodioritischen Magma.

Stoffe, neuer Lösungen — durch das Zeichen  $\nabla$ . Die unklaren Stellen der Diagramme werden durch ein Fragezeichen in den entsprechenden Stellen bezeichnet.

Die Mineralien (Elemente), die eine wichtige Rolle in der Assoziation spielen und in verschiedenen Generationen typisch auftreten, sind nach den Angaben von Becke und Schneiderhöhn typomorph zu nennen, die für recht bestimmte Momente charakteristisch sind, punktförmige oder spontane, die für größere Gebiete des Diagramms charakteristisch sind Durchläufer.

Die Gesamtmenge der Mineralien eines bestimmten geochemischen Komplexes wollen wir natürliche geochemische Assoziation des Komplexes nennen; jeder vertikale Schnitt gibt uns die Paragenesis der gleichzeitig oder ungefähr gleichzeitig gebildeten Mineralien. Bei gesetzmäßig verlaufenden Prozessen werden die links liegenden Mineralien von den rechts stehenden überdeckt, eingeschlossen oder umgewandelt. Der Rejuvenationsprozeß, der besonders bei den Hydrothermolithen öfters auftritt, entspricht umgekehrt einer Überlagerung der rechts liegenden Mineralien durch die linken. In einem Gange entspricht die Richtung von links nach rechts dem Übergang von dem Salband zur Mittelachse des Ganges. Bei den Pneumatoliten sammeln sich die meisten Bildungen im Hangenden, aber die Kristallisation geschieht aus einer fluiden Lösung und die Nebeneinanderfolge ist wenig ausgesprochen. In den Hydrothermaliten sammeln sich die Niederschläge am meisten im Liegenden (Wirkung der Schwere) und zeigen den gesetzmäßigen Gang des Prozesses (rechte auf linke). Bei den beiden kritischen Punkten, in denen jede noch so kleine Änderung der äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur, Lösungsgenossen, leichtflüchtige Komponente) eine scharfe Änderung des Phasensystems hervorruft, bemerken wir recht ausgesprochene Oszillation der Bildungen mit reversiblen Erscheinungen, Massenniederschlag, öfters ein feineres Korn der Kristallbildung. Besonders interessant sind die Erscheinungen in der Phase C, die der eutektoiden Kristallisation entspricht und durch Schriftstruktur oder paralleles Zusammenwachsen verschiedener Mineralien gekennzeichnet wird.

Die Ausarbeitung eines geochemischen Diagrammes eines bestimmten Komplexes ist nicht leicht und öfters fehlen die genauen Angaben, um die betreffenden Mineralien gesetz-

mäßig in das theoretische Schema einzuordnen. Wenn wir aber die Diagramme ähnlicher Gebilde vergleichen, so sehen wir, daß die Anwendung eines einheitlichen Netzes und Maßstabs recht erfolgreich ist und zu wichtigen Schlüssen hinführen kann.

### 3. Pegmatite und Pneumatolite Transbaikaliens (als Beispiel).

Ich will kurz als Beispiel zwei geochemische Diagramme vorzeigen, die meiner Arbeit über die Pegmatite und Pneumatolite Transbaikaliens entnommen sind. Sie wurden von mir entworfen auf Grund der ziemlich durchgearbeiteten russischen Literatur über die Wolframgänge Transbaikaliens, eines Durchstudierens der recht interessanten mineralogischen Sammlungen im Mineralogischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Leningrad und zweimaliger Geländearbeiten in diesem Gebiet (1916 und 1929)<sup>5</sup>.

Wir kennen in Transbaikalien eine Anzahl von Granitmassiven, die verschiedenen Alters sind und wahrscheinlich spätcarbonischen und sogar mesozoischen Intrusionen entsprechen. Dieser Granitgebirgszug zieht sich aus der Mongolei über ganz Transbaikalien nach NO, dann den Amurfluß durchquerend wird er noch an der Wasserscheide zwischen dem Amurtal und dem Ochotzkischen Meere getroffen. Das Granitgefolge ist recht mannigfaltig und entspricht, wie unsere Abb. 5 zeigt, verschiedensten Zonen der Granitbildung, indem es die berühmten Pegmatite, die Sn- und W-Pneumatolite und die Erzhydrothermolithe bildet, die zonal den Granitmassen entlang streng gesetzmäßig verlaufen.

---

<sup>5</sup> Aus der umfangreichen Literatur über die transbaikalischen Lagerstätten entnehme ich die wichtigsten Arbeiten: Pneumatolite: L. Zur-Mühlen, Die Lagerstätten von Wolfram, Zinn und Molybdän in Rußland. Stuttgart 1926 (Osteuropa-Institut). — M. Tetjajew, Wolfram- und Zinnlagerstätten des Onon-Borsja-Gebiets. Mat. allgem. Geologie. Leningrad 1918. Bd. XXXII; ibidem 1926. Bd. XXXIV. Pegmatite (viel weniger untersucht): K. Matwejew, Die Monazitlagerstätten der Bortschowochnoy-Gebirge. Mat. Erforsch. Naturkräfte Rußlands. 1926. Bd. LVIII. S. 11—21. — P. Sustschinsky, Edelsteinlagerstätten in Transbaikalien. Arbeiten d. wissensch. techn. Abt. Moskau 1925. B. — A. Fersmann, Schmuck- und Edelsteine von USSR. 1925. II. S. 275—344 (russisch).

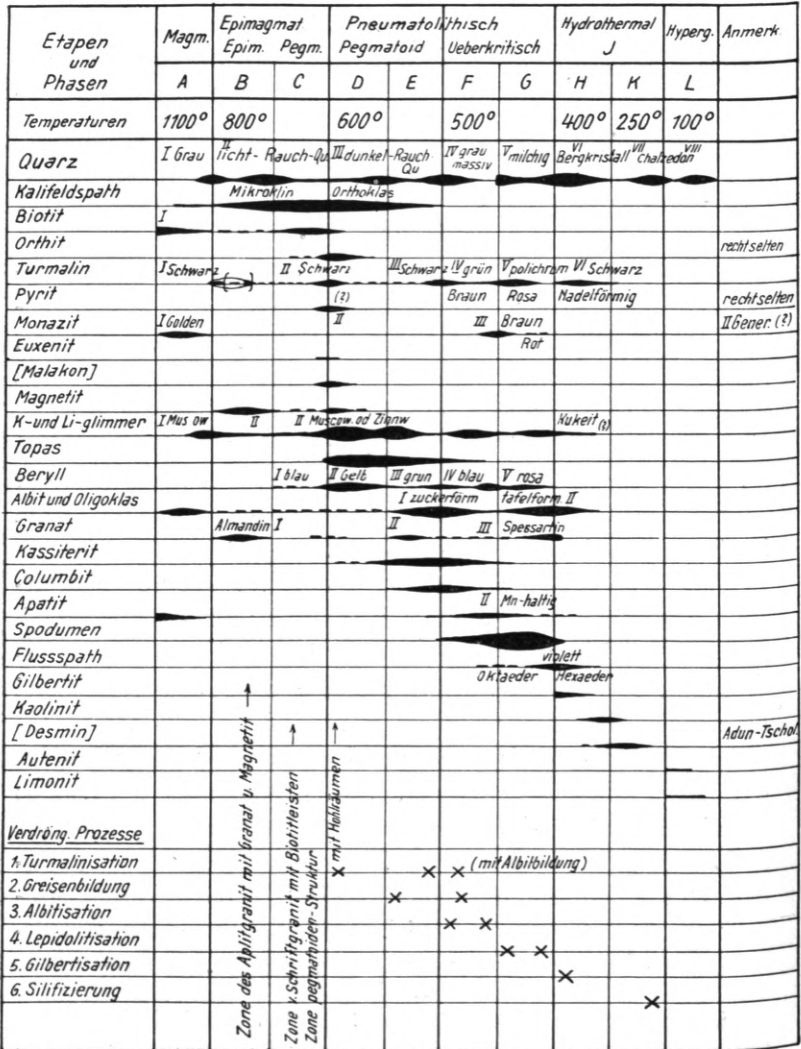


Abb. 2. Pegmatitgänge der Bortschowochnoy-Gebirge in Transbaikalien (in Klammern — Mineralien von Adun-Tscholong).

Ich gebe in den Fig. 2 und 3 nur zwei geochem. Diagramme, die die Pegmatite vom Bortschowochnoy-Gebirge und die Wolfram-Erzgänge der benachbarten Gebiete darstellen.



Etapen	Magm.	Epimagmat.		Pneumatolithische				Hydrotherm.		Hyperg.	Anmerk.
		Epim.	Pegm.	Pegmatoid	Ueberkritisch	J					
Phasen	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	
Temperaturen	1100°	800°		600°		500°		400°	250°	100°	
Quarz u. Chalzedon			II	III	IV grau		V Milchg.	VI Bergkristall	VIII Kurze Säulen		
Kali-Feldspath			Rauch-Qu.						Chalzedon		
Biotit											
Turmalin		I Schwarz					dunkel				
Molybdenit											
Pyrit											
Chalkopyrit											
Pyrrhotin					(?)						
Muskovit			I					II			
Beryll (Aquam.)				x x	Grün	Blau	x				
Kassiterit											
Wolframit											
Bismut-Erze						Wismutgedieg	Wismut-Glanz				
Topas											
Flussspath			I ?		II Gelb	gelblich	IV				
Scheelit					I (?)	dunkelgrün		V violettgrün			
Arsenopyrit											
Sphalerit											
Gilbertit											
Kaolin											
Galenit											
Kalkspath											
Göthit u. Limonit											
Oxyde v. W. u. Mo											
Greisenbildung				x x			x				
Mechan. Deform.							X		X		

Abb. 3. W-Pneumatolite Transbaikaliens.

Das Diagramm Abb. 2 gibt den Gesamtcharakter der Pegmatite, die sich aber recht klar in zwei selbständige Gruppen teilen: die einen, das sind die Beryll-Topas-Pegmatite, die im Diagramm den Phasen B—E mit Anfang F entsprechen und auf tieferem Niveau des Granits, die den entblößten Gebirgsgrat bilden, sich vorfinden. Die zweite Gruppe — mit besonderer Ausbildung der Phasen C—F und G bildet



Ich verweise besonders auf das Studium des Quarzes, der für die Einordnung der Assoziationen in das Netz der Diagramme recht wichtig ist. Die Folge ist recht konstant: grau, schwach rauchfarbig (Umwandlungspunkt), dunkelrauchfarbig, grau, (nach einem Intervall) milchig-trübe (öfters nur als Überzug), Bergkristall in langen, später kürzeren Prismen, zuerst ohne jegliche Ordnung orientiert (Dauphiné-Typus<sup>6</sup>), später radial angeordnet, kurzsäuliger Amethyst, Chalcedon und kurz-prismat. Quarz. Die Lage des Umwandlungspunkts der beiden Modifikationen, die in diesem Falle in den Pegmatitstufen genau bestimmt werden konnte, zeigte den Punkt der wahrscheinlichen Temperatur ca. 625°. Diese Reihenfolge, wie ich es an einer größeren Anzahl granitischer Pegmatite und Pneumatolite beobachten konnte, ist recht typomorph und kann zur ersten geochemischen Orientierung dienen.

Recht gesetzmäßig und auch für alle Granitpegmatite typisch ist der Turmalin: schwarz (Schörl), dunkelblau oder braun, fast schwarz, braungrün, rosapolychrom und zu Ende wieder schwarz.

Das zweite geochemische Diagramm (Abb. 3) entspricht den Wolframitgängen (außer Tscherlovaya-Gora an der Adun-Tscholong-Kette, die etwas komplizierter aufgebaut ist).

Die Ausfüllung der Kontraktionsrisse im Granitgestein fing nur während der Phase D; der Wolframit ist immer im Quarz eingebettet, der von dem rauchfarbigen über den grauen in den milchig-trüben übergeht. Die Wolframitkristalle liegen recht gesetzmäßig in der ganzen Assoziation, wobei am Salband

<sup>6</sup> Die Kristallisationsreihenfolge in den Wolframitpneumatolyten ist recht konstant und unsere Diagramme können mit kleinen Abänderungen an ähnlichen Gängen anderer Lagerstätten angewendet werden. Vgl. z. B. die Angaben bei: A. Cissarz, dies. Jb. Beil.-Bd. LVI. 1927. S. 99 bis 274. — R. H. Rastall, The genesis of tungsten ores. Geol. Magaz. 1918. V. S. 193. — F. N. Guild, Relat. of pyrite to wolframite. Amer. Miner. 1930. XV. S. 451—452. — P. Niggli, Versuch einer natürl. Klass. Abh. prakt. Geologie. 1925. I. S. 1—69. — J. T. Singewald, Greisen and assoc. mineral. Silver Mine. Econom. Geology. 1929. XXIV. S. 569 bis 591. — Coggin, Brown and Kerch, Mem. Geol. Survey. India Calc. 1923. XLIV. S. 167—354. — Besondere Ähnlichkeit zeigen die Gänge von Burma (besond. Tavoy-Distrikt), Portugal, Erzgebirge (außer Geyer), Silver-Mine Missouri.

Glimmer oder Molybdänit mit wenigen Sulphiden, umgekehrt in der Mitte die verschiedenen Zn-, Pb- und Fe-Sulphiden sich ansammeln. Die Paragenesen sind recht charakteristisch und, obgleich einzelne Gänge und Lagerstätten äußerlich recht verschieden aussehen, stimmen sie ganz frappant überein, da eigentlich die einzelnen Gänge nur verschiedenen Teilstücken

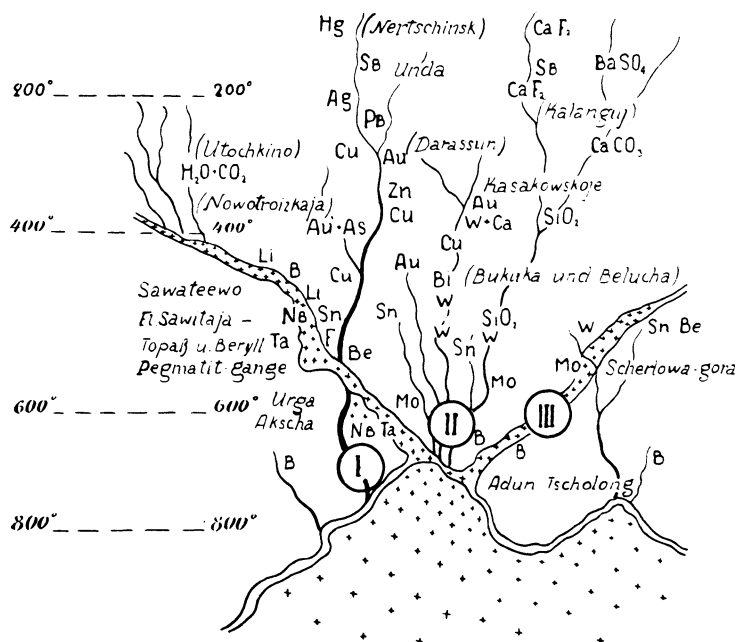


Abb. 5. Schematische Darstellung der geochemischen Prozesse in Transbaikalien (im Zusammenhang mit dem Erkalten der Granitmassiven).  
I. Reine Hydrothermalite. II. Pneumatolite. III. Pegmatite.

des Diagramms entsprechen. Diese Gesetzmäßigkeit ist auf der Abb. 4 angegeben, wobei nicht einzelne Mineralien, sondern der ganze Komplex einzelner bestimmter Gänge in das Diagramm eingereiht wurde. Diese Methode hat einen großen wissenschaftlichen und technischen Wert, welcher ja aus den einzelnen Sn- und W-Feldern der Abb. 4 verständlich wird.

Die Wolframitgänge können als gute Beispiele von Pneumatoliten mit Übergang in Hydrothermalite dienen, sie sind durch allmähliche Senkung der Temperatur aus den früh entweichenden aus dem Magma Emanationen entstanden und müssen

somit als parallele, zum Teil gleichzeitige nebeneinanderstehende Bildungen zu den Pegmatitlösungen gedeutet werden („Übergangslagerstätten“ im Sinne von H. Schneiderhöhn).

#### 4. Theoretische und praktische Ausnützung der Diagramme.

Die Analyse der geochemischen Diagramme führt uns zu recht wichtigen Schlüssen, die wir hier kurz besprechen wollen.

Die horizontale Richtung entspricht der chronologischen und physikalisch-chemischen Folge der Prozesse; sie gibt für jedes Mineral (oder Element) eine Linie, einen Schnitt durch sein Existenzdiagramm; es ist keine Existenzlinie überhaupt, sondern eine Linie, die dem Gange eines bestimmten Prozesses entspricht, die aber im Falle des Erstarrens eines magmatischen Herdes ziemlich konstant und allgemein gesetzmäßig ist. Daher entsprechen sich gegenseitig die Existenzlinien bestimmter Mineralien in Diagrammen ähnlicher Prozesse, dagegen erscheinen sie recht verschieden beim Vergleich derselben in geochemischen Prozessen anderer Art. Somit erhalten wir, durch die Anwendung gleicher Maßstäbe, ein Vergleichsmaterial, das wir in anderer Form nicht haben.

Je mehr ich die geochemischen Diagramme verschiedener Bildungen und Magmen untersuche, desto mehr erscheint das Gesetzmäßige in den verschieden aussehenden Bildungen und noch frappanter werden die Unterschiede da, wo man die Gleichheit der Prozesse erwarten konnte.

Ich bearbeite zurzeit meinen zweiten Band „der Pegmatite“, der die Pegmatitbildungen basischer und nephelin-syenitischer Magmen behandelt: es treten z. B. recht deutlich die Unterschiede der miascitischen und agpätischen Gruppe der Gesteine hervor, wobei dieser scharfe Unterschied nach dem Punkte Q allmählich verschwindet und die Mineralbildung der Phasen F-G-H-J-K schon recht große Ähnlichkeit bei verschiedenen Magmen vorzeigt. Recht interessant erscheinen die Unterschiede zwischen den Pegmatitrestlösungen, den Pneumatoliten und Hydrothermaliten; die Erzgänge geben viel vergleichendes Material, aber die Schlüsse sind in diesem Fall sicher und die Diagramme typisch, nur wenn wir keine Umkehrungen oder Rejuvenation der Prozesse haben.

Recht interessant ist der Vergleich der Gesamtassoziation eines Gangfeldes; die einzelnen Phasen in einzelnen Gängen können ausfallen, besonders die ersteren, und dadurch entstehen Bildungen, die äußerlich recht verschieden aussehen.

Wir können z. B. in derselben Glimmer-Pegmatitserie solche Gänge, in denen die Phase D mit reichem Glimmer im Salband liegt, die Achse des Ganges aber durch grauen Quarz ausgefüllt wird. Daneben liegen Gänge, in denen im Salband Schriftgranit vorherrscht, in der Mitte dagegen große Anhäufung von Mucovit. Sind das ganz verschiedene Bildungen? Nein, das sind nur Teilstücke eines und desselben Diagramms, im ersteren Falle die Phasen D—E, im zweiten die Phasen C—D einer und derselben Restlösung.

Recht wichtig erscheint das Diagramm zum Verständnis der Nebeneinanderfolge der Generationen; da jedes rechts liegende Glied das links liegende deckt, umschließt, umwandelt oder überkrustet, so erhalten wir durch das Diagramm die räumliche Verteilung der Bildungen. Auch in diesem Falle muß man mit Rejuvenation oder mit dem Eindringen der rechten Glieder zwischen den linken rechnen, wodurch eine äußerliche Verwirrung entsteht.

Besondere Schlüsse können wir für verschiedene praktische Fragen ziehen. Schon das Diagramm Abb. 4 gibt uns recht interessante Angaben: man sieht ganz leicht, daß die Gänge der Belucha N 4 oder sogar N 3 nicht abbauwürdig auf W, dagegen reicher an Bi sind; auch sieht man, daß in dem Gange N 2 (Belucha) der Wolframit näher am Salband und im Gange N 3 eher in der Mitte desselben zu treffen ist. In der Abb. 3 können wir noch andere Schlüsse ziehen; wir sehen die Komplexe der nutzbaren Mineralien und Elemente, die gleichzeitig in dem Gange gebildet sind und die gleichzeitig auch abgebaut werden können; so können wir z. B. in der Phase F Spodumen mit Kassiterit und Columbit ausbeuten, dagegen fehlen diese Li—Sn—Nb-Verbindungen in den Beryll-Topasgängen der Phasen D—E.

Ich könnte meine Analyse noch viel weiter verfolgen, ich begnüge mich mit diesen einzelnen Beispielen, um die theoretische und praktische Bedeutung der geochemischen Diagramme festzustellen.

### Zusammenfassung.

Wir können unsere Schlüsse in folgender Weise zusammenfassen:

1. Die mannigfaltigen geochemischen Prozesse der Erdrinde müssen durch genaue Diagramme ausgedrückt werden, die den Gang der geochemischen Bildungen bei bestimmten geologischen Prozessen illustrieren und die die einzelnen Mineralien (Elemente und Gesteine) zeitlich oder räumlich in Zusammenhang bringen.
2. Solche Methoden sind für magmatische, metamorphe und Salzlösungen ausgearbeitet, sie fehlten bis jetzt in ausgearbeiteter Form im Gebiet der postmagmatischen Lösungen und Erzgänge.
3. Es wird für diese Bildungen (auf Grund älterer Arbeiten) ein geochemisches Koordinatensystem entworfen, das das Ziel hat, einen einheitlichen Maßstab für alle ähnliche Bildungen zu geben und dadurch die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in ein einheitliches Netz einzureihen, gruppenweise zu sondern und somit zu vergleichen.
4. Als Beispiel solcher Diagramme werden Granitpegmatite und Wolframit-Pneumatolite aus Transbaikalien kurz besprochen.
5. Die geochemischen Diagramme haben nicht nur einen großen theoretischen Wert, sie können auch zur Lösung verschiedener praktischer Fragen angewendet werden.

Kislowodsk, Kaukasus, November 1930.

---





## Zinkblende als Einschluß in Basalt.

Von

PAUL RAMDOHR in Aachen.

Mit Tafel XXIX.

---

Zinkblende als Einschluß in Basalt ist mehrfach bekannt geworden (1, 2, 3) und erst neuerdings wieder von Chudoba beschrieben (4) worden. Daß Zinkblende im Basalt vorkommt, ist eigentlich auffallend, da man weiß, daß reine Zinkblende bei Temperaturen über  $1020^{\circ}$ , an FeS reiche schon bei wesentlich geringeren Temperaturen bis herunter zu  $880^{\circ}$  sich schnell in Wurtzit verwandelt. Die Umwandlung ist wohl nicht stark vom Druck abhängig, da der Volumeffekt gering ist. Er würde, da Wurtzit etwas höhere Dichte besitzt, den Stabilitätsbereich von Wurtzit etwas vergrößern. Die „Zinkblenden“ in den Basalten müßten, da man für die Temperatur im geschmolzenen Basalt in den meisten Fällen wohl mindestens  $900^{\circ}$  anzunehmen hat, also, soweit sie reich an FeS sind, allesamt, soweit sie FeS-arm sind, wenigstens in den Fällen, wo  $1020^{\circ}$  überschritten wurden, in Wurtzit verwandelt sein oder mindestens Anzeichen einer rückläufigen Umwandlung zeigen. FeS-arme Blenden ergäben dann wichtige geologische Thermometer, da die für Basalte in Frage kommenden Temperaturen oft gerade um  $1000^{\circ}$  herum liegen werden.

Das Schrifttum enthält keine Angaben, die auf Wurtzit oder Wurtzitparamorphosen in Lagerstätten hoher Bildungstemperatur hinweisen. Insbesondere der Verfasser hatte vergeblich nach ihm gesucht.

Der von Chudoba beschriebene Zinkblendeeinschluß vom Hühnerberg bei Ittenbach ist also nicht nur in seiner Eigenart als ungewöhnlicher Einschluß, sondern auch allgemeingeologisch von besonderem Interesse. Chudobas Arbeit enthält nur einen kurzen erzmikroskopischen Absatz und jedenfalls nichts,

was auf Wurtzit hindeutet. Verfasser erbat sich nun von Herrn Chudoba die Erlaubnis zur weiteren Durcharbeitung des Materiales, die ihm um so lieber erteilt wurde, als Herrn Chudoba durch die Schwierigkeit der Präparatherstellung manche Bestimmungen nicht restlos gelungen waren.

Diese Schwierigkeit beruht auf einer Fülle sehr eigentümlicher feiner Poren von etwa 5—50  $\mu$  Durchmesser (s. u.) an denen stets Stücke ausbrechen, und auf feinen Sprüngen. Durch sehr sorgfältiges Feinschleifen und mehrfaches Imprägnieren gelang schließlich aber auch hier die Herstellung eines einwandfreien Präparats.

Die Ergebnisse der Untersuchung waren so eigenartig und in ihrer Deutung so interessant, daß sie genauer besprochen werden sollen.

Über den Verband des Einschlusses im Basalt und über das Eindringen von feinsten Basaltgängen in den Einschluß gibt Chudoba's Arbeit genauen Aufschluß. Wichtig ist besonders die sichere Feststellung, daß der Einschluß als Ganzes nie geschmolzen war.

Als Komponenten des Einschlusses wurden neben den eingewanderten Basaltmineralien erkannt: Zinkblende, weit aus den Hauptanteil bildend, Kupferkies und Bornit, beide noch sehr verbreitet und reichlich, als Einschluß im Kupferkies das „unbekannte Ni-Fe-Erz“ im Sinne von Schneiderhöhn (5), noch recht verbreitet, ein gelbliches, hell reflektierendes Mineral als Einschluß in Kupferkies, und feinste Körnchen von ?Bleiglanz. Die beiden letzten in äußerst geringer Menge. Magnetit, ein unentmischter brauner Titanomagnetit, der scheinbar gelegentlich inmitten von Zinkblende liegt, ist auch dort wohl nur eingewandert, Covellin auf einem der größten Sprünge ist eine ganz lokale Verwitterungsbildung.

## A. Die Eigenschaften der Zinkblende.

1. Der Dünnschliff zeigte als erste Merkwürdigkeit, daß die Zinkblende, die unzweifelhaft hydrothermalen Gängen des vom Basalt durchbrochenen paläozoischen Untergrunds entstammt, viel dunkler ist, als es Zinkblenden dieser Gänge zu sein pflegen. Schon im etwa 15—20  $\mu$  dicken Schnitt ist

sie nur noch eben bei starker Beleuchtung durchscheinend. Es ist also anzunehmen, daß starke Fe-Zufuhr stattfand. Die nächstliegende Deutung ist die von Eitel (3) für die Bühleinschlüsse ausgesprochene, daß nämlich das Eisen aus dem Basalt aufgenommen ist. Eine nennenswerte, durch die allmähliche Diffusion des FeS bedingte Färbungsverschiedenheit zwischen Kern und Rand des Einschlusses, wie sie am Bühl beobachtet wurde, liegt hier nicht vor, was aber an der relativ geringen Größe des Einschlusses liegen könnte. Auch das geringe spezifische Gewicht der Zinkblende (Chudoba bestimmt 3,9) spricht für hohen Eisengehalt, doch ist die Bestimmung wegen der feinen Poren (s. u.) und der Einschlüsse anderer Erze nur etwas ungenau möglich. Auch im Anschliff ist aus der sehr satten Färbung und der relativen Seltenheit der Innenreflexe der hohe Fe-Gehalt der Blende leicht erkennbar.

2. Die Blende zeigte im mattgeschliffenen Anschliff oder bei Ätzung ein grobes (1—2 mm), wenig verzahntes polygonales Korn mit allen Eigenschaften der Zinkblende, ohne jeden Hinweis auf Wurtzitstrukturen. Die gröberen Sprünge folgen meist den Korngrenzen. Einige dieser Sprünge sind jedenfalls sehr alt und sind mit Basaltkomponenten erfüllt. Manche Körner enthalten typische Zwillingslamellen. Die Spaltbarkeit ist im unpolierten Anschliff sehr gut sichtbar und durchaus diejenige der Zinkblende.

3. Ganz gleichmäßig verteilt über die ganze Zinkblende hin sind sehr feine, meist dünntaflige, aber auch nadlige, seltener tropfenförmige Kupferkieseinschlüsse. Die Dicke der tafligen mag  $1 \mu$ , die Länge der Querschnitte vielleicht  $5 \mu$  höchstens betragen. Da ursprünglich die Zinkblenden der niedrig-hydrothermalen Gänge entweder gar keine (was häufiger ist) oder doch wenigstens ganz anders aussehende und zonar unregelmäßig verteilte Kupferkieskörper enthalten, muß der  $\text{CuFeS}_2$ -Gehalt bei der Erhitzung in das  $\text{ZnS}$ -Molekül eingewandert sein und sich erst später wieder entmischt haben. In den Fällen, wo die Kupferkieskörperchen ganz dünntaflig sind, läßt sich erkennen, daß sie den Zinkblendekörnern orientiert eingelagert sind, und zwar wohl meist  $\parallel(100)$ , vielleicht auch  $\parallel(111)$ , das heißt also, daß die Entmischung in

einem Augenblick erfolgte, wo ZnS in der Form von Zinkblende vorlag. (Fig. 1.)

Außer diesen sehr feinen sicheren Entmischungskörpern bildet Kupferkies auch selbständige, sehr wechselnd verteilte, ganz unregelmäßig geformte gröbere Körner verschiedener Größe, die auf den Sprüngen etwas reichlicher sind; sie werden unten näher besprochen.

4. Die bei der Schliffherstellung so störenden Porenräume sind auf den ersten Blick etwa rundlich. Sie sind auch sehr unregelmäßig verteilt, aber immerhin in der Nähe der Basaltgrenze und in der Nachbarschaft der größeren mit Basalt erfüllten Sprünge reichlicher. Ihre Größe ist, abgesehen von wenigen bis 50  $\mu$  heraufgehenden größeren, recht gleichmäßig, 5—10  $\mu$  im Durchmesser. Es sind unzweifelhaft Luft- oder Gasporen, wie man an den Erscheinungen der Totalreflexion, an den in der Nähe der Schliffoberfläche liegenden, aber noch ganz in Zinkblende eingebetteten Poren sehen kann, nicht etwa Einschlüsse eines etwa beim Schleifprozeß sich herauslösenden Minerals. Ihre Form ist nun sehr eigentümlich; es sind feine ganz kurzprismatische oder tonnenförmige, oft auch am einen Ende prismatisch, am andern tonnenförmig endende hexagonale Hohlformen (Fig. 2). Eine Fehldeutung (etwa scheinbar hexagonale Schnitte rhombendodekaedrischer Hohlformen) ist ausgeschlossen. Die Formen sind oft außerordentlich scharf und in manchen Schnittlagen einwandfrei als echt hexagonal erkennbar. Größere Scharen dieser Hohlformen sind jeweils in Flecken streng parallel orientiert. Das bedeutet, daß im Augenblick der Entstehung der Poren der Wirt hexagonal war, und zwar allem Anschein nach hemimorph — mit anderen Worten, daß er damals Wurtzit war.

Dieser Befund zeigt so ganz, wie schwierig bei Sulfiden die Feststellung alter Umwandlungen ist, weil bei ihnen die Umlagerung auch im festen Zustand sehr schnell vor sich geht. Wären diese Poren nicht so scharf, so wäre nach dem Verlauf der Korngrenzen, von denen einige durch das Eindringen von Basaltschmelze ihr hohes Alter erweisen, nach dem grobpolygonalen Bau mit Zwillingslamellen und besonders nach der Orientierung der Entmischungskörper von Kupferkies gar

kein Grund, den Schluß, daß der Einschluß während der Erhitzung stets Zinkblende blieb, nicht als unbedingt einwandfrei zu betrachten. Er ist trotzdem falsch! Die Zinkblende wurde Wurtzit wenigstens im Augenblick der stärksten Erhitzung, und zwar einigermaßen grobkörniger Wurtzit, soweit man das nach der Parallelorientierung der Poren erkennen kann, wandelte sich bei der Abkühlung wieder in Zinkblende um, und zwar unter Ausbildung sehr grober Körner, und erst nach diesem Umwandlungs- und Rekristallisationsvorgang entmischte sich der  $\text{CuFeS}_2$ -Gehalt. Daß die alten groben mit Basalt erfüllten Sprünge auch Korngrenzen nach der Sammelkristallisation der Zinkblende geblieben sind, ist nicht wunderbar. Sehr auffallend ist aber, daß die Poren in so scharfen Formen den Prozeß überstanden haben.

Über die Bildung der Poren ist mit Sicherheit nichts anzugeben. Der Schmelzpunkt des  $\text{ZnS}$  liegt so hoch, daß eine Entstehung beim Schmelzen kaum in Frage kommt. Dagegen liegen reichlich Beobachtungen vor, daß bei  $1000^{\circ}$  und wenig darüber schon leicht teilweise Umlagerung durch Destillation einsetzt. Es können also alte Zinkblendeporen durch Destillation umgebaut sein, es kann aber auch Abdestillation mit Stoffabgabe an das Nebengestein dasselbe Bild hervorgerufen haben. Daß die Poren, wie der Augenschein ergibt, oft neben Kupferkieseeinschlüssen sich finden, ist bei beiden Deutungsarten leicht verständlich.

## B. Die Eigenschaften des Kupferkieses und Bornits.

Außer den feinen Kupferkiesentmischungskörpern enthält der vorliegende Einschluß noch Kupferkies in meist wesentlich größeren Körnern in ungleichmäßiger Verteilung. Manche können mit bloßem Auge eben noch erkannt werden. Ein großer Teil von ihnen ist in eigenartiger Weise mit Bornit verwachsen, ganz selten sind auch einige Bornitkörner selbständig.

1. In der Verteilung des Kupferkieses über den ganzen Einschluß sind entschieden die Sprünge in der Zinkblende bevorzugt. Es ist aber die Frage, ob die Kupferkieskörner den Sprüngen folgen, oder ob vielmehr die Sprünge dort gebildet sind, wo schon ursprünglich etwas reichlicher Kupfer-

kies eingelagert war. Es läßt sich das nicht allgemein entscheiden, sicher ist aber immerhin, daß wenigstens ein Teil des Kupferkieses wesentlich umgelagert wurde. So ist an einigen der alten Sprünge, die mit Basalt zum Teil erfüllt sind, Kupferkies in ganz eigenartiger Weise etwa myrmekitisch siebartig eingelagert in Zinkblende, die ihrerseits wohl sicher durch Sublimation umgelagert ist. Diese Verwachsungspartien sind aber selten und klein. Aber auch sonst ist die Verteilung des Kupferkieses anders, als man es aus den hydrothermalen Zinkerzgängen primär gewohnt ist, so daß Umlagerung in höherem Maße anzunehmen ist.

2. Sehr viele Kupferkieskörner, besonders fast alle größeren, sind mit Bornit verwachsen. Der Bornit bildet im Kupferkies oder umgekehrt der Kupferkies im Bornit dicke „Flammen“ oder „Oleanderblätter“ in orientierter Verwachsung. Seine relative Menge ist ganz wechselnd, öfters ist er reichlicher als Kupferkies. Die ganze Verteilung zeigt, daß keine Entmischungsstruktur vorliegen kann, sondern nur eine beim Bildungsvorgang entstandene orientierte Verwachsung. Wie denn überhaupt fast alle mit Bornit vergesellschafteten Kupferkiese, auch solche sehr hoher Bildungstemperaturen (z. B. Ookiep), keine Bornitentmischung zeigen. In dem System  $\text{CuFeS}_2$ — $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  kann am Kupferkiesende die Mischbarkeit für das Bornitmolekül nur sehr gering sein. Dagegen ist Bornit in der Lage, seinerseits Kupferkiesmolekül aufzunehmen, bei hoher Temperatur so viel, daß bei sinkender, spontan oder mechanisch ausgelöst, Entmischung eintritt. Ausgezeichnete Beispiele dafür sind dem Verfasser massenhaft bekannt. Auch hier wären die Vorbedingungen gegeben — in der Tat zeigt sämtlicher Bornit eine überaus feine aber sehr reichliche Kupferkiesdurchstäubung (Fig. 3).

Wie kommt der Bornit in diese Paragenese, wo er doch den hydrothermalen Zinkblendegängen so völlig fremd ist? Er ist hier sicher erst bei der Erhitzung entstanden und zwar dadurch, daß Zinkblende aus Kupferkies FeS herausnahm, vielleicht etwa nach der Reaktion  $5\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{FeS} + 2\text{S}$ . Wohin der bei der Reaktion freiwerdende Schwefel ging, ist nicht ohne weiteres erkennbar. Er könnte mit Fe aus den Silikaten oder Erzen des Basalts Magnetkies gebildet haben

oder einfach wegdiffundiert sein. Daß der Bornit erst bei der Erhitzung und schon bei der Erhitzung gebildet ist, ist sicher. Eine andere etwa „hydrothermale“, „pneumatolytische“ oder gar zementative Bildung ist aus geologischen Gründen völlig ausgeschlossen.

3. Eine Anzahl der Kupferkieskörner, besonders die mittelgroßen, aber auch, wie gelegentlich, wenn auch wegen der Kleinheit selten erkennbar ist, die ganz feinen Entmischungsdiskens, enthalten das bisher noch unbestimmte, in kleiner Menge in Lagerstätten hoher Bildungstemperatur aber außerordentlich verbreitete, vom Verfasser erstmalig erkannte und von Schneiderhöhn (5) als „unbekanntes Ni—Fe-Erz“ beschriebene Mineral. Es bildet entweder vereinzelt Täfelchen oder auch ganze Scharen von diesen. Durch den enormen Reflexionspleochroismus in Öl ist trotz der Feinheit leicht sichtbar, daß oft im einzelnen Kupferkieskorn die Täfelchen oder Körnchen dieses unbekanntes Erzes in drei Richtungen eingelagert sind, also entweder //(100) oder (111) des regulär gedachten Kupferkieses. Diese Verwachsung ist höchstwahrscheinlich ebenfalls eine Entmischungsverwachsung (Fig. 4).

Einige allgemeine Worte mehr über dies „unbekannte Ni-Erz“. Schneiderhöhn hat einen ganz bedeutenden Ni-Gehalt sicher festgestellt. Bei der Herkunft seiner Proben, die aus den Pentlanditen des Bushvelds stammten und sicher stofflich und genetisch mit diesen zusammenhängen, ist der Ni-Gehalt zu erwarten. Das fragliche Erz findet sich aber auch — und zwar viel allgemeiner, wenschon in kleiner Menge — in Kupferkiesen ganz extrem Ni-ärmer Lagerstätten (z. B. in den kontaktmetasomatischen Zinklagerstätten Schwarzenberg und Tetiuhe). Eine sehr eigentümliche Beobachtung ist folgende: Das unbekanntes Erz steckt stets im Kupferkies, wenn nicht Pentlandit vorhanden ist; wenn Pentlandit neben Kupferkies vorliegt, in beiden, aber in Pentlandit bevorzugt; wenn statt Kupferkies nur Cubanit vorhanden ist, was auf viele Nickelmagnetkiesvorkommen des Bushvelds zutrifft, allein im Pentlandit! Es könnte also sein, daß der von Schneiderhöhn nachgewiesene Ni-Gehalt nicht allgemein vorhanden und typisch ist, sondern nur für das fragliche Vorkommen als isomorpher Gemengteil bezeichnend wäre. Der

Nachweis in der vorliegenden Paragenese ist ein weiteres Argument in diesem Sinne, denn wenn auch Ni den Zinkblende-Bleiglanzgängen nicht völlig fehlt (Spuren von Linneit, Speiskobalt und Breithauptit!), so tritt es doch gegen Cu so sehr zurück, daß die Menge des unbekanntes Erzes ganz im Widerspruch dazu steht.

4. Der von Chudoba behauptete Gehalt an Pyrit ist nicht vorhanden. Anscheinend hat im schlechten Präparat Chudoba Pyrit und Kupferkies verwechselt. An sich ist unter normalen Umständen Pyrit als Einschluß im Basalt auch recht unwahrscheinlich, da bei Temperaturen von  $\pm 1000^{\circ}$  der Partialdruck des Schwefels schon Hunderte von Atmosphären beträgt. Pyrit wird also immer zu Magnetkies abgeröstet werden, falls er nicht, wie in einem von Eitel (3) beschriebenen Einzelfall, als Einschluß in Quarz o. ä. vor der Dissoziation geschützt wurde. Das wird aber stets eine Ausnahme sein.

Wenn Pyrit im vorliegenden Einschluß einmal vorhanden war — und das ist nicht unwahrscheinlich —, so ist er jetzt völlig zu FeS abgeröstet und als solches in Zinkblende gelöst. Daß er nicht reichlich gewesen sein kann, beweist, daß es nirgends zur Bildung von freiem Magnetkies kam, der seinerseits im Sinne der bekannten „Antipathie“ von Bornit und Magnetkies die Bornitbildung hätte rückläufig werden lassen.

### Zusammenfassung.

Ein von Chudoba beschriebener Zinkblendeeinschluß aus dem Basalt des Hühnerbergs bei Ittenbach wurde genau erzmikroskopisch untersucht. Es zeigte sich, daß bei der Erhitzung im Basalt die zwischen  $880^{\circ}$  und  $1020^{\circ}$  liegende Umwandlungstemperatur Zinkblende—Wurtzit überschritten war. Bei sinkender Temperatur setzte Rückwandlung unter grobkörniger Sammelkristallisation ein, so daß jetzt die Wurtzitstrukturen völlig verwischt sind. Nur kleine Porenräume zeigen noch unverändert die Negativformen des Wurtzits in der jetzt vorliegenden Zinkblende.

Der die Zinkblende schon ursprünglich begleitende Kupferkies diffundierte unter Mischkristallbildung teilweise in die Zinkblende. Bei sinkender Temperatur wurde dieses  $\text{CuFeS}_2$  in feinsten Kupferkieskörperchen wieder ausgeschieden, und



zwar in einem Augenblick, als  $ZnS$  schon wieder als Zinkblende vorlag.

Die Hauptmenge des Kupferkieses lagerte sich vielleicht etwas um, er blieb aber als solcher erhalten. Bei der hohen Erhitzung auf  $900-1000^{\circ}$  und gleichzeitig relativ geringem Druck nimmt Zinkblende so begierig  $FeS$  in Lösung auf, daß sie dem Kupferkies  $FeS$  unter Bildung von Bornit entzieht. Bei dem ziemlich gleichmäßigen  $Fe$ -Gehalt der Zinkblende läßt sich hier nicht angeben, ob und inwieweit auch  $Fe$  aus dem Basalt genommen wurde. — Pyrit ist im Einschluß nicht enthalten: falls er primär vorhanden war, ist er unter Abspaltung von  $S$  als  $FeS$  restlos in der Blende gelöst worden. Magnetkies ist nicht vorhanden: sein Vorhandensein in isogenetischer Verknüpfung mit Bornit ist ja allgemein unwahrscheinlich.

Das von Schneiderhöhn beschriebene „unbekannte Ni-Fe-Erz“ ist auch in den Kupferkiesen dieses Einschlusses enthalten. Manche Überlegungen zeigen, daß hier ein  $Ni$ -Gehalt unwahrscheinlich ist, der  $Ni$ -Gehalt des Minerals also nicht allgemein charakteristisch wäre.

Aachen, November 1930.

#### Nachtrag.

Nach Abschluß vorliegender Arbeit konnte der Verfasser noch einen Zinkblendeeinschluß von der Gierswiese im Siebengebirge und durch die Freundlichkeit von Herrn Nacken aus den Beständen der Frankfurter Universität einige Proben von solchen vom Bühl bei Kassel erhalten. Wengleich diese Proben wesentlich einfachere und teilweise durch die Anwesenheit von Magnetkies abgeänderte Verhältnisse zeigten, so konnten sie insgesamt das oben beschriebene Bild und seine Folgerungen nur bestätigen.

Die Zinkblende der Gierswies enthält kaum noch Reste von Kupferkies, dagegen ziemlich verbreitet daraus hervorgegangenen Bornit und recht reichlich Bleiglanz. Die Erwärmung muß etwas höher gewesen sein, da die Bornite und Bleiglanze unzweifelhaft geschmolzen waren und auch ein Teil der ziemlich hellen Zinkblende deutliche Schmelzspuren zeigt. Die Poren in der Blende sind meistens kugelförmig, oder auch — was wieder ein Hinweis auf das durchlaufene Wurtzitstadium ist — in Scharen langoval.

Die verschiedenen Proben vom Bühl zeigen fast alle dasselbe Bild. Magnetkies ist in wechselnder Menge in kleinen Partikeln sehr verbreitet, es konnte daher nicht zur Bildung von Bornit aus dem übrigens hier sehr spärlichen Kupferkies kommen. Die Kupferkieskörperchen sind, wie in Abb. 1, lokal ausgezeichnet erkennbar; sie sind unzweifelhaft // (100) eingelagert. Wie bei dem FeS-Überschuß zu erwarten, ist die Zinkblende recht dunkel. Die Poren sind auch hier vorhanden, meist aber völlig rund, immerhin scheinen Andeutungen hexagonaler Formen auch hier vorzukommen. Einige weitere Besonderheiten werden an anderer Stelle besprochen werden.

### Schrifttum.

1. E. Wildschrey: Neue und wenig bekannte Mineralien aus dem Siebengebirge und seiner Umgebung. Diss. Bonn 1911. Hier auch ältere Literatur.
2. R. Brauns: Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete. Stuttgart 1922. S. 171.
3. W. Eitel: Über das Vorkommen von Zinkblende im Basalt des Bühls bei Kassel. Cbl. f. Min. etc. 1920. S. 273—285.
4. K. Chudoba: Über seltenere Mineraleinschlüsse in Effusivgesteinen. Cbl. f. Min. etc. 1930. A. S. 342—345.
5. H. Schneiderhöhn: Erzmikroskopische Untersuchung von Cooperit Pt (As, S)<sub>2</sub>, Stibiopalladinit Pd<sub>3</sub>Sb und einem neuen Nickeleisenerz usw. Cbl. f. Min. etc. 1929. A. S. 193—202.

### Tafelerklärung.

#### Tafel XXIX.

- Fig. 1. Entmischungskörperchen von Kupferkies der Zinkblende orientiert eingelagert. Die Einlagerung folgt hier (100) der Zinkblende. Vergr. 450 : 1. Ölimmersion.
- „ 2. Gasporen mit den hexagonalen Negativformen eines ehemaligen Wurtzits. Alle im Gesichtsfeld erscheinenden Poren sind parallel orientiert, befanden sich also in einem Wurtzitindividuum. Vergr. 550 : 1. Ölimmersion.
- „ 3. Kupferkies (weiß) und Bornit (lichtgrau), größere Körner in Zinkblende (dunkelgrau). Im Bornit reichlich sehr zarte Entmischungskörper von Kupferkies. Vergr. 1600 : 1. Ölimmersion.
- „ 4. Das lebhaft pleochroitische „unbekannte Ni-Fe-Erz“ in drei Scharen parallel orientierter Körnchen im Kupferkies. Die eine Schar (▼) in dunkelster Stellung, die andern (▼ und ▼) in hellerer und so weniger auffallend. Die Scharfeinstellung ist bei der notwendigen sehr hohen Vergrößerung außerordentlich schwierig. Vergr. 1600 : 1. Ölimmersion.

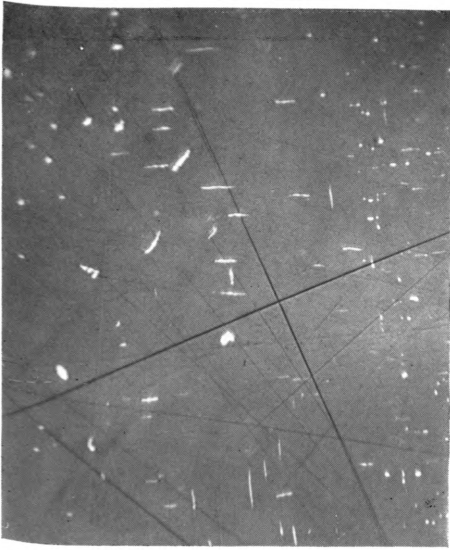


Fig. 1.

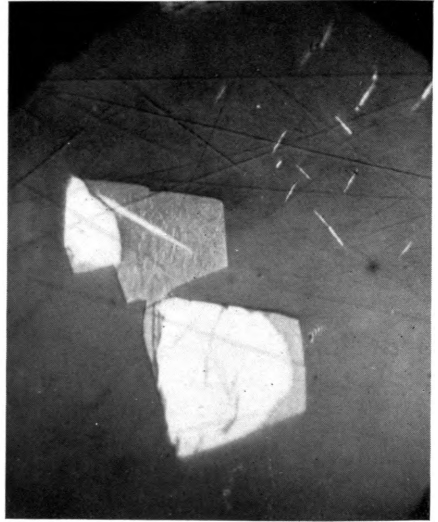


Fig. 3.

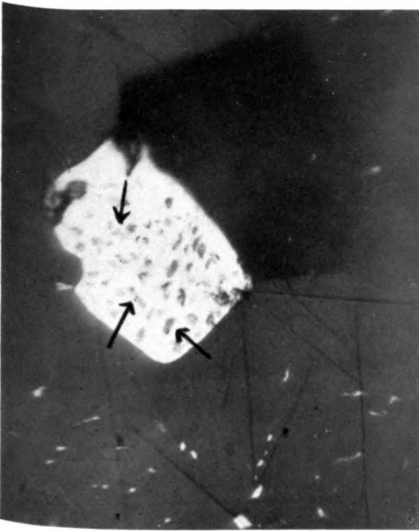


Fig. 4.

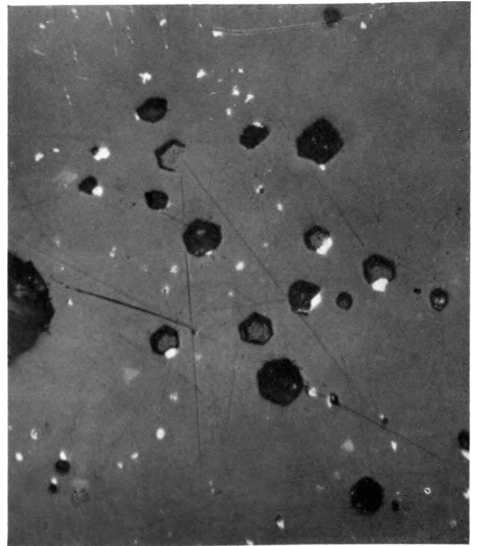


Fig. 2.



Über eine bemerkenswerte Paragenese von Brauneisen, Magnetkies und Pyrit mit Bitumen in Schichten der Unteren Kreide von Ahlem bei Hannover.

Von

GEORG FREBOLD, Hannover.

Mit 1 Textabbildung.

Durch Herrn stud. R. Mittelhäusser-Hannover erhielt ich zu Beginn des Sommers 1930 eine Reihe von Fossilien aus der Unteren Kreide von Ahlem bei Hannover, von denen ein *Nautilus* dadurch besonders interessant war, daß er auf seinem stark von Bitumen überzogenen Gehäuse gelegentlich mit kleinen tombakfarbenen, metallisch glänzenden Blättchen von 2—3 mm Größe bedeckt war. Die Vermutung, daß Magnetkies vorlag, war nicht von der Hand zu weisen. Das zunächst noch höchst merkwürdige Erscheinen von Magnetkies in Tonen der Unteren Kreide verlor aber durch das gleichzeitige Auftreten von Bitumen an seiner Problematik aus der Überlegung heraus, daß offenbar das Bitumen an der Bildung des Magnetkieses sehr wesentlich beteiligt sei. Dieselbe Überlegung war es auch, die, gestützt auf die besonderen geologischen Verhältnisse der Lokalität und ihrer näheren Umgebung hoffen ließ, außer den kleinen Spuren am *Nautilus* noch mehr Magnetkies zu finden.

Ein systematisches Absuchen des Aufschlusses durch Herrn stud. Mittelhäusser und mich förderte dann auch eine große Menge sehr interessanter Materialen zutage, über dessen Erscheinungs- und vermutliche Entstehungsweise im folgenden näher berichtet werden soll.

Die Lokalität ist eine seit einer Reihe von Jahren ersoffene Ziegeleitongrube, die zu Beginn des Frühjahrs 1930 wieder

in Betrieb genommen, nach etwa dreimonatlichem Betriebe aber wieder stillgelegt wurde und heute bereits wieder voll Wasser steht. Diese Grube liegt westlich des Feldweges, der von Ahlem in Südrichtung auf die Straße Limmer—Harenberg führt. Die hier zeitweise aufgeschlossenen, zähen graublauen Tone gehören der Unteren Kreide an; die Tone sind mehrfach durch Verwerfungen in ihrer Lagerung gestört und die gleichzeitige Aufsammlung zahlreicher, meist ausgezeichnet im verkiesten Zustande erhaltener Fossilien, besonders Cephalopoden, ergab, daß diese Tone dem Unteren Hauterivien angehören, wie das Auftreten von *Hoplites curvinodus* Neum. et Uhlig, *Nautilus pseudoelegans* usw. beweist.

Die Tongrube liegt in unmittelbarer Nähe einer Verwerfung, die einerseits westlich von Ahlem den Weißjurazug des Mönkeberges glatt abschneidet (was auch morphologisch sehr deutlich ist), andererseits einige 100 m weiter südwestlich als westliche Randverwerfung die stark zerstückelte dreieckige Weißjurascholle der eigentlichen Limmer-Asphaltvorkommen begrenzt (1)<sup>1</sup>. Von Schöndorf wird diese westliche Randverwerfung als Zubringer des Bitumens in den Limmer Asphaltgruben angesehen.

In den Tonen der Unteren Kreide dieser Grube tritt ebenfalls Bitumen auf. Einmal in 1—2 cm breiten Spalten, die den Ton durchsetzen; sie sind völlig erfüllt von dickflüssigem Bitumen. Zum andern zeigen viele Fossilien, besonders die in härteren Mergelkalklagen steckenden Cephalopoden einen lackartigen Überzug von zähflüssigem Bitumen. Auffallend ist dabei, daß der die Fossilien umgebende grauweiße Mergelkalk keine Spur einer Imprägnation durch Bitumen aufweist.

In diesen zur Unteren Kreide gehörenden Bildungen tritt nun der Magnetkies in folgender Weise auf.

Die härteren grauweißen Mergelkalklagen zeigen häufig Klüfte von 4—5 mm, selten bis zu 2 cm Breite, die völlig von Magnetkies erfüllt sind. Unter dem Erzmikroskop zeigen diese Gängchen im Querschnitt folgendes Bild. An den Salbändern ist der Magnetkies in dicht gedrängten Individuen derart aufgewachsen, daß die nach (0001) blättrigen Kriställchen

<sup>1</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Lit.-Verz.

senkrecht zum Salband stehen. Im Anschliff kann man dabei häufig eine radialstrahlige Verwachsung in einem spitzwinkligen Sektor beobachten. Zwischen den so besetzten Salbändern liegt dann stets eine 0.5—1,5 mm breite Zone, in der die Magnetkiesblättchen  $\perp$  parallel zu den Klufflächen auskristallisiert sind. Dieser Aufbau der Gangmitte ist denn auch die Ursache dafür, daß man bei geeignetem Zerschlagen der die Gängchen enthaltenden Mergelkalke prachtvolle Magnetkiespiegel auf den Klufflächen erhalten kann.

U. d. M. zeigt sich, daß Magnetkiesblättchen in den Mergelkalk hineinspießen. Es gelang mir, solche Gangproben vollständig aus den Mergelkalken herauszulösen. Die dadurch erscheinende Oberfläche der Magnetkiesmassen (also die Grenzfläche gegen den Mergelkalk) zeigt eine überraschende Schönheit und Feinheit der auf dieser Fläche  $\perp$  senkrecht stehenden, dicht gedrängten Magnetkiesblättchen. Die Blättchen sind sehr deutlich sechseitig umgrenzt und liegen meist in dickeren Paketchen (bis 1,5 mm dick) wirt nebeneinander. Dünne Magnetkiesblättchen sind häufig flexurartig in sich verbogen. Nicht selten sind dünnere Magnetkiespaketchen rosettenartig nach Art der Eisenrosen miteinander verwachsen.

Nicht immer sind solche Spalten im Mergelkalk völlig von Magnetkies ausgekleidet. Wie die Untersuchung des reichen Materials von Mergelkalkbruchstücken ergab, läßt sich eine Art Stufenleiter der Gangfüllung aufstellen derart, daß das eine Ende die völlig von Magnetkies ausgekleideten Spalten, das andere Ende die nur von Bitumen erfüllten, meist ziemlich feinen Risse in den Mergelkalken umfaßt. Zwischen diesen Extremen liegen einige Stadien der Gangbildung, die deswegen ein besonderes Interesse beanspruchen, weil sie auf die Entstehung dieser Magnetkiesvorkommen ein eigentümliches Licht werfen.

1. Da sind zunächst solche Stadien der Gangfüllung, die durch einen  $\perp$  zusammenhängenden Spiegel von Magnetkies auf den Klufflächen sowie dazwischen verteiltem, tief schwarzbraunen Bitumen gekennzeichnet sind. Abgesehen von der bemerkenswerten Paragenese Bitumen-Magnetkies und gelegentlichen, ins Rötliche und Bläuliche hinüberspielenden Anlauffarben des Magnetkieses zeigen sie nichts Besonderes.

Ganz gut kann man an derartigen Stücken erkennen, von welcher Seite das Bitumen in diese Risse vorgedrungen ist. Auf solchen Flächen erscheint das Bitumen in seiner Begrenzung unregelmäßig lappig begrenzt. Überall leuchten aus den stark von Bitumen bedeckten Gebieten die tombakfarbenen Bruchflächen des Magnetkieses hervor. Nach dem Außenrande der lappigen Bitumenflächen nimmt die Menge des Bitumens allmählich ab, mit ihr auch die Menge des Magnetkieses. Dafür tritt fast überall in diesen bitumenärmeren Teilen vielfach unmittelbar neben Magnetkies Pyrit in meist hauchdünnen, aber auch bis 1 mm dickem Besteg an der Kluftwand auf.

2. Die in genetischer Beziehung interessantesten Stadien der Gangbildung sind solche, in denen neben Bitumen und Magnetkies auch Pyrit auftritt. Auch von diesem Typus haben einige Stücke zur Untersuchung vorgelegen, die dank der oben geschilderten Verhältnisse in den zentralen Partien der Gängchen durch Zerschlagen in günstigster Weise auseinanderfielen. In geradezu überraschender Weise zeigen diese Stücke Augenblicksbilder von den Reaktionen, die zur Bildung des Magnetkieses geführt haben. Bemerkenswerterweise fehlt hier überall Brauneisen.

3. Eine weitere Gruppe von Proben ist gekennzeichnet durch 4—5 mm breite Pyritgängchen im Mergelkalk. Beim Anschlagen dieser Gängchen bemerkt man das Fehlen jeglichen Bitumens, statt dessen aber das Auftreten von Brauneisen in meist dünnen Überzügen. Es ist sehr bemerkenswert, daß Brauneisen in den von Magnetkies und Bitumen erfüllten Gängchen völlig fehlt. Daß das Brauneisen aus der Verwitterung des Schwefelkieses entstanden ist, steht außer allem Zweifel.

4. Das interessanteste aller Stücke jedoch zeigt folgendes. Ein Stück Mergelkalk ist von einem ca. 3 mm breiten Gängchen durchsetzt. Die Salbänder dieses Gängchens sind mit feinkristallinem Pyrit besetzt; dieser läßt in der Mitte des Gängchens eine Breite von ca. 1 mm frei, die von Magnetkies erfüllt ist. Zwischen Magnetkies der Mitte und dem beiderseitigen Pyrit liegt eine dünne Bitumenhaut; Brauneisen fehlt. Umgekehrt ist die bitumenfreie Grenze des Pyrits gegen den



Mergelkalk von einer dünnen Schicht Brauneisen bedeckt. Der Aufbau des Gängchens ist also folgender:

Mergelkalk-Brauneisen-Pyrit-Bitumenhaut-Magnetkies-  
Bitumenhaut-Pyrit-Brauneisen-Mergelkalk.

5. Interessant ist dann noch ferner das Auftreten des Magnetkieses im Ton selbst. Es sind unregelmäßige Massen von Magnetkies, die oberflächlich aussehen, als seien sie über und über von Warzen bedeckt. Diese Warzen bestehen ganz

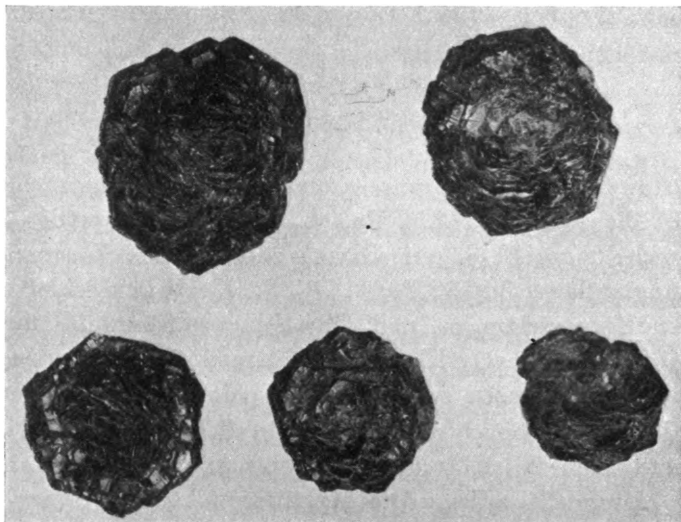


Abb. 1. Magnetkiesrosetten von Ahlem. Vergr. 3 ×.

aus Magnetkies, dessen zahllose kleine Kriställchen entweder zu flachen, deutlich sechsseitigen Rosetten (Abb. 1) oder kugelförmigen Aggregaten zusammengewachsen sind, welche letztere dann häufig auf zwei gegenüberliegenden Seiten entweder eine spiralförmige Verwachsung der Blättchen miteinander oder die typische flache Rosettenbildung erkennen lassen. Fast stets ist mit diesen Magnetkiesmassen Bitumen vergesellschaftet, das man auf Rissen in diesen Massen sowie auch zwischen den einzelnen Rosetten antrifft.

Soviel ich sehe, ist mit Ausnahme der von Kelhack (2), Harbort (3) und Berg (4) beschriebenen Vorkommen bislang Magnetkies aus Sedimenten als in ihnen gebildeter Bestand-

teil nicht bekannt geworden. Streng genommen ist Magnetkies auch hier kein primärer Bestandteil der Sedimente. Aus dem oben geschilderten geologischen Auftreten geht zur Genüge hervor, daß es sich um nachträgliche Bildungen auf zuvor im Mergelkalk angelegten Spalten handelt.

Keilhack hatte seinerzeit das Vorkommen von Magnetkies in einem interglazialen Süßwasserkalk von Westerweyhe durch chemische Analyse nachgewiesen. Er fand sich beim Schlämmen des Kalkes als schwarzer Rückstand, der magnetisch war und keine kristallographischen Formen aufwies. Die Analyse ergab:

Fe . . . . .	53.8
S . . . . .	39.3
	93.1

Der Rest bestand aus Verunreinigungen. Auf 100 umgerechnet, ergibt die Analyse 57,8% Fe, 42,2% S, was etwa der Zusammensetzung  $Fe_1S_5$  entsprechen würde; diese Zusammensetzung verlangt 58,3% Fe, 41,7% S. Keilhack schloß aus seinen Untersuchungen, daß schwefelsaure Eisensalze durch die in dem interglazialen Faulschlammkalke vorhandenen humosen Substanzen zu Magnetkies reduziert worden seien.

Harbort beobachtete kleine, kristallographisch wohl begrenzte Magnetkiesblättchen in zonarer Anordnung in Kainit- und Steinsalzkristallen. Die Magnetkiesbildung ist hier ein Vorgang, der mit der Kainitbildung eng verknüpft ist. Die Kainitbildung ist ja eine Sulfatbildung und Harbort ist der Meinung, daß beim Kainitisierungsprozeß auch die in den Salzen ursprünglich vorhandenen Eisenchloride in Eisensulfate umgewandelt seien. Die Reduktion dieser Eisensulfate zu Magnetkies setzt die Anwesenheit von Bitumen voraus, das ja in den Tiefbauten des Kaliwerkes Aller-Nordstern, wo sich der Magnetkies fand, noch heute in größerer Menge vorhanden ist.

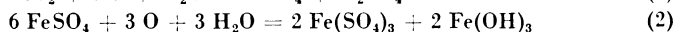
Das Gemeinsame dieser Deutungen ist, daß Eisensulfatlösungen durch Bitumen nicht nur, was das Normale ist, zu Eisenbisulfid, sondern sogar zu dem schwefelärmeren Magnetkies reduziert werden können.

Ein drittes Vorkommen von Magnetkies in Sedimenten ist durch Berg's Referat (5) über die schottischen Ölschiefer

bekannt geworden<sup>2</sup>. Der Magnetkies findet sich hier als 0.5—1 cm starke Kruste auf der Außenseite von Sphärosideriten, die die carbonischen Ölschieferflöze begleiten. Zwischen dem Magnetkies und dem Toneisenstein zieht sich noch eine 2—3 mm dicke Lage von kompaktem Schwefelkies entlang. „Der Magnetkies umschließt einige kleine pechschwarze Klümpchen von asphaltartig festem Bitumen. Diese Kiesrinde dürfte sich in der Weise gebildet haben, daß der Schwefelgehalt des umgebenden Ölschiefers auf den Eisen-carbonatgehalt des Blackband (Sphärosideritlagen) einwirkte und zunächst Schwefelkies, bei beginnendem Nachlassen der Reaktionskraft dann Magnetkies bildete.“

Daß es sich auch im vorliegenden Falle bei der Magnetkiesbildung um Reduktionsvorgänge, und zwar in ziemlich umfangreichem Maße handelt, dürfte aus der auffälligen Paragenese Bitumen-Magnetkies hervorgehen. Schwieriger ist die Frage, welche Rolle bei diesem Reduktionsprozeß das Eisenbisulfid spielt. Ist doch, wie oben mitgeteilt, im vorliegenden Falle eine Bekleidung der Salbänder durch Pyrit und Ausfüllung der Gangmitte durch Magnetkies beobachtet worden.

Vom Pyrit läßt sich nachweisen, was u. a. schon rein äußerlich aus seinem Auftreten an den Salbändern folgt, daß er vor der Bitumenzufuhr gebildet wurde. Schöndorf vertritt ein gleiches Altersverhältnis von Bitumen und Pyrit in den jurassischen Asphaltkalken von Ahlem. Nun weist aber das Auftreten des Brauneisens in den bitumenfreien Pyritgängen darauf hin, daß hier die Zersetzung des Pyrits in der für Oxydationszonen gewöhnlichen Art vor sich geht:

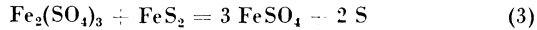


Das für einen derartigen Verlauf der Zersetzung notwendige sauerstoffreiche Wasser wird nun offensichtlich von demjenigen geliefert, das die Tongrube erfüllt. Durch dieses sauerstoffreiche Wasser wird also Ferrosulfat gebildet. Wie hervorragend schöne Ätzungen an Pyritwürfeln aus den gleichen

---

<sup>2</sup> Herrn Prof. Dr. Erdmannsdorffer-Heidelberg danke ich bestens für den Hinweis auf die Arbeit von Berg.

Tonen zeigen, greift das nach Gl. 2 gebildete Ferrisulfat offensichtlich gleichfalls den Pyrit an:



Auch hier entsteht Ferrosulfat.

Tritt nun, wie oben beschrieben, in den Pyritgängen noch Bitumen auf, so wird das Ferrosulfat sofort zu Magnetkies reduziert. Das Ergebnis dieser Reduktion ist, wie die entsprechenden Stücke zeigen, daß es naturgemäß gar nicht zur Bildung von Brauneisen kommt.

Es ist durchaus möglich, daß diese Magnetkiesbildung recht jungen Datums ist. Denn die Stellen, an denen der Magnetkies in der Tongrube gefunden wurde, haben seit einer ganzen Reihe von Jahren dauernd unter Wasser gestanden. Es läge dann hier die an sich in der Oxydationszone von kiesigen Erzlagerstätten durchaus normale Erscheinung der Verwitterung von Pyrit vor; daß der sonst so magmatotype Magnetkies hier in der Oxydationszone entsteht, liegt dann nur an dem gleichzeitigen Vorhandensein von reichlichem Bitumen, ohne dessen Anwesenheit die Verwitterung des Pyrits den sonst in der Oxydationszone üblichen Verlauf bis zur Bildung von Brauneisen nehmen würde.

Die Temperatur, bei der diese Magnetkiesbildung vor sich geht, ist nicht bekannt. Allem Anschein nach aber kann sie nicht hoch liegen, sehr wahrscheinlich beträgt sie erheblich weniger als 100°.

Herrn Dr. Faber übergab ich einige Stücke Magnetkies mit der Bitte, ihn zu analysieren. Er berichtet darüber:

Zur Analyse wurde eine der Magnetkiesanhäufungen verwandt, wie sie Herr Prof. Frebald lose im Mergel fand und im vorstehenden unter 5. beschrieben hat. Das oberflächlich mit Wasser und Bürste möglichst gut gereinigte und getrocknete Stück Magnetkies wurde im Stahlmörser grob zerkleinert; Stücke, die oberflächlich keine Mergelteilchen und Bitumen erkennen ließen, wurden dann in der Achatreibeischaale zu feinem Pulver zerrieben, dabei trat ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Da ein Versuch ergab, daß der Magnetkies durch verdünnte Essigsäure angegriffen werden kann, so wurde das Pulver mit Hilfe eines Elektromagneten weiter gereinigt; der verbleibende Rückstand war gering.

Leider war diese Reinigung, wie die Analyse dann zeigte, nicht vollständig, was auf die gute Haftfähigkeit des Bitumens und des Mergels zurückzuführen ist.

Das im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknete Pulver ergab:

S . . . . .	37,13 %	
Fe . . . . .	57,96 ..	
Mn . . . . .	Spur.	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,79 ..	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,78 ..	
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	1,31 ..	
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	0,35 ..	
Bitumen . . . . .	0,4 ..	(mit Benzol extrahierbar)
	<hr/>	
	99,72 %	

Rechnet man Eisen ÷ Schwefel auf 100 % um, so erhält man:

S . . . . .	39,05 %	Fe : S = 1 : 1,11.
Fe . . . . .	60,95 ..	

Zur Methode der Analyse ist zu sagen: S, Fe, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in einer Einwaage bestimmt, und zwar nach dem Verfahren von G. Lunge; demgemäß ist der für S angegebene Wert eher um 0,1—0,2 % zu niedrig als zu hoch. Ca und Mg wurden auf Carbonate umgerechnet, da anzunehmen ist, daß sie in dieser Form in dem Analysenpulver vorhanden sind. Das in den Mergeln zusammen mit dem Magnetkies vorkommende Bitumen löst sich in Benzol nicht vollständig. Demgemäß besteht der Rest an 100 % aus dem in Benzol unlöslichen Anteil des Bitumens und Feuchtigkeit, die nicht weiter bestimmt wurden. Mit negativem Erfolg wurde auf die Metalle der H<sub>2</sub>S-Gruppe, Ni, Ti und Zn geprüft.

Da der Magnetkies so stark mit Bitumen und Mergel verunreinigt ist, wurde auf eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes verzichtet.

Extrahiert man den gepulverten und mit dem Magneten möglichst gereinigten Magnetkies mit Benzol oder Alkohol, so findet man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Rückstand neben Bitumen elementaren Schwefel. Die Menge des auf diese Art extrahierbaren Schwefels mag 0,5—0,8 % betragen (bezogen auf Analysenmaterial); sie scheint von der Art des Extraktionsmittels und vielleicht auch von der Extraktionstemperatur abzuhängen. Dieses interessante Ver-

halten soll noch näher untersucht werden; ebenso werden auch Magnetkiese von anderen Fundstätten geprüft werden.

Eine Probe Bitumen desselben Fundortes wurde mit Benzol extrahiert und das Gelöste auf Schwefel geprüft; dabei ergaben sich nur geringe Spuren von Schwefel. Der oben gefundene Schwefel kann also nicht auf einen Schwefelgehalt des Bitumens zurückgeführt werden.

#### Literatur.

1. F r. S c h ö n d o r f: Die Stratigraphie und Tektonik der Asphaltvorkommen von Hannover. 4. Jahresber. d. Niedersächs. Geol. Ver. zu Hannover. 1911. S. 105—138.
  2. K. K e i l h a c k: Über präglaziale Süßwasserbildungen im Diluvium Norddeutschlands. Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanst. für 1882. S. 133—172, besonders S. 149.
  3. E. H a r b o r t: Über zonar in Steinsalz und Kainit eingewachsene Magnetkieskristalle aus dem Kalisalzbergwerk Aller-Nordstern. Kali 9. 1915. S. 250—253.
  4. G. B e r g: Die schottischen Ölschiefer. Zeitschr. f. pr. Geol. 22. S. 98 bis 103, besonders S. 100.
-

# Mineralbestand und Gefüge der Manganerze von Postmasburg, Griqualand-West, Südafrika.

Von

H. SCHNEIDERHÖHN, Freiburg i. Br.

(Mitt. aus d. Mineralog. Institut d. Univ. Freiburg i. Br. [seit 1926] Nr. 59.)

Mit 17 Figuren auf Tafel XXX—XXXVIII.

## Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung . . . . .	702
Untersuchte Proben . . . . .	703
A. Die Erze des Westflügels . . . . .	704
I. Mineralogisch-genetische Kennzeichnung der Erze	704
II. Mineralbestand . . . . .	705
Sitaparit . . . . .	705
Braunit . . . . .	707
Eisenglanz . . . . .	709
Das Verhältnis von Sitaparit zu Braunit und Eisenglanz .	709
Mangandiaspor, Natronmargarit und Schwerspat . . . . .	710
III. Prämetamorphe Reste . . . . .	711
Polianit I . . . . .	711
Manganit . . . . .	712
IV. Zonale Anordnung von Sitaparit, Braunit und	
Polianit I . . . . .	712
V. Jüngere diaphthoretische und Verwitterungs-	
bildungen . . . . .	713
Polianit II . . . . .	714
Pyrolusit . . . . .	714
Psilomelan . . . . .	714
Quarz . . . . .	714
Chalcedon . . . . .	714
Auslaugungshohlräume . . . . .	714
Oberflächenpolitur . . . . .	715
VI. Gefüge der Erze . . . . .	715
1. Die metamorphen Strukturen . . . . .	715
2. Das abgebildete Primärgefüge . . . . .	716
Schichtung . . . . .	716

	Seite
Schichtstörungen . . . . .	718
Oolithische und konkretionäre Texturen . . . . .	718
Vermutliche Fossilreste . . . . .	719
B. Die brecciösen Manganerze des Ostflügels . . . . .	720
C. Eisenerze, Eisenerzbreccien und andere Nebengesteine . . . . .	721
D. Genetische Schlußfolgerungen . . . . .	722

### Einleitung.

Über die Manganlagerstätten und die geologischen Verhältnisse der Gegend von Postmasburg in Griqualand-West (Südafrika) sind in den letzten Jahren mehrere ausführliche Veröffentlichungen und Kartendarstellungen, besonders von A. L. Hall<sup>1</sup> und L. T. Nel<sup>2</sup> erschienen. In diesen Arbeiten fehlen genaue Untersuchungen und Angaben über die mineralogisch-mikroskopische Beschaffenheit und das Gefüge der Manganerze selbst.

Bei seinem Besuch der Lagerstätten im Jahre 1927 hatte Erich Kaiser eine große Menge Proben gesammelt. Er gab mir die Anregung, im Anschluß an seine eigenen petrogenetischen und faziellen Untersuchungen die Erze selbst genauer zu bearbeiten. Ich unternahm dies um so lieber, als damit zum ersten Male die erzmikroskopische Untersuchung von Zusammensetzung und Gefüge eines kristallinen metamorphen Manganerzes durchgeführt wurde.

Die erzmikroskopischen Kennzeichen der Manganerze waren für das „Lehrbuch der Erzmikroskopie“ von Ramdohr und mir<sup>3</sup> zum ersten Male erschöpfend bestimmt worden. Eine ganz wesentliche Hilfe dabei bildete eine kleine Sammlung von Originalstücken von L. L. Fermor aus indischen Manganlagerstätten<sup>4</sup>, die ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. W. A. K.

<sup>1</sup> A. L. Hall: The manganese deposits near Postmasburg, West of Kimberley. Trans. Geol. Soc. South Afr. **29**. 1926. 17—46.

<sup>2</sup> L. T. Nel: The geology of the Postmasburg Manganese deposits and the surrounding country. Geol. Surv. South Afr. 1929. 104 S.

<sup>3</sup> Schneiderhöhn-Ramdohr: Lehrbuch der Erzmikroskopie. II. Bd. 1931.

<sup>4</sup> L. L. Fermor: The manganese ore deposits of India. Mem. Geol. Surv. India. **37**. 1909. 1294 S.



Christie von dem Geological Survey of India verdanke, der im Jahre 1929 mehrere Monate in meinem Institut arbeitete. Sie ermöglichte erst die Festlegung der mikroskopischen Eigenschaften der seltenen Manganerze Sitaparit, Hollandit, Vredenburgit und ihre Abgrenzung besonders gegen Braunit.

Die Gefügeverhältnisse der kristallinen Manganerze lassen sich in den nicht weiter vorbehandelten Anschliffen gar nicht oder nur höchst unvollkommen erkennen. Farbe und Reflexionsvermögen der einzelnen Mineralien zeigen zu geringe Unterschiede. Auf das polarisierte Licht wirken sie nur ganz schwach, so daß auch das Gefüge homogener Aggregate nicht entziffert werden konnte. Somit mußte eine geeignete Gefügeätzung angewandt werden. Alle früher angegebenen Ätzmittel waren unbrauchbar. Die von mir zuerst zur Ätzung von Manganerzen angewandte konzentrierte Flußsäure bewährte sich auch hier aufs beste. Eine sehr viel länger dauernde Ätzdauer, von 5—20 Minuten, entwickelte eine vorzügliche Korngrenzen-, Kornflächen- und Korninnenätzung. Dabei verhalten sich die einzelnen Manganerze von Postmasburg recht unterschiedlich und die hauptsächlichsten Begleitminerale, wie Diaspor, Manganglimmer und Schwerspat werden gar nicht oder nur sehr wenig angegriffen. Auf diese Weise war es erst möglich, das recht ungewöhnliche metamorphe Gefüge dieser kristallinen Manganerze und ihre metamorphen Umwandlungen zu entziffern.

Untersuchte Proben. Von der Sammlung E. Kaiser lagen mir etwa 100 Stücke vor, aus allen Teilen des 50 km langen westlichen Erzlagers. Sie umfassen alle von dort bekannt gewordenen Erzsorten aus den tieferen Primärzonen, ihre oberflächlichen Oxydationsprodukte sowie die Nebengesteine.

Wiederholte und eingehende Besprechungen mit Herrn Kollegen E. Kaiser dienten zur Klärung der genetischen Verhältnisse und gaben mir viele Anregungen zur Beurteilung von Gesteinen und Lagerstätten aus uralten vegetationslosen Zeiten. Kaiser hat das besondere Verdienst, auf die Allverbreitetheit dieser Typen und ihre Wichtigkeit für die alten Formationen als Erster nachdrücklich aufmerksam gemacht und ihre Erkennungsmerkmale abgeleitet zu haben.

Eine sehr willkommene Ergänzung zu der Kaiser'schen Sammlung bildeten 50 Proben, die Herr Dr. Louis T. Nel, Geologe an dem Geological Survey of South Africa, gesammelt hat und die er mir zur Verfügung stellte. Auch dem Gedankenaustausch mit Herrn Dr. Nel, der seit Anfang 1930 an meinem Institut arbeitet, verdanke ich neue Mitteilungen über die Lagerstätten und manche Anregung.

Im folgenden soll lediglich der stoffliche Bestand und das Gefüge der Erze genauer behandelt werden und die unmittelbar daraus folgenden genetischen Schlüsse kurz abgeleitet werden.

Auf die geologischen Erscheinungsformen und die genaueren Lagerungsverhältnisse gehe ich nicht ein. Ebenso sollen die allgemeineren genetischen Verhältnisse nicht ausführlicher erörtert werden. In beiden sei auf die nachfolgende Arbeit von E. Kaiser verwiesen.

Wie L. Nel zuerst nachgewiesen hat, sind zwei verschiedene Erzzone vorhanden, der Westflügel oder Gamagara-Flügel und der Ostflügel oder Klipfontein-Flügel. Beide unterscheiden sich durch ihre Lagerung, die Formen der Erzkörper, die Natur der hangenden Schichten und der Begleitgesteine. Schon mit bloßem Auge sind auch Unterschiede in der Erzbeschaffenheit zu sehen. Im Mikroskop erwiesen sich die Erze von beiden Flügeln ebenfalls als durchaus verschieden, so daß eine völlig getrennte Besprechung gerechtfertigt ist.

## A. Die schichtigen Manganerze des Westflügels.

### I. Mineralogisch-genetische Kennzeichnung.

Die Manganerze des West- oder Gamagaraflügels sind epibis mesometamorphe Mineralaggregate mit geringen Resten aus dem ersten Beginn der Metamorphose („archometamorphe<sup>5</sup> Reste“). Einige Anzeichen einer „retrograden“ Metamorphose oder Diaphthorese sind schon wieder zu bemerken. In der

---

<sup>5</sup> Wenn es wünschenswert ist, den schon immer bekannten Begriff des Beginns der metamorphen Umwandlung und die entsprechenden Mineralbildungen mit einem eigenen kurzen Namen zu belegen, wird im folgenden der von F. Rinne eingeführte Name „Archometamorphose“ und „archometamorphe Mineralien“ bezw. Reste gebraucht, der dem Begriff am besten entspricht.

Oxydationszone hat eine oxydative Verwitterungs-umbildung Platz gegriffen.

Es sind somit mehrere heterogenetische Mineralparagenesen zu unterscheiden.

Unter Vorwegnahme der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sei gleich hier in übersichtlicher Form die Bildungs- und Paragenesentafel der Erze gegeben:

Paragenesen		Mangan- und Eisen- mineralien	Begleitmineralien
Diaphthoretische Bildungen, subrezente bis rezente Verwitte- rungsbildungen		Psilomelan Pyrolusit Brauneisenerz Polianit II	Chalcedon und Quarz (Auslaugungen)
Metamorphe Para- genesen	zweite Stufe	Sitaparit	Mangandiaspor Natronmargarit Schwerspat
	erste Stufe	Braunit + Eisenglanz	
Prä- meta- morphe Reste	Minera- lien der Archo- meta- morphose und Diagenese	Polianit I  Manganit	—
	Primäre Mineralien	nichts erhalten (wahrsch. Pyrolusit, Psilomelan, Brauneisen)	nichts erhalten (wahrsch. Hydrargillit Kaolin, Schwerspat)

Im folgenden wird zunächst der Mineralbestand der einzelnen Paragenesen besprochen, wobei wegen der erzmikroskopischen Kennzeichen auf das „Lehrbuch der Erzmikroskopie“ verwiesen sei. Die gegenseitige Verwachsung und das Gefüge folgt dann in einem weiteren Abschnitt.

## II. Der metamorphe Mineralbestand.

1. Sitaparit. Der Sitaparit ist ein Braunit mit starkem Fe-, Ca-, usw. Gehalt:  $(Mn^{..}, Fe, Ca).(Mn^{...})O_3$ , wie von Ramdohr und mir erzmikroskopisch festgestellt wurde. Er

ist in den Postmasburger Erzen ebenso wie in Stücken von den indischen Originalfundpunkten stets ausgezeichnet pseudo-symmetrisch lamellar verzwilligt. In den ungeätzten Anschliffen sieht man diese Lamellen auch in Öl im gewöhnlichen Licht nicht, dagegen ganz gut bei  $+N$ . Die Lamellen sind doppelbrechend und löschen gerade aus. Besonders schön und scharf werden sie entwickelt durch eine 3—10 Minuten dauernde Ätzung mit käufl. konz. HF. Fast immer sind einfache sich durchkreuzende Lamellensysteme vorhanden (Abb. 1, 2, 3, 4 lamellarer Typus nach H. Seifert<sup>6</sup>). Eine Sektorenbildung in typischer Ausbildung fehlt. Nur schwache und unregelmäßige Andeutungen, wie in Abb. 4 Mitte, sind manchmal zu beobachten. Öfters sind die großen idiomorph begrenzten Einzelkristalle in eine Anzahl ganz unregelmäßig begrenzter Teilstücke zerfallen, wie die verschiedene Orientierung der auf ihnen austreichenden Lamellensysteme zeigt (Abb. 2). Aus diesem Grund und weil auf jedem Einzelkristallit mehrere Systeme verschiedener Richtung auftreten, ist ihre kristallometrische Festlegung sehr schwierig. Es kommt noch hinzu, daß die Symmetrieklasse und selbst das Kristallsystem, dem der Sitaparit bei seiner Entstehung angehörte, nicht genau bekannt sind. Aus den mikroskopischen Bildern und den makroskopischen Spaltformen ist kubisches oder tetragonales System ziemlich wahrscheinlich. (Abb. 2, 3, 4, 5.) Fast alle Umrißformen sind isometrisch vierseitig mit rechten Winkeln. Selten sind Flächen unter anderen Winkeln zu den Quadratseiten angeschnitten (Abb. 4). Auch dreiseitige Schnitte kommen vor. Die Kristallformen des Sitaparits dürften demnach würfelig-kubisch sein oder tetragonal mit (100) und (001) in gleichgroßer isometrischer Ausbildung. Die Zwillinglamellen verlaufen ganz in derselben Weise wie im Leucit meist parallel zu den quadratischen Umrißlinien und unter  $45^\circ$  dazu. Es kommen aber auch in scheinbar  $\pm$  orientiert verlaufenden Schnitten ganz unregelmäßige Winkel der Lamellen zu den Umrißformen vor (Abb. 2). Die Lamellen selbst sind heute tetragonal oder rhombisch. Alle Erschei-

---

<sup>6</sup> H. Seifert, Geologische Thermometer. Fortschr. d. Min. etc. 14. 1930. 206 u. 216.

nungsformen deuten darauf hin, daß Sitaparit eine wohl enantiotrope Umwandlung einer bei höherer Temperatur bestandfähigen kubischen oder tetragonalen in eine bei niedriger Temperatur stabile, tetragonale oder rhombische Stoffart erlitten hat. Welche Rolle hierbei der Eisengehalt spielt, welche Temperaturen hier in Frage kommen, wie die kristallographischen und physikalisch-chemischen Beziehungen der Mineralien Sitaparit, Braunit und Bixbyit sind, wird zurzeit synthetisch in meinem Institut bearbeitet.

Sehr häufig sind Zonarstrukturen, und zwar laufen die Zonen den „Würfel“-Flächen parallel (Abb. 3). Sie sind wohl Schalen etwas anderer Zusammensetzung. Auf den einzelnen Zonen sind die Zwillinglamellen verschieden breit und dicht. Auch einzelne äußere Schalen in gleicher optischer Orientierung, aber aus Braunit bestehend, sind nicht selten.

Die Einzelkristalle haben ganz verschiedene Größe, mindestens einige Zehntel-Millimeter, meist einige Millimeter groß, aber auch bis zu mehreren Zentimetern.

Zonenweise oder auch unregelmäßig sind als Einschlüsse Glimmerblättchen und spärliche gerundete Eisenglanz Körnchen vorhanden. Oft ziehen diese als reliktsche Schichten quer durch die Kristalle hindurch (s. S. 717).

2. Braunit. Im Gegensatz zu Sitaparit zeigte der Braunit hier weder im polarisierten Licht noch nach Ätzung Zwillinglamellen. Im ungeätzten Anschliff läßt er sich bei einiger Aufmerksamkeit vom Sitaparit ziemlich gut unterscheiden, trotzdem das Reflexionsvermögen beider fürs Auge gleich ist. Sitaparit hat einen Stich ins Olivgelbe, Braunit ins Braunviolette bis Rötlichbraune. Bei + N zeigen beide gleich schwachen Anisotropieeffekt. Die Ätzung mit Flußsäure läßt vor allem die Zwillinglamellen des Sitaparits scharf gegen Braunit hervortreten. Auch wird anscheinend Sitaparit im ganzen etwas stärker vom HF angegriffen als Braunit.

Mit HF geätzt, zeigt Braunit eine gute Korngrenzenätzung, jedoch kaum oder gar nicht Kornflächenätzung. Von Korninnenstrukturen zeigt sich vor allem fast stets eine recht schöne Zonarstruktur. Einerseits sind es Wachstumszonen, wobei meist erhebliche Trachtänderungen vom Kern bis zu den äußeren Schalen zu sehen sind. Ganz allgemein sind außen

Flächen (100) und (001), damit meist ein quadratischer Umriß: während nach innen Flächen, die 2 oder 3 Axen schneiden, immer mehr vorherrschen. Eine weitere Zonarstruktur ist durch schalenweise Verteilung von Einschlüssen gegeben, vor allem von Eisenglanzblättchen. Endlich sind weit verbreitet im Braunit orientierte Reste idioblastischer Polianitkristalle aus der prämetamorphen Zeit der diagenetischen oder archometamorphen Umbildung der primären Manganerzlager. Um diese „Reste von Polianit I“ sind die Braunitkristallite orientiert herumgewachsen und haben den Polianit bis auf diese Reste pseudomorph verdrängt (Abb. 9, 10, 11, 12). Dabei sind die Braunitkristalle noch weiter gewachsen, als die ursprünglichen Polianite reichten, und haben eine einschlussfreie Außenzone. Diese Polianitreste kommen schon in den ungeätzten Schlifften wegen des sehr viel helleren und beinahe weißen Polianits gut heraus (Abb. 12). Noch besser sieht man sie bei + N, wo ihre untereinander und mit dem Braunit gleiche optische Orientierung auffällig wird. Besonders gut bringt sie die Ätzung heraus (Abb. 9—11).

Dem Braunit angehörige Zwillinglamellen fehlen ganz. Dagegen kommen sehr häufig in den Braunitkristalliten einzelne parallele Lamellen oder auch sich meist unter  $90^{\circ}$  durchkreuzende Lamellensysteme von Sitaparit vor. Sie sind dem Braunit stets orientiert eingelagert. Ich fasse sie als Parallelverwachsungen während der Blastese auf, nicht als Entmischungen. Überhaupt wurde in beiden Manganmineralien keine Spur von Strukturen entdeckt, die man etwa als Entmischungen auffassen könnte.

Die Kornbegrenzung der Braunite ist seltener als die des Sitaparits durch eigene Kristallflächen gegeben. In diesem Falle sind die Formen der letzten äußeren Schalen und des Habitus der Idioblasten genau derselbe wie des Sitaparits. Die sehr häufigen, quadratischen Querschnitte lassen auf die Hauptformen (100) und (001) schließen (Abb. 7). Diese Aggregate besitzen dann „panidioblastisches“ Gefüge. Häufiger kommen xenoblastische Aggregate vor, in denen die Braunitkörner aber auch meist mit geraden Flächen aneinanderstoßen. Jedenfalls fehlt eine Verzahnung völlig (Abb. 9, 11).

Die Korngröße ist bedeutend geringer als die des Sitaparits:

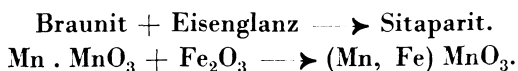
im Durchschnitt nur einige Hundertstel-, selten Zehntelmillimeter.

3. Eisenglanz. Er ist nach allen Anzeichen gleichaltrig mit Braunit, aber Braunit gegenüber meist idioblastisch (Abb. 7, 8). Er kommt in zweifacher Ausbildung vor: entweder dicksäulige Idioblasten mit Formen, die an die Elbaner Eisenglanzkristalle erinnern, oder dünnblättrig. Die erste Tracht ist meist bei den Eisenglanzen vorhanden, die als Einzelkörner Einschlüsse im Braunit bilden (Abb. 3, 7). Der blättrige Eisenglanz tritt meist auf Schichten auf, in denen er ganz oder überwiegend herrscht, er spießt dann auch in dieser Form in die daranstoßenden, meist aus Braunit bestehenden Schichten (Abb. 8). Die Textur ist parallel- bis wirrstrahlig. Stets sind die Einzelkörner des Eisenglanzes kleiner als 0,1 mm, oft nur in der Größenordnung von 0,01 mm.

4. Das Verhältnis von Sitaparit zu Braunit und Eisenglanz. Sitaparit ist überall in den Postmasburger Erzen jünger als Braunit und wächst idioblastisch in ihn hinein. Hierbei verdrängten die oft zentimetergroßen Sitaparitidioblasten auf breiter Front das wesentlich feinkörnigere Braunitaggregat. Die genauere Beobachtung zeigt nun die sehr interessante und wichtige Erscheinung, daß dabei die Eisenglanzkörner, die als Einschlüsse im Braunit sind, vom Sitaparit meist spurlos aufgefressen und verdaut werden (Abb. 3). Deshalb beobachtet man im Sitaparit auch nie diese große Menge Eisenglanzeinschlüsse wie im Braunit. Oft fehlt Eisenglanz überhaupt in ihm. Auch die Reste des prämetamorphen Polianits I verschwinden bei der Sitaparitbildung. Dagegen bleiben die Glimmereinschlüsse selektiv erhalten.

Es geht aus diesen Beobachtungen zweierlei hervor:

1. Sitaparit ist eine höhere Stufe der Metamorphose als Braunit;
2. Sitaparit entsteht durch die anscheinend erst bei höheren Drucken und Temperaturen mögliche Vereinigung von Braunit + Eisenglanz:



Für die metamorphe Entwicklungsreihe der oxydischen Manganerze hat dieser Befund Bedeutung.

5. Mangandiaspor, Natronmargarit („Manganglimmer“) und Schwerspat. Ebenfalls metamorph und isogenetisch mit den genannten Mangan- und Eisenerzen sind die Begleiter Diaspor und glimmerähnliche Mineralien. Die letzteren sind stets allotriomorph gegen die Mangan- und Eisenerze und füllen Zwickel und Zwischenräume zwischen den Sitaparit- und Braunitidioblasten aus (Abb. 5, 10, 11). Auch Diaspor kann in dieser Form auftreten (Abb. 4, 6). Er bildet aber auch recht oft Idioblasten, die in Sitaparit und Braunit einspießen (Abb. 4, 5, 6, 12, 16). Die großen, oft zentimeterlangen Diasporidioblasten sind nur in den Lager teilen, in denen auch die großen und massigen Sitaparitidioblasten vorkommen. Beide Mineralien sind dann auch immer recht eng miteinander verbunden, und zwar durchspießt Diaspor den Sitaparit. In den reinen Brauniterzen tritt Diaspor viel mehr zurück und kommt hier nur zwickelfüllend vor. Der schön rosa gefärbte Diaspor ist manganhaltig.

Ebenso wie bei Diaspor und z. T. auch den glimmerähnlichen Mineralien ist die Korngröße auch des Schwerspats recht bedeutend. Schwerspat-Spaltflächen von mehreren cm<sup>2</sup> in den Erzen sind keine Seltenheit.

Die Mineralogie des Diaspors und des glimmerähnlichen Minerals von Postmasburg auf Grund der Kaiser'schen Proben wurde von Chudoba<sup>7</sup> behandelt. Er bestimmte letzteres als Manganophyll. Nel möchte auf Grund von neueren Analysen den Manganglimmer nicht wie Chudoba für „Manganophyll“ halten. Denn Manganophyll hat einen höheren Mangangehalt und einen erheblichen Kaligehalt bei fast fehlendem Natron, während das Postmasburger Glimmermineral nur 0,1 % MnO, eine Spur K<sub>2</sub>O, dagegen 8,65 % Na<sub>2</sub>O hat. Nel fand noch ein grünliches, glimmerähnliches Mineral, das er für eine Chloritart halten möchte.

Soeben hat F. C. Phillips<sup>8</sup> den „Manganglimmer“ näher

<sup>7</sup> K. Chudoba, Über Mangandiaspor und Manganophyll von Postmasburg. CBl. f. Min. etc. 1929. A. 11—18.

<sup>8</sup> F. C. Phillips, Ephesite (soda-margarite) from the Postmasburg-Distr. S.A. Mineral. Mag. 1931. 22. 482—485.



untersucht und bestätigt, daß es sich tatsächlich nicht, wie Chudoba meinte, um Manganophyll handelt. Es liegt vielmehr „Ephesit“, ein „Natron margarit“, also ein Glied der Sprödglimmergruppe, vor. Damit ist ein ziemlich gut typomorphes Mineral für tiefer metamorphe Zonen gegeben. Besonders interessant ist, daß Margarit auch an anderen Orten gern mit tonerereichen Gesteinen, wie Schmirgel und Korundfelsen, zusammen vorkommt (vgl. die Zusammenstellung bei Rosenbusch-Mügge I. 2. 1927. 613—614).

### III. Prämetamorphe Reste.

Es wurde im vorhergehenden schon verschiedentlich erwähnt, daß Reste früherer Paragenesen erhalten sind, die der metamorphen Umbildung in Braunit bzw. Sitaparit entgangen sind. Es sind stets winzige Reste in Braunit oder Sitaparit in ganz zurücktretenden Mengen, aber extensiv weit verbreitet. Durch ihr eigenartiges Auftreten lassen sie ihre Natur als Überreste prämetamorpher Paragenesen recht gut erkennen.

1. Polianit I. Schon bei der Besprechung des Braunits wurden dessen Pseudomorphosen nach Polianit erwähnt. Wie die Abb. 10, 11 und 12 zeigen, sieht man in den Braunitzerzen noch deutlich die Spuren früherer Aggregate locker gestellter Polianitkristalle. Die scharf ausgebildeten rechteckigen bis rhombischen Querschnitte sind in zahlreichen Proben vorhanden. Die Größe dieser Polianitkristalle ist ganz verschieden, von beinahe Zentimeterstärke bis zu einigen hundertstel Millimeter. Die bei stärkerer Vergrößerung besonders in Öl und bei + N gut sichtbaren Polianitreste (Abb. 11) sind untereinander alle optisch gleich orientiert und auch orientiert zu den Umrißformen der Pseudomorphosen. Auch der verdrängende Braunit ist orientiert, jedenfalls fallen seine und des Polianits Auslöschungslagen zusammen. Manchmal sind noch größere Stücke des Polianits erhalten (Abb. 12).

Außer in diesen Pseudomorphosen sieht man Polianit auch noch manchmal in den Zwickeln zwischen den idioblastischen Braunitkristallen erhalten. Meist ist er allerdings hier durch junge Umbildung ganz in Psilomelan übergegangen (Abb. 7), der die Polianitform nicht abgebildet hat. Es wurden aber

so viele Reste von Polianit in diesen psilomelanführenden Zwickeln gefunden, daß nicht zu zweifeln ist, daß sie außerhalb der jüngeren Umbildungszone noch ganz mit Polianit gefüllt sind. Braunit wächst idioblastisch als zweifellos jüngeres Mineral in diese Zwischenräume hinein, so daß auch dieser Polianit eine ältere Generation darstellt.

Diese beiden Polianitvorkommen in den Braunit-Pseudomorphosen und in den Zwischenräumen sollen als Polianit I bezeichnet werden.

2. Manganit. Während man in den meisten Proben den Polianit I, wenn auch stets nur in mikroskopischen Resten, findet, beschränkt sich das Vorkommen des Manganits nur auf eine Probe von einem einzigen Fundpunkt (Farm Paling Nr. 3 area, Probe E. K. 126). Er ist hier auch nur u. d. M. beobachtet worden. Das mikroskopische Bild dieser Proben fiel schon durch das ganz anders geartete Gefüge auf. Größere Stengel eines weißen, stark reflexionspleochroitischen Minerals sind ophitisch miteinander verwachsen. In sich sind sie inhomogen, mit Sitaparit diablastisch durchwachsen. Der Sitaparit stellt den Beginn der metamorphen Umwandlung des stengligen Minerals vor. Dieses selbst ist Manganit. Junger, neugebildeter Pyrolusit und Polianit II ist in zahlreichen Flecken und Keimen durch den ganzen Manganit verbreitet.

#### IV. Zonale Anordnung von Sitaparit, Braunit und Polianit I.

In der geographischen Verteilung der beiden metamorphen Manganerze Sitaparit und Braunit und des archometamorphen Polianits I ergibt sich auf Grund der mir vorliegenden Proben eine merkwürdige zonale Regelmäßigkeit. Die Proben aus den nördlichen Farmen Bishop, Magoloring und Driehoekspan sind die Sitapariterze, wobei in einem Teil der Proben der beiden ersten, also der nördlichsten Farmen, Braunit überhaupt fehlt. Zugleich fehlt in all diesen Proben Polianit I so gut wie ganz. Die Proben der südlichen Farmen Paling, Doornfontein und Beesthoek sind so gut wie frei von Sitaparit. Es sind reine Brauniterze und in allen kommt Polianit I reichlich vor. In der Mitte, in Driehoekspan, kommen nach

meinen Proben die größten und meisten Idioblasten von Diaspor vor.

Die diagrammatische Darstellung dieses Befundes ergibt folgende Tafel:

	Sitaparit	Braunit	Polianit I
Bishop . . . . .	+	±	—
Magoloring . . . . .	+	±	—
Driehoekspan . . . . .	+!!	+	—
Paling . . . . .	—	+	±
Doornfontein . . . . .	—	+	+
Beesthoek . . . . .	—	+	+

+ in allen Proben reichlich vorhanden.

± in einigen Proben vorhanden, in anderen nicht.

— in allen Proben so gut wie ganz fehlend.

!! große Diaspor- und Glimmeridioblasten.

Man ist versucht, in dieser Regelmäßigkeit Anzeichen von verschiedenen Tiefenstufen zu sehen. Es sieht so aus, als ob die heute an der Tagesoberfläche anstehenden Lagerteile im N tiefer versenkt worden wären als im S.

Man müßte größere Aufsammlungen von Nebengesteinen ebenfalls daraufhin prüfen. Ob durch sonstige feldgeologische Anzeichen sich diese Vermutung bestätigen lassen kann, entzieht sich meiner Kenntnis. Doch sei nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht, da die Regelmäßigkeit in dieser zonalen Anordnung der Manganmineralien zu auffällig ist.

## V. Jüngere diaphthoretische und Verwitterungsbildungen.

Der vorstehend geschilderte Mineralbestand wurde später wieder zum kleineren oder größeren Teil umgebildet, und zwar durch Vorgänge, die im Sinne der Metamorphose rückläufig sind. Dahin zählen auch die während der jüngsten Vergangenheit oberflächlichen Verwitterungserscheinungen. Zu letzteren wurden die neugebildeten Mineralien gerechnet, die nach unseren Kenntnissen in Manganlagerstätten innerhalb der Oxydationszone neu entstehen und bestandfähig sind. Es sind dies hier Psilomelan und Pyrolusit. Dazu kommen noch aus Gelen auskristallisierte Kieselsäuremineralien, gebänderter

Quarz und Chalcedon. Die zahlreichen jungen, idioblastischen Einzelkristalle, Zwillinggruppen und unregelmäßigen Gruppen von Polianit<sup>9</sup> sind nach unseren Beobachtungen aus Pyrolusit-Psilomelan-Erzen erst durch „diagenetische“ oder „archo-metamorphe“ Vorgänge entstanden. Bei der rückläufigen Um-bildung kristallin-metamorpher Manganerze dürfte somit Polianit in dieser Form die Rolle eines diaphthoretischen Minerals spielen. Die Begleitminerale Diaspor, Margarit und Schwer-spat werden in der Oxydationszone ausgelaugt.

Im einzelnen sind die Erscheinungsformen folgende:

Polianit II bildet idioblastische, spießige Einzelkristalle und Zwillinge mit ebenen Zwillingflächen, auch knäuel-förmige Gruppen solcher Zwillinge. Sie werden bis zu einigen Zehntelmillimetern groß, sind extensiv überall sparsam ver-breitet, aber immer nur einzeln.

Pyrolusit durchstäubt in sehr kleinen Keimen fast alle Proben und findet sich gleichmäßig in allen anderen Mangan-mineralien. Seine Menge kann so wachsen, daß Braunit und Sitaparit nur noch in kleinen Verdrängungsresten darin liegen. Er bildet stets ein richtungsloses, äußerst feinkörniges Aggre-gat, in dem das vorher vorhandene Gefüge nie abgebildet wird.

Psilomelan verdrängt besonders von den Auslaugungs-hohlräumen aus die anderen Manganerze. Er wuchert in Form nieriger, lagiger Krusten vom Rand aus in diese hinein (Abb. 2), oft abwechselnd mit Chalcedon oder Quarz. Auf den Wänden der Auslaugungsräume sitzt er auch in glas-kopffartigen, gebänderten Krusten, die die Hohlformen oft ganz zufüllen.

Quarz und Chalcedon wechseln in einzelnen Bändern mit Psilomelan ab und bilden oft in den Hohlräumen die letzten Ausfüllungen als Überzüge von Quarzkristallen oder als bläuliche Hyalitkrusten oder endlich als weiße, pulvrig-poröse Quarz-Chalcedon-Aggregate.

Brauneisen spielt nur eine sehr geringe Rolle. Ab und zu durchstäubt es die Pyrolusitmassen, aber stets sehr eng

---

<sup>9</sup> Über die hier angewandte Unterscheidung von Polianit und Pyrolusit vgl. Schneiderhöhn-Ramdohr: Lehrbuch der Erzmikroskopie. II. 1931. 508.

verwachsen und immer sehr sparsam. Meist hält sich der Eisenglanz völlig in der Oxydationszone.

Im allgemeinen ist die oxydative Umbildung der Manganerze nicht sehr groß. Fast alle Proben, auch die glänzend schwarzen abgerollten, etwas transportierten Rollstücke sind mit Pyrolusit fast immer nur durchstäubt und die vollständige Pyrolusitisierung ist immer nur lokal oder schichtweise.

Die glänzend schwarze Politur aller oberflächlich anstehenden Manganerzstücke besteht aus einer hauchdünnen Psilomelanhaut. Ihr Hochglanz rührt von der porenverstopfenden Kontraktion des Manganhydrogels bei der Entwässerung her.

## VI. Das Gefüge der Erze.

Die Postmasburger Manganerze zeigen in ausgezeichneter Weise:

1. ein rein durch statische Metamorphose neugebildetes, kristalloblastisches Gefüge,
2. als prämetamorphes Reliktgefüge oder Primärgefüge eine bis in mikroskopische Einzelheiten abgebildete Sedimentationstextur.

Es fehlen völlig:

Gefügeanzeichen von Durchbewegungen oder Verformungen der Erze vor, während oder nach der Metamorphose.

### 1. Die metamorphen Strukturen.

Zum Teil wurde das metamorphe Gefüge schon im Abschnitt über den Mineralbestand berührt. Im Zusammenhang und in der Reihenfolge der metamorphosierenden Vorgänge seien die Beobachtungen im folgenden dargestellt:

Metamorphe Mineralien der Postmasburger Erze sind: Braunit, Eisenglanz, Sitaparit, Diaspor, Natronmargarit, Schwerspat.

Braunit bildet entweder ein xenoblastisches Aggregat mit pflasterartiger, nicht verzahnter Verwachsung der Individuen, oder er besitzt panidioblastische Struktur. Die Zwischenräume werden dann von Psilomelan ausgefüllt, der

pseudomorph nach Polianit I ist und noch z. T. Polianitreste enthält.

Eisenglanz liegt idioblastisch im Braunit. Auf eisenreichen Lagen, wo er allein herrscht, hat er panidioblastische Struktur mit parallelblättriger bis wirrblättriger Textur.

Der Beginn der Diaspor- und Margaritbildung und der Schwerspatsammelkristallisation ändert an diesem Gefügebild der ersten metamorphen Stufe nichts: diese Mineralien nehmen den Raum zwischen den Braunitidioblasten ein.

Eine neue Note kommt in das Gefügebild mit fortschreitender Metamorphose bei höheren p-t-Werten: es sind dann Braunit und Eisenglanz bei direkter Berührung nicht mehr bestandfähig. Durch Reaktion aufeinander entsteht als neue Phase Sitaparit.

Dieser überwuchert in außerordentlich großen Porphyroblasten die anderen Mineralien. Gleichzeitig setzt sich die schon vorher begonnene Bildung von Diaspor weiter fort, der nunmehr bei höherem p-t stärker mobilisiert ist und ebenfalls in großen, z. T. riesigen Porphyroblasten bis 10 cm Länge kreuz und quer durchs Gestein wuchert.

In dieser zweiten metamorphen Stufe ist die Struktur zunächst durch Porphyroblasten im xenoblastischen Grundgewebe gekennzeichnet. Mit dem Überwiegen von Sitaparit wird sie immer mehr grobkörnig-panidioblastisch, mit zentimetergroßen Sitaparitkristallen und fingerlangen Diasporleisten.

## 2. Das abgebildete Primärgefüge.

Das Primärgefüge, d. h. die ursprüngliche Textur der sedimentären Manganerze ist ausgezeichnet als Relikt erhalten und vorzüglich abgebildet. Alle Erzproben des Westflügels zeigen makroskopisch oder mikroskopisch aufs klarste diese Sedimentationstexturen. Es sind folgende Erscheinungsformen:

Schichtung

Schichtstörungen

oolithische und konkretionäre Texturen

vermutliche Fossilreste.

Eine Schichtung ist bei den meisten Erzproben schon mit bloßem Auge sichtbar und wird als überall verbreitet schon

von Hall und Nel erwähnt. Die einzelnen Schichten sind meist 0,1—1 mm stark, oft leicht gewellt, vielfach linsenförmig anschwellend und öfters auskeilend. Meist ist die Schichtung durch stoffliche Verschiedenheit der einzelnen Lagen bedingt. Es können einerseits reine Lagen auftreten, und zwar solche, die nur aus Manganerzen, oder nur aus Eisenerzen, oder nur aus Tonerde- und Silikatmineralien bestehen. Andererseits finden sich gemengte Lagen mit verschiedenen Mineralgruppierungen und in verschiedenen Mengenverhältnissen. Dadurch entsteht eine große Mannigfaltigkeit der Schichten, die besonders wegen der sehr geringen Lagendicke von 1 bis 0,1 mm und darunter auffällig ist.

In den verschiedenen Tiefenstufen haben die reinen Lagen folgende Mineralbestände:

Vorwiegende Elemente der Lagen	Metamorphe Paragenesen		Verwitterungs- paragenesen
	Erste Stufe	Zweite Stufe	
Mn	Braunit		Pyrolusit + Psilomelan
Mn + Fe	Braunit + Eisenglanz	Sitaparit	Pyrolusit + Eisenglanz + Brauneisen
Fe	Eisenglanz		Eisenglanz + Brauneisen
Al + Si	Diaspor + Natronmargarit		Ausgelaugt ± Glaskopf aus Psilomelan + Chaledon

In den gemengten Lagen ist der Mineralbestand entsprechend reicher.

Besonders auffällig sind langhinziehende und in kurzem Abstand sich wiederholende, nur 0,02—0,06 mm breite Bänder aus Eisenglanz Körnchen, 0,01 mm in höchst feinblättrigem „Glimmer“, die sich in den Manganerzen sehr häufig finden. Sie ziehen sich auch durch die Sitaparit-Porphyroblasten, wo die Eisenglanz Körnchen durch die Glimmerumhüllung vor Assimilation geschützt waren. Ebenso sind sie noch als Relikte in den großen Diaspor-Porphyroblasten. Abb. 5 zeigt diese Bänder auf längere Erstreckung und auch noch im Sitaparit

und Diaspor reliktsch erhalten. Zugleich sieht man an dieser Abbildung auch, daß diese Bänder parallel der allgemeinen Schichtung sind. Diese allgemeine Schichtung, als treu erhaltene Abbildungstextur, ist hier trotz der stark vorgeschrittenen Kristalloblastese ausgezeichnet zu sehen. Abb. 16 zeigt bei stärkerer Vergrößerung solche „Glimmer“-Eisenglanz-Bänder von Sitaparit- in Diasporporphyroblasten übersetzend.

In den Schichten sind zahlreiche und weitverbreitete Schichtenstörungen, immer nur von mikroskopischem Ausmaß, aber ganz unverkennbar und klar. Es sind Flexuren, kleine Fältelungen, auch Überfaltungen, die bis zu Schichtenzerreißen gehen. Weiterhin sind Verwerfungen sehr häufig, teils senkrecht die Schichten durchsetzend, teils sie unter ganz flachem Winkel schneidend, wodurch der Eindruck entsteht, als ob größere Teile flach „abgeglitten“ seien. Die Verwerfungen häufen sich oft zu ganzen Systemen, es entstehen „Sackungen“, Grabenbrüche (Abb. 15), „Keilgräben“ und sonstige tektonische Gebilde der mannigfachsten Art. Oft sind sie täuschend ähnlich den Bildern, wie sie neuerdings H. Cloos von seinen schönen tektonischen Experimenten mit weichem, plastischem Ton veröffentlicht hat.

Vielorts haben die Erzproben eine recht deutlich ausgeprägte oolithisch-konkretionäre Textur. Kugelige Gebilde von 0,1—0,2 mm Durchmesser liegen in ganzen Schichten dicht gepackt oder lockerer verstreut. Die Oolithe bestehen aus Braunit und liegen in einer hochdispersen Eisenglanzgrundmasse. Diese Stücke sind der Verwitterung sehr ausgesetzt, weil sie anscheinend etwas porös sind. Deshalb sieht man meist, daß von außen eine Umwandlung der Oolithe im Psilomelan beginnt und daß die Eisenglanzgrundmasse mit Brauneisen und Psilomelan durchsetzt ist (Abb. 13).

Auch größere, mehr den Eindruck von Konkretionen machende, elliptische bis linsenförmige Gebilde, ebenfalls aus Braunit, in einer Eisenglanzgrundmasse, werden beobachtet. Eine besondere innere Anordnung besitzen diese Oolithe und Konkretionen nicht, weder sind sie konzentrisch-schalig, noch radialstrahlig, noch konnte irgendwo ein Kern beobachtet werden. Der Braunit, der sie zusammensetzt, besteht aus xenoblastischem Mosaik.



Innerhalb dieser oolithischen Schichten wurden in Proben von der Farm Bishop auch Gebilde beobachtet, die sofort den Verdacht auf Fossilien erweckten. Abb. 14 zeigt eine Stelle, wo zufällig auf engem Raum die Hauptformen beisammen sind. Es kommen folgende Formen vor:

Kugelförmige Gebilde (Abb. 14, links), aus einer Schale von Psilomelan (ehemaligem Braunit) bestehend, das Innere hochdisperses Eisenoxyd, oft mit Andeutungen mehrerer innerer Ringe, die aber nicht konzentrisch sind. Öfters sind mehrere dieser Kugeln zu einem globigerinenähnlichen Kugelhafen vereinigt. In manchen dieser Kugeln sitzt im Innern ein rechteckiger oder dreieckiger länglicher Stab. Die Größe dieser Kugeln ist viel geringer als die der Oolithe, nur 0,05 mm, wie ja auch Mineralbestand und Innenstruktur ganz anders sind.

Andere Formen sind äußerlich verschieden begrenzt und stellen anscheinend Bruchstücke dar. Sie sind durch ihre innere Struktur ausgezeichnet und besitzen ungefähr parallele Punktreihen. Sie sind 0,1—0,2 mm lang und etwa halb so breit (Abb. 14, Mitte).

Eine dritte Form endlich stellen protuberanzenähnliche Gebilde dar, nach außen von mehreren Schalen umsäumt und dann mit gekrümmten Punktreihen versehen, die radial und konvergierend zum „Strunk“ des Gebildes hinlaufen. Sie sind sehr verschieden groß, 0,05—0,5 mm (Abb. 14, rechts).

Einigemale wurden Ansammlungen von Kugeln und Kugelhafen der ersten Art beobachtet, auf denen die „Strünke“ dieser „Protuberanzen“ aufsitzen, die dann radial nach außen ragen.

Herr Kollege W. Deecke, der die Freundlichkeit hatte, die Anschliffe zu untersuchen, glaubte in den Gebilden der ersten Art Radiolarien und Foraminiferen mit Sicherheit erkennen zu können. Die Gebilde der zweiten Art hält er ebenso sicher für Echinodermenbruchstücke. Die Gebilde dritter Art konnte er mit mikroskopisch bekannten Fossilien nicht in Zusammenhang bringen.

Alle Formen sind so ungewöhnlich, daß eine organische Entstehung mehr als wahrscheinlich ist. Jedenfalls habe ich in den zahlreichen oolithischen Erzen, die ich mikroskopisch genauer kenne, anorganische Gebilde dieser Art nie gesehen.

## B. Die brecciösen Manganerze des Ostflügels.

Die Manganerze des Ostflügels sind schon äußerlich anders als die des Westflügels. Es fehlen die schichtigen Typen ganz. Dichte strukturlose Stücke kommen seltener vor. Meist sind es deutlich brecciöse Erze, in denen die Manganminerale die Grundmasse bilden, während eckige Quarz- und Chalcedonstücke von allen Abmessungen darin liegen. Auch sehr schön glaskopffartige, lagenartige und rhythmisch gebänderte Massen kommen öfters vor, mit sehr feiner Abwechslung von Manganerzen und Quarz bzw. Chalcedon.

Der Mineralbestand u. d. M. erweist sich als wesentlich artenärmer. Sitaparit fehlt so gut wie ganz. Braunit ist öfters da, aber stets schon weitgehend randlich und auf Rissen in Pyrolusit umgewandelt. Manchmal ist Polianit I in Resten noch deutlich erhalten, auch einige Male pseudomorph abgebildet durch Braunit. Das Gefüge dieser Braunitstücke ist dann dasselbe wie der entsprechenden Erze aus dem Westflügel, panidioblastisch bis xenoblastisch. Aber stets zeigt es sich, daß derartige, in kleinen Stücken durchaus an die Westerze erinnernden Teile nur Bruchstücke sind, von Millimeter- bis Zentimetergröße. Im großen sind alle Osterze Breccien.

In weiten Teilen der Osterze herrscht heute durchaus Pyrolusit. Teils ist er pseudomorph nach Braunit und dann sieht man stets noch Reste von diesem, wenn sie auch noch so klein und selten sind. Teils ist er, besonders in den gebänderten, mit Chalcedon abwechselnden Lagen, neu ausgeschieden. Stets ist er dicht, richtungslos, äußerst feinkörnig, hat nie irgendeine Textur abgebildet, zeigt stets richtungslose Aggregatpolarisation.

Psilomelan in konzentrischen Bändern ist hier seltener. Quarz und Chalcedon sind in den gebänderten Massen mit Pyrolusit gleichaltrig und in der rhythmischen Weise ausgeschieden, wie man es aus ähnlichen, aus dem Gelzustand entstehenden Bildungen kennt. Die größeren, nachträglich auskristallisierten Kristalle sind oft als Kappenquarz entwickelt. Eine Runzelbänderung zieht parallel der ganzen Bänderung durch. Sie ist in den Chalcedonpartien noch konform den Chalcedonbändern, in den Quarzbändern sind

die umkristallisierten Quarzstengel und Quarzkristalle unbekümmert um sie gewachsen. Auch dies ist aus ähnlichen Bildungen bekannt.

Es handelt sich bei den Osterzen also um Brauniterze, die bis ins kleinste brecciös zerbrochen, ummineralisiert und umkristallisiert sind. Was diese Brauniterze vorher waren, welche Primärtextur sie hatten, kann man bei dieser enormen Zerkümmerung nicht mehr sehen.

Der Pyrolusit ist teils dem heutigen Verwitterungszyklus zuzuschreiben, als Umbildung des Braunit, teils ist er bei der Bildung der jüngsten Breccien neu entstanden.

### C. Eisenerze, Eisenbreccien und andere Nebengesteine.

Mit den reinen Manganerzen wechsellagern mangan- und eisenschüssige Schiefer und Eisenerze. Sie werden überlagert durch eisenschüssige Quarzite, kieselige Hämatitbreccien, Mangan-Hornsteinbreccien („marker“), endlich durch reine Quarzite und Diasporschiefer („flagstone“). Sie gehören der Gamagara-Serie der Waterberg-Formation an.

Auf das genauere Verhältnis all dieser Nebengesteine zum Erzhorizont, auf die Lagerungsformen und vor allem auf das unterschiedliche Verhalten des West- und Ostflügels gehe ich hier nicht ein und verweise auf die nachfolgende Arbeit von E. Kaiser.

Alle diese Gesteine sind ziemlich eintönig zusammengesetzt. Ihr Mineralbestand beschränkt sich auf Eisenglanz, Pyrolusit, Psilomelan, Quarz, Chalcedon, Sericit und Diaspor. Äußerlich sehen sie sehr verschieden aus. Quarzitischeschiefriges bis erzartiges Aussehen wird von der Höhe des Metallgehaltes bestimmt. Je nachdem, ob mehr Eisenglanz oder mehr Manganerze vorherrschen, ist die Farbe rotbraun oder schwarz. Besonders die Breccien sehen sehr bunt aus.

Was das Gefüge anlangt, so ist zwischen den Quarziten, den Schiefen und den Breccien zu unterscheiden.

Die Quarzite bestehen aus einem unverzahnten Mosaik von homogenen, rekristallisierten, nicht deformierten Quarzkörnern, die meist kristallsandsteinartig eine ganz klare Außenzone besitzen.

Die Diasporschiefer haben eine schichtige Wechsellagerung von sericitreichen und ärmeren Quarzlagen, mit mehr oder weniger Eisenglanz auf den einzelnen Schichten. Dies ist das Primärgefüge. Der Diaspor bildet große vereinzelte Porphyroblasten, die kreuz und quer richtungslos im Gestein liegen, durch die Eisenglanzbänder als unverlagerte Relikte durchziehen.

Die Hämatitbreccien (gute Abbildung auf Taf. IX der Arbeit von L. Nel) an der Basis der Gamagaraquarzite bestehen aus fast reinen Eisenglanzgeröllen. Sie sind gerundet bis eckig, ganz verschieden groß, meist dicht gepackt. Sie enthalten fast nur Eisenglanz, der strahlig-blättrig ist. Oft ist mit bloßem Auge, stets u. d. M., eine feine Schichtung in den Geröllen zu erkennen. Sie ist heute dadurch bedingt, daß auf den einzelnen Lagen die Eisenglanzindividuen ganz verschiedene Korngrößen besitzen. Ursprünglich lag wohl hier eine echte Sedimentationsschichtung vor, die auf diese Weise abgebildet wurde. Eine Regelung ist nicht vorhanden. Die Grundmasse besteht aus Quarz mit Eisenglanzidioblasten. Oft spießen von der Grenze eines Gerölles einzelne Eisenglanzidioblasten in die Grundmasse hinein. Es dürfte dies ein Beweis dafür sein, daß die Hämatitisierung erst nach der Breccienbildung erfolgt ist.

Alle diese Gesteine sind nach Mineralbestand und Gefüge ebenso wie die Manganerze als tiefere Epi- bis Mesogesteine anzusprechen. Auch die Nebengesteine lassen nur statische Metamorphose erkennen.

#### D. Genetische Schlußfolgerungen.

A. L. Hall glaubt, die Manganerze seien aus Oberflächenlösungen durch teilweise bis gänzliche Verdrängung toniger Sedimente hervorgegangen. Auch L. Nel meint, daß die Manganlager metasomatische Verdrängungslagerstätten und Imprägnationen seien.

Demgegenüber ist zu sagen, daß im Westflügel das durchs Mikroskop in allen Einzelheiten enthüllte Primärgefüge keinerlei Anzeichen von Verdrängung aufweist. Es liegt kein Grund zur Annahme vor, daß der Großteil der heute aus Mangan- und Mangan-Eisenerzen bestehenden Schichten früher aus

Tonerdesilikaten oder Carbonaten oder Eisenglanz bestanden hätte. Die von den genannten Verfassern angenommene Verdrängung dieser Mineralien durch Manganlösungen dürfte unter Oberflächenbedingungen chemisch sehr schwer zu verwirklichen sein.

Es spricht vielmehr nichts dagegen, daß die Manganerze primäre, schichtige Absätze waren, bei deren Bildung eine Verdrängung nur eine geringe Rolle gespielt hat. Wir kennen für derartige schichtige Lagerstätten aus verschiedenen terrestrischen, limnischen und Flachseegebieten überaus zahlreiche Beispiele. Die äußerst feine Schichtung mit all ihren kennzeichnenden Einzelheiten spricht gerade sehr dafür, daß die Erze ursprünglich als weicher, sehr nachgiebiger und fließender Gelschlamm im wäßrigen Mittel ausgefällt und sedimentiert wurden. Ob es terrestrische abflußlose „Schlammteiche“ oder Durchflußseen, oder endlich flache Meeresbecken waren, kann aus dem Bild der Erze allein nicht entnommen werden. Es muß diese Frage aus umfassenderen Ortsbeobachtungen auf Grund vergleichender sedimentfazieller Studien entschieden werden, wie es von E. Kaiser in der folgenden Arbeit dieses Festbandes durchgeführt wird. Auch der Fossilinhalt, falls er sich bestätigt, gibt keine eindeutige Entscheidung. Die starke Beteiligung der Tonerdemineralien und das Zurücktreten der Silikate kann zwanglos durch Transport aus einem entsprechend lateritisch zersetzten Hinterland in eines der genannten Wasserbecken erklärt werden, gibt aber auch keinen eindeutigen Anhaltspunkt für die fazielle Natur des Wasserbeckens.

Aus dem mineralogisch-mikroskopischen Befund ergibt sich somit nur, daß es sich primär um schichtige Mangan-, Mangan-Eisen- und Tonerdehydratablagerungen handelt, die unter wesentlicher Beteiligung von Wasser als feinschichtiger Gelschlamm sich abgesetzt haben.

Klar und eindeutig ist das metamorphe Schicksal der Erze. Rein statische Metamorphose, ohne Beteiligung von Durchbewegungen zu irgendwelcher Zeit, hat den Mineralbestand umgebildet. Welcher Tiefenstufe der Mineralbestand entspricht, ist nicht einfach zu entscheiden, denn die Stoffe des Manganerzlagers sind offensichtlich recht empfindlich den

gesteigerten p-t-Bedingungen gegenüber gewesen und haben prompt darauf reagiert, was auch aus der schon z. T. wieder stattgefundenen Diaphthorese hervorgeht. Die quarzigen Nebengesteine sind im Gegensatz dazu höchst unempfindlich. Etwas empfindlicher sind die tonerdereichen, schiefrigen Gesteine, deren Mineralbestand dem der Erze ähnelt. Im großen und ganzen wird es sich um tiefe Epizone bis Mesozone im Sinne von Grubenmann handeln.

Die Abb. 1 und 7 stammen aus dem „Lehrbuch der Erzmikroskopie“ (Verlag Gebr. Borntraeger-Berlin).

Freiburg i. Br., Min. Inst. d. Univ. Dezember 1930.

## Tafelerklärungen.

### Tafel XXX.

E. K. = Probe von E. Kaiser }  
 L. N. = „ „ L. Nel } mit den entspr. Nummern.

- Abb. 1. Farm Driehoekspan (E. K. 136). Vergr. 150 : 1. Geätzt mit konz. HF. Schichtige Wechsellagerung zwischen Braunit (glatt und punktiert) und Sitaparit (lamelliert). Die Zwillingslamellen des Sitaparits wuchern auch schon in den Braunit hinein.
- „ 2. Farm Bishop (E. K. 155). Vergr. 150 : 1. Geätzt mit konz. HF. Sitaparitkristall, in einen Auslaugungshohlraum der Oxydationszone hineinragend, von Psilomelan (weiß) überkrustet, der auch ins Innere vordringt. Der Sitaparit ist in eine Anzahl Teilstücke zerfallen, mit leucitartiger Zwillingslamellierung.

### Tafel XXXI.

- Abb. 3. Farm Driehoekspan (E. K. 134). Vergr. 50 : 1. Geätzt mit konz. HF. Xenoblastisches Braunit-Eisenglanz-Aggregat (rechts, Eisenglanz weiß), das von einem Sitaparit-Porphyroblasten (Mitte) verdrängt wird, wobei Eisenglanz spurlos aufgezehrt wird. Sitaparit hat Zonarstruktur, die einzelnen Zonen haben verschiedenartige Zwillingslamellierung (Einzelheit aus Abb. 5).
- „ 4. Farm Driehoekspan (E. K. 138). Vergr. 75 : 1. Geätzt mit konz. HF. Sitaparitkristalle, z. T. idiomorph. Durch die Ätzung kam die pseudosymmetrische, dem Leucit vergleichbare Umwandlungs-Zwillingslamellierung heraus. Unten Diaspor (dunkel).

**Tafel XXXII.**

- Abb. 5. Farm Driehoekspan (E. K. 134). Vergr. 10 : 1. Geätzt mit HF. Das Bild zeigt die primäre Sedimentationstextur und das kristalloblastische metamorphe Gefüge. Es sind folgende Schichten:
1. Braunit.
  2. Margarit-Quarz, z. T. herausgeätzt.
  3. Margarit-Diaspor.
  4. Sitaparit von langen Diasporporphyroblasten kreuz und quer durchwachsen.
  5. Feinschichtige Wechsellagerung von Eisenglanz- und Braunitbändern, z. T. gefältelt.
  6. Rechts Braunit-Eisenglanz-Aggregat, in das von links her ein Sitaparitkristall einwuchert (s. Abb. 3).
  7. Feinschichtige Wechsellagerung zwischen Eisenglanz- und Braunitbändern.

**Tafel XXXIII.**

- Abb. 6. Farm Bishop (E. K. 150). Vergr. 20 : 1. Ungeätzt. Sitapariterz mit großen Idioblasten von Sitaparit (rechteckig). In den Zwickeln zwischen den Sitaparitkristallen ist Diaspor (schwarze Stengel) ausgeschieden, gegen den der Sitaparit teils idioblastisch ist, teils durchspießt Diaspor idioblastisch selbst den Sitaparit. Im Sitaparit als diaphthoretische Bildung Polianit II (weiß, mit hohem Relief) und als Verwitterungsbildung Keime von Pyrolusit (weiß).
- „ 7. Farm Bishop (E. K. 157). Vergr. 200 : 1. Ungeätzt. Braunit-idioblasten mit viel Eisenglanz (hell). Die ausgelaugten Zwickel zwischen Braunit und Eisenglanz sind mit Polianit I gefüllt gewesen, der in der Oxydationszone teils in Psilomelan umgewandelt, teils ausgelaugt wurde (schwarz).

**Tafel XXXIV.**

- Abb. 8. Farm Paling (E. K. 140). Vergr. 200 : 1. Ungeätzt. Grenze zwischen einer Braunit-schicht (oben) mit zahlreichen Idioblasten von Eisenglanz und einer Eisenglanzschicht (unten), die aus blättrigem Eisenglanz besteht, der in den Braunit hineinspießt.
- „ 9. Farm Beeshoek (L. N. 540). Vergr. 100 : 1. Geätzt mit konz. HF. Xenoblastisches Braunitaggregat mit Pseudomorphosen von Braunit nach Polianit I. In den einzelnen Braunitkristalliten sind im Innern Reste von prämetamorphen Polianitkristallen z. T. noch erhalten, z. T. in der Verwitterungszone herausgelöst. Auf den Korngrenzen der Braunit wandert als junge Verwitterungsbildung Pyrolusit (weiß) ein.

**Tafel XXXV.**

- Abb. 10. Farm Beeshoek (E. K. 123). Vergr. 10 : 1. Geätzt mit konz. HF. Xenoblastisches Brauniterz mit Pseudomorphosen von Braunit nach Polianit I (grau, körnig). Braunit ist idioblastisch gegen Schwerspat (dunkel).
- „ 11. Farm Beeshoek (E. K. 123). Vergr. 50 : 1. Geätzt mit konz. HF. Einzelheit aus Abb. 10. Pseudomorphose von Braunit nach Polianit I, der in kleinen, orientierten Resten noch erhalten ist (durch Ätzung schwarz). Der Braunit ist noch weiter gewachsen und hat den Pyrolusit oder Psilomelan, der vermutlich vor der Metamorphose die Polianitkristalle umgeben hat, verdrängt (klare Aussenzonen um die Pseudomorphosen). Er bildet ein xenoblastisches Aggregat. Links unten und rechts oben Schwerspat (schwarz).

**Tafel XXXVI.**

- Abb. 12. Farm Paling (E. K. 140). Vergr. 200 : 1. Ungeätzt. Ölimmersion. Pseudomorphosen von Braunit (dunkelgrau) nach Polianit I (weiß) mit Diasporidioblasten (schwarz).
- „ 13. Farm Bishop (E. K. 159). Vergr. 20 : 1. Ungeätzt. Primäre oolithisch-konkretionäre Textur. Die hellen Oolithe bestehen innen aus Braunit, außen aus Psilomelan und liegen in einer Eisenglanz-Brauneisen-Psilomelan-Grundmasse.

**Tafel XXXVII.**

- Abb. 14. Farm Bishop (E. K. 159). Vergr. 225 : 1. Geätzt mit konz. HF. Vermutliche Fossilien im oolithischen Erz der Abb. 13.
- „ 15. Farm Magoloring (E. K. 198). Vergr. 7 : 1. Geätzt mit konz. HF. Sedimentäres Primärgefüge, Schichtenstörungen, Anzeichen von Gleitungen, Mikroverwerfungen und Sackungserscheinungen noch im weichen Zustand („unterwäßrige Gleitung“).

**Tafel XXXVIII.**

- Abb. 16. Farm Gloucester (Magoloring) (L. N. 478). Vergr. 100 : 1. Geätzt mit konz. HF. Ölimmersion. Ursprüngliche Sedimentationstextur, reliktsch erhalten und abgebildet. Schmale, ursprünglich ton- und eisenreiche Lagen bei der Metamorphose in „Glimmer“- und Eisenglanzkörnchen umgewandelt und reliktsch erhalten in den großen Porphyroblasten Sitaparit (links, zwillingslamelliert) und Diaspor (rechts, schwarz).
- „ 17. Farm Beeshoek (E. K. 225). Vergr. 10 : 1. Ungeätzt. Hämatitbreccie. Die Gerölle sind ganz in Eisenglanz umgewandelt, dessen Korngröße auf den verschiedenen Schichten verschieden ist. Das Bindemittel besteht aus Quarz mit Eisenglanzdispersionen.





Abb. 1. 150:1.

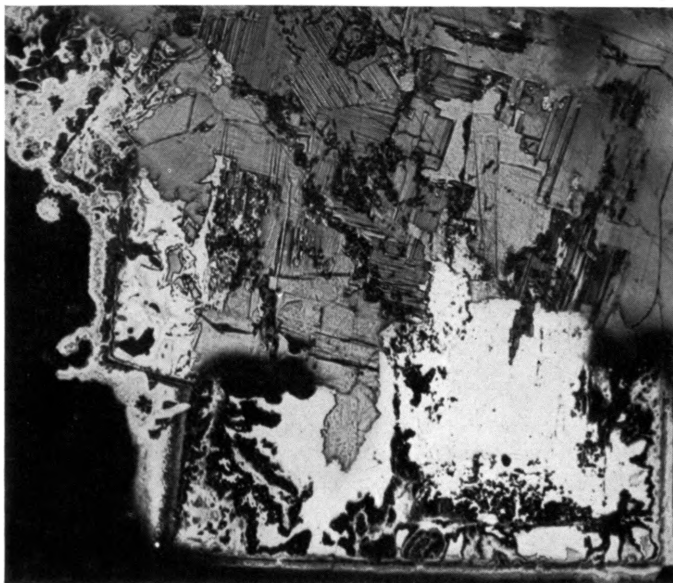


Abb. 2. 150:1.



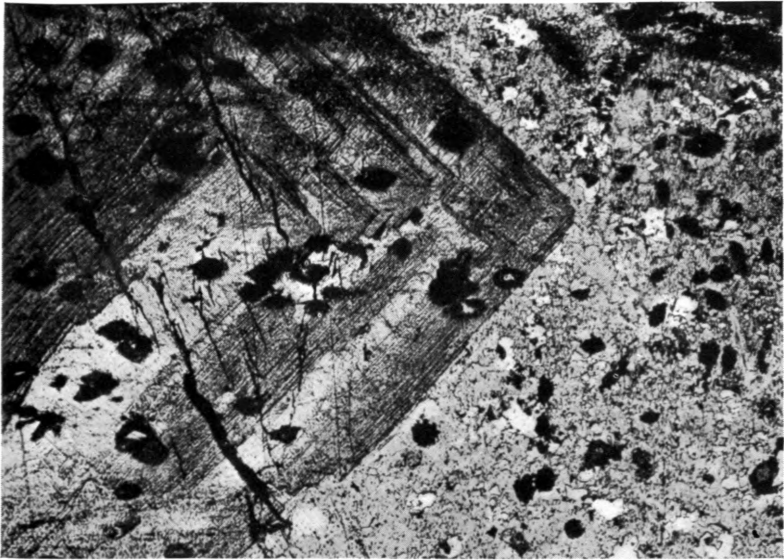


Abb. 3. 50 : 1.

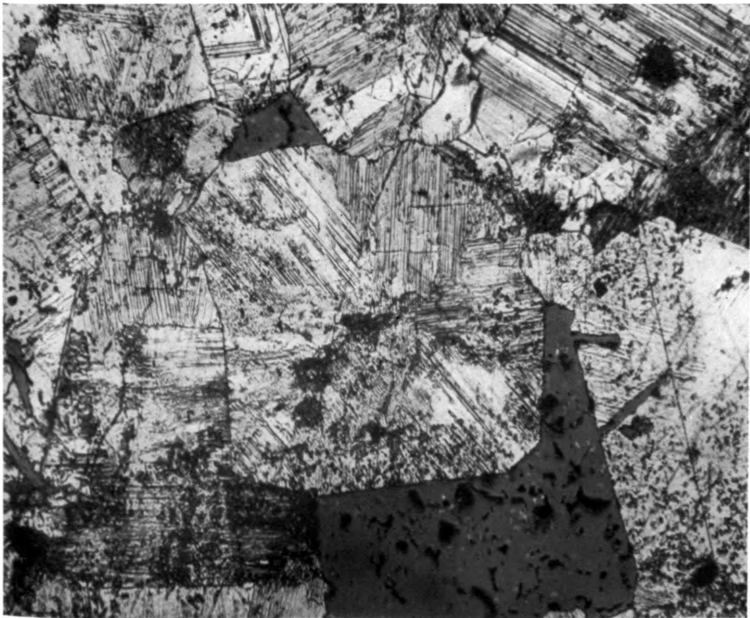


Abb. 4. 75 : 1.



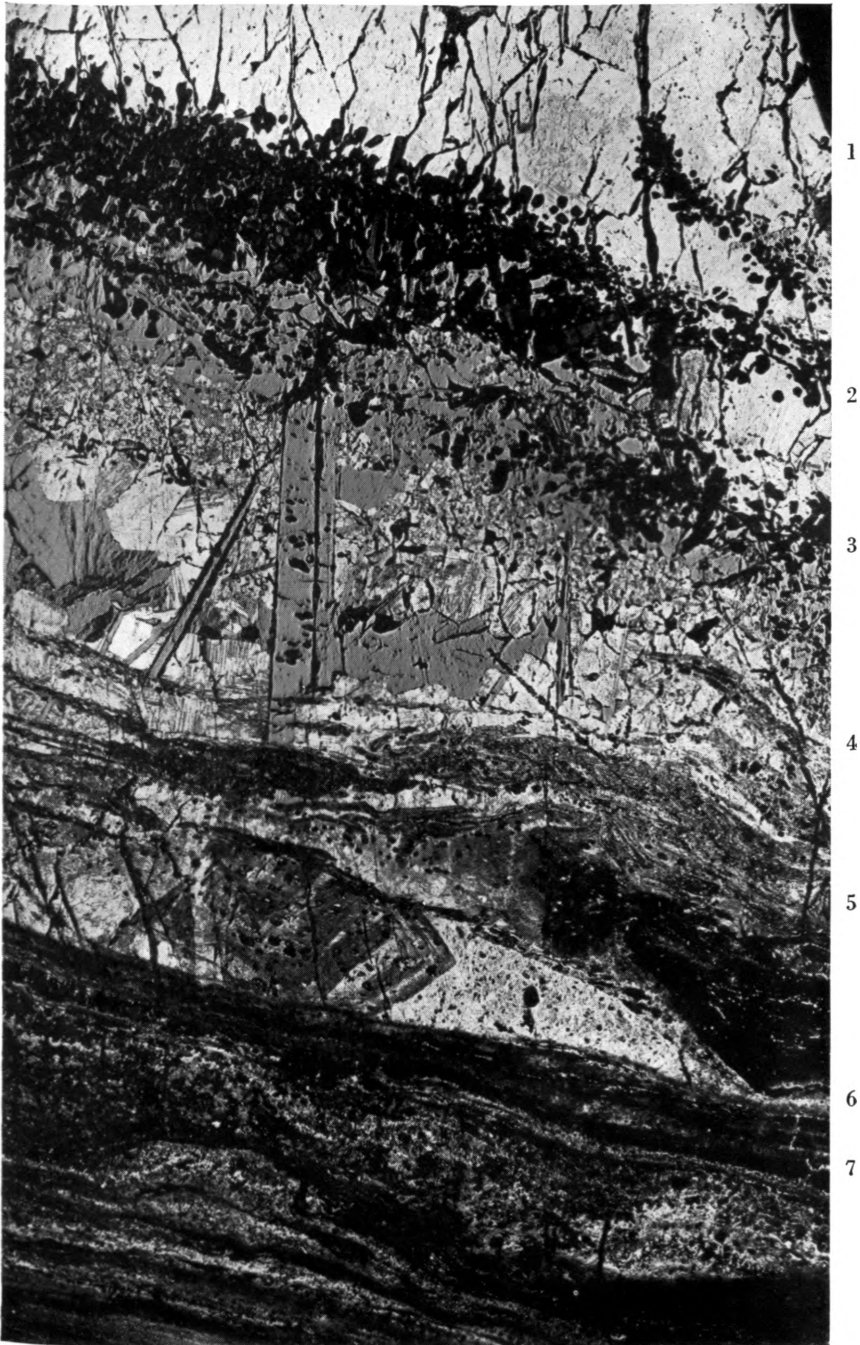


Abb. 5. 10 : 1.

H. Schneiderhöhn: Mineralbestand und Gefüge etc.



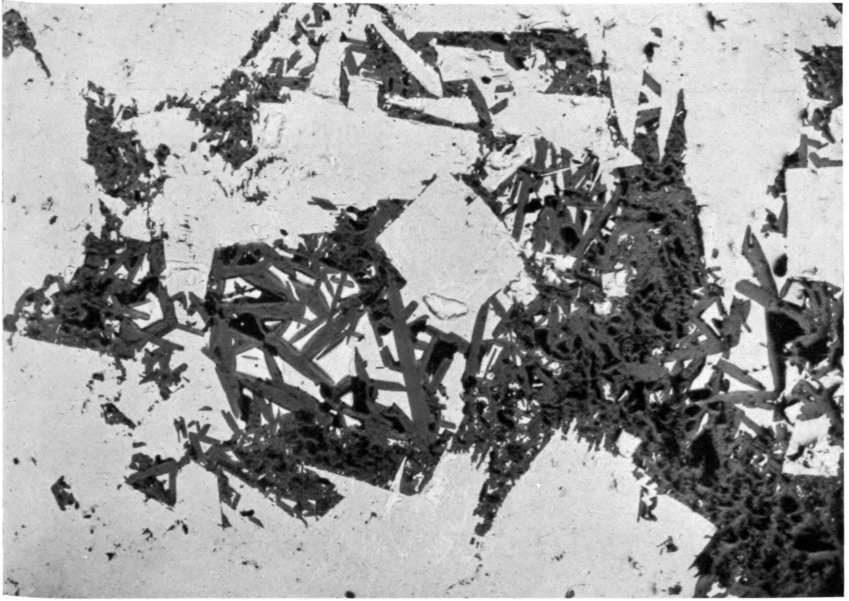


Abb. 6. 20 : 1.

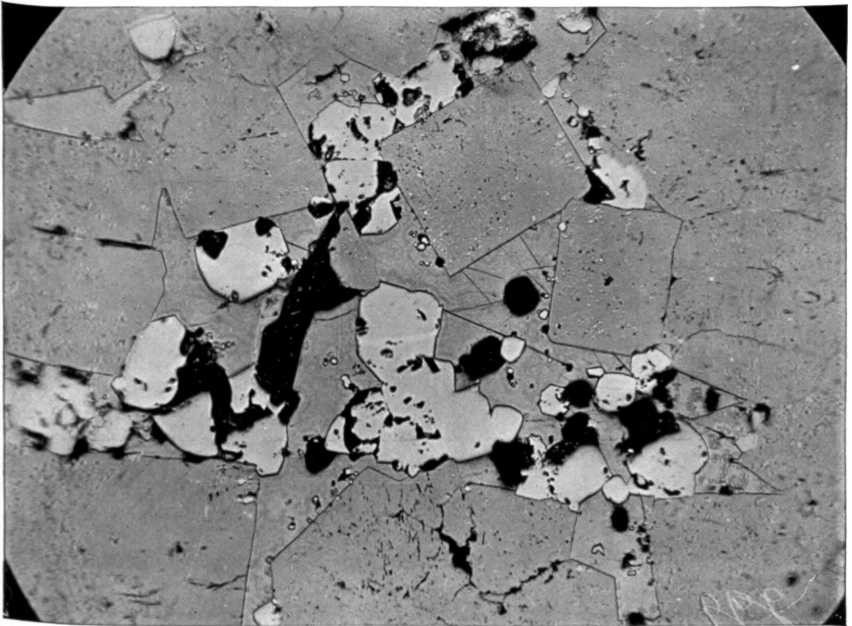


Abb. 7. 200 : 1.





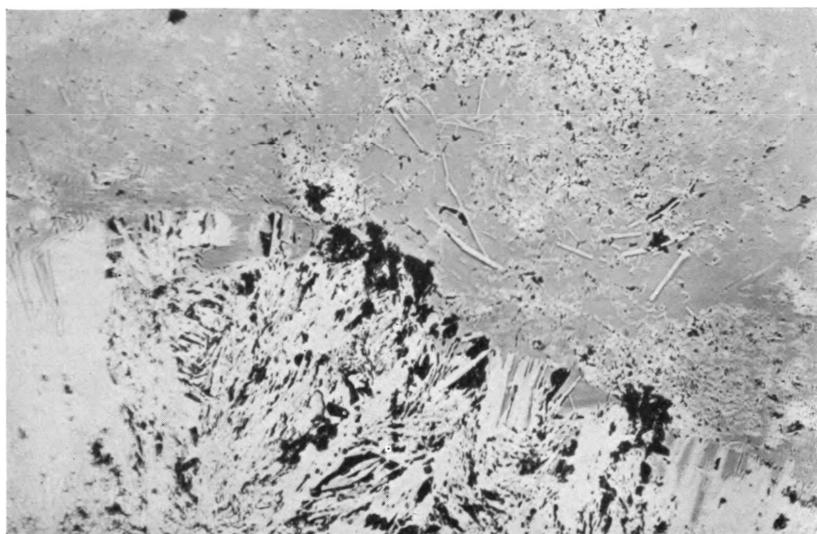


Abb. 8. 200 : 1.

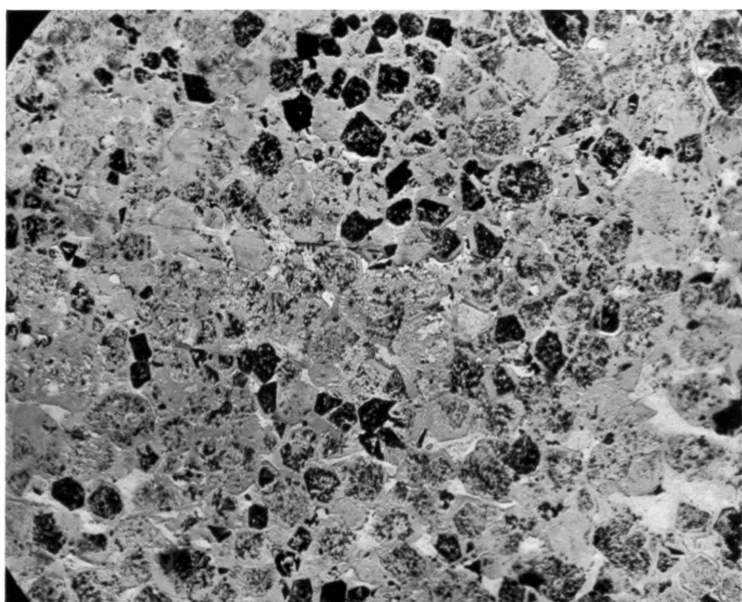


Abb. 9. 100 : 1.



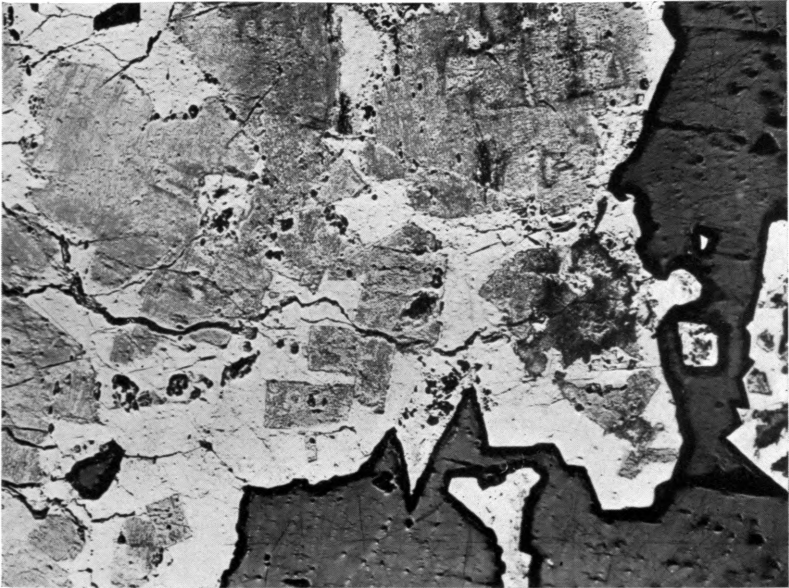


Abb. 10. 10 : 1.

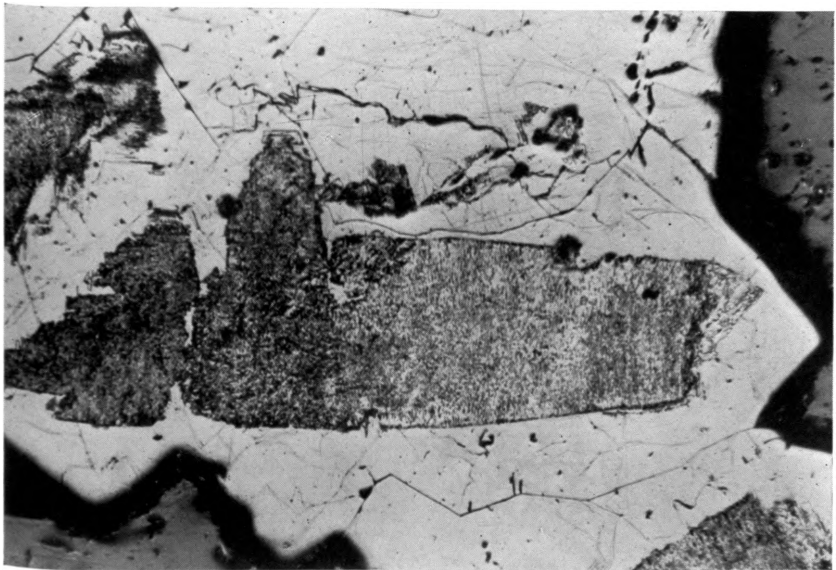


Abb. 11. 50 : 1.





Abb. 12. 200 : 1.

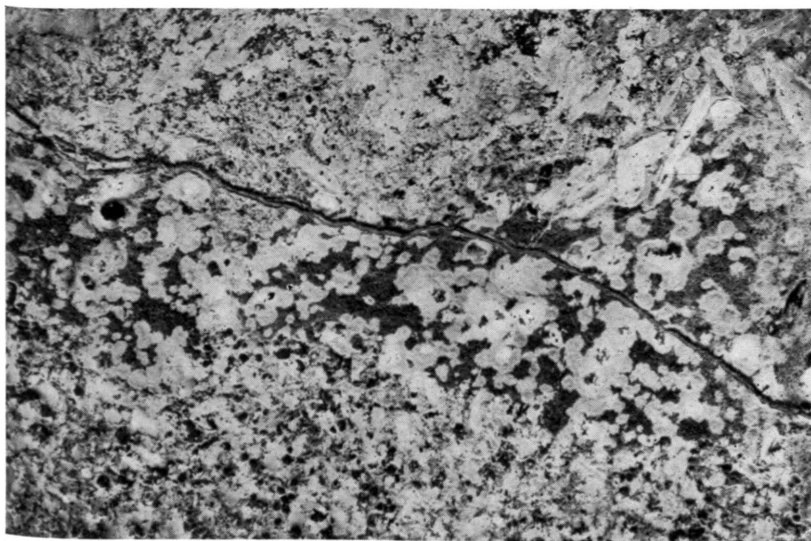


Abb. 13. 20 : 1.



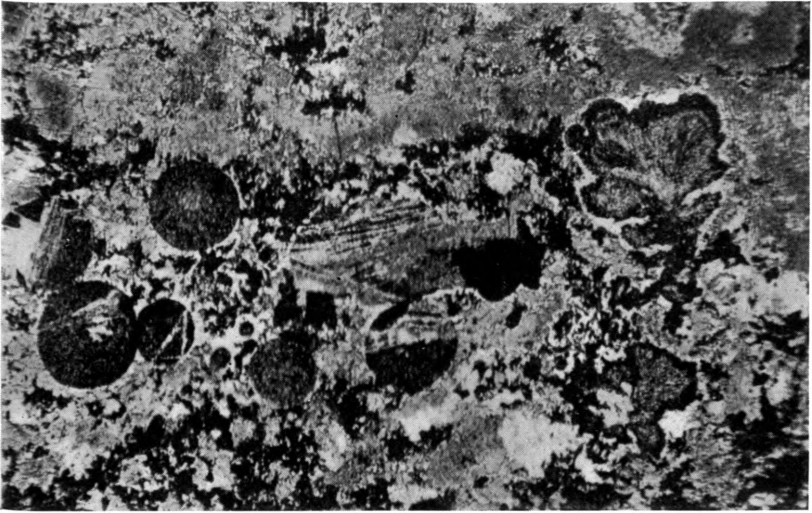


Abb. 14. 225 : 1.



Abb. 15. 7 : 1.





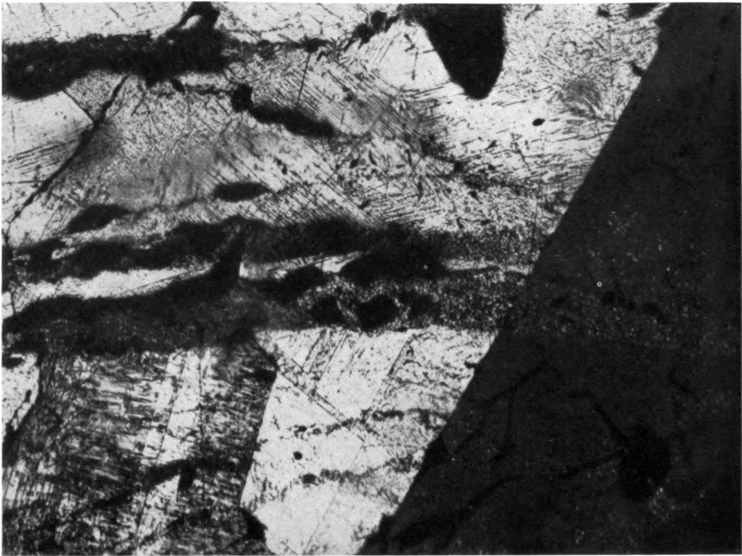


Abb. 16. 100 : 1.

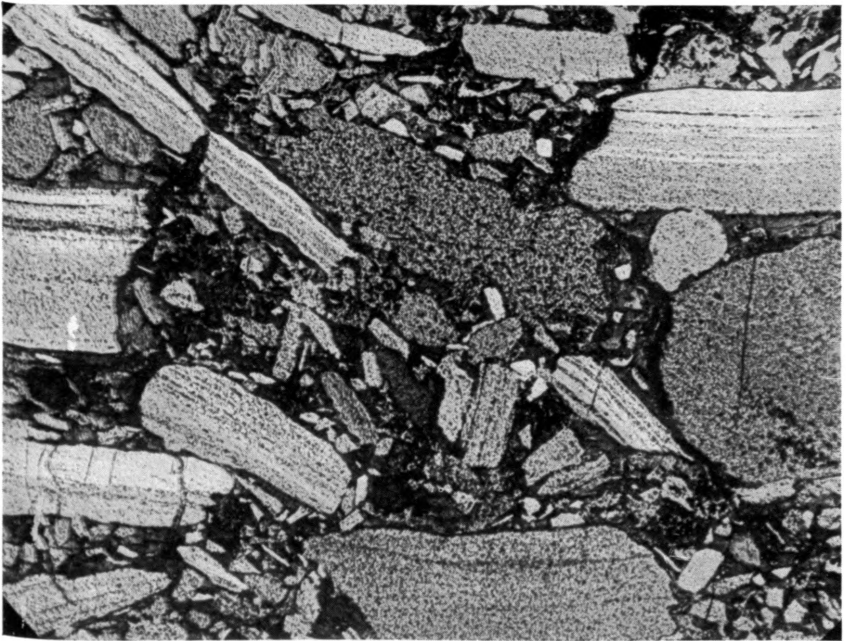


Abb. 17. 10 : 1.



# Zur Frage der Entstehung der Manganerzlagertstätten von Postmasburg in Griqualand-West, Südafrika.

Von

ERICH KAISER in München.

Mit 1 Abbildung.

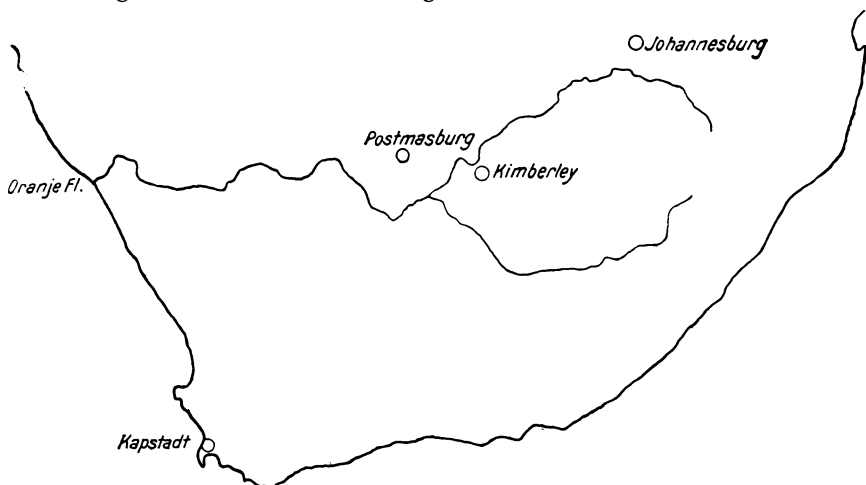
---

## I.

Das Gebiet, in welchem die Manganerze von Postmasburg durch Captain T. L. H. Shone 1922 aufgefunden worden sind, wurde erstmalig durch A. W. Rogers, den hochverdienten Erforscher der geologischen Verhältnisse weiter Strecken Neu-landes in Südafrika, einer näheren geologischen Untersuchung 1905—1906 unterzogen, worüber dieser mehrfach (1905—1907) berichtete. Seine Karte Blatt Postmasburg (Nr. 45 der von der früheren geologischen Kommission der Kapkolonie veröffentlichten geologischen Karten) bildet zusammen mit den angezogenen Arbeiten die wesentlichste Grundlage für alle späteren Arbeiten. A. L. Hall, welcher die wissenschaftliche Untersuchung und genetische Deutung südafrikanischer Minerallagerstätten so weitgehend förderte, hat in sehr verdienstvoller Weise nun die auf Grund der damaligen Aufschließungsarbeiten an dem Postmasburger Manganerzlager ermöglichten geologischen Beobachtungen (1926) zusammengetragen. Er hat dann veranlaßt, daß eine genauere Spezialkartierung des Manganerzgebietes bei Postmasburg durch L. T. Nel besorgt wurde (1929), der uns neben einer auf feineren Feldaufnahmen beruhenden Karte 1 : 59 500 eine ausführliche Darstellung der Lagerstätte lieferte. Z. T. durch persönliche Kenntnis der Lagerstätte beeinflusste Zusammenfassungen lieferten auch A. L. du Toit (1929) und P. A. Wagner (†) und L. Reinecke (1930). Gelegentlich fand das Vorkommen hier und da Erwähnung, ohne daß diese Notizen

über den Rahmen allgemeiner Zusammenfassung hinausgehen. Die örtliche Lage des Vorkommens ergibt sich aus Abb. 1.

Mir war es vergönnt, 1927 zweimal, und wiederum 1929 wenigstens einen Teil der Lagerstätte kennen zu lernen und



die Aufsammlungen machen zu können, auf welche H. Schneiderhöhn in dem vorhergehenden Aufsätze dieses Festbandes Bezug nimmt.

## II.

Die Manganerze in der weiteren Umgebung nördlich und nordöstlich von Postmasburg gehören den Unteren Matsap-Schichten an, die L. T. Nel als Gamagara-Schichten besonders bezeichnete. Ihr Nebengestein ist damit zweifellos altpaläozoischen Alters, ohne daß nach den bisherigen Vergleichen eine genauere Bezeichnung möglich ist.

## III.

Die Manganerzlagerstätten von Postmasburg haben zweifellos nach dem ganzen geologischen Befunde schichtigen Charakter. Die Manganerze treten in südnördlich gestreckten Zonen auf. Die westlichere schilderte A. L. Hall (1926). Wie ich 1927 nicht nur die westliche, sondern auch die östliche besuchte, wurde mir der Zusammenhang beider klar, ohne daß ich darüber etwas veröffentlichte, während L. T. Nel in seiner umfassenderen Veröffentlichung von 1929 den Zusammenhang der beiden Züge besonders herausarbeitete, aber

auch deren Gegensätze hervorhebend, was dann zu der Aufstellung verschiedener Typen, auch in der dieser Mitteilung vorhergehenden Arbeit von H. Schneiderhöhn, Veranlassung gab. Die westliche Zone wird in der Literatur als „Gamagara Ridge“ bezeichnet, während die östliche als „Maremane Antiklinale“ (auch „Klipfontein ridge“) benannt wird, welche Bezeichnung ich hier beibehalte. Es darf betont werden, daß A. L. Hall bereits auf diese Aufwölbung aufmerksam machte, ohne allerdings auf das Auftreten der Manganerze an ihr hinzuweisen.

Die Manganerzvorkommen des östlichen Klipfontein-Zuges liegen zumeist auf höheren isolierten Denudationskuppen über der allgemeinen Denudationsfläche des Gebietes, über welche die manganerzführenden Kuppen zumeist als eine Art von „Inselbergen“ hervorragen, die wir wohl genetisch besser als Zeugenberge bezeichnen. Demgegenüber zeigen sich die Manganerzlager des westlichen Zuges (Gamagara ridge) zumeist am Abhange eines die Abtragungsfläche nur wenig überragenden Höhenzuges, dessen westliche, seltener die östliche Flanke bedeckend. Der Gamagara-Rücken ist im allgemeinen eben nur der Faltungsform entsprechend morphologisch herausgearbeitet. An dem Klipfontein-Rücken dagegen hat spätere Denudation nahezu jede Beziehung zwischen Morphologie und Tektonik verwischt.

Der Nachweis, daß beide Zonen, der Gamagara-Rücken und die Klipfontein-Zone, eine Einheit bilden, hat für die Genesis der Lagerstätte eine große Bedeutung. Damit ist selbstverständlich noch nicht eine Beurteilung über wirtschaftliche Gleichheit oder Ungleichheit der Manganerzvorkommen gegeben, womit wir uns in dieser Mitteilung überhaupt nicht beschäftigen wollen.

#### IV.

Die beiden gemeinsam zu betrachtenden Zonen zeigen im allgemeinen flachwellig gefalteten Bau. Steile Stellung des Lagers ist nur als Ausnahme festzustellen. Dies Manganerzlager kann nicht intensiv zusammengepreßt sein! Längs- und Querstörungen meist geringen Ausmaßes sind vorhanden. Daß keine intensive Pressung in dem der Faltung unter-

worfenen Lager eintrat, dürfte wichtig sein für den Grad der Metamorphose, welchen das Lager nach den Anschliffbeobachtungen von H. Schneiderhöhn erlitten hat. Wir müssen dabei auch die allgemeine Erfahrung beachten, daß jede spätere Faltung im südafrikanischen Blocke nach der intensivsten Zusammenstauchung mit Ausbildung des hochmetamorphen Grundgebirges, des Swaziland-Systemes, nur geringe dislokationsmetamorphe (oder regional-metamorphe) Erscheinungen zeitigte! Eine ausgezeichnete Starrheit des tieferen Untergrundes bewahrte die jüngeren, flachgründigen Faltungen vor höher metamorphen Vorgängen! Selbst die Kapfaltung, räumlich ausgedehnt, ist wenigstens im allgemeinen ohne höhere Dislokationsmetamorphose zustande gekommen, wenn sich auch in dieser wie anderen Postswaziland-Faltungen Anzeichen einer mehr oder weniger ausgesprochenen Archometamorphose ergeben. Das ist wohl eine Wirkung der ausgesprochen frühen, intensiven „Konsolidierung“ des südafrikanischen Blockes, welche aber nicht eine oftmalige flache Faltung der aufgelagerten Sedimente verhinderte.

Die Ausdehnung der Faltung, welche die Matsap-(Gamagara-) Schichten von Griqualand-West betroffen haben, schildert E. Krenkel (1928) zusammenfassend, diesen Faltenzug als Griquaiden bezeichnend. Das Alter der Faltung ist uns unbekannt.

## V.

Die Manganerzlagerstätten von Postmasburg lagern auf einem Sockel von kalkigen, zuweilen dolomitischen Gesteinen der Campbell Rand Series. Die carbonatischen Gesteine zeigen an zahlreichen Stellen des Ausbisses deutliche Karstbildungen, dann Bohnerzbildungen, so an einigen Stellen in der Senke zwischen Gamagara und Klipfontein Rücken. Derartige, oft sehr manganerzreiche Bohnerzbildungen sieht man sehr häufig an dem Ausbisse der Dolomite des Transvaal-Nama-Systemes, nicht in den trockeneren Wüstengebieten, sondern erst in einer Zone gegen die niederschlagreicheren Gebiete, wie z. B. im westlichen Transvaal, weit verbreitet. Diese Manganerzanreicherungen sind aber ganz jugendlich und haben mit den hier behandelten Manganerzlagerstätten nichts zu tun. Ver-

kieselungen sind in den Kalksteinen der Campbell Rand Series nicht selten, dürften aber jungen deszendente Vorgängen entsprechen und nicht tief unter die heutigen Ausbisse hinuntersetzen. An etlichen Stellen sieht man verkieselte Bänder in den kalkig-dolomitischen Gesteinen, die „Cherts“ der südafrikanischen Literatur. Auch sie möchte ich auf deszendente Umwandlungen beziehen. Die z. B. von L. T. Nel (1929, S. 18) angegebene primäre Bildung derartiger „Chert“-Bänder habe ich nicht feststellen können. Wenn ich auch nicht leugnen will, daß primäre Zwischenlagerung von kieselsäurereichen Bändern in Kalken denkbar sei, so glaube ich doch nach zahlreichen Beobachtungen in südafrikanischen Kalkgebieten, daß eine sekundäre Bildung sehr viel ungezwungener erklärbar ist.

Stellenweise lagern die Manganerzlager direkt dem Kalke der Campbell Rand-Schichten auf, anderwärts sind sie von ihm getrennt durch schiefrige Zwischenlagen, auch Roteisensteinzwischenmittel, oder den sogenannten „Indikator“ oder „Marker“, ein an Kieselsäure reiches Gestein, das entweder eckige Quarzbruchstücke in einem kieselig-tonigen Eisen-Manganerze oder aber auch Hornsteinbruchstücke mit Auflösungserscheinungen entweder in Eisen- oder Manganerz oder beidem zusammen enthält. L. T. Nel spricht sich (1929, S. 70) eingehend über diesen „Marker“ aus. Nach meinen Beobachtungen kann ich ganz seiner Meinung beipflichten, daß der „Marker“ nun anderwärts erst im Hangenden des Manganerzlagers auftritt. Auf dem Klipfontein-Zuge (Maremane Antiklinale) tritt zweifellos stellenweise das Manganerzlager zwischen zwei Horizonten auf, welche dem „Marker“ im Liegenden oder Hangenden des Erzes an anderen Stellen entsprechen.

Andererseits ist auch wohl zu beachten, daß das Manganerz, obgleich es oft auf weite Erstreckung eisenarm ist, doch an anderen Stellen mehr und mehr eisenhaltig wird und zum Schluß in ein reines Roteisenerzlager übergeht. Wie auch L. T. Nel betont, ist es nicht schwer, beim Abbau die manganreichen Erze leicht von den eisenschüssigen und erst recht von den reinen Eisenerzen zu trennen. Dabei mag auch eine schon von H. Schneiderhöhn erwähnte Erscheinung hervorgehoben werden, auf die mich Captain Shone bei den ersten

Besuchen der Lagerstätte freundlichst hingewiesen hat. Die am Ausbisse des Manganerzlagers herumliegenden Bruchstücke und auch die Oberflächen am oft felsenartigen Manganerzausbisse zeigen ebenso wie am Roteisenstein eine eigenartige glänzende Politur. Während aber an dem Manganerze eine tiefglänzende schwarze Politur vorherrscht, zeigen die Bruchstücke des Roteisenerzes einen graurötlichschwarzen Schimmer. Wenn die Politur der Manganerzbruchstücke nach H. Schneiderhöhn aus einer hauchdünnen Psilomelan-Haut besteht und ihr Hochglanz von der porenverstopfenden Kontraktion des Manganhydrogels herrührt, so haben wir bei den Roteisensteinen wohl einen ähnlichen Vorgang zu vermuten. Beide Überzüge sind aber wieder nur Beispiele für die chemisch so ganz verschiedenartigen Überzüge (Wüstenlack, vgl. besonders die Untersuchungen von G. Linck), die wir nicht nur im extrem ariden Klima, sondern weit darüber hinaus bis in semiarides Klima verfolgen können. Daß junge Umsetzungen der Metallgehalte der Lagerstätte überall feststellbar sind, das sei nur erwähnt. Alle von H. Schneiderhöhn so eingehend untersuchten Proben stammen nur von der Oberfläche oder sind höchstens in Tiefen von 5—10 m aufgesammelt, zweifellos aus Zonen hoch über dem Grundwasserspiegel. Dabei stammen alle von dem östlichen Flügel (Klipfontein-Zone, Maremane Antiklinale) von Zeugenbergen, die bis etwa 200 m über die allgemeine Abtragungsfläche des Gebietes emporragen, während die Aufschlüsse auf dem westlichen Flügel sich nur wenig über die allgemeine Denudationsfläche erheben. Die Unterschiede beider Zonen sind auch z. T. schon hieraus erklärbar.

Schon aus den Angaben über die Lage des „Markers“ geht hervor, daß das Hangende des Erzlagers nicht gleichmäßig gestaltet ist. Schiefer und Quarzite treten dort, wo der „Marker“ fehlt, in die Nähe des Erzlagers. Ganz eigenartig ist eine namentlich auf dem Ostflügel hervortretende Ausbildung des Hangenden in der Form der sogenannten „Blinkklip breccia“, einem brecciösen Gestein, in dem alle Komponenten des Erzlagers zusammen mit den Hangendgesteinen durcheinandergewürfelt sind. Die Entstehung derselben wird auf Auslaugungsvorgänge in den liegenden Kalksteinen der Camp-



bell Rand-Serie zurückgeführt. Nach L. T. Nel soll ein Teil der hangenden Sedimente bereits in alten Erdfällen abgesetzt worden sein. Es mag dahingestellt sein, ob dem so ist, wie ja auch hier nicht eine vollständige Darstellung der gesamten Lagerstätte gegeben werden soll.

## VI.

Es kommt mir hier mehr darauf an, die bisher zur Genesis der Postmasburger Manganerzlagerstätte hervorgekehrten Angaben zu beleuchten. Schon A. L. Hall hatte die Genese besprochen und L. T. Nel beschäftigt sich erneut damit. Auf der einen Seite spreche manches für sedimentäre, mit den Nebengesteinen syngenetische Entstehung, auf der anderen Seite manches für eine epigenetische Bildung, indem durch eindringende Mn-reiche Lösungen ein vorgebildetes Sediment metasomatisch in dies hochwertige Manganerz umgewandelt sei. Postsedimentäre Umwandlung scheint beiden Bearbeitern sicherer zu sein als eine Mn-Zufuhr während der Sedimentation. Metasomatische Umsetzungsvorgänge in tonigen Sedimenten sind beiden leichter denkbar.

Für ihre Auffassung scheint zunächst zu sprechen das ungleiche Verhalten des Haupterzlagers zu Liegendem und Hangendem, das ich im vorhergehenden auch in groben Umrissen zu schildern suchte.

In der weiteren Umgebung von Postmasburg haben wir nur wenige über die allgemeine fast ebene Denudationsfläche sich erhebende Zeugenberge (im östlichen Zuge) mit fast horizontaler Lagerung der nur flachwellig gelagerten Schichten und dann im westlichen Flügel flach geböschte Hänge ohne scharfe Zertalung, bei etwas stärkerer Faltung, aber zum Schlusse auch nur Zeugenrücken der flachgründigen Griquaiden im Sinne von Krenkel. Tief eingeschnittene Talungen fehlen. Hier dürfen wir bei der mangelhaften Aufgeschlossenheit des Untergrundes nicht verlangen, daß etwa die Zufuhrkanäle für eine metasomatische Umwandlung der hochliegenden Sedimente aufgeschlossen seien! Einen solchen Beweis für ihre Auffassung konnte man von den ersten Bearbeitern des Gebietes nicht erwarten. Aber diese Zufuhrkanäle müssen doch großes Ausmaß haben, wenn sie vorhanden sind. Ob sie allerdings

bei der auch in diesem Gebiete räumlich ausgedehnten und z. T. mächtigen Schuttbedeckung leicht auffindbar sind, muß noch dahingestellt bleiben.

L. T. Nel und H. Schneiderhöhn haben zweifellos mit Recht gewichtige Unterschiede zwischen dem westlichen Flügel (Gamagara ridge) und dem östlichen (Klipfontein-Zone, Maremane Antiklinale) hervorgehoben. Aber trotzdem handelt es sich primär um eine einheitliche Lagerstätte. Mag man bei der verschiedenen Ausbildung der Erzlagerstätte von der Seite metasomatischer Erklärung aus an verschiedene Sedimente denken, die der Umwandlung unterlegen sind, so müssen wir doch betonen, daß dadurch der ganze Gegensatz nicht erklärt wird.

Die Ausdehnung des nach dieser Auffassung metasomatisch entstandenen Manganerzlagere ist schon nach den Angaben von A. L. Hall auf dem westlichen Flügel in süd-nördlicher Richtung auf mindestens 68 km nachgewiesen. Sehr wahrscheinlich ist aber diese Ziffer nur ein Minimum für die ursprüngliche Ausdehnung in S—N-Richtung. Denn schon A. L. Hall hat darauf hingewiesen, daß weit im N von dem Gamagara-Rücken noch Manganerze anstehen, die einst mit dem Lager dieses Rückens zusammenhingen. Sie seien nur durch Denudationsvorgänge abgetrennt. Der Zusammenhang sei nicht mehr erkennbar.

Wenn wir aber andererseits den Ostflügel (Klipfontein-Zone) als ein mit dem Westflügel (Gamagara ridge) zusammengehöriges Lager anerkennen, das eben wieder nur durch Denudation abgetrennt sei, das sich auch durch strukturelle, eventuell auch paragenetische Eigenschaften unterscheidet, so kommen wir zu einer ursprünglichen W—O-Ausdehnung von mindestens 11 km. Sicherlich ist das Gebiet der einst vorhanden gewesenen Lagerstätte nach O noch viel weiter ausgedehnt gewesen.

Wir kämen damit zu einer Ausdehnung der „metasomatisch“ umgewandelten Schichten von — ganz gering gerechnet — 750 qkm. Man möge sich das vorstellen, wie man will, daß auf einem geringmächtigen Horizonte ein zumeist primär doch toniger Horizont in z. T. ideal reinstes Manganerz umgewandelt sei! Ich kann es nicht.

Wir kommen auf diesem Wege nicht weiter.

Eine andere endgültige Lösung kann ich auch nicht geben.

Es darf aber darauf hingewiesen werden, daß ich bei einer Erörterung des Geltungsbereiches des Grundsatzes des Aktualismus darauf hinwies (1931), daß wir nach unseren derzeitigen Kenntnissen überhaupt nicht imstande sind, jene alten, gewaltigen Mangan- und Eisenerzlagerstätten des älteren Paläozoicums und des Präpaläozoicums richtig zu deuten. Alle unsere Erklärungsversuche der paläozoischen und präpaläozoischen Sedimentation sind viel zu sehr von der Auffassung beherrscht, daß auch die Sedimentation jener Zeiten ähnlich der in der Jetztzeit sei. Ich wies besonders auf einen Faktor hin, der einen wesentlichen Gegensatz schon zwischen der älteren paläozoischen Sedimentation und der der späteren Zeiten ganz wesentlich bedingen müsse: Das ist das Fehlen der Vegetation auf jenen alten Festlandsgebieten. Dadurch ist nicht nur die mechanisch bedingte Sedimentation in den damaligen Sedimentationsbecken, sondern auch die chemisch bedingte Sedimentation ganz wesentlich beeinflußt worden. Mit dem Einzuge der Sedimentation auf die alten Festländer wurde die Sedimentation auf der Erde so grundlegend geändert, daß wir die alten Sedimente nicht mit den späteren und den heute sich bildenden vergleichen können. Wir können auch nicht die Sedimentation, welche von jenen pflanzenleeren Festländern beeinflußt war, aus den heutigen pflanzenarmen Trockengebieten ableiten. Darüber habe ich mich in der vorher erwähnten zusammenfassenden Studie näher ausgesprochen.

Chemisch bedingt sind zweifellos diese alten, oft gewaltigen Mangan- und ihre ebenso bedeutsamen Eisenerzlagerstätten der ältesten Formationen. Sie können nicht nach den Gesetzen beurteilt werden, welche an der heutigen Erdoberfläche als erzbildend erkannt sind. Wir können zu einer Erklärung der alten Erzlagerstätten sedimentärer Entstehung nur gelangen, wenn wir alle Erscheinungen an der heutigen Erdoberfläche, chemische und chemisch-physikalische Untersuchungsergebnisse heranziehen, um ganz vorsichtig jene alten Lagerstätten deduktiv zu deuten.

Die Postmasburger Lagerstätte ist nun ein Beispiel dafür, daß wir noch auf einem falschen Wege sind. Eine Erklärung für sie sollte und kann hier nicht versucht werden. Dazu bedarf es noch mancher Vorarbeiten. H. Schneiderhöhn, der meine allgemeinere Auffassung kannte, hat sich mit Recht vorsichtig ausgedrückt, wenn er sagt, daß aus dem mineralogisch-mikroskopischen Befunde nur der primär schichtige Charakter eines feinschichtigen Gelschlammes ableitbar sei. Der geologische Befund spricht nach meinen Beobachtungen mehr für eine rein schichtige, syngenetische Lagerstätte als für eine Metasomatose.

Für eine die ganze Frage klärende, sedimentfazielle Untersuchung fehlen uns noch die notwendigen Methoden, die erst an ganz andersartigen, einfacher gebauten Sedimentkomplexen durchgeprobt werden müssen. Wir sind mit deren Ausarbeitung jetzt im Institut für allgemeine und angewandte Geologie in München beschäftigt und hoffen, daß uns die neuen Methoden auch eine Anwendung auf den hier angedeuteten Fragenkomplex gestatten werden. Ein Versuch, aus der bisherigen Methodik heraus die Genese der Postmasburger Manganerzlagerstätten zu deuten, würde nach den Bedenken über den Geltungsbereich des Grundsatzes des Aktualismus sicherlich nur neue Schwierigkeiten bringen. Die größte Schwierigkeit ergibt dabei der „Marker“, was nur angedeutet sei.

Wenn ich so zur Klärung der ganzen Frage der Entstehung dieser Lagerstätte bei dem augenblicklichen Stande meiner Untersuchungen nichts Wesentliches beibringe, so glaube ich doch diese kurze Mitteilung geben zu sollen, um erneut auf die großen Schwierigkeiten hinzuweisen, welche der Deutung dieser, wie vieler anderer alten Mangan- (und wohl auch Eisen-) Erzlagerstätten entgegenstehen.

### Zusammenfassung.

Nach Schilderung der wichtigeren Eigenschaften der Postmasburger Manganerzlagerstätte wird erörtert, daß wir diese wie viele andere alte Mangan- und Eisenerzlagerstätten nicht nach dem Grundsatz des Aktualismus von den heute geltenden Sedimentationsgesetzen aus beurteilen können, sondern nach neuen Methoden zur Deutung suchen müssen.

**Literatur.**

- Du Toit, A. L.: Geology of South Africa. Edinburgh 1926.
- Hall, A. L.: The Manganese Deposits near Postmasburg, West of Kimberley. (Trans. Geol. Soc. S. Africa. 1926. 29. 17—46.)
- Kaiser, Erich: Der Grundsatz des Aktualismus in der Geologie. (Zs. d. Deutsch. Geol. Ges. 83. Berlin 1931. 389—408.)
- Krenkel, E.: Geologie Afrikas. Zweiter Teil: Südafrika. Berlin (Gebr. Borntraeger) 1928.
- Nel, L. T.: The Geology of the Postmasburg Manganese Deposits and the surrounding country. An explanation of the geological map. (Geological Survey, Union of South Africa. Pretoria 1929. 104 S. Karte 1 : 59 500.)
- Rogers, A. W.: Geological Survey of parts of Hay and Prieska, with some notes on Herbert and Barkly West. (Ann. Report Geol. Comm. Cape of Good Hope for 1905. Cape Town 1906. 141—204.)
- The Campbell Rand and Griquatown Series in Hay. (Trans. Geol. Soc. S. Africa. 1906. 9. 1—9.)
- Geological Survey of parts of Bechuanaland and Griqualand West. (Ann. Report Geol. Comm. Cape of Good Hope for 1906. Cape Town 1907. 17—86.)
- The Glacial Beds in the Griquatown Series. (Report S. A. Assoc. for Advanc. of Science. Johannesburg 1906. 261—256.)
- Geological Survey of parts of Vryburg, Kuruman, Hay and Gordonias. (Ann. Report Geol. Comm. Cape of Good Hope for 1907. Cape Town 1908. 11—122.)
- Geological Map 1 : 238 000, Sheet Nr. 45 Postmasburg (Griqualand West).
- Wagner, P. A. and L. Reinecke: Mineral Deposits of the Union of South Africa. Third (Triennial) Empire Mining and Metallurgical Congress. Johannesburg 1930.



# Die Bedeutung der Spalten für den Aufbau des vulkanischen Vogelsberges und seine Ausgestaltung als Schollengebirge.

Von

W. SCHOTTLER.

Mit einer Karte im Maßstab 1:100 000 (Taf. XXXIX).

A. Streng (1890) war der erste, der die Basalte der Umgegend von Gießen erfolgreich gegliedert hat. Später gelang die Verfolgung einzelner Ergüsse nach dem Vogelsberg hin bei den Aufnahmen, die der Verfasser im Anschluß an Streng's Vorarbeiten seit dem Jahre 1899 als Mitglied der Hessischen Geologischen Landesanstalt betreibt. Doch ist über die Ursprungsstellen der Ergüsse im westlichen Vogelsberg bisher kaum etwas zu erfahren gewesen. Das ist aber auch ganz natürlich. Denn der Abtragungszustand dieses Mittelgebirges erlaubt es nie, Ausfuhrkanal und zugehörigen Erguß im Zusammenhang zu übersehen. Auch ist es nur in Ausnahmefällen möglich, diese beiden Teilerzeugnisse eines und desselben vulkanischen Ereignisses als zusammengehörig zu erkennen, wenn sie durch die Abtragung außer Zusammenhang gekommen sind. Freilich ist auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich Spalten alsbald nach dem Ausbruch ganz oder teilweise geschlossen haben und deshalb ohne Füllung blieben.

Der hohe und der östliche Vogelsberg sind bis jetzt die einzigen Gegenden dieser Vulkanruine, in denen Ausbruchspalten unmittelbar nachgewiesen und ein ursächlicher Zusammenhang zwischen gewissen Basaltdurchbrüchen und gewissen Deckenresten durch die Arbeiten der letzten Jahre wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Betrachten wir zunächst die Verteilung der Durchbrüche, die in dem bis jetzt im Maßstab 1:25 000 aufgenommenen Teil des Vogelsberges nachgewiesen sind, indem wir uns dabei auf das zusammenhängende Basaltgebiet beschränken und die sog. Vorposten außer acht lassen.

Die nordsüdliche Seentallinie, welche den Vorderen Vogelsberg vom Westgehänge des eigentlichen Vogelsberges trennt und bis jetzt von Mücke bis Salzhausen verfolgt ist, wo sie eine kleine Ausbiegung im variskischen Sinne hat (Schottler 1925, Karte), ist mit 2 schlotförmigen Durchbrüchen besetzt, dem Trappdurchbruch des Rabensteins bei Salzhausen, der in basischem Basalt aufsetzt und dem Durchbruch von mittelsaurem Basalt im basischen bzw. körnigen Basalt der Silbach bei Gonterskirchen.

Zwar gibt es im Gebiet des Westgehänges, das vom Hohen Vogelsberg bis zur Seentallinie reicht, auch einige unbedeutende Schlote und Gänge, welche die mit überraschend gleichmäßiger Südwestneigung, z. T. 15 km weit geflossenen Ergüsse durchschlagen haben, aber nirgends zeigen sich bis über Schotten hinaus irgendwelche Anzeichen, aus denen auf das Vorhandensein von größeren Spalten geschlossen werden kann. Auch der NW-Richtung der Ergußanfänge oberhalb von Schotten (Schottler 1925, Karte) entsprechende Spalten sind nicht nachweisbar.

Ganz anders ist es im östlichen Vogelsberg, d. h. in der stark zerschnittenen Basalthochfläche, die zwischen der hessischen Buntsandsteinhochfläche und dem Hohen Vogelsberg liegt. Denn dort spielen Spalten, die in Beziehung zu den vulkanischen Ergüssen stehen, eine große Rolle. Sie streichen meist nordwestlich. Doch kommt untergeordnet auch hier schon die NS-Richtung vor.

So ist es z. B. an dem einzigen bis jetzt genauer untersuchten Stück des Bruchrandes der Buntsandsteinhochfläche in der Umgegend von Stockhausen bei Lauterbach (Schottler 1927, Karte). Am Schnittpunkt einer NW- mit einer NS-Spalte liegt dort die alte, von der Hochfläche herabgeflossene Basaltmasse von Schlechtenwegen, die später gerade an dieser Stelle vom Basalt des ansehnlichen Katzenheier-Hüttenküppelvulkans durchschlagen wurde, während ihr west-



licher Teil an einer NW-Spalte, die noch im Bereich des dieser Arbeit beigegebenen Kärtchens liegt, abgesunken ist.

Im Basaltgebiet haben wir ferner die mindestens 10 km lange NW-Spalte Heisters—Rixfeld, auf der ein mit Kieselgur gefülltes Maar und 2 Durchbrüche von Glasbasalt bezw. körnigem Basalt sitzen. Sie hat außerdem 5 Ergüsse ausgespieen, die nach dem Buntsandsteinrand hin geflossen sind. In ihrem weiteren Verlauf nach NW wird sie als Verwerfungsspalte zum Hindernis für einen von W kommenden Trapperguß.

Eine ihr gleichgerichtete Spalte konnte von Ilbeshausen bis Hörgenau 9 km weit verfolgt werden. Auf ihr sitzt bei Herbstein ein großer Durchbruch von mittelsaurem Basalt der Trappreihe<sup>1</sup>. Außerdem ist ihr bei Eichenrod südöstlich von Hörgenau ein Trappstrom entquollen.

Eine andere NW-Spalte wird am Klöshorst bei Ilbeshausen westlich von der Vaitshainer Höhe durch 2 kleinere Durchbrüche von mittelsaurem, körnigem Basalt bezeichnet.

Die Spalten sind aber keineswegs bloß Durch- und Ausbruchsspalten; es haben sich auch, wie oben schon angedeutet wurde, Verwerfungen an manchen vollzogen, von denen einige nachbasaltisch sein mögen. Zum größten Teil aber sind sie zwischenbasaltisch. Denn man beobachtet an ziemlich vielen Stellen, daß von W kommende Ergüsse durch aufragende, nordwestlich streichende basaltische Steilränder aufgehalten worden sind. Diese Erscheinung ist auf dem Blatte Herbstein und auf dem östlichen Teil von Ulrichstein an verschiedenen Stellen dargestellt worden. Sie ist auch aus der schon erwähnten Karte (Schottler 1927) zu ersehen. Hier kann sie auf der Skizze nur angedeutet werden. Diese Stauung betraf ausschließlich den sog. Oberwaldtrapp 2. Phase (BT<sub>2</sub>), dessen andringender Flut sehr verschieden hohe Bruchränder des älteren basischen Basaltes (B<sub>1</sub>) entgegentraten. Da diese Basaltlandschaft außerdem von nordöstlich gerichteten Tälern

---

<sup>1</sup> Ich unterscheide außer den basischen und sauren Basalten Streng's noch mittelsaure. Zur mittelsauren Gruppe gehören auch die Streng schon bekannten körnigen Basalte, in denen ebenso wie in den basischen der Plagioklas durch Leucit oder Nephelin vertreten ist. Das ist bei den mittelsauren Gesteinen der Trappreihe, die bis zu den sauren Endgliedern der Basaltreihe reicht, nicht der Fall.

durchzogen war, wurden ihre niedrigen Teile völlig überflutet. Infolgedessen lassen sich die Spalten oft nur auf kurze Strecken verfolgen oder zeigen auffallende Unterbrechungen. So ist es z. B. auch bei der schon erwähnten Ilbeshausen—Hörgenauer Spalte, sowie bei einer ihr annähernd parallelen, die an der Hohbalz nördlich von Lanzenhain den Stau des Trapps 2 verursacht hat. Ihre Verlängerung trifft den Röderkopf, wo sie eine Strecke weit durch eine nordnordwestlich streichende ersetzt wird, auf der die Durchbrüche des Röderkopfes und der Weiden liegen. Sie springt dann wieder nach NW um und begrenzt den Stephansbügel im W, der im O von der Ilbeshausen—Hörgenauer Spalte abgeschnitten ist und so zum trappumflossenen Horst wird. Nach einer Unterbrechung ist sie im Heiligenwald bei Engelrod wieder spürbar.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß der vorbasaltische Untergrund hier nicht bloß vorzugsweise im hercynischen Sinne verlaufende Zerreibungen erfahren hat, sondern daß sich an den Spalten auch Verschiebungen vollzogen haben, die nicht nur zur Zeit der Ausbrüche, sondern vielleicht auch nach ihrer Beendigung, wahrscheinlich aber auch schon vor Beginn derselben im Sinne des Lauterbacher Grabens streichende Gräben und Horste erzeugt haben.

Wir können also im Ostvogelsberg enge Beziehungen zwischen Oberflächenvulkanismus und Tektonik des Untergrundes feststellen. Es tritt uns demnach hier ein ganz anderes Bild entgegen wie am Westgehänge, wo die Ergüsse bis zu ihrer durch Verwerfungen bedingten Endigung an der Seentallinie auf viele Kilometer freie Bahn und gleichmäßiges Gefälle hatten. Außerdem sind die Ergüsse des Westgehänges dadurch, daß sie länger als breit sind, der Stromform genähert, während hier z. B. der aus einer NW-Spalte des Hohen Vogelsberges entquollene Oberwaldtrapp 2 eine Front von über 15 km aufweist. Dafür hat er aber auch, abgesehen von der Hauptspalte, noch untergeordnete Nährspalten gehabt, aus denen er auch unterwegs noch Verstärkungen bezog (Schottler 1927, Karte), so daß er sich zur Decke ausbreiten konnte.

Erheblich größer wie in den bis jetzt erwähnten Gebieten ist die Zahl der Durchbrüche und Spalten des Hohen

Vogelsberges. Von ihnen möchte ich auf Grund meiner bisherigen Aufnahmen, die das ganze Blatt Ulrichstein und die Nordhälfte von Gedern umfassen, hier eine kurze Darstellung geben.

Die tätigen NW-Spalten finden im Hohen Vogelsberg, den sie nicht überschreiten, bald ihr Ende. Die westlichste ist die ziemlich bedeutende, welche wahrscheinlich den Oberwaldtrapp 2 ausgespieen hat. Ihr Verlauf ist durch die wohl grabenförmig im liegenden Buntsandstein steckende Muschelkalkscholle von Bermuthshain (Schottler 1910, S. 75) und das Ostende des Phonoliths im Oberwald festgelegt. Wir nennen sie Bermuthshainer Spalte. Eine andere viel kürzere, die ebenfalls nach W vorgeschoben ist, liegt vielleicht im Rabenstück zwischen Ulrichstein und Engelrod, wo zwei Funde von anstehendem Basanit im Verbreitungsgebiet einer Decke von körnigem Basalt das Vorhandensein zweier Durchbrüche oder eines Ganges wahrscheinlich machen. Das ist aber nur ein untergeordnetes und nicht sicher nachweisbares Vorkommen.

Im Hohen Vogelsberg herrscht die NS-Richtung, die östlich von ihm zunächst nur untergeordnet zwischen NW-Spalten auftritt, dann aber auf einem breiten Band im westlichen Teil des Hohen Vogelsberges die alleinherrschende wird. Sie macht sich vor allem an den Gängen bemerklich, die fast sämtlich nordsüdlich streichen und tritt besonders dadurch hervor, daß viele Durchbruchskuppen auf NS-Linien aufgereiht, z. T. auch nordsüdlich gestreckt sind.

Die auf Grund dieser Beobachtungen vermuteten Spalten liegen ziemlich nahe beieinander. Sie bilden ein Bündel, das beiderseits von weiter abstehenden Spalten begleitet ist. Eine solche ist im Westen durch den Gang mit saurem Basalt am Ziegenhals bei Wohnfeld südlich von Bobenhausen und im Osten durch die Basanitdurchbrüche in den Weiden und am Röderkopf bei Eichelhain, sowie den Durchbruch von mittelsaurem körnigen Basalt am Kleekopf, beim Spitzen Stein südwestlich von Ilbeshausen angedeutet.

Es zieht also ein etwa 4 km breites mit Durchbrüchen verschiedener Art und Größe besetztes Band in NS-Richtung durch den westlichen Teil des Hohen Vogels-

berges, dessen Grenze gegen das Westgehänge vielleicht durch eine noch etwas weiter westlich gelegene von Durchbrüchen nicht besetzte und deshalb vorläufig noch nicht festgelegte Spalte bezeichnet wird.

Die vorläufig nördlichste Ausbruchsstelle dieses Bandes ist der kleine Durchbruch des Steins nördlich vom Eckmannshain bei Ulrichstein. Nach S verliert es sich allmählich, indem eine Spalte nach der anderen verschwindet. Mangels genauer Untersuchungen, die wegen Kürzung der Mittel im vergangenen Herbst vorzeitig abgebrochen werden mußten, steht noch nicht fest, ob der Raum zwischen dem Bilstein und dem Durchbruch am Bahnhof Oberseemen in der Tat frei von Durchbrüchen ist.

Die längste Spalte von allen ist die das Spaltenband im Osten begrenzende Geiselsteinspalte. Sie ist bis zu dem Gang von mittelsaurem Trapp auf der Altenburg bei Hartmannshain verfolgt. Der noch 15 km südlicher gelegene Basanitdurchbruch am Bahnhof Oberseemen liegt aber westlich von ihr. Auf ihr sitzen ferner zwei kleine schlotförmige Durchbrüche in einem Seitentälchen nördlich von Sichenhausen, von denen der nördliche, Steinhorst genannte, der am deutlichsten kenntliche ist. Er besteht aus Nephelinbasanit. Auch der Ernstberg mit vorwiegendem Glasbasalt und der Rehberg können noch in Beziehung zu ihr stehen. Die nördliche Verlängerung der Geiselsteinlinie trifft auf den kleinen aber deutlichen Durchbruch des Steins bei Engelrod mit mittelsaurem Trapp. Wenig weiter nördlich erleidet die Geiselsteinspalte eine geringe Verschiebung gegen Westen und wird zu einer zwischenbasaltischen Verwerfungsspalte, die mit dem Katharinenbachtal zusammenfällt.

Die westliche Grenze des Durchbruchbandes wird durch die Schloßbergspalte bezeichnet. Auf ihr liegt auch noch der Ostgipfel der Feldkrücker Höhe, der als Durchbruch angesehen wird, weil der Westgipfel, der aus dem gleichen mittelsauren körnigen Basalt besteht, wie er, durch die am Nebenbasalt erzeugte Frittung als ein solcher kenntlich ist. Dieser Westgipfel liegt also außerhalb des Spaltenbandes. Die Verbindungslinie beider streicht westnordwestlich. Wegen der Gesteinsgleichheit könnte man sie für eine Ausbruchsspalte halten.

Auf der Schloßbergspalte liegt ferner der Hauberg und weiterhin als auffallendster und deshalb namengebender Durchbruch der weithin sichtbare Ulrichsteiner Schloßberg selbst.

Er wird überragt von der breiten Masse des Eckmannshains, dessen höchster Gipfel ein Ergußbasalt ist, der von mehreren Durchbrüchen umgeben ist, von denen sich in der Ausformung der Oberfläche aber nur der südlichste auswirkt. Der Stein schließt diese Reihe, wie das ganze Band, vorläufig nach N ab.

Auf die Schloßbergspalte folgt gegen Osten sehr bald eine durch zwei nordsüdlich streichende Gänge festgelegte Spalte. Von diesen Gängen ragt der eine, ein dunkler Glasbasalt, als ganz flaches Gewölbe an der Miedeburg bei Rudingshain auf. Der andere basanitische ist südöstlich von Feldkrücken bei km 14,4 der Straße von Schotten nach Ulrichstein durch einen Steinbruch aufgeschlossen. Auf der südlichen Fortsetzung dieser Spalte liegt der Durchbruch des Horstes bei Rudingshain mit seinen Nebenröhren.

Der stattliche Bilsteingang bei Busenborn, dessen nördlicher Teil als weithin sichtbarer dreieckiger Zacken aufragt, streicht nordnordwestlich. Er setzt in einer in NS-Richtung in die Länge gezogenen schildförmigen Masse von gleicher basanitischer Zusammensetzung auf, die ich den Bilsteinhorst nennen möchte. Sie ist sicher kein Erguß und soll weiter unten eingehend besprochen werden. Auf der so festgelegten Bilsteinspalte sitzt außerdem noch die flache Gipfel-erhebung des Gackersteins, die ebenfalls kein Ergußrest ist. Zwischen dieser Dreierheit von stark mit Durchbrüchen besetzten Spalten und der Geiselsteinspalte liegt ein spaltenfreier Raum, in dem nur die vier kleinen basanitischen Durchbrüche am Hohenrodskopf auftauchen, ohne daß eine Spalte nachweisbar ist. Sie passen ebensowenig, wie die meisten der die Herchenhainer Höhe umlagernden Durchbrüche in das NS-Spaltensystem, in das sich noch der Rehberg und der Ernstberg, sowie die beiden zwischen ihnen gelegenen Durchbrüche einordnen lassen.

Doch sind im einzelnen verschiedene Spaltenrichtungen angedeutet. So hat der als flache Rippe erscheinende Gang,

welcher mit dem nördlichsten schlotförmigen, durch einen fiskalischen Steinbruch aufgeschlossenen Durchbruch am Hohenrodskopf in Verbindung steht. NW-Streichen.

Der Gang von saurem Basalt nördlich vom Herchenhainer Forsthaus streicht aber NS. Ebenso der nördliche Teil des Ganges von Glasbasalt im höchsten Teil des Ostgehänges der Herchenhainer Höhe. An ihn schließt sich ein ganz gleich zusammengesetzter Gang, der als ein schönes Bonifaziuskanzel genanntes Felsenriff erscheint, mit NO-Streichen an. Im gleichen Streichen liegt auch der wie ein kleines Durchbruchsküppchen aussehende Pfingstein.

Entschieden nordöstlich streicht auch der ziemlich mächtige basanitische Gang, der das Steinchen heißt. Er setzt am unteren Teil des genannten Gehänges auf und ist nahe der Oberwaldstraße durch einen Steinbruch aufgeschlossen.

Durchbruchsreihen lassen sich in der Gegend von Hartmannshain nicht feststellen. Es scheint, daß der Untergrund hier ganz besonders stark von Spalten verschiedener Richtung durchsetzt ist. Die Folge dieser Zertrümmerung ist das gehäufte reggellos erscheinende Auftreten der vulkanischen Durchbrüche, deren Band vom Hohenrodskopf gegen Hartmannshain und die Herchenhainer Höhe in südöstlicher Richtung umbiegt und sich mit nordöstlicher Richtung um sie herumlegt.

Besonders auffallend ist noch eine nördlich von der Herchenhainer Höhe durchziehende nahezu ostwestliche Linie, welche durch die gleich zusammengesetzten Felsen der Burg und des Spitzensteines in ihrer Richtung festgelegt ist. Ihre östliche Verlängerung trifft den nördlichen allerdings nur nach Lesesteinen festgestellten Durchbruch am Klöschorst, der mit einem anderen gleichzusammengesetzten, der bei der Bergwiese durch einen Steinbruch aufgeschlossen ist, wie schon oben (S. 741) erwähnt wurde, auf einer NW-Spalte sitzt. Die westliche Verlängerung der Spitzensteinspalte trifft den Hohenrodskopf. Ob sie etwas mit seinen Durchbrüchen zu tun hat, muß aber dahingestellt bleiben. Spitzer Stein und Burg zeigen im Kartenbild ostwestliche Streckung.

Dadurch gewinnt die Annahme einer Spalte an Wahrscheinlichkeit.

Die wiederholt gemachte Beobachtung, daß die schlotförmigen Durchbrüche in der Spaltenrichtung gestreckt sind, kann man hier noch an einer anderen Stelle machen. Spitzer Stein und Burg bestehen aus mittelsauren Basalten der Trappreihe, die in ganz der gleichen Ausbildung auch als Schlieren des Trappergusses zweiter Phase vorkommen, in dem sie aufsetzen. Östlich von den hoch aufragenden Felsen des Spitzensteins kommt aber im flachen Gelände desselben Trappergusses am Kleekopf (vgl. S. 743) ein stellenweiser doleritischer Basanit vor, dessen Querschnitt NS-Streckung aufweist. Da die Felsen des Spitzensteins im Osten eine schwache Einbuchtung zeigen und sein mittelsaurer Basalt auch jenseits des Basanits noch in Lesesteinen vorkommt, ist es wahrscheinlich, daß der Basanit einen Schlot erfüllt, der den östlichen Teil des Spitzensteins zerstört hat. Er muß wegen seiner Erstreckung in dieser Richtung auf einer NS-Spalte liegen und ist wegen der Spaltenkreuzung besonders groß.

Fassen wir die hier mitgeteilten Beobachtungen und die anderwärts gemachten Erfahrungen kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

Die älteste variskische Richtung tritt hier, wie überall im Vogelsberg, ganz zurück. Sie kommt nur an wenigen Stellen andeutungsweise vor.

Die hercynische Richtung beherrscht den Ostvogelsberg ausschließlich und gibt im Hohen Vogelsberg ihre vulkanologische Rolle an die rheinische Richtung ab. Sie klingt aber im ganzen Vogelsberg in nachbasaltischen Störungen aus (Schottler 1925, 1927, Karten). Dazu ist zu bemerken, daß die nachbasaltische Zeit im Vorderen Vogelsberg wegen Aufhörens der Ausbrüche jedenfalls früher eintrat, als im eigentlichen Vogelsberg.

Die junge rheinische Richtung endlich gibt dem westlichen Teil des Hohen Vogelsberges vulkanologisch das Gepräge. Sie kommt außerdem noch im Vorderen Vogelsberg besonders in nachbasaltischen Störungen zur Geltung.

Doch gehen uns hier die nachbasaltischen Störungen viel weniger an, als die vor- und zwischenbasaltischen, von

denen ein großer Teil nicht unmittelbar beobachtet ist, sondern sich aus dem Bauplan des Vulkans durch Rückschlüsse ergibt. Trotz der hohen Bedeckung mit Ergüssen ist es durch Ermittlung der Durch- und Ausbruchsstellen doch gelungen, zu einer gewissen Vorstellung über den Bau des nicht vulkanischen Untergrundes, besonders unter dem Hohen Vogelsberg, zu gelangen, die das Verständnis der Entwicklungsgeschichte des Vulkans erleichtert. Eines der wichtigsten Ergebnisse ist die Feststellung, daß die vulkanische Tätigkeit im Hohen Vogelsberge sichtlich von Spalten abhängt.

Während die Ergüsse des Westvogelsberges wahrscheinlich auf der westwärts gegen die Wetterau geneigten alten, wesentlich aus Buntsandstein bestehenden Landoberfläche ungehindert übereinanderfloßen, ist im östlichen Vogelsberg die Ausbreitung der Laven anfangs stark durch die Spalten und Gräben der mehrmals neu auflebenden kimmerischen Gebirgsbildung (Muschelkalk- und Keupergräben im Buntsandstein) beeinflußt und z. T. sogar gehemmt worden.

Unter dem Hohen Vogelsberg aber tritt ein rheinisch streichender Graben auf. Auch kommen wir um die Annahme eines Horstes unter dem Oberwald, dem höchsten waldbedeckten Teil des Hohen Vogelsberges, nicht herum, weil die Ausbreitung mächtiger Ergüsse von hier aus nach Osten und Westen<sup>2</sup> beim Fehlen eines hohen Vulkangebäudes ohne eine solche Annahme nicht verständlich ist.

Die Bedeutung dieses Horstes wird erst durch den im Oberwald auftretenden Phonolith ins rechte Licht gesetzt. Durch die in der Gegend von Salzhausen festgestellten Lageverhältnisse haben wir Grund zu der Annahme, daß den in rhythmischer Folge miteinander abwechselnden Basaltergüssen verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes, die sich in mehrere örtlich und zeitlich unterscheidbare Epochen mit wechselnden Basalt- und Trappphasen gliedern lassen, eine Epoche der Phonolithergießung vorausging. Wir nehmen an, daß der Phonolith im Oberwald unmittelbar oder unter Zwischenschaltung von kalkfreien miocänen Süßwasserschichten auf dem Buntsandstein liegt, daß aber die Phonolithplatte noch

---

<sup>2</sup> Die anderen Seiten sind noch nicht untersucht.



vor Beginn der Basaltausbrüche des Oberwaldes durch Absinken eine vielleicht erhebliche Verkleinerung erfuhr.

Der so entstandene Horst mag im Westen von der Geiselsteinspalte (NS streichend) und im Osten von der oben erwähnten Bermuthshainer Spalte (NW streichend) begrenzt sein, die die Geiselsteinspalte nördlich vom Geiselstein trifft. In letzterer sehen wir ja auch die Ausbruchsstelle der großen Trappflut 2. Phase, die sich über die durch nordwestlich streichende Verwerfungen und Gräben, sowie durch nordöstlich gerichtete Täler reich gegliederte Landschaft des Basalts 1 ergossen hat. Dieser erfüllt ein Senkungsfeld, welches zwischen dem Oberwaldhorst und der das östliche Vorland des Vogelsberges bildenden Buntsandsteinhochfläche liegt. Es wurde ganz und gar von den aus dem Oberwaldgebiet vordringenden jüngeren Lavafluten (Basalt 3, Trapp 4, Basalt 5) ausgefüllt, so daß diese Laven z. T. über den Buntsandsteinrand hinausfloßen. Diese jüngeren Laven sind nach beiden Seiten abgeflossen, müssen also wenigstens im südlichsten Teil ihren Ursprung auf den dreieckigen Oberwaldhorst gehabt haben, nicht wie der Trapp an seinem Ostrand.

Der Oberwaldtrapp 4 hat sich allerdings nur in 2 Zungen mit starkem Gefälle nach W ergossen. Er wie auch schon der Basalt 3 konnten nicht weiter gelangen, weil sich hier inzwischen ein Graben gebildet hatte, der den Hohen Vogelsberg vom Vorderen Vogelsberg trennte. Seine östliche Begrenzung bildet wahrscheinlich die Geiselsteinspalte, die westliche ist wegen fehlender Gesteinsunterschiede nicht genau feststellbar. Dagegen wird die Tiefe des Grabens, der unter den Fluten des Basalts 5 völlig begraben wurde, durch das Band der oben beschriebenen Spalten verraten.

Mit der Eindeckung des Grabens war das Spiel noch nicht zu Ende. Es begann vielmehr von neuem, indem sich die vulkanische Kraft an vielen Stellen des verdeckten Grabens mit Hilfe der Spalten den Weg nach oben bahnte. Die Lavaförderung, die nunmehr vorwiegend Basanit liefert, wird hierdurch von der Höhe des Oberwaldes an seinen Westrand verlegt.

Freilich ist es nicht an allen Stellen zur Ausfuhr, manchmal sogar nicht einmal zum Durchbruch gekommen. So haben wir

guten Grund zur Annahme, daß die schildförmige Masse des Bilsteinhorstes seitlich in die sie einst umgebenden Gesteine eingedrungen ist. Aber auch vom Bilsteingang, der aus demselben Basanit wie der Horst besteht, ist es nicht ausgemacht, ob seine Lava einst überfloß; denn es liegt kein Basaniterguß in der Nähe. Auch sind die Basanitschlote wahrscheinlich nicht gleichzeitig tätig gewesen. Aus manchen, wie aus dem Rudingshainer Horst und dem Gackerstein muß die Basanitausfuhr wegen der älteren auf sie zu beziehenden Basanitergüsse schon frühzeitig, ehe der Graben ganz ausgefüllt war, begonnen haben. Das schließt natürlich nicht aus, daß sie wenigstens beim Gackerstein, der jüngere wahrscheinlich der 5. Phase angehörige Basalte durchbrochen hat, längere Dauer hatte. So mag es auch beim Schloßberg gewesen sein, von dessen älterer Basanitförderung nur wenig zu sehen ist, während die jüngere, wenn sie überhaupt erfolgte, abgetragen ist.

Am Eckmannshain ist die längere oder wiederholte Tätigkeit im Gesteinswechsel vom basischen Basanit zum sauersten Basalt handgreiflich, ohne daß von beiden die entsprechenden Ergüsse nachweisbar sind. Auch sie können wegen der hohen Lage der Schlote gar nicht erhalten sein.

Die für uns feststellbare letzte Basanitausfuhr muß sich auf der Geiselsteinspalte abgespielt haben, die den jüngsten im Taufstein, der großen Roterde und den „auf der Höhe“ bei Ulrichstein noch erhaltenen Basaniterguß ausgespien hat, der nördliches Gefälle zeigt.

Im Landschaftsbild spielen die Durchbrüche trotz ihrer großen Zahl eine meist nur geringfügige Rolle. Deshalb hat es auch so lange gedauert, bis ihre Bedeutung erkannt wurde. Selbst die Gänge, die am leichtesten kenntlich sind, fallen wegen der starken Bewaldung, mit Ausnahme des Bilsteins, erst wenn man vor ihnen steht, auf. Der nördliche Teil des Bilsteins, der Geiselstein und der Ziegenhals bilden stattliche Mauern. Der südliche Teil des Bilsteins, die Bilsteinhege, ist aber in sich zusammengestürzt. Andere Gänge erscheinen als flache Gewölbe. So der in der Miedeburg östlich von Rudingshain und der des Steinchens bei Hartmannshain.

Sehr bezeichnend ist meist ihre Absonderung. Wir er-

wähnen nur die dicken senkrechten Platten des Bilsteins und die oft schiefzig dünnen der wenig auffallenden Gänge von saurem Basalt am Eckmannshain bei Ulrichstein und beim Herchenhainer Forsthaus. Die als kleine Felsenriffe erscheinenden Gänge von schwarzem glänzenden Glasbasalt am Ostgehänge der Herchenhainer Höhe, zu denen auch die Bonifaziuskanzel gehört, sind kleinsäulig abgesondert. Ebenso der eher als Schlot erscheinende sich südlich anschließende Pfingststein. Das gleiche gilt von dem kleinen Glasbasalt-schlot des Steins nördlich vom Eckmannshain.

Von den Durchbrüchen ragt vor allem der Ulrichsteiner Schloßberg als stattliche, die ganze Gegend beherrschende Kuppe empor. Beim Hauberg ist, abgesehen von seiner Lage auf der Schloßberglinie, nur die Kuppengestalt der Grund zu seiner Auffassung als Durchbruch gewesen. Als Felsenriffe erscheinen der Stein bei Engelrod, der Spitze Stein und die Burg, sowie der Horst bei Rudingshain. Auch die kleinen Durchbrüche am Hohenrodskopf sind an dieser Eigenschaft kenntlich. Viele Durchbrüche, kleine wie große, fallen dadurch auf, daß sie aus den mit Ackerbauterrassen bedeckten Talflanken, die aus Ergüssen mit eingeschalteten Tuffen bestehen, als unfruchtbares steinigtes Gelände etwas vorspringen.

Wir nennen vor allem den Hauptdurchbruch auf der Südseite des Eckmannshains, den Ernstberg bei Sichenhausen und den kleinen Laubachsberg bei Herchenhain als Beispiele. Andere treten kaum oder überhaupt nicht hervor. Ihre Durchbruchsnatur ergibt sich dann nur aus dem Kartenbild und der von der Umgebung abweichenden Gesteinsbeschaffenheit. Das gilt z. B. für den Durchbruch an den Dornhecken bei Herbststein, die kleinen am Klöshorst und den größeren am Kleekopf bei Ilbeshausen, sowie jenen in den Weiden bei Eichelhain, sowie die ganz verborgenen im Rabenstück nordwestlich vom Stein bei Engelrod.

Ganz besonders versteckt sind die Durchbrüche bei Hartmannshain, welche ohne die sofortige Aufnahme der Bahneinschnitte nie aufgefunden worden wären. Denn an der Erdoberfläche merkt man nichts von ihnen. In den Einschnitten aber sah man beim Bau die dicken senkrechten Platten

(Schottler 1904), die am Bahnhof Oberseemen heute noch zu beobachten sind, sowie bei Hartmannshain dünnplattige doleritische Nachschübe und in den zugehörigen Breschen Phonolithauswürflinge und Apophysen des Basanits. Durch solche Nachschübe ist auch die Kalte Buche als Durchbruch kenntlich. Die senkrechten Platten zeichnen auch andere kleinere Vorkommen aus, wie Stein bei Engelrod, Burg und Spitzen Stein, den südlichsten Durchbruch am Klöshorst, den Röderkopf usw. Doch laufen die Platten der Durchbrüche nicht durchaus parallel, wie in den Gängen, sondern sie drehen sich entsprechend der Durchbruchswand, auf der sie im allgemeinen senkrecht zu stehen scheinen. Die Klüfte verlaufen demnach wohl strahlig von der Achse aus. Doch ist das nirgends aufgeschlossen.

Gangartige Nachschübe mit dünnen Platten treten z. B. auch, durch Schürfe zufällig aufgeschlossen, am Gackerstein auf, dessen flachen Aufsatz man ohne diese Beobachtung wohl kaum für einen Durchbruch, sondern für den Abtragungsrest eines Ergusses angesehen hätte.

Das auffallendste Gebilde dieser Reihe ist jedoch das südlichste, der Bilstein bei Busenborn. Er streicht nord-nordwestlich. Die Absonderung hat den bekannten dreieckigen Zacken, aus dem sein nördlicher Teil besteht, in senkrechte Platten zerlegt, die senkrecht zu seiner Längsachse stehen. Der südliche Teil, die Bilsteinhege, ist in sich zusammengebrochen.

Der Bilsteingang erhebt sich auf einer großen langgestreckten schildförmigen Masse, dem Bilsteinhorst, dessen längere Achse nordsüdlich streicht. Der Bilsteinhorst tritt vollkommen vereinzelt auf und unterscheidet sich durch seine basanitische Zusammensetzung, die von der des Bilsteinganges nicht im geringsten abweicht, von den basischen Feldspatbasalten der Umgebung, mit denen er aber nirgends in Berührung tritt. Seine Absonderung hat sich in allen Aufschlüssen als senkrecht plattig erwiesen.

Da man doch wohl annehmen kann, daß die jetzt erst in einiger Entfernung auftretenden basischen Ergußbasalte ursprünglich bis dicht an den Bilstein herangingen, haben wir hier den Fall, daß auch die tieferen Teile eines Ganges, das

ist der Bilsteinhorst, durch die Erosion freigelegt sind. Diese Ausbildungsweise mag ein Ausnahmefall sein. Denn viele Eruptivgänge werden in weit größere Tiefen mauerähnlich hinabreichen, ohne daß eine solche Erweiterung eingetreten ist. Ob aus der Bilsteinspalte jemals die Lava ausfloß, wissen wir, wie gesagt, nicht. Vom Geiselstein nehmen wir es an. Das schließt aber nicht aus, daß es hier anders war, die Gangmasse also steckenblieb. Auch bei jeder Durchbruchskuppe ist beides denkbar und möglich. Hier jedoch ist ein Ausfluß der schildförmigen Horstmasse, wenn nicht durch die enge Gangspalte, unmöglich. Das heißt, der Horst wird wahrscheinlich intrusiv sein, einerlei wie er sich nach unten verhält und wie man sich das Verhältnis des Intrusivkörpers zum Gang vorstellt.

Ersterer kann dadurch entstanden sein, daß eine waagrechte Trennungsfläche im vulkanischen Nebengestein durch die unter Druck in einer Spalte aufsteigende Lava geöffnet und zum lakkolithischen Hohlraum erweitert wurde. Dann erst riß die Spalte nach oben weiter auf und wurde mit einem Nachschub flüssiger Lava gefüllt. Zu der Annahme, sie sei ähnlich wie die Felsennadel aus dem Dom des Mont Pelée in festem Zustand aus dem Lakkolithen herausgetreten, fehlt jeder Anhalt. Ein solches Gebilde hätte auch nicht lange gehalten. Hat ja doch die Nadel des Mont Pelée nur eine Lebensdauer von wenigen Jahren gehabt.

Intrusionen sind seit Heinrich Diehl's Veröffentlichung (1922) auch im Vogelsberg nicht mehr unerhört. Was ich davon bis jetzt beschrieben habe, sind Flachgänge von Basalt im Trapp (Bl. Laubach S. 70, 71; Ulrichst. S. 68). Auch manche kleine Körper von Glasbasalt scheinen sich auf diese Weise unterirdisch gebildet zu haben. So z. B. der von der Kuppe bei Stockhausen (Schottler 1928, S. 39), von dem ich es früher nicht glaubte.

Nur ein einziger Schlot, der Rehberg nördlich von Sichenhausen, ist von vulkanischer Bresche erfüllt. In anderen Schloten kommen höchstens Tuffreste, neben den Basalten vor, die in verschiedenen Arten auftreten, wie sich aus dem Kärtchen ergibt und schon oben mehrfach erwähnt wurde. Dunkle und helle Glasbasalte sind

häufiger, basische Plagioklasbasalte dagegen selten. Die ebenfalls häufigen mittelsauren Basalte gehören zwei verschiedenen Gruppen an. Die eine ist die der körnigen Basalte, die den basischen plagioklasführenden Endgliedern der Reihe nahe stehen; die anderen gehören zum Trapp, dessen sauerste Endglieder ebenfalls vorhanden sind.

Aus körnigen Basalten bestehen die beiden kleinen auf einer NW-Linie liegenden Durchbrüche am Klöshorst (vgl. S. 741), sowie die beiden Durchbrüche auf der Feldkrücker Höhe und die Ausfüllung der kleinen Nebenröhre östlich vom Horst bei Rudingshain. Alle anderen mittelsauren Basalte gehören der Trappreihe an. Entschieden saure Basalte sind die Gangfüllungen nördlich vom Herchenhainer Forsthaus, am Ziegenhals bei Wohnfeld nächst Bobenhausen, wo statt Olivin Enstatit eintritt, sowie ein Durchbruch und ein Gang am Eckmannshain. Dieser Gang besteht aus dem sauersten bis jetzt im Vogelsberg nachgewiesenen Basalt, der 54,17 v. H.  $\text{SiO}_2$  hat. Er wie der benachbarte mit demselben sauren Gestein ausgefüllte Schlot setzen in einer sehr basischen Schlotausfüllung mit nur 41,25 v. H.  $\text{SiO}_2$  auf. Es ist ein Leucitbasalt, der manchmal etwas Nephelin enthält.

Mehr oder minder viel Plagioklas führende Nephelinbasanite sind in den Durchbrüchen des Oberwaldes häufig. In Durchbrüchen außerhalb des Oberwaldes sind sie bis jetzt noch nicht gefunden worden. Sie erscheinen mit Vorliebe auf NS-Linien und spielen auf dem durchbruchsreichen NS-Band westlich vom Oberwald die Hauptrolle. Aus ihnen bestehen ferner der Röderkopf und die Weiden, die beide auf einer NNW-Spalte liegen. Auch der Basanitdurchbruch am Kleekepp östlich vom Spitzenstein ist nordsüdlich gestreckt. Auf einer NW-Spalte liegen nur die beiden kleinen unsicheren Vorkommen im Rabenstück. Auf die Gesteine der Durchbrüche bei Hartmannshain soll hier nicht mehr näher eingegangen werden.

Das Alter vieler Durchbrüche, wie z. B. des Bilsteins und des Geiselsteins, ist unbestimmbar, weil sie aus einem Mantel von diluvialem Gehängeschutt oder Löß aufragen. Andere, wie z. B. der Schloßberg, die Durchbrüche auf dem Hauberg und auf dem Gackerstein, die beiden auf der Feld-

krücker Höhe, der Horst bei Rudingshain und die Durchbrüche auf dem Hohenrodskopf setzen in Basalten unbekanntem Alters auf. Andererseits geht in der östlichen Hälfte des Gebietes die Abtragung bis auf den Basalt 3, den Trapp 2 und Basalte 1. Phase herab, so daß das hier bestimmbare Mindestalter keinen Wert hat. So bleibt uns einzig der Eckmannshain, dessen basanitische Durchbrüche wahrscheinlich in Basaltergüssen 5. Phase stecken. Jünger wie sie sind nur die in ihnen aufsetzenden, sehr sauren Basalte. Da Basanitdurchbrüche nur in diesem höchsten und jüngsten Teile des Vogelsberges vorkommen, sie außerdem vorwiegend in enger Beziehung zu den jüngeren N—S-Spalten stehen und nur auf wieder aufgelebten älteren, anders gerichteten vorkommen, ist es auch aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß die Basanitdurchbrüche jung, wenn auch nicht sämtlich gleichaltrig sind.

Die Gang- und Durchbruchreihen von dunklem Glasbasalt an der Ostseite der Herchenhainer Höhe, die schon wegen ihrer Höhenlage jung sein müssen, sind durch Tuff von einer Platte aus demselben Glasbasalt getrennt. Sie hat die höchsten Teile der Herchenhainer Höhe vor der Abtragung geschützt und könnte ohne weiteres für einen Deckenrest gelten, wenn nicht die Gesteinsbeschaffenheit den Gedanken an einen Flachgang nahelegte. Das ist hier aber auch die einzige feststellbare Beziehung zwischen Ausfuhrung und waagrechter Ausbreitung.

Denn die zahlreichen Basanitschlote bei Hartmannshain haben entweder keine Ergüsse erzeugt oder ihre Ergüsse sind abgetragen. Doch haben wir weiter nördlich ausgedehnte Reste von Basanitergüssen, die nur auf die beschriebenen nordsüdlichen Basanitspalten und ihre Durchbrüche bezogen werden können, obwohl sie durch erhebliche Abstände von ihnen getrennt sind. Über das Alter dieser Basanitausbruchsstellen ist schon oben das Nötige gesagt worden. Hier sollen nur noch die auf sie beziehbaren Ergüsse besprochen werden, welche sämtlich im Hohen Vogelsberg liegen.

Auf dem Ostgipfel des Nesselberges liegt ein Basanitrest über Basalt 3. Ein breiter und langer Ausstrich schiebt sich ferner am Katzenzehl östlich von den 7 Ahornen zwischen Basalt 3 und 5 ein, bei Ulrichstein haben wir tiefgelegene

Basanitausstriche, die, wenn sie ergußförmig sind, mindestens älter sein müssen als der hier nach W geflossene Trapp 4. Phase. Westlich von dem Basanitausbruchsband fehlt jede Spur von einem Basanitdurchbruch, noch gibt es Basanitergußreste von der petrographischen Beschaffenheit der Oberwälder. Die Basanitlaven müssen also von den zugehörigen Förderstellen nach Osten abgeflossen sein, weil im W der Bruchrand des Westgehänges lag, der erst später durch über ihn hingehende Laven oder durch Abtragung ausgeglichen wurde. Die höchstgelegenen Ergußreste sind der Taufstein und die große Roterde, die einem Erguß angehören, der sich über den Wiesenhof bis zu der „Höhe“ bei Ulrichstein verfolgen läßt. Es ist der jüngste Basaniterguß, wie überhaupt der jüngste Erguß, den wir im Vogelsberg kennen. Da er aber offensichtlich südnördliches Gefälle hat, kann man ihn nicht auf dieselben Spalten beziehen wie die älteren soeben besprochenen Ergüsse gleicher Zusammensetzung. Er scheint in Verbindung mit der Geiselsteinspalte zu stehen, die demnach zur Zeit dieses Ausbruches noch weiter südlich tätig gewesen sein muß, als man nach der Lage des Geiselsteins vermuten möchte.

Wir machen also die Erfahrung, daß die an Spalten gebundene Tätigkeit des Hohen Vogelsberges, die ihren Anfang auf der östlichen Randspalte des Phonolithhorstes nahm, dann längere Zeit auf seinem Scheitel sich abspielte, nach einer Verlegung in die grabenförmige Bruchzone westlich von ihm sich auf die westliche Randspalte des Oberwaldhorstes zurückzog.

Da wir mit diesem Akt die Ergußgeschichte des Hohen Vogelsberges aus Mangel an Urkunden abschließen müssen, bleibt es uns versagt, den Fortgang der Tätigkeit des Hohen Vogelsberges bis zum Erlöschen zu verfolgen, weil es uns, abgesehen von dem, was die Durchbrüche am Eckmannshain uns sagen, an Urkunden darüber fehlt. Sie sind ein Opfer der Verwitterung und der Abtragung geworden.



### Zusammenfassung.

Im Vogelsberg spielen die 3 Hauptspaltenrichtungen des mitteldeutschen Gebirgsbaues eine verschiedene Rolle. Während die variskische Richtung nur angedeutet ist, gibt es besonders im Ostvogelsberg zahlreiche hercynische Spalten, die im Hohen Vogelsberg von rheinisch streichenden abgelöst werden. Sie sind sämtlich auch für die Ausbruchstätigkeit wichtig. Denn sie haben Ergüsse ausgespieen, und Durchbrüche aller Art sitzen auf ihnen. Auch Bewegungen haben sich an ihnen, sowohl während der Tätigkeit, als auch nach dem Erlöschen des Vulkans vollzogen.

Im Hohen Vogelsberg wird ein vorbasaltischer Phonolithhorst vermutet, aus dessen Randspalten und aus dessen Rücken bedeutende Lavafluten von Basalt und Trapp entsprungen sind. Östlich von diesem Horst liegt eine weite, mit Lava ausgefüllte Senke, westlich von ihm ein durch ein Band von Durchbrüchen angedeuteter NS-Graben. Diese Durchbrüche sind vorwiegend basanitisch und haben auch Basanite in Ergußform als jüngste uns erhaltene Zeugen der Vogelsbergstätigkeit geliefert.

Darmstadt, den 15. Dezember 1930.

---

### Karten und Schriften.

Geologische Karte von Hessen im Maßstab 1 : 25 000. mit Erläuterungen:

O. Diehl 1926. Blatt Alsfeld.

W. Schottler 1913 Blatt Allendorf, Blatt Gießen. 1918 Blatt Laubach.  
1921 Blatt Hungen. 1924 Doppelblatt Nidda-Schotten. 1928 Blatt  
Herbstein. 1931 Blatt Ulrichstein.

Heinrich Diehl 1922, Das Braunkohlenvorkommen bei Wächtersbach  
am Südrande des Vogelsberges. Dissertation. Frankfurt a. M.

W. Flörke 1929, Ein neues Phonolithvorkommen im Vogelsberg. Notizbl.  
d. Ver. f. Erdk. u. d. hess. Geol. Landesanst. z. Darmstadt f. d. Jahr  
1928. Darmstadt 1929.

W. Schottler 1901, Über die beim Bau der Bahn Lauterbach—Grebens-  
hain entstandenen Aufschlüsse. Notizbl. d. Ver. f. Erdk. u. d.  
hess. Geol. Landesanst. z. Darmstadt. IV. Folge. H. 22. 1901.

— 1904. Geologische Beobachtungen beim Bau der Bahnlinie Grebens-  
hain—Gedern. Notizbl. d. Ver. f. Erdk. u. d. hess. Geol. Landes-  
anst. z. Darmstadt. IV. F. H. 25. 1904.

— 1910. Geologische Skizze des Vogelsberges und Beschreibung der  
Exkursionen in der Umgegend von Gießen. Notizbl. d. Ver. f.  
Erdk. u. d. hess. Geol. Landesanst. z. Darmstadt. IV. F. H. 31. 1910.

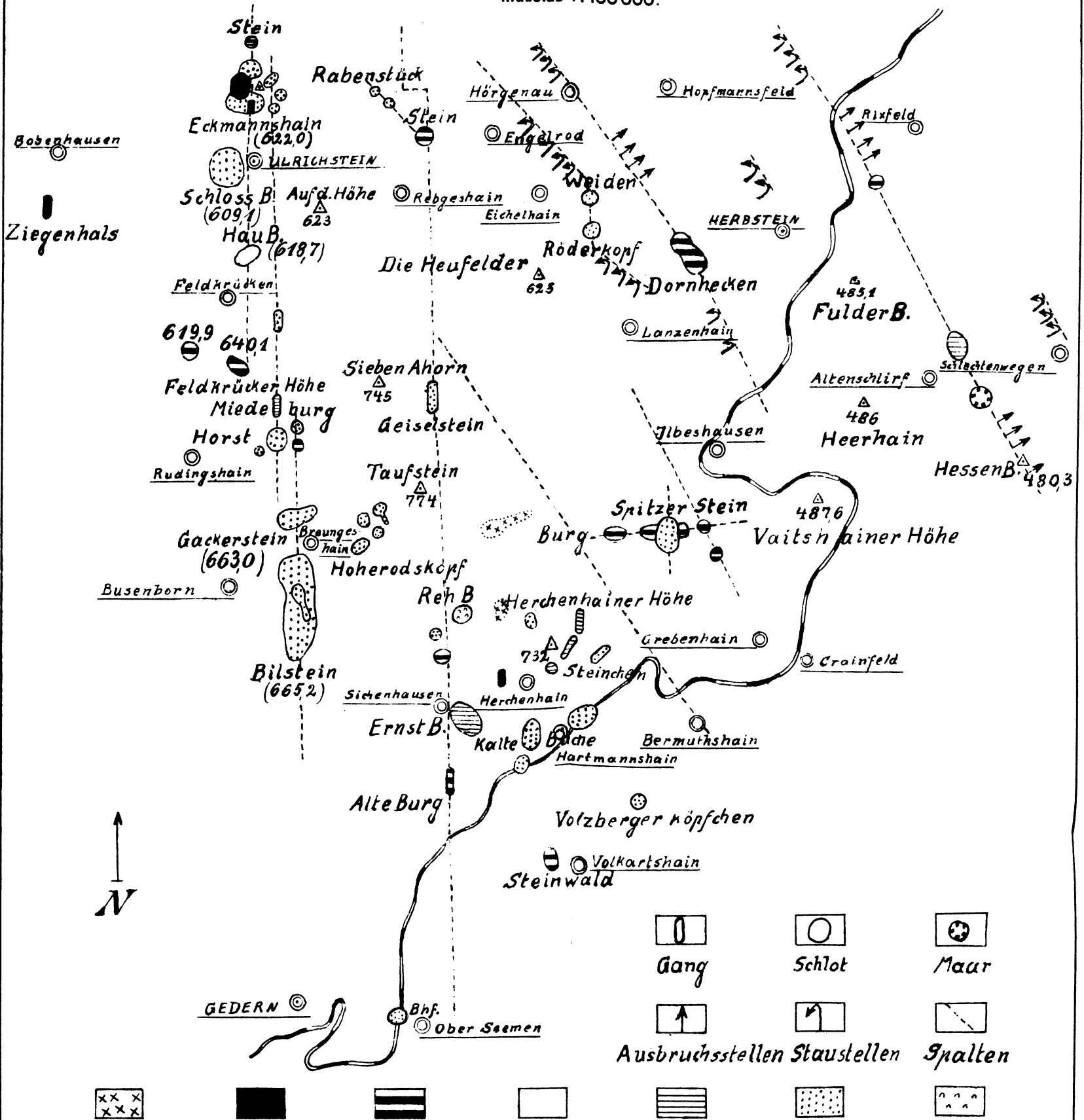
— 1925. Die Geologie von Salzhausen. Notizbl. d. Ver. f. Erdk. u.  
d. hess. Geol. Landesanst. z. Darmstadt. f. d. Jahr 1924. V. F.  
H. 7. 1925.

— 1927. Der Bauplan des östlichen Vogelsberg im Vergleich mit dem  
des westlichen. Notizbl. d. Ver. f. Erdk. u. d. hess. Geol. Landesanst.  
z. Darmstadt f. d. Jahr 1926. V. F. H. 9. 1927.

A. Streng 1892, Übersicht über die eruptiven Gesteine der Sektion Gießen.  
28. Ber. d. oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilk. Gießen.

# Die vulkanischen Durchbrüche des hohen Vogelsberges.

Maßstab 1 : 100 000.



Phonolith    Saurer Basalt    Mittelsaurer Basalt    Basischer Basalt    Glasbasalt    Basanit    Bresche

Aufgen. W. SCHOTTLER.

Gez. Neumann



# Über Nachwirkungen des tertiären Vulkanismus und artesische Brunnen in Nordböhmen.

Von

J. E. HIBSCH.

Mit 1 Textabbildung und 4 Tabellen.

---

Der zur Tertiärzeit lebendige Vulkanismus, dessen Schauplatz vor Jahrmillionen Nordböhmen war, ist gegenwärtig fast ganz erloschen. Nur sehr bescheidene Nachwirkungen sind heute noch erkennbar. Im unmittelbaren Gefolge der heftigen Ausbrüche geschmolzener Glutmassen entströmten seinerzeit sowohl dem Magmaherde in der Tiefe der Erdrinde als auch den empordringenden Glutmassen selbst verschiedene Dämpfe und Gase. Diese wirkten auf alle vorhandenen Gesteinsmassen in mannigfaltiger und weitreichender Weise ein und verursachten, weil ihre Tätigkeit lange Zeit, auch noch nach den Ausbrüchen von Glutmassen, anhielt, sehr auffällige Erscheinungen. Durch sie wurden Körper von Erstarrungsgesteinen propylitisiert, ferner wurden geschwefelte Erze, auch Barytgänge gebildet und Fluoritierungen veranlaßt. Diese Vorgänge fanden wohl noch während der Tertiärzeit ihren Abschluß. Bis heute sind aus der Zeit des lebendigen Vulkanismus in Nordböhmen nur klaffende Spalten in den älteren und festeren Gesteinskörpern offen geblieben, aus denen Kohlen säuregas und warme Wässer, z. T. reich an Mineralstoffen, aufsteigen. Diese bilden die einzigen vulkanischen Nachwirkungen der Gegenwart, die Zeugnis geben, daß die vulkanischen Kräfte in Nordböhmen noch immer nicht vollständig zur Ruhe gekommen sind.

Seit langer Zeit entsteigen zu Karlsbad und Teplitz-Schönau den Tiefen der Erde heiße Thermalwässer, in Karlsbad aus Spalten im Granit, in Teplitz-Schönau aus Quarzporphyr.

Und von Franzensbad an bis Bilin-Sauerbrunn treten zahlreiche Kohlensäurequellen aus. Die Thermen und die Säuerlinge geben Zeugnis vom Vorhandensein offener, frei zutage tretender, in große Tiefen reichender Spalten. Allein nicht bloß im westlichen Teile Nordböhmens, auch im Bereiche des Böhmisches Mittelgebirges ist das Grundgebirge in gleicher Weise aufgerissen wie in Karlsbad und Teplitz-Schönau. Auch in diesen Spalten steigen warme Wässer auf. Nur sind hier die Spalten vom Tage aus nicht zugänglich, weil das Grundgebirge von 400—500 m mächtigen Kreideablagerungen (unten Sandsteine, darüber Mergel, zuoberst Sande) bedeckt wird.

Diese Verhältnisse wurden erst in den letzten Jahrzehnten allmählich erschlossen. Die Not an Betriebswasser zwang die Industrie Nordböhmens, Wasser in der Tiefe der Erdrinde zu suchen. Die Versuche waren von Erfolg begleitet. Durch Tiefbohrungen fand man in der Tat einen großen unterirdischen Wasserspeicher, aus dem warmes Wasser mit starkem Überdruck durch die Bohrlöcher herausspringt. Solche Bohrlöcher wurden niedergebracht in Lochtschitz östlich Teplitz-Schönau (1895), in Wisterschan südlich von Teplitz (1897), Wilsdorf bei Bodenbach (1906), Tschischkowitz (Herbst 1907), Aussig Firma C. Wolfrum (Herbst 1911), Bodenbach Bergmannwerke (Januar 1912), B.-Leipa (Anfang 1912), Aussig Stadtbad (Februar 1912), Aussig Mühlig-Union Glasindustrie A.G. (Sommer 1912), Bodenbach Staatsbahn (April 1913) und Schreckenstein (April 1930). Die Orte dieser Bohrlöcher reichen vom Nordrande des Mittelgebirges (Bodenbach) bis an den Südrand (Tschischkowitz) und von Aussig nach Westen bis in die Nähe von Teplitz-Schönau.

Fast jeder von den genannten artesischen Brunnen besitzt seine Besonderheiten, der Auftrieb des Wassers wechselt von einem Brunnen zum andern, auch benachbarte Brunnen liefern Wasser von verschiedener chemischer Zusammensetzung. Diese Erscheinungen verdienen allgemeinere Beachtung und sollen deshalb nachstehend ausführlicher beschrieben werden.

Durch die vorgenannten Bohrungen wurde übereinstimmend der folgend kurz beschriebene geologische Aufbau des Untergrundes im Mittelgebirge gefunden. Alle Bohrlöcher

stehen in Ablagerungen der Oberen Kreideformation. Zuoberst bestehen diese aus Sanden und mürben Sandsteinen, darunter liegt eine Platte von Ton- und Kalkmergeln, an den meisten Orten rund 200 m, im Gebiete der Stadt Aussig über 300 m mächtig. Unter der Mergelplatte folgt eine 100—150 m mächtige Schichtenreihe von festen, wasserführenden Sandsteinen. Darunter liegt das Grundgebirge. Die Ton- und Kalkmergel gehören dem untersten Emscher, dem Ober- und teilweise dem Mittelturon an, während die Sandsteine das untere Mittelturon, das Unterturon und das Cenoman vertreten. Mergelplatte und ihr Liegendes samt dem Grundgebirge sind in einzelne Schollen zerbrochen, die gegeneinander verschoben sind. Infolgedessen befindet sich die Oberkante der wasserführenden Sandsteine (die Grenze zwischen den Mergeln und Sandsteinen) in verschiedener Tiefe. Der unterirdische Wasservorrat steht deshalb an den einzelnen Orten unter einem wechselnden, von der Mächtigkeit des überlastenden Gebirges abhängigen Drucke. Dies hat zur Folge, daß das Wasser aus den Bohrlöchern mit verschiedenem, durch die Tiefe des Bohrloches bestimmten, von der Seehöhe der Austrittsöffnung aber unabhängigen Überdrucke empor-schießt (s. Fig. 1). Obwohl der Tagkranz bei allen Aussiger Thermen in der gleichen Meereshöhe liegt, so entströmen ihre Wässer den Bohrlöchern nicht mit gleichem, sondern mit verschiedenem, von der Tiefe des Bohrloches bestimmten Überdrucke.

Daraus geht hervor, daß der Auftrieb unserer artesischen Wässer nicht dem Prinzip der kommunizierenden Röhren gehorcht, sondern in erster Linie vom Gebirgsdrucke abhängt, der in den einzelnen Teilen des unterirdischen Wasserspeichers herrscht. In gleicher Seehöhe austretende Wässer springen nicht mit dem gleichen Überdrucke empor, wenn nicht auch der Fuß der Bohrlöcher in gleicher Tiefe steht, und die bei niedrigster Seehöhe ausquellenden Wässer zeigen nicht den größten Überdruck.

Temperatur der erbohrten Wässer. Nicht an allen Orten wurde die Temperatur der artesischen Wässer gemessen. Von den durch verlässliche Messungen ermittelten Temperaturen entspricht nur die des Wassers in B. Leipa mit  $13,15^{\circ}$  C

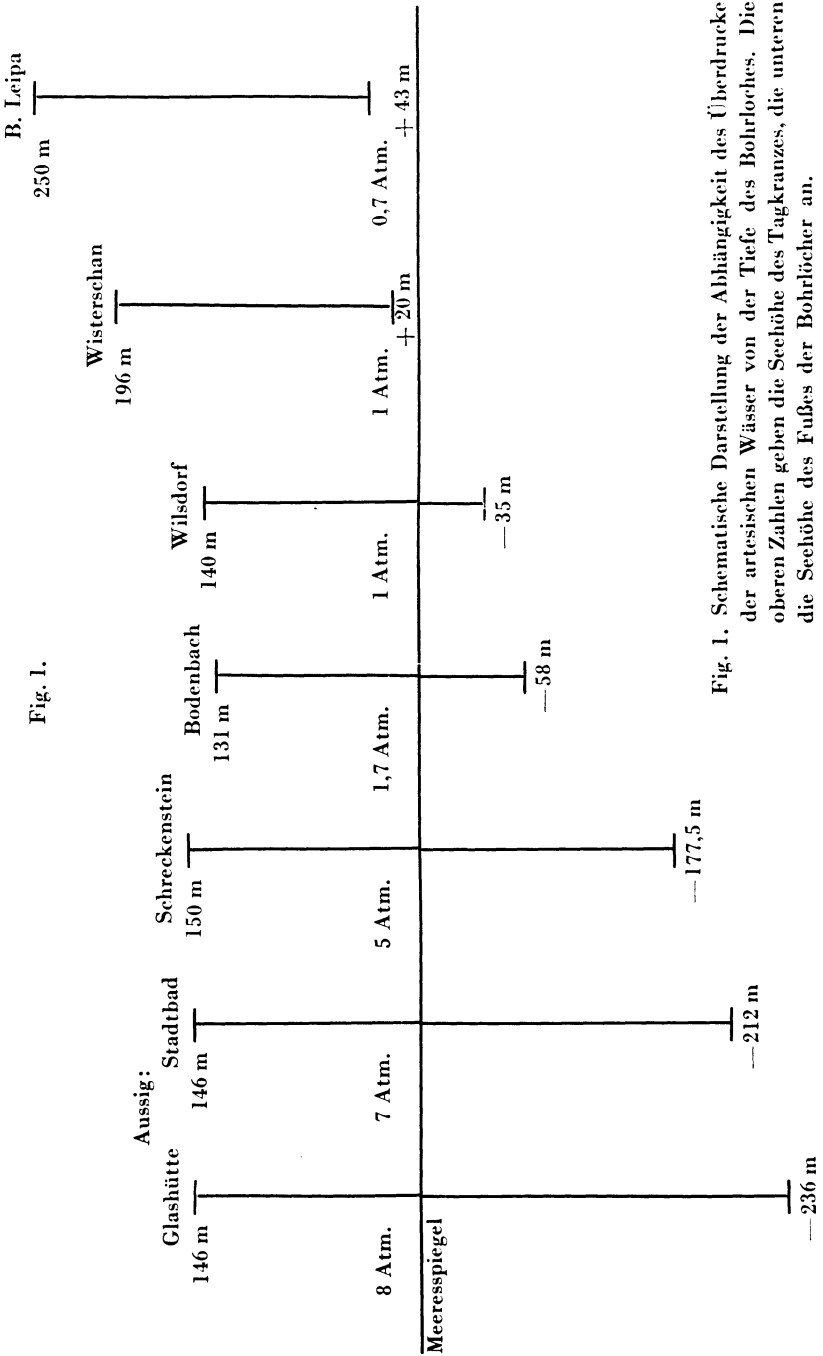


Fig. 1. Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Überdrucke der artesischen Wässer von der Tiefe des Bohrloches. Die oberen Zahlen geben die Seehöhe des Tagkranzes, die unteren die Seehöhe des Fußes der Bohrlöcher an.



annähernd der durch J. Puluj im trockenen Gneis bei Bilin ermittelten geothermischen Tiefenstufe von 34,4 m. Diesen Wert kann man als die normale geothermische Tiefenstufe für Nordböhmen ansehen. Hingegen überschreiten die Wassertemperaturen, die bei den Bohrlöchern in Bodenbach mit 22° bzw. 25° C, Wilsdorf mit 20°, Aussig mit 30,1° bzw. 31,7° und in Wisterschan mit 23° C gemessen worden sind, durchwegs die aus der genannten geothermischen Tiefenstufe berechneten. So in Wilsdorf um 8°, in Wisterschan um 10°, in Bodenbach um 11,4°, bei der Stadtbadquelle in Aussig gar um 13,3° C.

Zur Erklärung dieser Abweichung könnte man versuchen, im Bereiche des Böhmisches Mittelgebirges eine kleinere geothermische Tiefenstufe anzunehmen, die durch einen noch nicht völlig erkalteten Magmaherd in geringer Tiefe unter dem Gebiete veranlaßt würde. Dann müßte aber eine annähernd gleiche geothermische Tiefenstufe an allen Orten des Gebietes und eine gleichmäßige Erwärmung der Wässer zu beobachten sein. Das ist aber nicht der Fall. Vielmehr lassen sich aus den Wassertemperaturen und Bohrlochtiefen folgende ganz verschiedene geothermische Tiefenstufen berechnen:

## Geothermische Tiefenstufe, berechnet

	m
Bergmannwerke Bodenbach . . . . .	10,6
Wilsdorf bei Bodenbach . . . . .	10,8
Staatsbahn in Bodenbach . . . . .	12,9
Wisterschan bei Teplitz . . . . .	13,4
Stadtbadquelle in Aussig . . . . .	14,4
Wolfrumquelle „ „ . . . . .	14,5
Glashüttenquelle „ „ . . . . .	17,2
Böhmisch-Leipa . . . . .	32,08
Bilin, gemessen . . . . .	34,4

Vorstehende ungleiche geothermische Tiefenstufen sprechen nicht für eine einheitliche und gleichmäßige Einwirkung eines nahe der Oberfläche gelegenen Magmaherdes auf das Wasser im unterirdischen Speicher, der unsere artesischen Brunnen speist. Wahrscheinlich gelangen entlang der klaffenden Spalten des Grundgebirges Wässer in größere Tiefen, erwärmen sich dort und steigen als warme Wässer aus der Tiefe auf und gelangen in unseren Wasserspeicher, sie treten in die Klüfte

des überlagerenden Sandsteins ein und durchtränken zuletzt diese porösen Gesteine. An diesen Orten findet sich auch Wasser mit normaler Temperatur vor, das seitlich und auch von oben aus durchgreifenden Eruptivkörpern zusetzt. Mit diesen Wässern mischt sich das warme Wasser. Der ungleichmäßige Verlauf der Spalten im Grundgebirge und die unvollkommene Vermischung der verschiedenen Wässer erklären die Unterschiede in den gefundenen Wassertemperaturen in befriedigender Weise.

### Chemische Zusammensetzung der nordböhmischen artesischen Wässer.

So verschieden sich unsere artesischen Wässer in bezug auf ihre Temperatur und ihren Überdruck verhalten, so ungleich sind auch die Mengen der in ihnen gelösten Mineralstoffe (s. Analysentafel I und II). Aus den Zahlen dieser Tafeln ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Wässer unserer artesischen Brunnen große Unterschiede in den Mengen der gelösten Stoffe zeigen. Das tritt namentlich bei den Aussiger Brunnen hervor und ist hier um so auffälliger, da doch diese Wässer aus nahe beieinander gelegenen Bohrlöchern dem gemeinsamen Wasserspeicher entsteigen. Ist doch die Wolfrum-Quelle nur 360 m von dem Glashütten-Brunnen entfernt, von der Stadtbad-Quelle 1920 m. Auch haben sich die Brunnen bei den zeitlich aufeinander folgenden Bohrungen gegenseitig beeinflußt. Als der Glashütten-Brunnen erbohrt worden war, sanken Ergiebigkeit und Auftrieb bei den älteren Brunnen der Firma Wolfrum und des Stadtbades. Namentlich zeigt das Wasser der Stadtbadtherme einen bedeutend höheren Gehalt an Alkalien sowie an  $\text{SO}_3$  und Cl als die benachbarten Wolfrum- und Glashütten-Brunnen. Die Ursache hierfür ist wohl die, daß das Bohrloch für den Stadtbad-Brunnen auf einer Strecke von 38 m einen Intrusivkörper von Sodalithessexit durchfuhr. Dieser Körper steht wohl auch noch in größerer Tiefe an. Offenbar entnimmt das Wasser des Stadtbad-Brunnens die genannten Stoffe diesem Gesteinskörper. Die Bohrlöcher für die beiden anderen Aussiger Brunnen haben keine so mächtigen Erstarrungsgesteinskörper durchstoßen. Hingegen dürfte in der Umgebung des Schreckensteiner Bohrloches ein

**Analysen-Tafel I.**  
**Chemische Zusammensetzung der Wässer der Aussiger artesischen Brunnen und der Thermen von Teplitz und Karlsbad.**  
**In 1 Liter sind enthalten Gramm:**

	Wolframquelle Aussig L. Pollak 11. XI. 1911	Glashüttenquelle Aussig F. Spät 11. VII. 1912	Stadtbadquelle Aussig L. Pollak 3. III. 1912	Quelle in Schreckenstein R. Wolfrum 12. V. 1930	Teplitz Urquelle A. Wraný 1863	Karlsbad Sprudel E. Ludwig und J. Mauthner 1879
CaO . . . . .	0,0704	0,0547	0,0404	0,0360	0,0303	0,1804
MgO . . . . .	0,0225	0,0142	0,0151	0,0119	0,0056	0,0793
BaO . . . . .	0,00001	—	0,00007	—	—	—
SrO . . . . .	—	—	0,00007	—	—	0,0003
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,2993	0,3233	0,7063	0,5976	0,3013	2,3668
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,0161	0,0243	0,0898	0,0111	0,0083	0,1007
Li <sub>2</sub> O . . . . .	0,0002	Sp.	0,0003	—	Sp.	0,0050
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0036	0,0011	0,0003	0,0077	0,0005	0,0004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0020	0,0017	0,0009	0,0003	0,0006	0,0021
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,0004	0,0009	—	—	0,0002	0,0001
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,0120	0,0132	0,0144	0,0190	0,0473	0,0715
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,1359	0,1735	0,2099	0,1835	0,0431	1,4406
Cl . . . . .	0,0176	0,0217	0,1136	0,1244	0,0395	0,6322
Br . . . . .	0,0001	—	Sp.	—	—	—
J . . . . .	—	—	Sp.	—	—	—
F . . . . .	—	—	Sp.	—	Sp.	0,0023
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	Sp.	—	—	0,0028
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0008	—	Sp.	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	—	Sp.	—	—	—
CO <sub>2</sub> (Gesamt) . . . . .	0,1805	0,1848	0,4600	1,1873	0,0017	0,0003
Temperatur . . . . .	30,5° C.	30,1° C.	31,7° C.	29° C.	0,7734	1,7320
Überdruck . . . . .	7,3 Atm.	8 Atm.	7 Atm.	5 Atm.	49,0° C.	73,8° C.
Bohrlochtiefe . . . . .	360,3 m	382 m	357,3 m	327,5 m	—	—
Sechöhe des Tagkranzes der Bohrlöcher . . . . .	145,9 m	145,9 m	146 m	150,1 m	—	—

## Analysen-Tafel II.

Chemische Zusammensetzung der Wässer einiger artesischer Brunnen in Nordböhmen und der Mineralwässer von Teplitz, Bilin, Karlsbad und Marienbad. In 1 Liter sind enthalten Gramm:

	Bodenbach Bergmann- Werke	Wilsdorf	Aussig Wolfrum L. Pollak 1912	Aussig Stadtbad L. Pollak 1912	Teplitz Urquelle Liebreich 1892	Bilin Sauerbrunn W. F. Gintl 1895	Karlsbad Strudel Ludwig und Mauthner 1886	Marienbad Kreuzbrunnen
Gesamtrückstand . . . . .	0,1800	0,37234	0,75153	1,57079	0,726937	5,24575	5,5168	9,9240
Schwefelsaures Kalium . . . . .	—	0,03803	0,02979	0,16598	0,018192	0,24195	0,1862	0,052
„ Natrium . . . . .	—	0,08740	0,21711	0,23730	0,077728	0,66679	2,4053	4,953
Borsaures Natrium . . . . .	—	—	—	—	—	0,00027	0,0040	—
Chlornatrium . . . . .	—	0,02752	0,02887	0,18720	0,073120	0,39842	1,0418	1,701
Bromnatrium . . . . .	{ 0,0359	—	0,00015	Sp.	—	0,00029	—	Sp.
Jodnatrium . . . . .	{ CaSO <sub>4</sub>	—	Sp.	Sp.	—	0,00007	—	—
Fluornatrium . . . . .	—	—	—	—	—	0,00119	0,0051	—
Arsenignsures Natrium . . . . .	—	—	0,00086	—	—	—	—	—
Ameisens. u. essigs. Na . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaures Natrium . . . . .	—	0,06718	0,28247	0,85990	0,425399	3,31951	1,2980	1,175

Kohlensaures Lithium . . . . .	—	0,00056	0,00064	0,000475	0,01964	0,0123	0,004
„ Calcium . . . . .	0,1000	0,11294	0,07210	0,070122	0,36312	0,3214	0,519
„ Baryum . . . . .	—	—	0,00009	—	—	—	—
„ Strontium . . . . .	—	—	0,00010	0,001140	—	0,0004	0,0008
„ Magnesium . . . . .	0,02815	0,02482	0,03148	0,014275	0,17478	0,1665	0,433
„ Eisen . . . . .	0,0008	0,00063	0,00130	0,001429	0,00282	0,0030	0,062
„ Mangan . . . . .	—	—	—	—	0,00012	0,0002	0,0025
Phosphors. Calcium . . . . .	—	—	—	—	—	0,0007	0,001
„ Aluminium . . . . .	—	—	—	—	0,00071	—	0,004
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	Sp.	0,00107	0,00030	0,000218	—	0,0004	—
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	0,0080	0,01275	0,01440	0,044839	0,06226	0,0715	0,082
Halbgebund. Kohlensäure . . . . .	—	—	0,3916	—	1,64077	0,7761	0,9347
Freie Kohlensäure . . . . .	—	—	0,0684	0,01194	2,23583	0,1898	552,61 cm <sup>3</sup>
Temperatur . . . . .	25,0° C	20° C	31,7° C	45,9° C	10° C	73,8° C	8,8° C
Überdruck . . . . .	1,7 Atm.	4 Atm.	7 Atm.	—	—	—	—
Bohrlochtiefe . . . . .	189 m	175 m	357,3 m	—	—	—	—
Seehöhe des Tagkranzes des Bohrloches . . . . .	131 m	140 m	145,9 m	—	—	—	—

ähnlicher Intrusivkörper vorhanden sein, der vom Wasser ausgelaugt wird und dem austretenden artesischen Wasser gleichfalls wie dem Stadtbadwasser in Aussig einen höheren Gehalt an Alkalien,  $\text{SO}_3$  und Cl gibt.

Keinesfalls sind die artesischen Wässer von Aussig und die in ihnen gelösten Mineralstoffe juvenilen Ursprungs. Ihre mineralischen Bestandteile müßten sonst eine größere Gleichmäßigkeit aufweisen. Auch die Mineralwässer von Bilin-Sauerbrunn und Marienbad sowie die Thermalwässer von Karlsbad zeigen wie die Aussiger Stadtbadquelle einen hohen Gehalt an Alkalien, Schwefelsäure und Chlor. Wenn der Gehalt an diesen Stoffen im Aussiger Stadtbadbrunnen auf das Auslaugen eines sodalithessexitischen Gesteinskörpers in der Tiefe der Erdrinde zurückzuführen ist, so kann man ein Gleiches für die genannten Wässer von Bilin, Karlsbad und Marienbad gelten lassen. Auch an diesen Orten dürften die Wässer in der Tiefe ähnlich zusammengesetzte tertiäre Erstarrungsgesteinskörper wie in Aussig auslaugen, so daß man bei diesen Wässern und der in ihnen gelösten Mineralstoffe ebenfalls nicht an juvenilen Ursprung zu denken braucht. Namentlich gilt das für die an Mineralstoffen sehr reichen, aber kalten Quellen von Marienbad, deren Temperaturen nur 8—10° C erreichen. Siehe Tafel II.

---

Sehr beachtenswert und schwer verständlich sind die Veränderungen der Mengen von gelösten Stoffen, die das Wasser des Glashütten-Brunnens in Aussig seit seiner Erbohrung zeigt. Die Mengen von Alkalien, Kohlensäure und Chlor nehmen im Verlaufe der Jahre zu, während der Gehalt an Calcium in diesem Wasser abnimmt. Siehe Tafel III. Alle in dieser Tafel angeführten Wasser-Analysen wurden in der Versuchsanstalt der Glashütten-A.G. zu Aussig nach den gleichen Methoden durchgeführt und vom Herrn Direktor Ing. Emil Kögler in dankenswertester Weise dem Verfasser zur Verfügung gestellt. Veränderungen in der Zusammensetzung des Wassers dieses Brunnens nach verschiedenen Richtungen — Zunahme einer Stoffgruppe bei gleichzeitiger Abnahme einer anderen — sind nicht leicht zu erklären. Möglicherweise ändert

Analysen-Tafel III.

Veränderungen der chem. Zusammensetzung des Wassers der Glashütten-Therme in Aussig seit ihrer Erbohrung am 22. Juni 1912 bis 8. April 1930. — In 1 Liter Wasser waren enthalten Gramm:

	28. VI. 1912	4. VII. 1912	11. VII. 1912	10. IX. 1912	10. IX. 1914	22. VI. 1915	17. VIII. 1921	11. IX. 1924	2. I. 1929	8. IV. 1930
Abdampfungsrückstand in 1 Liter . . . . .	0,746	0,8032	0,8168	0,844	0,8936	0,8952	0,944	0,9577	0,9272	0,9662
Glührückstand . . . . .	—	—	—	—	0,8512	0,8644	0,9137	0,9234	0,8888	0,9156
SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	0,0132	—	0,0024	0,0084	0,0110	0,0128	—	0,0014
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	0,0011	—	0,0046	0,0024	0,0019	0,0029	0,0026	0,0008
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	0,0017	—	0,0008	0,0024	0,0022	0,0002	0,0006	0,0006
MgO . . . . .	0,0151	0,0141	0,0142	0,0151	0,0132	0,0148	0,0154	0,0078	0,0182	0,0178
CaO . . . . .	0,0579	0,0548	0,0547	0,0540	0,0480	0,0504	0,0470	0,0335	0,0390	0,0456
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,2982	—	0,3233	—	0,3940	0,4020	0,4039	n. best.	0,4234	0,4296
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,0243	—	—	—	0,0248	n. best.	n. best.	n. best.
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,1653	—	0,1735	—	0,1838	0,1797	0,1877	—	0,1812	0,1893
Cl . . . . .	0,0178	—	0,0217	—	0,0302	0,0426	0,0385	—	0,03344	0,0379
CO <sub>2</sub> (Gesamt) . . . . .	0,1716	—	0,1848	—	—	—	0,5072	—	0,47288	0,4418

das zum Bohrloche in der Tiefe zuströmende Wasser seine Richtung.

**Herkunft unseres artesischen Wassers.** Bei den genannten Bohrungen wurde das artesische Wasser in turonen und cenomanen Sandsteinen unter einer Mergelplatte angetroffen. Das vom Wasser erfüllte System von Poren und Klüften des Sandsteins sowie klaffenden Spalten des liegenden Grundgebirges bildet einen bis zu einem gewissen Grade geschlossenen Wasserbehälter, in dem das Wasser unter hohem Druck steht. Grundgebirge und die gesamten Kreideablagerungen (Sandsteine und Mergelplatte) werden von sehr vielen tertiären Eruptivkörpern durchbrochen, die aus der Tiefe emporreichen. Alle Eruptivkörper und die Gesteine des Grundgebirges zeigen zahlreiche Klüfte und Spalten. Im Teplitzer Quarzporphyrkörper wurden bekanntlich viele klaffende Spalten beobachtet.

Von dem auf die Eruptivkörper des Mittelgebirges niederfallenden Niederschlagswasser werden Teile entlang der Klüfte in die Tiefe gelangen und dann wohl auch aus den Eruptivkörpern seitlich in die Kreidesandsteine eintreten. Auch entlang der Klüfte in den Gneisgebieten des Erzgebirges und den Gneiskuppen des Mittelgebirges kann Wasser in die Tiefe sinken und sich in den Grundgebirgsgneisen und überlagernden Kreidesandsteinen verbreiten.

Im allgemeinen wird dieses in die Kreidesandsteine und in die Spalten des Grundgebirges gelangende Wasser die normale, der geothermischen Tiefenstufe von 34,4 m entsprechende Temperatur besitzen. Entlang offener Spalten im Grundgebirge kann ein Teil dieser Wässer in die Tiefe sinken und dort über die normale Temperatur erwärmt werden. Solch warmes Wasser wird stellenweise mit starkem Auftrieb in die Höhe steigen, das kältere Wasser durchbrechen oder sich mit ihm mischen. Vorgänge dieser Art wurden im Gebiete des Teplitzer Quarzporphyrs beobachtet. Um bis zur Temperatur von 31° C (Aussig) erwärmt zu werden, braucht das Wasser nur 1,05 km tief zu sinken, die Temperatur der Teplitzer Thermen von 45° C würde in 1,5 km, die des Karlsbader Sprudels (73°) in rund 2,5 km tiefen Spalten erreicht.



Tafel IV.  
 Änderungen der Ergiebigkeit der Aussiger artesischen Brunnen seit ihrer Erbohrung.

Wolfrum-Brunnen Wassermenge	Stadtbad-Brunnen Wassermenge	Glashütten-Brunnen Wassermenge	Schreckenstein-Brunnen Wassermenge
13. X. 1911: 17 l/sec	21. II. 1912: 10 l/sec	22. VI. 1912: 49,8 l/sec	22. V. 1930: 19,1 l/sec
14. II. 1913: 10 "	14. II. 1913: 6,1 "	14. II. 1913: 47 "	
26. I. 1927: 6,5 "	27. I. 1927: 5 "	Juli 1915: 46 "	
		April 1930: 31,7 "	
Artesischer Überdruck bei der Erbohrung 7,3 Atm.	7 Atm.	8 Atm.	5 Atm.
Seehöhe der Oberkante des wasserführenden Sandsteins — 212,6 m	— 207,9 m	— 236,23 m	— 160,45 m
Seehöhe des Tagkranzes der Bohrlöcher 145,9 m	146 m	145,9 m	150,1 m

Auf diesen Wegen können die Wässer auch mit Kohlensäure gesättigt werden, die in den Spalten aufsteigt. In Bilin-Sauerbrunn wurde beobachtet, wie Kohlensäuregas den Spalten im Gneis entströmt. Ebenso ist erklärlich, daß die aus der Tiefe aufsteigenden Wässer mit gewissen Mengen von Radiumemanation beladen sind.

So sammelt sich in den Sandsteinen der Kreide und in den Spalten des Grundgebirges unter dem Böhm. Mittelgebirge ein größerer Vorrat erwärmten und gespannten Wassers an, das gegebenenfalls durch Bohrlöcher an die Oberfläche getrieben wird. Nur die porösen Sandsteine sind mit Wasser durchtränkt, im Grundgebirge führen nur Spalten und Klüfte Wasser. Die in diesem Wasserspeicher vorhandene Wassermenge ist ziemlich bedeutend, aus den drei Bohrlöchern in Aussig und dem Schreckensteiner Bohrloch flossen unmittelbar nach der Erbohrung in 1 Minute 5,64 m<sup>3</sup> Wasser. Siehe Tafel IV. Dieser Wasserspeicher unter dem Böhm. Mittelgebirge versorgt nun seit Jahren viele Industriebetriebe mit dem kostbaren Nutzwasser. Leider sinkt die Menge des so reichlich und freigebig von der Natur gespendeten Wassers allmählich herab, in 15 Jahren ist z. B. die Wasserergiebigkeit des Stadtbad-Brunnens in Aussig auf die Hälfte der ursprünglich ausgeworfenen Wassermenge gesunken. Siehe Tafel IV.

### Zusammenfassung.

1. Als Nachwirkungen des tertiären Vulkanismus in Nordböhmen finden heute nur noch Ausströmungen gasförmiger Kohlensäure aus Spalten des Grundgebirges statt.

2. In den zu großen Tiefen niederreichenden Spalten des Grundgebirges sinkt Wasser herab, wird erwärmt und steigt als warmes Wasser wieder empor. Auf diesen Wegen kann sich das Wasser mit Kohlensäure und beim Durchströmen vorhandener Eruptivgesteinskörper auch mit Mineralstoffen beladen.

3. In Karlsbad und Teplitz-Schönau liegen solche Spalten frei zutage. Im Bereiche des Böhm. Mittelgebirges werden die auch hier vorhandenen Spalten des Grundgebirges verdeckt durch überlagernde, mehr als 400 m mächtige Ablagerungen der Kreideformation (Sandsteine und Mergel).

4. Auch in diesen Spalten steigen warme Wässer wie in Karlsbad und Teplitz-Schönau auf, die dann mit seitlich zusetzenden Wässern in den Kreidesandsteinen sich ansammeln und hier einen reich gefüllten Wasserspeicher bilden.

5. Aus Bohrlöchern, die die Kreidemergel bis auf die liegenden Sandsteine durchbohren, steigt das Wasser mit artesischem Überdruck an die Oberfläche auf. Temperatur, Überdruck und chemische Zusammensetzung der Wässer aus den einzelnen Bohrlöchern sind recht verschieden. Bei einem artesischen Brunnen ist durch periodisch wiederholte chem. Untersuchung auch eine auffällige Änderung der gelösten Mineralstoffe nachgewiesen.

6. Der artesische Überdruck läßt sich nicht durch das Prinzip der kommunizierenden Röhren erklären.

7. Die austretenden Wässer sind nicht juvenilen Ursprungs, wohl aber ist die ausströmende Kohlensäure als juvenil zu betrachten.

---



# Der Ursprung der Küstendiamanten Süd- und Südwest-Afrikas.

Von

E. REUNING, Gießen.

Mit einer Karte (Taf. XL), Taf. XLI—XLIV und 5 Textfiguren.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	776
I. Verteilung und Konzentrationen von Diamanten entlang der Westküste . . . . .	779
A. Oliphantsriver bis Oranjefluß . . . . .	779
1. The Point.	
2. Karoetjeskop.	
3. Groenriver-Mund.	
4. Buffelsriver-Mund.	
5. Port-Nolloth.	
6. The Cliffs.	
7. Buchuberg.	
B. Alexanderbay . . . . .	785
a) Obere Linie.	
b) Niedere Terrassen.	
c) Westlicher Strandwall auf den Feldern Dinkel-Kennedy.	
C. Das Sperrgebiet von Südwestafrika . . . . .	791
1. Küstenstrich vom Oranje bis Marmora.	
2. Marmora bis Südgrenze der Bogenfelsfelder.	
3. Bogenfels bis Pomona einschließlich.	
4. Pomona bis 26. Breitengrad.	
D. Gebiet nördlich des 26. Breitengrads . . . . .	799
1. Sperrgebiet bis Empfängnis-Bucht.	
2. Empfängnis-Bucht bis Kunene; Anhang: Angola.	
II. Die Entwässerungssysteme zum Atlantischen Ozean und ihre Beziehungen zu Primärvorkommen . . . . .	802
Allgemeine Betrachtung.	
A. Flußsysteme im Namaqualand . . . . .	802
1. Oliphantsriver.	
2. Groenriver.	
3. Buffelsriver.	

a) Charakter der Buffelsriver-Diamanten und die Auf- suchung des Ursprungs.	
b) Die Kimberlitprovinz des Bushmanlandes.	
c) Der Fluß als Transportweg zur Küste.	
B. Das System des Oranjeflusses . . . . .	806
a) Diamanten in den Flußterrassen.	
b) Herkunft der Diamanten.	
c) Das Oranjetal.	
C. Die Flußsysteme im Sperrgebiet . . . . .	812
1. Flüsse aus weiter Entfernung.	
2. Das Hinterland von Buntfeldschuh—Pomona.	
a) Charakter der Diamanten.	
b) Herkunft gewisser Fremdlinge in den Schotterablage- rungen	
c) Sind die älteren tertiären marinen Ablagerungen diamanthaltig?.	
d) Anhaltspunkte für einen primären Ursprung.	
D. Die Herkunft der Diamanten nördlich der Elisabeth-Bucht	820
III. Die Theorie des untermeerischen Ursprungs . . . . .	820
IV. Altersbeziehungen der Ablagerungen der verschiedenen Streuungszentren und der Transport der Diamanten.	
Ergebnisse . . . . .	824

### Einleitung.

Das Problem des Ursprungs und der Konzentration der Diamanten auf alluvialer Lagerstätte hat seit Auffindung der ersten Diamanten in Südafrika (1867) sowohl Praktiker als auch Wissenschaftler immer und immer wieder beschäftigt. Das Interesse an den sekundären Lagerstätten flaute jedoch durch die Entdeckung der zahlreichen diamanthaltigen Erup-tivgesteinskörper, deren Diamantkonzentration die Grenze der Bauwürdigkeit überschritt, stark ab; es erhöhte sich aber stets wieder mit der Entdeckung neuer und reicher alluvialer Vor-kommen.

So rief auch die Auffindung von Diamanten an der süd-westafrikanischen Küste im Jahre 1908 ein erneutes Interesse wach. Man suchte ihren Ursprung zu ergründen, aber die gehegten Erwartungen, Primärvorkommen zu entdecken, schlugen fehl. Neben praktischen Arbeiten zur Feststellung der Reichhaltigkeit und Ausdehnung der sedimentären Ab-lagerungen beteiligten sich viele Forscher auch an den wissen-schaftlichen Problemen. Es ist unstreitig ein Verdienst von

Dr. Lotz, daß die systematische Erschließung des sog. Sperrgebiets durch die Deutsche Diamanten-Gesellschaft in kurzer Zeit weitgehendst gefördert worden ist. Während des Krieges haben besonders Kaiser und Beetz der Diamantenwüste ihre volle Zeit und Aufmerksamkeit gewidmet, und es dürfte wohl kein Diamantengebiet geben, das so großzügig und sorgfältig wissenschaftlich studiert worden ist, wobei die schon erwähnte Gesellschaft, die Pomona-Diamanten-Gesellschaft und die Vereinigte Diamantminen-A.G. wesentliche Unterstützung durch topographische Aufnahmen gewährten. Auch der Frage des Ursprungs der Diamanten ist sehr weitgehend nachgegangen worden. Die Berichte wurden aus praktischen Gründen nicht veröffentlicht, die Ergebnisse sind aber in Kaiser's Diamantenwüste angedeutet worden.

Im Lichtenburg-Distrikt im westlichen Transvaal hatte H. S. Harger vor ungefähr 20 Jahren diamantführende hochgelegene Flußterrassenreste untersucht. Seine Arbeiten wurden durch die eigenartigen Rechtsverhältnisse und durch die jede Erforschung behindernden großen Landgesellschaften stark beeinträchtigt. Wenn er schreibt (Harger 1913, S. 31): „But the presence of such diamondiferous gravels over a restricted portion of the Transvaal convinces me, after extended investigations that enormous wealth, in the form of rich diamond mines, awaits discovery and exploitation in the Western Transvaal“, so bestätigen die reichen Lichtenburger Funde des Jahres 1926 seine Ansichten wenigstens bezüglich fluviatiler Ablagerungen vollauf.

Die durch die zähe Prospektiertätigkeit der Namaqualänder im August 1925 südlich des Oranjeflusses aufgefundenen küstennahen diamanthaltigen Schotter- und Kiesablagerungen und die im folgenden Jahre festgestellten, z. T. reichen Vorkommen am Buffelsriver-Mund, bei „The Cliffs“, den Buchbergen und nahe bei der Alexanderbay, die dann im Februar 1927 unter meiner Mitwirkung zu den ungeheuer reichen Funden in marinen Strandterrassen und in Flußterrassen nahe der Mündung des Oranjeflusses in den Atlantik führten (Reuning 1928), weckten erneutes Interesse an dem Problem der Herkunft dieser Diamanten. Eine rege Schürftätigkeit setzte ein und würde zu bedeutsamen Resultaten geführt

haben, wenn nicht durch die Bedrohung des Diamantenmarktes die Unionsregierung alles Schürfen im Namaqualand verboten hätte. Die von 1929 ab bedingt gegebenen Prospektier-Lizenzen unter erschwerenden Umständen vermögen den damals vorhandenen Impuls nie wieder aufkommen zu lassen.

P. A. Wagner und H. Merensky (W. & M. 1928) in ihrer Beschreibung der einzelnen zerstreut liegenden küstennahen Vorkommen widmen der Herkunft der Diamanten nur eine kurze Betrachtung und gelangen zu keinem bestimmten Ergebnis.

Viel ausführlicher wird das Problem der Herkunft der Diamanten in alluvialen Schottern und Kiesen im allgemeinen und der Namaqualand-Lagerstätten im besonderen von A. F. Williams (Williams 1930) behandelt. Seine Ausführungen verdienen, ganz abgesehen von der umfassenden Bearbeitung des gesamten Gebietes, besondere Beachtung, da sie die reichen Erfahrungen eines Praktikers einschließen, der sowohl die primären Ursprungsgesteine der Diamanten wie auch die sekundären Lagerstätten, ihre Entstehung und ihren Inhalt gründlich studiert hat.

Wenn ich im folgenden nun selbst auf das Problem des Ursprungs der Küstendiamanten eingehe, so geschieht es auf Grund von Ergebnissen eigener systematischer Forschungen der letzten Jahre. Schon 1909—1911 war ich durch Untersuchungen, die ich im Auftrage der Deutschen Diamantengesellschaft im sog. Sperrgebiet für Südwestafrika ausführte, ebenso wie auch andre Geologen, zu der Überzeugung gekommen, daß ein submariner Ursprung der Küstendiamanten nicht in Frage kommen kann, daß sie vielmehr aus dem Inland stammen müssen; ich verweise auf die ausführlichen Darstellungen von H. Lotz (1913) und E. Kaiser (1926).

Die Schwierigkeiten in der wasserlosen Wüste und die geringen praktischen Ergebnisse in den Gebieten östlich von Bogenfels ließen meine Untersuchungen zu einem Ende kommen. Später wurde die Spur, die mich schon von Bogenfels ostwärts geführt hatte, von Kaiser und Beetz weiter verfolgt. Leider stehen mir die Berichte nicht zur Verfügung, ich muß mich deshalb auf die mitgeteilten Resultate in Kaiser's



Diamantenwüste beziehen und meine früheren Beobachtungen in jenem Gebiet mit diesen Resultaten vergleichen und verwerten.

Die Erfolge südlich des Oranjeflusses und besonders die mit meinen im Sperrgebiet gewonnenen Resultaten in enger Beziehung stehenden Ergebnisse meiner Arbeiten im Namaqualand schrieben mir den Weg vor, der zur vollständigen oder auch teilweisen Lösung des Problems führen mußte.

Meine im Frühjahr 1928 begonnenen, durch die inzwischen regierungsseitig erlassenen Verbote sehr erschwerten Untersuchungen erstreckten sich über das ganze Namaqualand vom Oliphantsriver bis zum Oranjefluß und ostwärts über das Bushmanland, den Kenhardt-Distrikt bis nach Prieska. Sie resultierten in der Auffindung schwach diamanthaltiger Flußterrassen und mehrerer Kimberlit-Provinzen, von denen die im oberen Einzugsgebiet des Buffelsrivers liegenden Vorkommen auf sekundärer und primärer Lagerstätte für die Herkunft der Diamanten am Buffelsriver-Mund verantwortlich zu machen sind.

Daneben ergaben sich noch weitere Resultate (Reuning 1931 a), die wichtig sind für die Beurteilung geologischer Vorgänge und klimatischer Veränderungen in der cretacischen und tertiären Zeitepoche (Haughton 1931) und von Konzentrationen in sekundären Lagerstätten.

Es konnten auch Anhaltspunkte gewonnen werden für das Alter der Kimberlite, für die räumliche Anordnung der Kimberlit-Provinzen als Ursache der verschiedenen Gehalte an Diamanten und für Beziehungen zu Melilithbasalten und verwandten Gesteinen.

Der zur Verfügung gestellte beschränkte Raum gestattet nicht, auf alle Einzelheiten einzugehen, ich muß mich deshalb darauf beschränken, nur die Ergebnisse zu besprechen, die in engster Beziehung zur Frage nach der Herkunft der Küstendiamanten stehen.

## I. Verteilung und Konzentrationen von Diamanten entlang der Westküste.

### A. Oliphantsriver bis Oranjefluß.

1. Die unmittelbar nördlich der Mündung des Oliphantsrivers liegende Küste innerhalb der Farm „The Point“ ist sehr sorgfältig untersucht worden, ohne daß Diamanten er-

schürft wurden (Reuning 1931 b). Als wichtigstes Resultat konnte festgestellt werden, daß der gut entwickelte Haupt-austern-Horizont jünger ist als die Pomona-Quarzite und deren Verkiezelung. Die Ursache der heutigen Steilküste ist dem Umstand zuzuschreiben, daß die Heraushebung des Kontinents in dieser Gegend zu gering ist, um eine geneigte Küstenebene zu schaffen; die Brandung arbeitet schneller gegen das Festland vor. So wird es wahrscheinlich, daß diamanthaltige Ablagerungen, wenn sie überhaupt so weit nach S transportiert worden sind, weiter seewärts liegen müssen.

2. Die südlichsten bis jetzt einwandfrei nachgewiesenen Diamantvorkommen liegen auf der nördlichsten Küstenfarm des Van-Rhynsdorp-Distriktes, Karoetjeskop. Trotzdem dort das flach abfallende Küstengelände von zwei kurzen, O—W gerichteten kleinen Revieren durchzogen wird, verläuft eine Anreicherung unter einer bis zu 12 m (40') mächtigen terrestren Sandaufschüttung in einem etwa 30—50 m breiten Streifen quer über diese Tälchen hinweg, ungefähr parallel zur Küste.

Das nördliche Revier hat eine alte Küstenausbuchtung benutzt und sein Bett 4—5 m in den grobkörnigen Granit eingeschnitten, wodurch die diamanthaltigen Schotter und Kiese, die in drei übereinander liegenden umgelagerten Schichten auftreten, leicht festgestellt und verfolgt werden konnten. Die Entfernung von der Küste beträgt ca. 1200 m, die Meereshöhe der basalen, dem festen Granit auflagernden Schotterbank 36 m (120'). Die oberen beiden Lagen enthalten nur kleine Diamanten, 8—15 aufs Karat, gelegentlich in starker Konzentration (1 D. auf 2 cbf Waschgrund). Die unterste Schotterbank mit großen gerundeten Blöcken von Granit enthielt stets größere zerbrochene Steine bis wenig über  $\frac{1}{2}$  K.

Es zeigte sich hier besonders schön, daß die Diamanten in ausgewaschenen Gesteinsfugen und taschenähnlichen Vertiefungen des Granits gefangen worden sind (trapping of D's). Stets sind die Diamanten mit kleinen Geröllen und Kieskörnern fremden Ursprungs vergesellschaftet, und zwar konnten alle Begleiter der reichen Alexanderbay-Ablagerungen, wie Achate, Jaspisvarietäten, typische Gerölle aus den Griqua-Series, porphyrische Gesteine des Inlandes u. a., identifiziert werden. Fossilien wurden nicht beobachtet.

Am zweiten Revierchen, ungefähr 1500 m (1 Meile) von der Küste und 3 km (2 Meilen) südlich der ersten Fundstelle, wurden ca. 12 m (40') Sand- und Lagunenablagerungen durchsunken, ohne den festen Fels zu erreichen. In 6 m (20') Tiefe, bei 26 m (85') Meereshöhe stieß man auf eine 3—4' dicke Kiesschicht, die Unmengen von abgerollten Bruchstücken von *Ostrea prismatica* enthielt. Diamanten sind einwandfrei nicht nachgewiesen worden.

Beachtenswert ist — was vielerorts beobachtet wurde —, daß die jetzt unter Dünensand begrabenen Anreicherungen vorzugsweise an den Geländeabdachungen liegen, deren Gefälle nach NW weist.

3. Die Ablagerungen am Groenriver-Mund sind bereits früher beschrieben worden (Wagner & Merensky 1928, S. 32). Meine Beobachtungen zeigen, daß auch hier eine geringe Anreicherung an nordwestlich abfallenden Geländeabdachungen liegt, und zwar sind die Diamanten in Rillen und taschenähnlichen Vertiefungen des Untergrunds abgefangen, von Geröllen zugedeckt und vor weiterem Transport geschützt worden [Meereshöhe 11—14 m (35—45')]. Der Fluß hat auch hier die schon in der ehemaligen Ausbuchtung des Küstenverlaufs zum Ausdruck kommende weniger große Festigkeit des Untergrunds zur Talbildung benutzt.

4. Es sind angeblich einige Diamanten zwischen dem Groenriver und den Vorkommen südlich des Buffelsriver-Munds gefunden worden, aber umfangreiche Schürfungen, die einen Beitrag zur Kenntnis diamanthaltiger Ablagerungen bringen könnten, liegen bis jetzt nicht vor.

Im Mündungsgebiet des Buffelsrivers fallen zunächst niedere Tafelberge auf, deren Zugehörigkeit zu den Pomona-Quarziten ich bereits im Dezember 1926 feststellte. Sie bilden vorzugsweise die schützende Kappe auf alten granitdurchwirkten Sedimentgesteinen in einer Meereshöhe von 150—180 m (500—600'), finden sich aber auch in dem oberen Teil der Schlucht, durch die der Weg nach Port-Nolloth führt, als eine Art Kragen am Abhange der höher herausragenden Gneisrücken.

Die unteren Schichten der Pomona-Quarzite bestehen durchweg aus gerundeten bis eirunden Geröllen, nach oben

hin mehren sich die zersprungenen Gerölle, und in den oberen Lagen walten die eckigen Stücke vor. Dieser Unterschied und die stets wenig nach dem Fluß zu abfallende Ablagerung, in ihrer Gesamtheit betrachtet, haben manche Merkmale gemeinsam mit den im oberen Einzugsgebiet des Buffelsrivers auftretenden Pomona-Quarziten (Reuning 1931 a). Sie sind vorzugsweise an alte Täler und talartige Senken gebunden. Die Oberflächenverkieselung ist nicht auf Rücken und Geländeformen, die über dem Niveau solcher Talaufschüttungen liegen, zu finden, sie steht im Zusammenhang mit der leichten Zirkulation der Lösungen in den losen Aufschüttungsmassen.

Die Pomona-Quarzite sind noch mancherorts im Unterlauf des Buffelsrivers ebenso wie am Oliphantsriver (Reuning 1931 b) anzutreffen.

Während einer Neubelebung der Flußtätigkeit hat sich dieser ein neues Bett durch die Schotter hindurch bis in den Untergrund hinein ausgenagt.

Die reichen Diamant-Ablagerungen in den unterhalb der Pomona-Quarzite gelegenen Terrassen-Niveaus fanden eine eingehende Beschreibung (Wagner & Merensky 1928, S. 28—32), s. Taf. XLI Fig. 1. Auffallend ist das Fehlen von Fossilien. Meine Beobachtungen an der High-level (70 m = 220' ü. M.) und Intermediate (37 m = 120' ü. M.) Terrasse überzeugten mich schon 1926, daß diese Terrassen nicht mit ausgezogenen Strandwällen zu vergleichen sind, vielmehr sind sie den ausgebreiteten Flußschotter-Terrassen an den Mündungen aller großen, dem Atlantik zufließenden Flüsse (Oranje, Kuisib, Swakop, Omaruru, Hoarusib u. a.) analog aufgebaut. Der Übergang von der Hochterrasse zur Mittelterrasse entspricht viel mehr dem Einschneiden des Flusses als der Heraushebung der Küste. Außerdem ist die Packung des Materials unterschiedlich von typischer Strandwallpackung, es stammt weiterhin zum allergrößten Teil aus den Kuibis-Quarziten des Inlands und enthält nur wenig Pomona-Quarzite. Ein mariner Schotterwall müßte unbedingt viel mehr dieser harten Gerölle der im Mündungsgebiet ehemals weit verbreiteten Gesteine enthalten.

Die niederen Terrassen (10—15 m = 30—50' ü. M.) westlich der eben beschriebenen, sind marine Ablagerungen und enthalten auch Fossilien.

An zwei Stellen, 800 und 1200 m östlich des Schulhauses von Grootmist, ca. 5 km von der See entfernt, wurden von De Villiers (im September und Oktober 1926) ein bzw. zwei Diamanten aus den typischen Flußschottern ausgewaschen. Die Ansicht, daß sie infolge Senkung der Küste zurückgeworfen worden seien (Wagner & Merensky 1928, S. 31), ist unhaltbar.

Die Diamantfunde ca. 8 km (5 Meilen) südlich des Buffelsrivers treten in Strandterrassenresten auf; die in der Pfanne gewonnenen Steine leiten sich von diesen ab.

Zwischen Buffelsriver und Port-Nolloth wurden drei Diamanten in einem kleinen Revier auf Farm Karreedoornvlei an der Grenze gegen Kwakanab erschürft. Die Entfernung von der Küste beträgt 13 km (8 Meilen), die Meereshöhe ca. 148 m (470'). Etwas oberhalb der Fundstelle am Hang stehen Reste der Pomona-Quarzite an.

5. Die nur in geringer Höhe ü. M. gelegenen Diamantvorkommen südlich von Port-Nolloth (J. Carsten's erste Funde) nahe bei der Mündung des Kammareviers und zwei Meilen östlich des kleinen Hafenortes, ca. 20 m (65') ü. M., haben für unsere Betrachtungen nur geringe Bedeutung. Die Schalen von *Ostrea prismatica* von letzterem Vorkommen zeigen Abrollung. Typische Pomona-Quarzite stehen 12 km (7½ Meilen) östlich Port-Nolloth am Wege nach Springbok an.

6. Bei den „Cliffs“ liegt eine Geröllbank von einer Mächtigkeit bis zu 3' auf einer Regressionsplatte mit vielen Unebenheiten, Rillen und Taschen. Zwischen den Geröllen stecken gerollte Austernschalen, meist Deckel, die eine Umlagerung anzeigen.

Der Diamantgehalt ist gering, die Steine haben im Durchschnitt  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  Karat; einige größere zwischen 3 und 4 K. gehörten zu den Seltenheiten.

Auf diese Bank folgen 3' verfestigte Sande, dann eine 1' dicke Geröllschicht mit *Patella*, *Comprimella*, *Fissurella* u. a. Die Diamanten dieser recht armen Schicht sind sehr klein, 15—18 aufs Karat. Darüber lagern 2' kalkzementierter Sand und 3' gelblicher Sand.

Der untere Teil der Ablagerung ist sicherlich nicht primär, kann daher nicht zu einem stratigraphischen Vergleich heran-

gezogen werden. Die Ausbildung des 15—18 m ü. M. ansteigenden Kliffs ist auf die gleiche Ursache wie bei „The Point“ zurückzuführen (vgl. oben); ob der Vorgang heute noch anhält, spielt für unsere Betrachtung keine Rolle.

Dieses zeitweise Vorwärtsschreiten des Meeres mag auch die Ursache sein, daß an einigen Stellen der Küste in der Nähe der Mündung des Holghat-Rivers Diamanten in Taschen und Rillen des Meeresbodens unterhalb Niedrigwassergrenze gefunden wurden. Sie stammen aus älteren, einstmals höher gelegenen Ablagerungen und sind eingefangen worden (trapping).

7. Zwischen den beiden Buchbergen wurden diamant-haltige Ablagerungen aufgedeckt, die wenig einheitlich sind (s. die beigefügte Karte). In einem typischen Profil lagert auf phyllitischen Schiefen eine Geröllpackung von 2', die gelegentlich Lagen und Nester zerbrochener und abgerollter Austernschalen einschließt. Über diesem diamantführenden Geröllbett liegen zuerst 1—2' verkalkte Sande, gelegentlich mit kleinen Geröllen und Kies, dann folgen 3—4' gelbliche Flugsande.

Die Diamanten sind klein, im Durchschnitt drei aufs Karat, der größte etwas über 2 Karat. Die typischen Begleiter der Alexanderbay-Diamanten treten hier schon zahlreicher und auch in größeren Körnern in Erscheinung.

Ostsüdöstlich der Ausbuchtung von Peacock-Roadstead und Homewood-Harbour, ca. 1500 m von letzterem entfernt, zieht sich ein diamanthaltiger Strich in nördlicher Richtung bis zum Fuß des Namaquabergs hin. An der Hauptfundstelle liegen auf phyllitischen Schiefen 1—2' grobe Schotter und Kiese, darüber 1—2' weniger grobe Kiese und darauf 1' gelber Sand. Die ganze Ablagerung ist kalkzementiert und schließt Fragmente von Austernschalen ein. Im unteren Teil, besonders in Taschen des Untergrundes, liegen die meisten Diamanten, aber auch in den oberen Kieslagen sind kleinere vorhanden, was immer auf eine Umlagerung schließen läßt.

Östlich der Buchberge nahe dem oberen Weg von Visaghifontein nach Koortdoorn findet man größere Oranjegerölle: sie treten auch in einer flachen Senke zwischen Buchberg und Groot-Derm auf. Dies scheint auf einen alten Oranje-arm hinzuweisen.

### B. Alexanderbay.

Die ausgedehnten Diamantablagerungen zwischen der alten Ruine von Captain James Alexander am Oranjefluß und der eigentlichen Alexanderbay (s. die beigegefügte Karte) verdienen eine besondere Würdigung, um so mehr, als stellenweise Konzentrationen auftreten, die ihresgleichen noch nicht wieder gefunden haben.

Die Untersuchungen wurden an dem ersten Fundpunkte des Gordonsyndikats von mir begonnen und bis zum allgemeinen Schürfverbot der Unionsregierung geleitet und alle Arbeiten beständig kontrolliert und überwacht<sup>1</sup>.

Sämtliche in dem bezeichneten Gelände auftretenden Anreicherungen können ohne Schwierigkeiten von einer ursprünglichen Ablagerung abgeleitet werden, die als die sog. Austernlinie bekannt geworden ist. Ich will hier gleich vorausschicken, daß diese Bezeichnung lediglich eine praktische Bedeutung hatte. Der eigentliche Austernhorizont ist älter als das erste Haupterscheinen der Diamanten an dieser Küste, und nur umgelagerte Austernschalen, vorwiegend abgerollte Deckel, finden sich in dem wenig tiefer liegenden Niveau mit den Diamanten vergesellschaftet. Ich habe auf diese Tatsache bei Besprechung anderer Vorkommen ebenfalls hingewiesen.

#### a) Die „Obere Linie“.

Es ist auffallend, daß sich Diamanten östlich ihrer größten Anreicherungszone nicht vorfinden. Diese schneidet vielmehr unvermittelt ab, wenn wir von ein paar geringfügigen Ausnahmen absehen, die durch später eingetretene Umlagerung veranlaßt wurden.

Ungefähr 800 m nordöstlich des Schürfgrabens Nr. 4 liegen noch einige Reste von Pomona-Quarzit in 57 m (187') Meereshöhe; trotz umfangreicher Schürfarbeiten eines anderen

---

<sup>1</sup> Ich kann auf meine geschichtliche Darstellung verweisen (Reuning 1928). Die von Dr. Merensky in seiner Erwiderung (Mining and Engineering Journal vom 12. Januar 1929 und Mining and Industrial Magazine vom 9. Januar 1929) gegebene Darstellung entspricht nicht den Tatsachen und ist von mir in einer Veröffentlichung mit Anlagen von vier eidesstattlichen Erklärungen meiner Mitarbeiter zurückgewiesen worden, Capetown Juni/September 1929.

Syndikats wurden Diamanten nicht nachgewiesen. Sie stellen sich erst am Ostende des Schürfgrabens ein, und zwar in nie geahnter Menge.

Die Textbeilage Abb. 1 gibt den Verlauf des Striches größter Konzentration wieder.

Man beobachtet nun, daß dieser Strich von Schürfgraben Nr. 4 aus südsüdostwärts etwas ansteigt bis zum nordwestlichen Ausläufer des flachen Phyllitrückens Trig.-Pkt. „Niederkerk“. Hier biegt der Strich nach S, verbreitert sich und läuft praktisch aus. Aufschlüsse in dem eigentlichen Austernhorizont, Taf. XLII Fig. 1, waren erfolglos. Erst am sog. „End-Trench“ wurden wieder Diamanten erschürft. Der Strich dreht hier infolge des flachen Rückens Trig.-Pkt. „Kotze“ nach SW und hat nochmals eine recht ansehnliche Anreicherung in den David Gelb-Claims. Er biegt dann wieder südwärts und ist nicht mehr nachweisbar, nur deuten Funde eines 1,1- und 15,6-Karäters auf dem ehemaligen Kreisfeld Max Jaffe und 310 m östlich davon aufgelesene Fragmente von Austernschalen an, daß er früher dort vorhanden war.

Der ganze diamantführende Strich von Schürfgraben Nr. 4 ab südwärts stellt einen Strandwall dar, hauptsächlich aufgebaut aus Oranjefluß-Geröllen, die durch Oberflächenkalk, gelegentlich auch durch Gips verfestigt sind (Taf. XLII Fig. 2). Wenige abgerollte Austernschalen und Deckel und einige andere Fossilien liegen dazwischen gestreut.

Zwischen den Schürfgräben Nr. 4 und 5 wird dieser Wall unterbrochen. Die nördliche Fortsetzung des an Diamanten sehr reichen Striches liegt von hier ab am östlichen Rand einer typischen Flußschotter-Terrasse und endet mit deren Auslaufen bei Schürfgraben Nr. 12. Dieser Strich schiebt sich sogar noch 50 m westlich von 4b in einer Länge von 130 m vor die sog. Austernlinie, die 15 m nördlich 4 endet. Die Terrasse selbst dehnt sich westwärts aus. Dadurch scheint ein jüngerer Alter der Flußschotter-Terrasse angezeigt zu werden. Diese verläuft ziemlich horizontal, wohingegen die sog. Austernlinie von Nr. 4 (95' ü. M.) bis zu 4f wenig ansteigt; zwischen dem diamanthaltigen Schotterbett in Nr. 4f und Nr. 3 (138') ist bei einer Entfernung von 90 m ein Höhenunterschied von über 30' vorhanden. Von Nr. 3 bis zum „End-



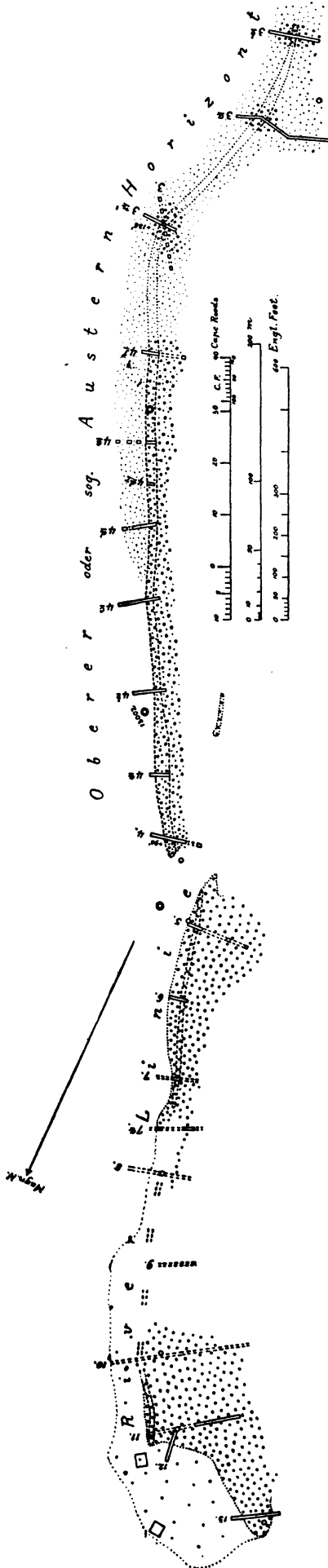


Abb. 1.



Trench“ (148') bleibt die Meereshöhe des Schotterbetts fast dieselbe. Sie fällt dann wieder bei David Gelb's Claim auf ungefähr 130', und auf Jaffe's Kreisfeld liegen die Reste der Austernschalen nur noch 85' ü. M.

Man kann diese verschiedenen Höhenlagen nicht durch lokale Hebungen oder Senkungen erklären, muß vielmehr annehmen entweder, daß Umlagerungen stattgefunden haben, wobei die Diamanten mit den Geröllen stets am vordern Rand der an Transportkraft verlierenden Brandungswelle abgesetzt wurden, oder daß die Brandungswellen, den Geländeverhältnissen Rechnung tragend, verschieden hoch aufgelaufen sind.

Mit ein paar Worten will ich noch auf die Art und Herkunft der Gerölle und Kiese zu sprechen kommen. In der Hauptsache sind die am Aufbau der Strandwälle und Terrassen beteiligten Gesteine vom Oranje herangebracht worden. Sie haben aber durch die aufbereitende Tätigkeit der Brandungswelle mehr Rundung und Auslese erfahren, wodurch die weniger harten Bestandteile mehr zerrieben worden sind und deshalb weniger häufig auftreten. Die Flußschotter-Terrasse läßt im Vergleich zur Austernlinie eine geringe Verschiedenheit im aufbauenden Material erkennen, es treten rötliche Porphyre stärker hervor.

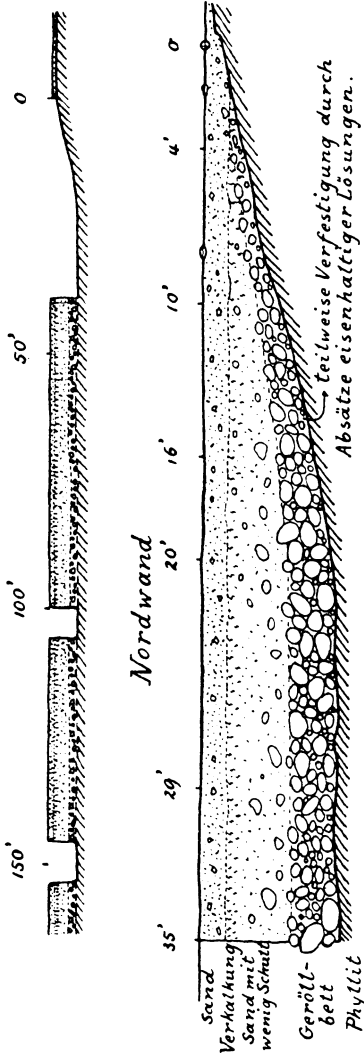
Eine Verfestigung der Schotterpackung hat besonders in der sog. Austernlinie von oben her durch Oberflächenkalk stattgefunden. Streckenweise ist Gipsverkittung vorhanden, und lokal sind unmittelbar auf der Auflagerungsfläche Verkittungen durch Absätze eisenschüssiger Lösungen zustande gekommen. Im übrigen verweise ich auf Wagner & Merensky 1928, S. 17—19.

Die Hauptanreicherung der Diamanten hat sich auf einem ganz schmalen 3—13 m breiten Streifen vollzogen, und zwar an einer brechenden Kante des phyllitischen Untergrundes. Hier verlor die auflaufende Brandungswelle an Transportkraft, die schweren Gerölle lagerten sich ab und begruben zwischen sich etwas Kies, Sand und die Diamanten.

Diese Ablagerungen blieben auf große Längserstreckungen fast ungestört (s. Taf. XLIII Fig. 1 und 2).

Im allgemeinen beträgt die Mächtigkeit der auf dem phyllitischen Untergrund lagernden basalen Schotterschicht

Schürfgraben 5.



† arm \* sehr reich \* wenig Diamanten

Abb. 2.

End-Trench.

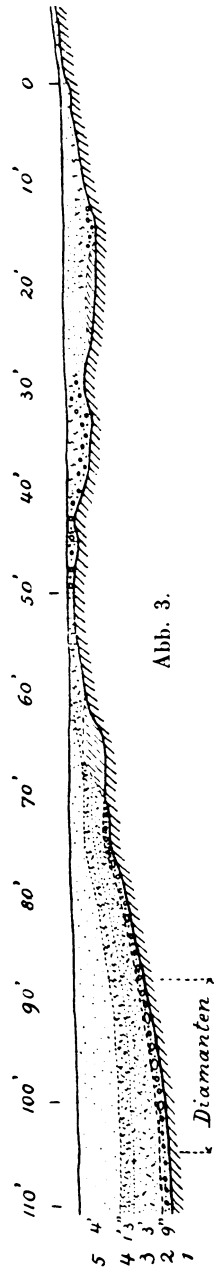


Abb. 3.

Zu Abb. 3:

1. Phyllitischer Untergrund.
2. Geröllbank mit Kies, diamantführend; wenig Bruchstücke von Austernschalen.
3. Sand mit Verwitterungsschutt, nach oben Verkalkung zunehmend.
4. wie 3, stark von Oberflächenkalk durchsetzt.
5. Gelber Sand mit Schutt vermischt, teilweise schichtig.

nur  $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{3}{4}$ '. Dann folgen kleine Gerölle mit Kies und Sand, darauf Schutt von den Hängen mit viel eckigen und kantigen Quarzen untermischt mit Sand. In diesen Schichten sind nur verschwindend wenig Diamanten vorhanden.

Die Konzentrationen im untersten Geröllbett sind verschieden. So z. B. betrug der Diamantengehalt im reichsten Teil der Schürfgräben:

Schürfgraben Nr.	über eine Länge in Fuß	Dias über 10 K.	Dias unter 10 K.	Gesamtdurchschnitt pro Dia	Durchschn. pro cbf mit grob. Geröllen	Durchschn. pro cbf ohne grob. Gerölle
4 a	34'	37 = 740,1	1138 = 2500,4	2,7 K.	8,6 K.	ca. 22 K.
4 d	19	11 = 194,9	779 = 1485,4	2,1 „	5,2 „	„ 13 „
5	13	5 = 67,3	966 = 1190,4	1,3 „	9,4 „	„ 17 „
7	9	11 = 201,6	1135 = 1709,2	1,7 „	14,1 „	„ 24 „
11	10	2 = 22,7	143 = 303,3	2,2 „	5,8 „	„ 8 „

Gesamtdurchschnitt . . . . . pro Diamant = 1,82 K.  
 Durchschnitt d. Dias über 10 K. „ „ = 18,94 „  
 „ „ „ unter 10 „ „ „ = 1,59 „

Im O ist der reiche Strich an den Geländehang angelehnt, westlich des reichen Strichs nimmt der Diamantgehalt der Schotter schnell ab.

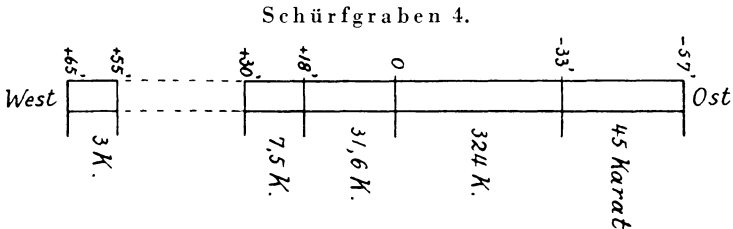


Abb. 4.

In zwei Löchern der Schürfgrabenlinie von Nr. 5, welche 78' bzw. 124' von der Mitte der größten Konzentration entfernt sind (vgl. Abb. 2 oben), wurde über insgesamt 14' Länge nicht ein einziger Diamant gefunden. Der Schürfgraben Nr. 11 westlicher Teil erbrachte auf 154' Länge nur 22 Steine = 21,7 K., der östliche Teil mit 10' Länge dagegen 145 = 326 K. Größere Waschversuche an Nr. 13 waren resultatlos.

Das zeigt klar und deutlich, daß die Hauptkonzentration am östlichen Rand der Ablagerungen und auf einem ganz schmalen Streifen geschah.

## b) Niedere Terrassen.

Die bereits im November und Dezember 1926 von Jul. Gordon (ehemaliger Schürfkreis V. Gordon) und Harry Gelb in der Nähe der Alexanderbay bearbeiteten niederen Schotterablagerungen gehören einer noch z. T. erhaltenen Strandterrasse an. Sie verläuft ungefähr parallel der Küste und liegt ca. 24 m (80') ü. M. Die Schotter und Kiese sind durch Oberflächenkalk teilweise fest verbacken. An Fossilien wurden gefunden: *Patella*, *Cominella*, *Donax rogersi*, *Fisurella* u. a., wovon letztere den Namen *Operculum*-Terrasse eingebracht hat. In der noch zusammenhängenden Terrasse sind die Diamanten ähnlich wie bei der Oberen Linie in den Schottern am ansteigenden Untergrund etwas konzentriert; ganz wenige finden sich aber auch außerhalb. Nach N hin über Harry Gelb's Claim ist die Terrasse nicht mehr zusammenhängend, die Diamanten liegen meist nur in Rillen, Wannen und Strudellöchern der Schiefer (Taf. XLI Fig. 2).

Der Durchschnitt der Diamanten ist 0,7 K., der größte wog etwas über 5 K. Ihre Größe ist im Vergleich mit denen der Oberen Linie erheblich zurückgegangen. Im übrigen aber kann man den Unterschied in Größe, Form und Qualität als die Folge einer natürlichen Klassifikation durch Transport über unebenen Boden ungezwungen erklären.

c) Westlicher Strandwall auf den Feldern  
Dinkel—Kennedy.

Ein ausgesprochener Strandwall parallel der Küste liegt an der Westseite eines ganz niederen Schieferrückens, etwa 35' ü. M. Die Diamanten entsprechen denen von b), treten jedoch in noch geringerer Konzentration auf. Es sind ein paar größere Steine, angeblich bis zu 8 K., in diesem Wall gefunden worden; die Regierung, die jetzt den Abbau in diesen proklamierten „States Diggings“ ausübt, hält Größe und Förderung strengstens geheim.

Im allgemeinen erbrachten meine im Frühjahr 1927 angestellten Untersuchungen schon den Beweis, daß die Obere Linie südwärts ärmer wird und die Größe der Diamanten abnimmt. Bereits am End-Trench beträgt der Durchschnitt nur

noch 0,2 K. auf den Kubikfuß des Schotterbetts und 1,4 K. pro Diamant.

Soweit die Obere Linie noch intakt ist, sind Diamanten kaum im westlich gelegenen Vorgelände ausgestreut worden. Hunderte von Kubikfuß aus Schürfgräben, die an geeignetsten Schotterausbissen und -resten ausgehoben worden sind, erbrachten nicht einen einzigen Diamanten (Taf. XLIV Fig. 1). Es mögen jedoch gelegentlich ein paar vorkommen, gleichwie sie ja auch noch in den niederen Terrassen am Oranjeflusse selbst ab und zu gefunden werden.

Von David Gelb's Claim südwärts ist — wie schon erwähnt — die Obere Linie nur noch andeutungsweise feststellbar. Das wohl ehemals vorhanden gewesene Äquivalent der Oberen Linie ist aufbereitet worden, muß aber schon verhältnismäßig arm gewesen sein, und deshalb finden wir jetzt wenig und kleinere Diamanten im Vorgelände ausgestreut. Sie wurden hier entweder in niederen Strandterrassen oder Strandwällen zurückgeworfen und unter Schottern begraben oder in Rillen und Auswaschungsformen des Untergrunds abgefangen und zugedeckt.

So zeigt sich deutlich, daß die Hauptmenge der Diamanten in einer Zeit, die wenig jünger ist als die Hauptverbreitung der *Ostrea*, der Küste zugeführt worden ist.

## C. Das Sperrgebiet von Südwestafrika.

### 1. Küstenstrich vom Oranje bis Marmora.

Nach den Entdeckungen der im vorigen Abschnitt ausführlich beschriebenen Diamantablagerungen südlich des Oranjeflusses und ihrer engen Beziehungen zum Flusse selbst stand es außer Zweifel, daß auch nördlich desselben große Anreicherungen zu erwarten waren. Die Consolidated Diamond Mines of S.W.A. schickte im Laufe des März 1927 den durch seine Mitarbeit an Kaiser's „Die Diamantenwüste Südwestafrikas“ und durch andere Arbeiten aus jenem Gebiet bekannten Dr. W. Beetz und den Landmesser Dr. Mehl zu einer Besichtigung der Alexanderbay-Ablagerungen. Ich zeigte diesen Herren, ebenso auch Dr. P. Wagner, die gesamten Schürfarbeiten, Pläne, Skizzen und Förderziffern und setzte

ihnen auch meine und unseres gemeinsamen Freundes Klinghardt's Untersuchungen und kartographische Tätigkeit auf dem Nordufer auseinander, die anfangs 1910 infolge der schwierigen Verhältnisse zu einem positiven Ergebnis nicht geführt hatten.

Die 1928 angesetzten Schürfarbeiten erbrachten denn auch den Beweis für reiche Ablagerungen nördlich des Flusses.

Wenngleich in dieser Abhandlung geschichtliche Mitteilungen möglichst eingeschränkt werden sollen, so kann ich an dieser Stelle nicht an den Tatsachen vorbeigehen, die meine späteren Untersuchungen ganz wesentlich beeinflussten. In meinem Bericht an die Deutsche Diamantengesellschaft Lüderitzbucht vom 20. November 1909. S. 4—6. schrieb ich: „. . . Wie schon eingangs dieses Berichtes erwähnt, finden wir Terrassen und Diamanten in enger Verknüpfung miteinander bei Elisabethbucht, . . . im Pomonagebiet . . ., bei Bogenfels, bei Frohe Hoffnung, bei Angras Juntas, bei Chamais. Dies hat Herr Dr. Lotz zuerst für den Norden [die Umgebung von Lüderitzbucht] erkannt und danach seine Theorie aufgestellt. Herr Dr. Lotz nimmt an, daß die Terrassenreste längs der Küste alten Strandterrassen zugehören. Meine Beobachtungen drängen mich aber zu der Annahme, daß außer Strandterrassen Flußschotterterrassen vorhanden und nach dem Osten bzw. Südosten des Sperrgebietes zu verfolgen sind, daß ferner Flußdeltas viele Kilometer landeinwärts sich erstrecken. Diese Beobachtungen will ich jetzt weiter verfolgen, besonders dabei die Zusammensetzung und Diamantführung der Terrassen ins Auge fassen; denn daß die Terrassen Diamanten führen, wenigstens bei Bogenfels, ist jetzt erwiesen . . . [Hier folgen einige Details.] Ich bin vor vielen Wochen schon zu der Vermutung gekommen, daß der Oranjefluß früher sein Mündungsgebiet vielleicht bedeutend weiter nördlich gehabt hat, etwa bei Buntfeldschuh, daß er in früheren Zeiten vielleicht vom Oranjeknie ab oder auch weiter oberhalb bzw. unterhalb dieser Stelle in nordwestlicher Richtung dem Meere zugeflossen ist. Es wäre auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß mehrere Mündungsarme ein größeres Delta umfaßt haben, daß später dann durch Hebung der Küste der Fluß langsam oder auch sprungweise seine Mündung verlegt hat. Es würden danach die Diamanten nicht allein aus Strandterrassen, sondern auch aus direkten Flußablagerungen stammen, die jetzt zum großen Teil aufbereitet worden sind, beide Terrassen haben gemeinsam, daß der Ursprung der Diamanten oranjeaufwärts zu suchen ist.“

Die im Dezember 1909 zur Aufklärung der Verhältnisse im südlichen Sperrgebiet und am Oranje in Gemeinschaft mit Herrn Klinghardt unternommenen Expeditionen konnten infolge großer Transport- und Wasserschwierigkeiten in vollkommen unbekanntem Gelände nur einen orientierenden Zweck haben. Es galt einmal, Anhaltspunkte zu gewinnen, ob versprechende Ablagerungen vorhanden oder zu erwarten und in welcher Weise Schürfarbeiten unter den schwierigen Verhältnissen zu organisieren



sind. Dann aber sollten möglichst viel Routenaufnahmen zur Herstellung einer Übersichtskarte (Sprigade & Lotz 1913) dieses unbekanntes Gebietes gemacht werden. Am 2. Januar 1910 erkundeten wir morgens mit dem Bur Giel Louw, der damals bei Sandkraal wohnte, die Mündung des Oranje. Weiter besagt meine Tagebucheintragung (Nr. 4 S. 71): „Mittags mit den Herren [von Sandkraal aus] in direkt nördlicher Richtung ca. 5 km ins Land hineingeritten. Überall Ablagerungen des alten Oranje-flusses, Terrassen, Flußschotter und Sande, Modder. Herr Klinghardt und ich kamen zu dem Schlusse, daß man hier unbedingt bis zum festen Felsboden die Terrassen untersuchen lassen muß. Nach Klinghardt gehen diese Ablagerungen weit nach dem Norden hin, ca. 15 km. Wir werden höchstwahrscheinlich Louw beauftragen, einige Schächte durch die Terrassen zu treiben; den Aushub wollen wir dann später entweder selbst untersuchen oder untersuchen lassen. Wenn der Oranje früher Diamanten geführt hat, dann müssen solche auch in den alten Ablagerungen zu finden sein.“

Giel Louw hat den ihm damals erteilten Auftrag ausgeführt. Seine (von der D. D.-G. bezahlten) Schürfschächte sind 1928 gelegentlich der neuen Schürfarbeiten der Cons. Diamond Mines aufgefunden worden — einer lag nur 60 m von dem reichen Diamantstrich entfernt. Weder Klinghardt noch ich selbst konnten jemals wieder nach dem Oranje zurückkehren. Durch die im Februar 1910 einsetzende Hetze der Südwestler gegen die Deutsche Diamanten-Gesellschaft und die Deutsche Kolonial-Gesellschaft für Südwestafrika mußten sich beide dem Kolonialamt beugen. Die neuen sog. Maiverträge (7. Mai 1910) aber machten es notwendig, zunächst die bereits diamantfündigen Gebiete durch umständliche Belegung vieler Tausende von Schürffeldern von Hottentottenbucht über Lüderitzbucht, Bogenfels bis Marmora zu sichern. Auf die Resultate der dabei ausgeführten Untersuchungen komme ich noch zurück. Die sog. Halbscheids-Gesellschaft, der das übrige Sperrgebiet zur Explorierung zufiel, konnte aber, weil der Fiskus die von ihm einzuschießende Kapitalhälfte vom Reichstag nicht rechtzeitig anforderte, erst kurz vor dem Krieg gegründet werden, trat also nicht mehr in Aktion. Bei dem nach dem Kriege unter politischem Druck geschehenen Verkauf des Besitzes der Deutschen Diamanten-Gesellschaften fiel das ganze Sperrgebiet mit allen seinen Möglichkeiten als reife Frucht in den Schoß der Consolidated Diamond Mines of South-West Africa.

Die Diamantablagerungen unmittelbar nördlich des Oranje-flusses (s. beigelegte Karte) liegen in einem bis zu 120 m breiten Streifen, der in einem Abstand von 2—3 km ungefähr parallel zur Küste verläuft. Dieser Streifen entspricht nicht der sog. Austernlinie von Alexanderbay, sondern er gehört einer jüngeren marinen Strandterrasse an. Ich verdanke Dr. S. H. Haughton einige Angaben über die Art und das geologische Alter der Ablagerungen. Nach ihm handelt es

sich bei der Hauptterrasse um einen Horizont, der zwischen dem *Operculum*-Bett und dem westlichsten Strandwall (Kennedy's Horizont) von Alexanderbay einzuordnen ist. Unweit des Oranjeflusses, nördlich Wimpel 9, haben wir (nach S. H. Haughton) folgendes Profil:

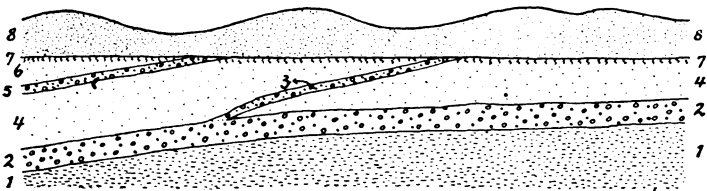


Abb. 5.

1. Meeressand; 2. Main Terrace, diamanthaltig; 3. Intermediate Terrace, nicht diamantführend; 4. Terrestrischer Sand; 5. Advanced Terrace, keine Diam.; 6. Terr. Sand; 7. Verkalkte alte Oberfläche; 8. Rezenter Sand, Dünen.

Ein dem Austernhorizont von Alexanderbay entsprechender Horizont ist nördlich des Flusses ebenfalls festgestellt worden, aber er führt keine Diamanten. (Ich wies oben wiederholt darauf hin, daß der sog. Austernhorizont älter ist als das erste Erscheinen der Diamanten.)

Nordwärts ist die in geringer Meereshöhe gelegene diamanthaltige Terrasse bis jetzt auf große Längerstreckung nachgewiesen worden, was bei der gleichartigen Beschaffenheit der Küste nicht verwundert. Nur werden die Untersuchungen und auch der Abbau gegenüber Alexanderbay durch die oft mächtige Sandbedeckung erschwert.

Die Qualität der Diamanten ist die gleiche wie südlich des Flusses, ebenso auch die durchschnittliche Größe. Der größte bisher gefundene Stein wog 246 K.

Es ist wahrscheinlich, daß oberhalb des *Operculum*-Betts und unterhalb des Austernhorizontes noch Zwischenterrassen auftreten, welche Diamanten enthalten; sie können aber mehr flächenhaft ausgestreut sein. Dafür sprechen die Aufschlüsse bei Uub-Vley. Nach Haughton ist zwischen dieser und der See eine Terrasse entwickelt, 12 m ü. M., mit *Donax rogersi*. Der *Donax*-Horizont ist aber älter als das *Operculum*-Bett, das bei den „Cliffs“ und auf Jul. Gordon's Claim diamanthaltig ist.

Diese niederen Horizonte sind bereits bis über Kerbe-Huk hinaus (s. Karte des Sperrgebiets, Sprigade & Lotz 1913) nachgewiesen worden. Sie müssen auch der gleichartigen Beschaffenheit der Küste nach zu urteilen an der nördlich davon gelegenen Küste westlich der in der Sperrgebietskarte eingezeichneten Tafelberge (Pomona-Quarzit) bis zur Pantherhuk vorhanden sein.

Bei Chamais selbst haben ausgedehnte frühere Schürfarbeiten nicht einen einzigen Diamanten erbracht. Es mag sein, daß die von NO kommenden Reviere Störungen in dem normaler Weise zu erwartenden Verlauf der Küstenablagerungen hervorgerufen haben.

Das südlichste von mir Ende Februar 1911 nachgewiesene Diamantvorkommen liegt in einem Kessel, ca. 5 km südlich des Südost-Grenzbakens der Farm Marmora und 2 km östlich des Südendes der großen Lagune. Hier wurden 6 Diamanten mit 1,64 K. gefunden, der größte etwas über  $\frac{1}{2}$  K.

## 2. Marmora bis zur Südgrenze der Bogenfelsfelder.

In diesem Gebiet wurden Diamanten in bauwürdiger Menge vorzugsweise in den Tälern und Wannen gefunden, wo sie durch vielmalige Umlagerung und Transport konzentriert worden sind. Der maschinelle Abbau auf Frohe Hoffnung während des Jahres 1912 ergab einen Gesamtdurchschnitt von 5,69 Steine pro Karat. Hier sowohl wie in den südlich gelegenen Kahlefeldern erreichten einige Diamanten über 4 K.

Die marinen Ablagerungen zu Buntfeldschuh (nach W. Beetz miocän; Kaiser 1926, Karte 3) enthalten nur sehr wenig Diamanten; aus der zweituntersten Achatgeröllbank wurde ein Stein mit knapp  $2\frac{1}{2}$  K. und zwei kleinere Steine ausgewaschen. Es ist von Interesse, daß E. Kaiser und W. Beetz einen südlich von Buntfeldschuh in südwestlicher Richtung auf Marmora zu verlaufenden Schotterstreifen als Flußablagerungen auffassen. Auf den in der westlichen Verlängerung dieses Striches liegenden Kahlefeldern Nr. 26 und 30 und auf den nördlich anschließenden Klinghardt-Feldern wurden Diamanten festgestellt. Ebenso sind Diamanten auf der großen westlich und nordwestlich der Buntfeldschuhkante vorgelagerten Fläche nachgewiesen worden, Durchschnitt 4,5 Steine pro Karat.

### 3. Bogenfels bis Pomona einschließlich.

Ich kann bezüglich der geologischen Verhältnisse, insbesondere der tertiären Ablagerungen und der durch die Vorgänge des ariden Klimas bewirkten Umlagerungen und Konzentrationen, auf E. Kaiser's Diamantenwüste verweisen. Einige Tatsachen, soweit sie für die Frage nach der Herkunft der Diamanten von Bedeutung sind, sollen hier ausführlich besprochen werden.

In den tief gelegenen Flächen bei Bogenfels, in denen der erste Abbau umging, sind bisweilen sehr starke Konzentrationen vorhanden gewesen. Der Gesamtdurchschnitt der hier in 1912 maschinell geförderten Diamanten betrug 4,95 Steine pro Karat; darunter befanden sich einige größere Steine bis zu 22 K.

Die Schotter der hochgelegenen Terrassen östlich von Bogenfels, denen ich 1910/11 ganz besondere Aufmerksamkeit schenkte, betrachtete ich damals schon als durch Flüsse vom Inland herangebracht, zog aber für die flächenhafte Ausdehnung die Mithilfe des sich stetig zurückziehenden Meeres [Deltabildungen] in Betracht (Lotz 1913). Die umfangreichen Untersuchungen von Kaiser und Beetz haben aber ergeben, daß eine Mitwirkung des Meeres nicht vorliegt.

In den westlich der Eisenkieselklippenbake etwa 160 m ü. M. anstehenden Schottern (nach Beetz höchster Strandwall aus Quarzitschottern mit Achatgeröllen) und in Einsenkungen und Taschen des Dolomitrückens südöstlich davon wurden im Februar 1911 fast nur größere Diamanten gefunden, 1—2 Steine pro Karat. In einer dieser Einsenkungen fanden wir zwei nahezu gleichgroße Bruchstücke eines Diamanten, die zusammenpaßten und fast 2 K. wogen. Es deutet dies darauf hin, daß der Diamant an dieser Stelle abgefangen und durch rauhe Behandlung zerbrochen wurde; jedenfalls können die beiden Hälften nicht durch Wind herantransportiert worden sein.

Gehen wir nun auf der Hochterrasse nordwärts, so gelangen wir im Bergbaufeld Bogenfels 21, in der Nordhälfte von B. 12 und im südlichen Teil von Granitberg 15 in ein Schottergebiet, das durch Gerölle aus dem Klinghardt-Gebirge schon früh aufgefallen war. Die Schotter haben eine dicke Zersetzungsrinde und manchmal ist nur ein kleiner frischer

Kern erhalten geblieben. Die Höhe über Meer beträgt zwischen 190 und 204 m. In meinem Bericht an die Deutsche Diamantengesellschaft vom April 1911 S. 4/5 schreibe ich: „Wenn auch nur wenig Diamanten gefunden wurden, so konnten wir feststellen, daß sie unter den Schottern und über den die Schotter unterlagernden Tonen in der dünnen Zwischenschicht vorhanden sind.“ Sie liegen also im untersten Teil des Schotterbetts unmittelbar auf zersetzten Schiefen, die dem hier weitverbreiteten Hauptdolomit zugehören. Es wurden beim Waschen und Suchen 15 Diamanten mit 3,22 K. — das entspricht 4,7 Steine pro Karat — und außerdem ein paar größere gelbliche Zirkone mit gerundeten Ecken und Kanten, aber noch gut erkennlicher Kristallform gefunden. Dieses Resultat führte zur Belegung des ganzen Schotterkomplexes. Die Entfernung vom Meere beträgt rund 13 km.

Die damals notwendige schnelle Prospektierung und Belegung von Feldern ließ weitere Untersuchungen nicht zu (Kaiser 1926, Bd. II, S. 19).

Es soll noch erwähnt werden, daß genau 3 km östlich des Nordosteckpunktes von Bergbaufeld Bogenfels 21 auf der Schotterterrasse des von der Quellkuppe im nördlichen Klinghardt-Gebirge kommenden Reviers ein Diamant mit  $\frac{1}{3}$  K. gefunden worden ist; Entfernung von der See = 14 km, Höhe über Meer = 214 m.

Von der Ostecke des Bergbaufeldes Gabis Nr. 1, genau 3,2 km in Richtung auf den Peilpunkt des Granitrückens Gabis, fand Klinghardt (20. Januar 1911) in einer der vielen talartigen Einsenkungen im Hauptdolomit einen kleinen Diamanten; Höhe 220 m über Meer, 13 km von der See (vgl. Sperrgebietskarte Blatt 5).

An der Ostgrenze des Pomona-Gebiets liegt die Höhe 267. Am südlichen und südöstlichen Fuß dieses Dolomitrückens, nur 2—300 m vom Baken, wurde beim Trockensieben des Kiesel ein herzförmiger Diamant, beim Absuchen ein Oktaeder von ca.  $\frac{1}{3}$  K. und ein kleiner fleckiger Kristall gefunden; 225 m ü. M. Wenngleich über dieses von der Nordostecke des Granitbergfeldes kommende Dolomitplateau ein Strich von vereinzelt großen Dünen hinwegzieht, so halte ich einen Windtransport der Diamanten von SW her für ausgeschlossen,

sie wären längst in den vielen Rillen und talartigen Vertiefungen des Dolomites abgefangen worden. Ihre Herkunft kann kaum von SW, sondern muß vom Inland her erfolgt sein. Ich werde dies weiter unten begründen.

In dem westlichen Teil des Gebietes der Bogenfelsfelder sind die größten Konzentrationen von Diamanten in den Tälern und Niederungen gefunden worden; oftmals lagen die Diamanten mit nur ganz wenig Kies auf dem paläozoischen Untergrund. Daneben aber sind niedere Terrassen (vgl. oben S. 792), die von Kaiser und Beetz als postmiocäne Flußschotter aufgefaßt werden, mit Erfolg abgebaut worden.

Südlich und nördlich von Station Granitberg der Betriebsbahn lagen die alten Wanderfelder IV—I an Stellen starker Konzentration. Östlich angrenzend W. IV befindet sich die erste berühmt gewordene Fossilfundstelle. Nördlich W. III sind Reste von prämiocänen Flußschottern und entlang der Bahn — im Teufelstal — bis südwestlich des Granitbergs Reste von postmiocänen Flußschottern vorhanden. In Kaiser 1926, Bd. II, S. 37 teilt Beetz bezüglich der die Schotter zusammensetzenden Gesteine mit, daß häufig Quarzporphyre (und dunkle Porphyre) als Gerölle vorkommen, die innerhalb des kartierten Gebietes nirgends anstehend beobachtet werden konnten. In den anscheinend umgelagerten Flußschottern bFa nördlich des Wanderfeldes I, längs des alten Wegs, scheinen noch weitere Gerölle fremder Herkunft vorhanden zu sein, die vielleicht auf Zufuhr von Material vom Oranjefluß hinweisen könnten (vergl. S. 814).

Nördlich des Granitbergs liegen die reichen Diamantvorkommen der Lüderitzfelder und von Pomona. In den abgeschlossenen Wannen des Hexenkessels (+20 ü. M.), der südlichen Fortsetzung des Idatals (Lüderitzfelder I u. II, +6 m ü. M.), des Idatals und des südlichen Scheibetals ist viel Material aus den östlichen Gebieten herangebracht worden. Von einem weiteren Transport nach W war es durch den von Schwarzenfels der Küste entlang ziehenden Gneisrücken geschützt. Aber das Material unterlag der vielfachen Aufbereitung und Umlagerung durch die Faktoren des ariden Klimas, wodurch Verdünnung und andererseits Konzentration des Diamantgehalts bewirkt wurde.

## 4. Pomona bis 26. Breitengrad.

Vom mittleren Pomonagebiet aus treten die diamant-haltigen Ablagerungen vorzugsweise in Wannen und tal-artigen Senken auf. Die Hohlformen der Wannen-Namib, die in den im kristallinen Grundgebirge eingemuldeten alt-paläozoischen Sedimenten herausgearbeitet worden sind, und die in den Gneisen herausmodellierten talartigen Senken sind die Konzentrationsorte der schwer zerstörbaren Produkte der Verwitterung und Aufbereitung geworden. In ihnen finden wir die bauwürdigen Anreicherungen von Diamanten. Dabei stellt es sich heraus, daß die Durchschnittsgröße der Diamanten, nordwärts gehend, stetig abnimmt, wengleich auch gelegent-lich Diamanten von ein paar Karat noch gefunden werden.

Eine Ausnahme machen Ginnestal und Grillental, wo post-miocäne Flußschotter anstehen, und wo auch im Durchschnitt größere Diamanten erschürft worden sind.

Durchschnitt der Gesamtförderung der Jahre 1911/12:

Felder	1911	1912
	Dia. pro K.	Dia. pro K.
Köln, 10 km nördlich Elisabeth-Bucht. . . . .	5,14	—
Weiß V u. I, 15 km nördlich Elisabeth-Bucht . . . . .	—	5,19
Dresden, südlich Lüderitzbuchter Eisenbahn . . . . .	—	5,40
Lübeck, nördlich                   "                   " . . . . .	6,18	6,44
Hamburg, 6 km nördlich Lübeck . . . . .	7,97	8,57
Danzig, 13 km nördlich Lüderitzbucht. . . . .	—	7,94

Diese Regel gilt ganz allgemein.

Es soll noch erwähnt werden, daß Diamanten auf Possession-Island erschürft und im Lüderitzbuchter Hafen gebaggert worden sind.

## D. Gebiet nördlich des 26. Breitengrades.

## 1. Sperrgebiet bis Empfängnisbucht.

Der große bei Elisabethbucht beginnende Dünengürtel kreuzt die Lüderitzbuchter Eisenbahn zwischen den Stationen Kolmannskuppe und Grasplatz in einer Breite von ca. 6 km. Er zwängt sich zwischen der nördlichen Lüderitz-Bucht und den Kowisbergen durch und verbreitert sich dann ganz be-

deutend, so daß er nach Zusammenschluß mit dem Tiras-Dünengürtel von Hottentottenbucht bis wenige Kilometer westlich der Namibrand-Farmen Namtib—Koimasis reicht, das sind 120 km Breitenerstreckung. Dieser Dünengürtel zieht sich nun in wechselnder, aber immerhin großer Breite — manchmal von niederen Gebirgszügen und im Gürtel selbst tot laufenden, vom Namibrand kommenden Revieren unterbrochen — bis zum Kuisib hin. Dieser periodisch fließende Fluß ließ das wandernde Sandmeer nicht auf sein Nordufer übertreten, nur im flachen Unterlauf konnte er die Sandmassen nicht mehr bezwingen, so daß sie hier in einem schmalen nur 5—6 km breiten Gürtel den Fluß überschreiten und bis zum Swakop hinziehen.

Dieser große Sanddünen-gürtel hat nördlich von Lüderitzbucht bis Empfängnisbucht den ganzen Diamantenstreifen überschüttet (Reuning 1912, Karte). Nur die vorspringenden Huks und das angrenzende Gelände sind fast frei von Sandbedeckung; so bei Sattelhügel, Spencerbucht, Osterklippen. Von der Wasserstelle Meob (Mündungsgebiet des Tsauchab) tritt der Dünengürtel zurück und läßt einen im Durchschnitt 10 km breiten Küstenstreifen frei. Nördlich der Empfängnisbucht schließt er sich wieder an die Küste an.

In diesem von Sand entblößten Gelände liegen die Diamanten in den talartigen Senken und am Rande von Lagunen in geringer Meereshöhe. Konzentrationen, die hauptsächlich durch den Wind bewirkt worden sind, finden sich an Geländewellen oder — wie im Gebiet zwischen Meob und Empfängnisbucht — an den ganz flachen Hängen der etwas herausragenden Diabasgänge.

Hatten wir schon beim Feld Danzig einen Durchschnitt von 7,94 Diamanten pro Karat, so wird ihr Durchschnitt bei Spencerbucht ungefähr 10 aufs Karat. Nach F. W. Voit (1910) ist der Durchschnitt der Diamanten von den nur 45 km nördlich liegenden Feldern bei den Osterklippen etwas größer. Wahrscheinlich ist dies dem Umstand zuzuschreiben, daß zwischen den sehr steil stehenden Schieferrippen größere Steine abgefangen worden sind.

In dem Gebiet von Meob—Empfängnisbucht wurden die höchsten Konzentrationen längs der östlichen Lagunenteile



und Pfannen und in dem dünenfreien Dreieck nördlich der Charlottenfelder gefunden. Die größeren Diamanten liegen mehr westlich, am Rande der Pfanne — der Diamantkies (Gravel) enthält hier auch mehr Achate —, die kleineren liegen östlicher bis zum Dünengürtel. Auch von S nach N beobachtet man ein Abnehmen der Größe. Diamanten mit wenig über 1 K. treten ganz vereinzelt auf, solche von  $\frac{1}{2}$ —1 K. sind selten; ca. 2—10% der Gesamtmenge liegen zwischen  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  K.; der Gesamtdurchschnitt der Diamanten zwischen Nora-Kuppe und Schwarze-Kuppe beträgt ungefähr 7 aufs Karat, nördlich davon bis zum Querdünengürtel 8—10 pro Karat und zwischen Empfängnisbucht-Wasser und der Bucht 12 aufs Karat.

Die Mitteilung von Voit (1910), daß die Splitter und fleckigen Diamanten auf den Nordfeldern zahlreicher sind als im Sperrgebiet, hat er später dahingehend berichtigt, daß die Diamanten der beiden Gebiete doch nicht so verschieden seien, als er früher angenommen habe. — A. Schertel, der im Auftrage der Deutschen Kolonial-Gesellschaft für Südwestafrika mehrere Monate im Gebiet von Meob bis Empfängnisbucht verweilte, berichtet (April 1910), daß die größeren Steine häufig Bruchstücke sind. Das aber läßt sich durch Transport erklären.

## 2. Empfängnisbucht bis Kunene.

Es wurden wiederholt Schürfungen im Gebiet von Walfischbucht ausgeführt, bis jetzt aber sind Diamanten noch nicht einwandfrei nachgewiesen worden.

Dagegen wurde Ende Mai 1910 ein  $3\frac{3}{4}$  karätiges vollkommen klares gelbliches Rhombendodekaeder südlich der Mündung des kleinen Omarurufusses gefunden. Die Fundstelle liegt am Abhang einer niederen Strandterrasse, ungefähr 150 m vom Strand. Weitere allerdings nur oberflächliche Schürfungen verliefen resultatlos.

Im Kaokofeld sollen wiederholt Diamanten gefunden worden sein. Zur Prüfung untersuchte ich die mir bezeichnete Gegend, und zwar den Küstenstrich zwischen Hoarusibmund und dem Guanokap. Hier sind mehrere Strandterrassen-Niveaus vorhanden, die vorwiegend aus Schottern von Melaphyren und Porphyren der Kaokoformation (= Obere Karroo) bestehen. Viel Achatgerölle von der Größe einer Nuß bis zu

Kürbisgröße liegen dazwischen. Bei den immerhin schon umfangreichen Arbeiten wurde nur ein kleines klares Rhombendodekaeder von  $\frac{1}{5}$  K. in der 15-m-Terrasse erschürft. Trotz aller getroffenen Vorsichtsmaßregeln und Überwachung der Arbeiten ist der Fund als nicht einwandfrei zu bezeichnen.

Anhangsweise mag noch erwähnt werden, daß auch nördlich des Kunene zwischen Port Alexandre und der Coroca-Mündung zwischen den Dünen und dem Meer Diamanten gefunden worden sein sollen. Die Angaben aber sind zu bezweifeln (Range 1920).

## II. Die Entwässerungssysteme zum Atlantischen Ozean und ihre Beziehungen zu Primärvorkommen.

### Allgemeine Betrachtung.

Die Frage nach der Herkunft der Küstendiamanten wird durch den sich vom 31.—24. Grad südlicher Breite erstreckenden diamantführenden Küstenstreifen praktisch in zwei Teile zerlegt. Der erste behandelt die Möglichkeit der Herkunft aus westlicher Richtung, wobei plutonische Gesteine, die an der heutigen Küste oder im Meere liegen sollen, als Träger der Diamanten gelten müßten; die zweite Teilfrage findet ihre Lösung in dem Nachweis der Zufuhr von Diamanten aus dem Inland bzw. aus inländischen Plutoniten durch die in alter oder junger Zeit gegebenen Transportwege der Flußsysteme, die dem Atlantik zugehören.

Ich will eine kritische Prüfung der zur ersten Teilfrage in Beziehung stehenden Möglichkeiten zurückstellen (Abschnitt IV) und zuerst Tatsachen bringen, die einen inländischen Ursprung beweisen. Und zwar werde ich von S nach N gehend die Flußsysteme behandeln, deren Material in den diamantführenden Ablagerungen anzutreffen ist. Die Ausbreitung und Aufbereitung dieses Materials längs der Küste wird, soweit es für die Konzentrationen von Bedeutung ist, später besprochen werden.

### A. Flußsysteme im Namaqualand.

#### 1. Oliphantsriver.

Der Oliphantsriver mit seinen Nebenflüssen hat ein verhältnismäßig ausgedehntes Einzugsgebiet, das sich — von ein paar kurzen Küstenflüßchen abgesehen — von Clan William

über Ceres, die Roggeveld-Mountains, Calvinia, von da nordwärts bis zum 30° südlicher Breite, diesem entlang zum 19° östliche Länge bis zum Bushmanland, dann südwärts über Kliprand, Nieuwerust und von da westwärts zum Meere ausdehnt; vgl. Geol. Map of the Union of South Africa 1925, Blatt 3.

In diesem großen Gebiet sind bisher weder Diamanten noch Kimberlite gefunden worden. Das nächste Kimberlitvorkommen liegt 19 km südöstlich von Sutherland im Einzugsgebiet des Zakrivers, der mit dem Hartebeestriver bei Kakamas den Oranje erreicht.

Obwohl Gerüchte über Diamantfunde im unteren Oliphantsriver immer wieder auftauchen, sind bis jetzt einwandfrei bewiesene Funde nicht gemacht worden. Alle Untersuchungen an Flußterrassen von Klaver abwärts, ebenso solche in der weiten Knechtsvlakte nördlich von Van Rhynsdorp blieben erfolglos. Die unter meiner Leitung ausgeführten sehr umfangreichen systematischen Schürfarbeiten am unteren Fluß kurz vor, und in den Strandterrassen unmittelbar nördlich seiner Mündung haben ein vollkommen negatives Ergebnis gehabt (Reuning 1931b).

Mithin kann man eine Streuung von Diamanten vom Oliphantsrivermund aus als ausgeschlossen betrachten.

Die kurzen Reviere bei Karoetjeskop können für einen unmittelbaren Bezug von Diamanten aus Primärvorkommen nicht in Frage kommen (vgl. S. 4). Wahrscheinlich hat die N—S gerichtete Meeresströmung einen Transport längs der früheren Küste bewirkt<sup>2</sup>.

## 2. Groenriver.

Am Groenriver-Mund sind Diamanten gefunden worden, aber auch Begleitgesteine, die sich von denen bei Alexanderbay nicht unterscheiden. Trotzdem aber besteht die Möglichkeit, daß dieser relativ kurze Küstenfluß selbst Diamanten aus dem Inland zur Küste transportiert hat, denn seine östlichsten

<sup>2</sup> Der Benguellastrom liegt weiter draußen. Entlang der Küste verläuft eine Strömung nach S, die zu gewissen Jahreszeiten sehr stark ist und die Aufpeilung von Oranje-Driftholz — Taf. XLIV Fig. 2 — bis weit südlich der Mündung veranlaßt.

Zuflüsse kommen von der Wasserscheide bei Banke am Rand des Bushmanland-Plateaus, wo schwach diamanthaltige Kimberlite erschlossen worden sind.

Die übrigen Küstenflüßchen: Bitter River, Spoeg River und Zwart Lintjes River kommen als Diamantenzubringer nicht in Betracht.

### 3. Buffelsriver.

#### a) Charakter der Buffelsriver-Diamanten und die Aufsuchung des Ursprungs.

Der Unterschied im Charakter der Diamanten vom Buffelsriver-Mund und von Alexanderbay wurde zuerst von dem Gouvernements-Valuator A. W. Powell (Capetown) erkannt, mit dem ich schon im März 1927 die Möglichkeiten eines verschiedenen Ursprungs beider Charakterarten diskutierte.

Wenn auch das Fehlen der großen gelben Oktaeder bei Kleinzee vielleicht durch eine beim Transport stattgefundene Klassifikation erklärt werden konnte, so sprachen der große Prozentgehalt von eisblumenartigen kleinen Diamanten (sog. frosted stones), die bei Alexanderbay fast vollständig fehlen, und die auffallend große Menge von blauweißen (sog. Blue Whites) und auch von stark abgerollten Diamanten zugunsten einer Herkunft, die mit derjenigen der Alexanderbay-Diamanten wenig gemeinsam hatte.

Um nun ein geeignetes Arbeitsgebiet ausfindig zu machen, in welchem ich Diamanten im Inland erwarten konnte und das andererseits mit den Küstenablagerungen in einer unzweideutigen Beziehung steht, unternahm ich vom Juli bis November 1928 ausgedehnte Reisen, die mich von der Küste bis Prieska kreuz und quer durch das Namaqualand und Bushmanland brachten. Im östlichen Bushmanland konnte ich so durch die mir sehr wertvolle Unterstützung der Brüder Charles und Willie Jeppe von Kenhardt eine große Anzahl von Kimberlitvorkommen und benachbarter, schwach diamanthaltiger fluviatiler Ablagerungen feststellen, die aber im Einzugsgebiet des Oranjeflusses liegen und weiter unten Berücksichtigung finden sollen.

Im westlichen Bushmanland untersuchte ich — den in meiner geschichtlichen Darstellung (Reuning 1928) erwähnten Gerüchten nachgehend — das obere Einzugsgebiet des Buffelsrivers und seines Nebenflusses, des Papkuilsrivers, nördlich und südlich von Gamoep, wo bereits 1910 von dem Landmesser J. G. W. Leipoldt eine Anzahl Melilithbasalt-Durchbrüche erkundet worden waren, die A. W. Rogers (1912) zusammen mit den geologischen Verhältnissen jener Gegend ausführlich beschrieb.

Da die Melilithbasalte einerseits gewisse verwandte Merkmale mit den Kimberliten aufweisen, und beide Gesteinstypen im Sutherland- und Heidelberg-Distrikt (Cape Province; Rogers & Du Toit 1904, Harger 1921) miteinander auftreten, da andererseits der eigenartige Charakter der Diamanten von Buffelsriver-Mund auf ein besonderes Ursprungsgebiet hinzuweisen schien, lag es nahe, der näheren Umgebung von Gamoep besondere Aufmerksamkeit zu schenken und nach Kimberliten zu suchen.

#### b) Die Kimberlitprovinz des Bushmanlandes.

Wenngleich meine Untersuchungen in 1928 und im ersten Halbjahr 1929 erfolglos blieben, so nahm ich sie nach dem Internationalen Geologenkongreß wieder auf.

Im September bereits gelang mir der exakte Beweis für das Vorhandensein von Diamanten in Schotterterrassen des Buffelsrivers, 300 m unterhalb der Einmündung des Papkuilrivers (875 m ü. M.). In der Folgezeit wurden eine Anzahl kleiner wie auch ausgedehnter Kimberlit-Pipes und eine Fissure festgestellt, von denen eine Pipe (zu Boschieslaagte) als diamantführend nachgewiesen werden konnte<sup>3</sup>.

Obwohl nur wenige Diamanten erschürft worden sind und die Bauwürdigkeit nicht in Frage kommt, so entspricht der Charakter der Steine doch ganz denen vom Buffelsriver-Mund. Die beiden größten Diamanten wiegen 1,6 und 1,5 K.

Damit ist der Nachweis einwandfrei erbracht, daß in Terrassenresten im Oberlauf des Buffelsrivers Diamanten vorkommen und daß ferner am Rande des Bushmanland-Plateaus und im oberen Einzugsgebiet des Buffelsrivers eine ausgedehnte Kimberlit-Provinz liegt, in welcher die unter terrestren und Süßwassersedimenten tief begrabene Füllung einer Pipe zwar sehr arm ist an Diamanten, aber mit Bestimmtheit Diamanten enthält (Reuning 1931a).

---

<sup>3</sup> Ich muß dankbar erwähnen, daß ich große Unterstützung durch den in jener Gegend sehr ortskundigen Farmer John Studer fand, ebenso auch durch seinen Sohn, den Lehrer John Studer von Kakamas und durch seinen Schwiegersohn Hennie van Niekerk.

### c) Der Fluß als Transportweg zur Küste.

Das große Gefälle des Buffelsrivers und seiner Zuflüsse im Oberlauf ließen Ablagerungen nicht oder nur an geschützten Stellen zustandekommen. Nahezu das gesamte Material ist abtransportiert worden. Erst im Mittellauf unterhalb der Spektakel-Mine wird das Gefälle schwächer, das Tal breiter, und hier stoßen wir auf die ersten Reste ausgedehnter Schotterterrassen, die sich dann abwechselnd auf der einen oder andern Seite des Flusses bis zu seiner Mündung vorfinden.

Ungefähr 8 km unterhalb der Spektakel-Mine, auf der Westseite des Flusses, im sog. Komaggas-Reservat, wurden schon anfangs September 1929 Diamanten erschürft. Ich besichtigte damals dieses und auch das nachher zu besprechende Vorkommen weiter abwärts und konnte mich überzeugen, daß kalkzementierte Schotter ca. 12 m (40') über dem heutigen Flußbett und 210 m (670') ü. M. liegen, die denen von Kleinzee durchaus ähnlich sind. Zeitungsnachrichten (Cape Argus vom 29. August 1930) und private Mitteilungen bestätigen, daß dort neue Diamantfunde gemacht worden sind.

Unterhalb der Umbiegung des Flusses nach W. auf dem Südzipfel der Farm Staanhoek wurden ebenfalls im September 1929 Diamanten nachgewiesen. Auch hier handelt es sich um kalkzementierte Flußschotter, die ca. 6 m (20') über dem Flußbett und 150 m (490') ü. M. liegen.

Die von de Villiers (vgl. oben S. 783) am Unterlauf gemachten und die hier eingehend beschriebenen Funde vom Ober- und Mittellauf des Buffelsrivers beweisen voll und ganz, daß dieser Fluß der Zubringer der Diamanten für die Ablagerungen an seiner Mündung gewesen ist. Die Kimberlite in seinem oberen Einzugsgebiet sind die Ursprungsstellen dieser Diamanten.

Über diese Kimberlite und ihre Beziehungen zu den Melilithbasalten, über ihre Stellung zu den übrigen Kimberliten des südlichen Afrikas und ihr Alter berichte ich an anderer Stelle.

## B. Das System des Oranjeflusses.

### a) Diamanten in den Flußterrassen.

Ich kann als allgemein bekannt voraussetzen, daß die beiderseits des Vaalrivers und Oranjeflusses gelegenen Hoch-

Mittel- und Niederterrassen flußabwärts bis Prieska Diamanten enthalten. Die hochgelegenen Terrassen sind bisweilen bauwürdig.

Aber auch unterhalb Prieskas sind Diamanten in den hochgelegenen Oranjeterassen nachgewiesen worden, und zwar bis zu seiner Mündung. Ich begnüge mich mit der Aufzählung einiger Orte:

Bei Uppington und in alluvialen Ablagerungen ca. 35 km nördlich. — 10 km unterhalb Kakamas bei Rhenosterkop; hier Diamanten bis zu 15 K. in Resten von Flußschottern, die große Auswaschungslöcher des Untergrunds erfüllen, in denen die Diamanten abgefangen wurden; viel Ilmenit und Kimberlitgranaten deuten auf eine nicht weitabgelegene Pipe. — In Strudellöchern oberhalb der großen Aughrabisfälle. — Unterhalb dieser Fälle und oberhalb der sog. Dryfalls, in hochgelegenen Terrassen zwischen dem sog. Dryriver und dem Canon des Hauptflusses (darunter ein Stein von 2 K.). — In hochgelegenen Terrassen nahe bei Stolzenfels und zwischen Pelladrift und Goodhouse. — Bei Violsdrift und Außenkehr. — Östlich Sendlingsdrift in der höchsten Flußterrasse. — Auf Farm Grootderm, ca. 27 km (17 Meilen) oberhalb der Mündung, in der Hochterrasse nahe beim Farmhaus: 2 Diamanten, jeder über 2 K. und einer unter 1 K. — Am südlichen Ausgehenden der höchsten Terrasse bei Koortdoorn (Schürfung Kennedy's): 1 Diamant mit  $5\frac{1}{4}$  und 1 mit  $\frac{3}{4}$  K. — Über die Gehalte der Flußschotterlinie bei Alexanderbay vgl. oben S. 786 und 789.

Es liegen noch Nachrichten über eine große Anzahl weiterer Funde aus den Schotterterrassen des Oranjeflusses zwischen Uppington und der Mündung vor, ich konnte sie nicht prüfen, aber sie sind durchaus glaubwürdig.

### b) Herkunft der Diamanten.

Meine eigenen Untersuchungen haben mich vollkommen überzeugt, daß die höchste Flußterrasse die meisten und auch die größten Diamanten führt. Ob sie in bauwürdiger Menge vorhanden sind, ist eine andre Frage. Auf jeden Fall ist der Oranje zu einer früheren Zeit der bei weitem größte Lieferant von Diamanten zur Küste gewesen. Es ist ohne jeden Zweifel

klar, daß eine große Menge Diamanten aus dem Griqualand-West stammen, wo allenthalben bauwürdige Schotterterrassen am Vaal- und Oranjefluß auftreten. Sie sind aus Kimberliten jenes Gebietes abzuleiten.

Aber neben diesen Primärvorkommen sind noch eine große Zahl anderer Kimberlit-Pipes und Fissures westlich des 23. Längengrads für die Diamantenbelieferung der Flußalluvionen und der Transportwege zur Küste verantwortlich zu machen. In der näheren und weiteren Umgebung von Prieska gibt es geradezu eine Unmenge von Kimberlitdurchbrüchen, die bis auf wenige als sog. „blinde“ Pipes und Fissures angesehen werden. Immerhin beweisen einzelne Funde, daß ein ganz geringer Gehalt an Diamanten vorhanden sein muß, der aber genügen dürfte, um gelegentlich schwache Konzentrationen zu veranlassen.

In der nördlich anschließenden Gegend von Griquatown und Postmasburg sind auch einige Kimberlitvorkommen vorhanden; z. T. waren oder sind sie heute noch Gegenstand des Bergbaus oder von Schürfungen. Westlich Postmasburg haben wir das Südende der großen Kalahari; Kuruman- und Molopo-River entwässern sie. Mit Sicherheit sind in diesem Gebiet viele Diamantvorkommen primärer Natur und auf sekundärer Lagerstätte unter den Aufschüttungen begraben. Nahe der Grenze gegen Südwestafrika sind einige Pipes erschlossen worden, aber ihr Gehalt übersteigt nicht die Bauwürdigkeitsgrenze. Ich erwähne eine Pipe 3 km, eine andre 60 km nördlich von Nakop. Ungefähr 6 km südwestlich des untersten Molopoknies liegt eine weitere Pipe.

Im Kenhardt-Distrikt sind ebenfalls einige Kimberlitvorkommen und in ihrer Nähe auch fluviatile Ablagerungen mit Diamanten gefunden worden. Eine Kimberlitprovinz liegt südlich des Oranjebogens zwischen den Aughrabisfällen und Stolzenfels und hat wohl Beziehungen zu den Kimberliten nördlich von Nakop und der Pipe am Molopoknie.

Es mögen hier der Große Fischfluß mit seinem Nebenfluß, dem Konkip, erwähnt werden, die zum Oranje fließen. Ihre Entwässerungssysteme umfassen die ausgedehnte Kimberlitprovinz zwischen Gibeon und Keetmanshop in Südwestafrika. Wenn auch Diamanten in einigen bearbeiteten Blau-



grundvorkommen nicht nachgewiesen werden konnten, so beweisen doch einzelne verbürgte Funde, daß sie dort vorhanden sind. Beide Flüsse können daher einen, wenn auch verschwindend geringen Anteil der Küstendiamanten geliefert haben.

Auch im Einzugsgebiet der kurzen Zuflüsse des unteren Oranje dürfte Kimberlit auftreten. So z. B. liegt der äußerste nordöstliche Teil der Kimberlitprovinz des Bushmanlandes (vgl. oben S. 805) auf der Seite der Wasserscheide, die zum Henkries-Valley entwässert; dieses Tal erreicht den Oranje 10 km unterhalb Goodhouse.

Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß Diamanten nicht allein aus dem Einzugsgebiet des Oranje und Vaal oberhalb ihres Zusammenflusses stammen, sondern daß auch noch unterhalb desselben von beiden Seiten her Diamanten herangetragen worden sind. Es wird uns dadurch verständlich, warum wir außer Diamanten, die für das Griqualand typisch sind, noch andere Charaktersorten bei Alexanderbay vorfinden.

Eine mehr nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten angestellte Bearbeitung und Vergleichung der Förderungen aus den inländischen Ursprungsstellen mit den Förderungen aus Alluvialvorkommen und von der Küste würde bestimmt noch sehr interessante Resultate ergeben.

### c) Das Oranjetal.

Wenn wir heute mit Bestimmtheit wissen, daß der Oranje-Fluß ein Hauptzubringer von Diamanten zur Küste gewesen ist, so erheben sich jetzt verschiedene Fragen, die hauptsächlich die Herausbildung des Oranjetales selbst, die Beziehungen der Nebenflüsse zum Haupttal, die Terrassen und das Alter des Flusses, der Ablagerungen bzw. des Diamantentransportes betreffen.

Zwischen der Fischflußmündung und Upington lagern nördlich wie auch südlich des Oranje geringe Reste von Karroo (Dwyka in der Hauptsache) auf der sog. Primärformation. Gehen wir etwas weiter abseits des Flusses, so beobachten wir verschiedene Striche mit Dwyka, die sich nach dem Fluß hinziehen; ungefähr entlang dieser Striche haben sich Ent-

wässerungssysteme herausgebildet. Ich wies bereits für den Rand des Bushmanlandes (Reuning 1931 a) nach, daß alte, meist ungefähr N—S verlaufende Prädwykatäler wieder bloßgelegt und erneut aufgelebt sind. Manche Anhaltspunkte, die ich hier wegen Raummangel nicht mitteilen kann, scheinen mir dafür zu sprechen, daß die Oranjesenke bis ungefähr zur Fischflußmündung Prädwyka-Alter besitzt — z. B. schwellen die *Eurydesma*-Schichten hier stark an — und erst in einer viel späteren Zeit durch einen Küstenfluß angezapft worden ist, wodurch dann das ganze Becken der Südkalahari entleert wurde. Die neue tiefgelegene Erosionsbasis des Atlantik ist dann verantwortlich zu machen für den geradezu widersinnigen Verlauf des Oranjeflusses unterhalb der großen Aughrabisfälle bis zum Durchbruch am 17. Längengrad.

Das Alter des Flußbodens des Henkries-Valleys bei Kagnas ist durch den *Kagnasaurus coetzei* als obercretacisch bestimmt. Seit dieser Zeit aber hat sich der Oranje an der Henkriesmündung wesentlich vertieft, so daß dieser Nebenfluß und viele andre mit der Erosion des Hauptflusses nicht mehr Schritt halten konnten und nun entweder ein abnorm steiles Gefälle haben oder als Hängetäler endigen. Den Betrag des Tiefereinschneidens schätzt A. W. Rogers (1915) auf 400' (120 m), ich berechne ihn nach einem Bohrloch unweit Wooltoen-Vlei zu ungefähr 140 m (460').

Irgendwelche hochgelegenen Terrassen sind an dem zwischen Bergen eingeklemmten Oranje nicht vorhanden. Bei Goodhouse liegt die höchste erkennbare Flußterrasse nur ca. 18 m (61') über Mittelwasser.

Auf der Westseite des Durchbruchs vom 17. Längengrad hat die ausgedehnte Hochterrasse bei Sendlingsdrift eine Höhe von 70 m, bei Daberasdrift 42 m, bei Hohenfels 25 m, bei Koortdoorn (Kennedy's Fundpunkt) 15 m über Mittelwasser. Diese Hochterrasse, welche die größten und meisten Diamanten enthält, ist von Sendlingsdrift abwärts sehr ausgedehnt und als gleichalt anzusehen. Somit sehen wir, daß der Fluß seit der Hochterrasse imstande war, sein Bett rückwärts wesentlich zu vertiefen und auszugleichen. Zwischen den höchsten Terrassen von Sendlingsdrift und von Goodhouse besteht kein Zusammenhang, eine Hochterrasse müßte bei

Henkries-Valley mindestens 190 m über dem Fluß liegen, und zwar aus folgenden Gründen. Von der Mündung bis Sendlingsdrift steigt der Oranje auf ca. 90 km Länge 95 m, bis Goodhouse auf 270 km Länge 285 m; das entspricht einer gleichmäßigen Steigung von rund  $1\frac{0}{100}$ . Übertragen wir dies auf die Hochterrasse und berücksichtigen wir dabei, daß die Steigung von dem Durchbruch bis Goodhouse wenig geringer sei als westlich desselben, so würden wir für eine Hochterrasse bei Goodhouse eine Höhe von ungefähr 200 m, für Henkries eine solche von etwa 190 m über Mittelwasser bekommen. Bei Annahme eines noch flacheren Gefälles östlich des Durchbruchs gelangen wir zu Zahlen, die mit dem geschätzten bzw. berechneten Wert der ehemaligen Henkriesmündung ganz gut übereinstimmen.

Es kann also sehr wohl eine Beziehung bestehen zwischen den Oranjehochterrassen und den Böden der Nebenflüsse, die damals noch imstande waren, ihren gesamten Schutt mit-samt den Diamanten dem Oranje zuzuführen. Damit würde die Hochterrasse schon ein recht hohes Alter besitzen, nämlich obercretacisch bis wenig jünger. Obgleich solche Deduktionen gewagt sind, so führen sie doch in das Bereich der Möglichkeit und geben Hinweise für weitere Forschungsarbeit, die in diesem unteren Oranjegebiet noch sehr spärlich ist.

Ich komme auf einen anderen Punkt noch kurz zu sprechen. Wir wissen, daß der Oranjefluß nahe seiner heutigen Mündung entweder verschiedene Mündungsarme gehabt hat oder sein Bett wiederholt verlegt hat. Es ist aber nicht anzunehmen, daß er etwa von Daberasdrift oder gar von Sendlingsdrift aus in nordwestlicher Richtung geflossen ist. Die Obib- und Jakalsberge versperrten ihm den Weg<sup>4</sup>. Wenn dies aber selbst der Fall gewesen wäre, so würde es belanglos sein für die Zufuhr von Diamanten zur Küste, da sie erstmals in der Hochterrasse auftreten. Von diesem Niveau aus hat der Fluß seinen heutigen Kurs stets beibehalten. Es kommen somit eventuelle nördliche Flußläufe für unsere Betrachtungen nicht in Frage. Wir haben nur zu prüfen, ob ein Transport von

<sup>4</sup> Dies wurde auf der Oranje-Expedition von Klinghardt und mir anfangs 1910 festgestellt und veranlaßte die Verlegung des Schwerpunktes unserer Untersuchungen in das Gebiet östlich der Bogenfels-Diamantfelder bis zum Klinghardt-Gebirge.

dem heutigen Mündungsgebiet bis Bogenfels—Pomona die Diamanten dieser Lagerstätten und besonders die großen Steine zu erklären vermag; vergl. b) S. 814.

### C. Die Flußsysteme im Sperrgebiet.

#### 1. Flüsse aus weiter Entfernung.

In diesem Teil der südwestafrikanischen Namib sind nur wenige Flüsse vorhanden, die vom Namibrande, von den Numas- und Namuskluftbergen und den Tafelbergen des Huibplateaus westwärts fließen. Sie erreichen nicht die Küste, sondern laufen vorher tot. Der größte ist der Uguchab, der schon östlich der Buchberge versiegt, der aber für die ausgedehnten Terrassen nördlich dieser Berge verantwortlich zu machen ist. Möglicherweise speist sein perkolierendes Wasser heute noch Chamais. In dieser Gegend von Chamais haben monatelange Schürfarbeiten nicht einen einzigen Diamanten erbracht, und man kann wohl als ausgeschlossen betrachten, daß der Uguchab irgendwelche Quantitäten herangebracht hat.

Das einzige mir in weiterem Umkreis des oberen Einzugsgebiets dieses Flusses bekannt gewordene Kimberlitvorkommen liegt zwischen Huns und Hope im Hunsrevier bezw. Konkip-Entwässerungssystem.

Die Flüsse vom Westrand des Huibplateaus enden in großen Vleis östlich des Klinghardt-Gebirges. Dagegen erreichen viele der bei Aus beginnenden Reviere entweder die Kaukausibmulde, die bis Elisabethbucht hinzieht oder die nördlich der Bahn gelegene Koichabmulde, deren Wasser durch den Dünengürtel perkoliert und bei Anichab austritt.

Es weisen bis jetzt keinerlei Anzeichen auf eine Herkunft von Diamanten aus den oberen Einzugsgebieten dieser beiden Trockenflüsse. Die westlichste bekannt gewordene kleine Kimberlitpipe von Kunjas liegt bereits außerhalb deren Einzugsgebiete im Bereich des Konkipflusses.

Dagegen ist es wohl möglich, daß der unteren Kaukausibmulde Diamanten zugeführt worden sind.

#### 2. Das Hinterland von Buntfeldschuh-Pomona.

Zur Erklärung der verhältnismäßig reichen Ablagerungen und der verhältnismäßig großen Diamanten von Buntfeldschuh—

Bogenfels—Pomona—Ginnestal—Elisabeth-Bucht müssen wir das unmittelbar anschließende Hinterland und seine kurzen Entwässerungssysteme näher betrachten.

Ich wies wiederholt auf die Tatsache hin, daß auf den östlichen Feldern der früheren Deutschen Diamanten-Gesellschaft stets Diamanten in Schotterterrassen und Resten solcher erschürft worden sind. Und zwar wurden zumeist Steine gefunden, deren Größe weit über dem normalen Durchschnitt lag. Leider stehen mir die Resultate späterer Untersuchungen nicht zur Verfügung, aber meine Aufzeichnungen aus den Jahren 1910 und 1911, während welcher Zeit ich hier die Schürfarbeiten leitete, ermöglichen mir, an Hand der damals hergestellten Schürf- und Felderbelegungskarten die Resultate und die genaue Lage der Fundpunkte in gegenseitige Beziehung zu setzen. Die hauptsächlichsten Daten sind in meinem Bericht vom April 1911 an die D.D.-G. niedergelegt worden.

Es zeigt sich deutlich, daß südlich von Buntfeldschuh über die Klinghardt- und Kahlefelder hinweg bis nach Frohe Hoffnung und im südlichen Teil der Buntfeldschuhfelder verhältnismäßig große Diamanten, bis über 4 K., gefunden worden sind. Große Diamanten — im Verhältnis zum Gesamtdurchschnitt — treten auf bei Bogenfels (bis zu 22 K.) bis südlich des Granitbergs und in den hochgelegenen Flußschottern der nordöstlichen Bogenfelsfelder und östlichen Granitbergfelder. Die größten bisher festgestellten Diamanten lieferte die Verlängerung des südlichen Idatales (Lüderitzfelder Nr. I und II); sie wogen 52 K., 43 K.,  $34\frac{3}{4}$  K. Wiederum größere Diamanten im Verhältnis zum Gesamtdurchschnitt wurden auf Ginnestal und auch auf Grillental IV, südöstlich der Elisabethbucht, gefunden.

Von da ab nordwärts werden sie stets kleiner (vgl. oben S. 799).

#### a) Charakter der Diamanten.

Auffällig ist der relativ hohe Anteil an farbigen Diamanten, sowohl bei Frohe Hoffnung, Bogenfels-Pomona, wie auch besonders nördlich der Elisabethbucht.

Eine Auszählung der Gesamtförderung von Frohe Hoffnung vom 1. Oktober bis 3. November 1910 ergab bei 8560 Diamanten 4,03 % zitronengelb, 2,34 % hellgelb, 2,50 % dunkle und andere

Farben, zusammen 8,87 % farbige. Der Durchschnitt war 5,27 aufs Karat. Nach Kaiser (1909 S. 243) befanden sich bei 1558 Diamanten von der Colmanskop Diamond Mines Ltd. 5,58 % zitronengelb, 8,73 % zartgelb, 7,44 % hellrosa, 3,40 % dunkelrot, bläulich, grünlich, schwärzlich, 8,35 % mehrere Farben zeigend unrein und trübe, insgesamt 33,50 % farbige; Durchschnitt 5,06 aufs Karat.

Da gerade die kleinen Oktaeder und Rhombendodekaeder vielfach farbig sind, so ist durch Windtransport eine Konzentration der Farbigen im nördlichen Windablagerungsgebiet von Elisabethbucht bis nördlich der Eisenbahn verständlich.

Der hohe Prozentsatz von farbigen kleinen Oktaedern und Rhombendodekaedern unterscheidet die Diamanten dieses Gebiets sehr von denen zu Alexanderbay und unmittelbar nördlich des Oranjeflusses.

Die Verletzungen der Diamanten durch Transport und Umlagerung sind, wenn auch Bruchstücke und deutliche Anzeichen von Kanten- und Eckenbeschädigungen auftreten, bei weitem von anderer Art und nicht so zahlreich wie bei den Alexanderbay- oder gar Buffelsriver-Diamanten.

Auf Grund meiner eigenen Beobachtungen an großen Quantitäten von Diamanten aller in Frage stehenden Küstenablagerungen möchte ich dies besonders betonen; im übrigen verweise ich auf die eingehende Darstellung Kaiser's (1926, II, S. 337—339).

Bezüglich der Form stehen mir genaue zahlenmäßige Belege nicht zur Verfügung. Es scheinen aber auch dabei Unterschiede vorhanden zu sein.

#### b) Herkunft gewisser Fremdlinge in den Schotterablagerungen.

Das Auftreten porphyrischer Gesteine in den Ablagerungen von Bogenfels und von Geröllen, die aus den Griqua-Series herrühren könnten, ist für einen Zugang von Diamanten aus dem S kaum zu verwerten. Diese Gesteine und Gerölle kommen vielfach in einer Höhenlage vor, die über derjenigen der höchsten Oranjiterrasse unterhalb des Durchbruchs gelegen ist (Eisenkieselklippenbacke 170 m, höchste Oranjiterrassen bei Send-

lingsdrift 157 m ü. M.). Wenn wir nicht wesentliche Niveauschwankungen annehmen wollen, die ich mit Kaiser (1926, II, S. 342) glaube verneinen zu müssen, ist eine Ableitung dieser Fremdlinge aus Schottern des Oranje unmöglich; sie stammen nach Beetz höchstwahrscheinlich aus dem fernerem Hinterland (Kaiser 1926, II, S. 37).

c) Sind die älteren marinen Ablagerungen  
diamanthaltig?

Es ist auffallend, daß in den als mittel- bis obereocän bestimmten fossilreichen Ablagerungen von Bogenfels Diamanten nicht gefunden worden sind. Bereits 1910 ließ ich Schürfarbeiten darin ausführen, jedoch ohne Resultat. Auch Beetz schreibt (Kaiser 1926, II, S. 27 oben), daß einwandfreie Funde in den prämitteleocänen Pomonaschichten bisher nicht gemacht worden sind. Es können also Diamanten zur damaligen Zeit nicht oder noch nicht so weit westwärts gelangt sein. Sie erscheinen aber in den Pomona-Quarziten, und darin zeigt sich ein Unterschied gegenüber den Ablagerungen an der Küste südlich des Oranje.

Dort ist das erste Erscheinen der Diamanten jünger als der Austernhorizont, und dieser wiederum jünger als die Verkieselung der Pomona-Quarzite (Reuning 1931 b)<sup>5</sup>; hier im Pomonagebiet ist das erste Erscheinen älter als die Verkieselungsperiode, aber jünger als die eocänen, bzw. nach Haughton (1930) bis in die Kreidezeit zurückgehenden Meeresablagerungen (vgl. Abschn. V).

d) Anhaltspunkte für einen primären Ursprung.

Faßt man alle diese Einzelheiten und Verschiedenartigkeiten bezüglich der Variation der Größe und des Charakters der Diamanten innerhalb des hier in Frage stehenden Gebiets

<sup>5</sup> Das von Kaiser und Beetz für die Verkieselung angenommene prämitteleocäne Alter ist nicht mehr aufrecht zu halten. Es steht auch in gewissem Widerspruch zu dem Alter der stark verkieselten Fossilien der Hauptfundstelle bei Bogenfels (1926, II, S. 99—100 und S. 105). Zwischen Ablagerung der Fossilien, Heraushebung der Küste und der auf dem Festland erfolgten Verkieselung muß eine größere Spanne Zeit liegen. Die Verkieselungsperiode ist hiernach bedeutend jünger als eocän und es besteht damit Übereinstimmung mit dem Befund südlich des Oranjeflusses.

zusammen, so kommt man unbedingt zu dem Schluß, daß östlich von Buntfeldschuh—Pomona—Ginnestal—Grillental ein Ursprungszentrum liegen muß, das insbesondere die bei Alexanderbay nicht vorhandenen Charaktere geliefert hat.

Wo ist nun dieses Gebiet zu suchen?

Die Flußterrassen weisen uns des Wegs. Sie deuten auf das südwestlich, westlich und nordwestlich des Klinghardt-Gebirges und östlich des verhältnismäßig reichen Diamantstrichs zwischen Buntfeldschuh bis Ginnestal gelegene Gelände.

Sind nun tatsächlich in diesem Gelände Anhaltspunkte für Primärvorkommen vorhanden?

Meine früher verfolgte Arbeitshypothese führte mich durch die Revierschotter nach dem Klinghardt-Gebirge, aber — wie Beetz (Kaiser 1926, II, S. 1) sehr richtig ausdrückte — die Spur ging verloren. Weitere Untersuchungen wurden aus den oben mitgeteilten Gründen eingestellt.

Nach den Ergebnissen von Kaiser und Beetz steht fest, daß die intrusiven Gesteine des Klinghardt-Gebirges, des Granitbergs und gegenüber der Pomona-Insel und ihre Ganggefölschaften jünger sind als die Karroodiabase und älter als Alttertiär oder junge Kreide. Die stockförmigen Intrusiva haben mindestens ein einige hundert Meter dickes Dach gehabt. Die Phonolithe dagegen sind jünger und stellen vielleicht den Abschluß dieses Eruptionszyklus dar zu einer Zeit, in der die Landoberfläche in Höhe der Unterlage der Decken, d. h. wenig über der heutigen Namibfläche lag<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Nach meinen Untersuchungen im Kaokofeld, Bushmanland und Namaqualand dürfte die tief unter dem Inlandsplateau gelegene Namibfläche in ihrer Hauptanlage bereits präkarrooisches Alter haben (vgl. oben S. 810 und Reuning 1926, S. 111. Reuning 1931 a, S. 221 und Krige 1927, S. 72). Sie wurde nach dem Emporatauchen von den unverfestigten Sedimenten entblößt und etwas modelliert. Das später aufgesetzte Vulkangebiet des Klinghardt-Gebirges ist trotz des verhältnismäßig leicht zerstörbaren Materials heute nur z. T. abgetragen.

Vielleicht lagen die Eruptionen in der Nähe des Meeres, denn hoch am Sattel zwischen der Schlafkuppe und dem Doktor traf ich Konglomerate mit wohl gerundeten mächtigen Geröllen, etwas nach dem sog. Kessel hin Sandsteine mit Gipslagen und zwischen Wartberg und Doktor eine mächtige Packung von gelben und braunen Quarzitgeröllen und vollkommen gerundeten Quarzen. Ihre Erklärung als Flußgerölle dürfte Schwierigkeiten bereiten; ich halte sie jedenfalls für älter als die Eruptionen.



Die von Beetz (Kaiser 1926, II, S. 175) herangezogene Veränderung von Quarziten durch Phonolithe am Swartkopf halte ich zur Altersbestimmung nicht beweiskräftig; es mag sich hier nicht um kontaktliche Veränderungen, sondern um spätere Auswirkungen an Gesteinsgrenzen handeln. Bei der weiten Verbreitung der Phonolithdecken auf einer alten Landoberfläche müßten wir viele solcher Kontakte mit Pomona-Quarziten finden, ich kenne aber nicht einen einzigen, wohl aber mit älteren Quarziten (z. B. Namitzis u. a. O.). Man muß das Alter der Phonolithe, auch schon wegen des verhältnismäßig hohen Betrags der Denudation, weiter zurückverlegen.

Dagegen pflichte ich Beetz bei, wenn er das in die Pomona-Schichten eingedrungene limburgitische Gestein (Kaiser 1926, II, S. 175) am Chalcedon-Tafelberg, die Tuffröhre 10 km nordöstlich des Swartkopfs und die Melilithbasalte nicht zum Zyklus der alkalisyenitischen Gesteine (Kaiser 1926, I, S. 297) stellt, sondern als bedeutend jünger betrachtet. Die beiden ersten durchsetzen terrestre und Süßwasser-Sedimente, die der alten Landoberfläche auflagern. Das Alter ist aber mangels eindeutiger Fossilien nicht zu bestimmen. Die Verkieselung der Sedimente ist ein jüngerer Vorgang und kann nur gleiches oder jüngerer Alter, als sie selbst besitzen, anzeigen; die Ablagerungen als solche können älter sein. Ich verweise auf meine beiden Abhandlungen 1931 a und b. Danach sind die Melilithbasalt- und Kimberlitdurchbrüche im Bushmanland wesentlich älter als die Verkieselung, diese selbst ist höchstwahrscheinlich viel jünger als eocän.

Wir können die Melilithbasalt-Eruptionen, die beim Dreyerrücken und auch in der Gegend östlich von Pomona stiel-förmig auftreten, in Parallele setzen mit den Melilithbasalten von Sutherland, Heidelberg (Cape) und Bushmanland. Der Chemismus ist der gleiche, auch der Limburgit gehört dazu (vgl. Reuning 1930, S. 48, Tafel 48 A). Nun stehen die Melilithbasalte der drei erwähnten Bezirke mit Kimberliten in engster Beziehung. Die Auffindung der vielen Kimberlitvorkommen im Bushmanland bedeutet einen Schritt vorwärts in der Aufsuchung von Diamanten-Ursprungsstellen. Wir können mit größter Wahrscheinlichkeit sagen, daß auch in der Gegend östlich des Diamantenstrichs zwischen Buntfeldschuh

und dem Dreizackberg Kimberlitvorkommen versteckt liegen. Die tiefgründige Zersetzung der Kimberlite und die damit in Verbindung stehende Ausbildung von Senken (vgl. Pipe Arnot, Reuning 1931<sup>a</sup>) und die Überdeckung mit Schutt und Sand haben bisher ein Auffinden erschwert und werden auch einer Aufsuchung große Schwierigkeiten bereiten; besonders auch weil fast sämtliche Kimberlitminerale während eines der Verrieselungsperiode vorausgegangenen feuchteren Klimas tief hinabreichend und fast vollständig zersetzt worden sind. Sie überdauern auch nicht einen längeren Transport. Meine Erfahrungen bei der Aufsuchung der Bushmanlandpipes haben hierin viel Aufklärung gebracht. Ich erwähne nur, daß irgendwelche Kimberlitminerale in den Ablagerungen am Buffelsriver-Mund nicht beobachtet worden sind. Wenn solche überhaupt vorkommen, so können es nur sehr bescheidene Mengen und auch nur kleine Körnchen sein. Nach meinen Beobachtungen genügt unter heutigen klimatischen Verhältnissen ein Transport von 10—15 km, um alle Kimberlitminerale nahezu vollständig zu zerstören, höchstens findet man noch ein paar winzige Körnchen von Ilmenit, Granat und Zirkon. Gerade der Zirkon aus den diamanthaltigen Flußschottern auf den Bergbaufeldern Bogenfels 21 und 12 und Granitberg 15 hat durchaus die Charakteristik der Kimberlitzirkone und bestärkt mich in der Vermutung, daß Kimberlite nicht weit entfernt anstehen müssen. Sie brauchen nicht Diamanten in bauwürdiger Menge zu enthalten, können sogar ganz arm sein und dennoch Veranlassung gegeben haben zu den Diamantkonzentrationen, wie wir sie bei Bogenfels-Pomona besitzen oder vielmehr besaßen.

Die Menge der bei Kleinzee nachgewiesenen Diamanten läßt sich selbst bei  $\frac{1}{10}$  des tatsächlich nachgewiesenen Gehaltes aus mehreren hundert Metern zerstörten Kimberlits der Bushmanlandpipes ungezwungen erklären.

Alle südwestafrikanischen Produktionen von 1909—1930 einschließlich beziffern sich auf rund 10 000 000 K. Es mag noch die doppelte Menge zu erwarten sein, das ergäbe insgesamt 30 000 000 K. Bei einer Pipe von der Größe der Tuffröhre (Kaiser I, S. 185, II, S. 33; nach der Karte  $320 \times 1000$  m) beträgt der Flächeninhalt fast genau 1 000 000 qm; wenn

wir 10 K. pro 100 cbm annehmen — das ist unter dem Durchschnitt der Kimberleyminen —, so würde jeder Meter Tiefe 100 000 K. bringen; 300 m Tiefe könnten dann die gesamten Diamanten Südwesafrikas geliefert haben. Man muß sich solche Zahlen vergegenwärtigen, um die Möglichkeiten eines nahen Ursprungs zu erfassen. Sicherlich sind aber viele Kimberlitvorkommen vorhanden, denn die Erfahrung lehrt, daß Melilithbasalt- und Kimberlit-Durchbrüche gern und fast stets in Gruppen auftreten.

Kaiser beschreibt eingehend (1926, I, S. 161) die Zersetzung basischer Gesteine. Eine beträchtliche Kaolinisierung hat stattgefunden; die an Kieselsäure übersättigten Verwitterungslösungen haben zu einer Ausflockung der  $\text{SiO}_2$  und zu einer intensiven Verkieselung andernorts geführt. Ähnliche oder die gleichen Vorgänge beobachtet man an den Melilithbasalt- und Kimberlitpipes im Bushmanland. Die Verkieselung bzw. Opalisierung scheint in engster Abhängigkeit zu stehen mit Lösungen, die von diesen basischen Gesteinen herrühren. Da nun aber die Verkieselung Pflanzenstiele betroffen hat, so muß man annehmen, daß sie kurz nach ihrem Absterben und ihrer Einbettung stattgefunden hat, wofür der Erhaltungszustand der pflanzlichen Reste spricht. Diese Pflanzen belegen ein feuchteres Klima (Reuning 1931a, Haughton 1931). Die beginnende Einfüllung der Pipemulde mit Granitgrus, seine teilweise noch erfolgte Kaolinisierung und nachfolgende Verkieselung sprechen für einen einsetzenden Klimawechsel, mit dem ich alle diese Erscheinungen in Verbindung bringen muß.

Wir haben damit auch die Bedingungen herausgeschält, die notwendig sind, um die alten Flußläufe und den Transport der Diamanten mit den Schottern erklären zu können. Die Streuung der Diamanten in jenem Gebiet zwischen Buntfeldschuh und Grillental, die Konzentrationen und das Auftreten größerer Steine steht, wie oben (S. 796—798) dargelegt, in engster Beziehung zu den Ablagerungen der kurzen Flußläufe aus dem unmittelbar östlich gelegenen Hinterland.

Wir können also mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß Kimberlite im unmittelbaren Hinterland von Buntfeldschuh bis Dreizackberg verborgen sind, und daß ihre ab-

und ausgeräumten Schlotteile — vielleicht auch Auswurfskegel — die Diamanten der westlich gelegenen Anreicherungszone beliefert haben. Es wird nun auch ersichtlich, warum die Spur, die nach dem Klinghardt-Gebirge zu führen schien, verloren gehen mußte.

#### D. Die Herkunft der Diamanten nördlich der Elisabeth-Bucht.

Es hält nun nicht schwer, eine Erklärung zu finden für die sich beständig vermindernde Größe der Diamanten, wenn wir uns von der Elisabeth-Bucht nordwärts bewegen. In dieser Bucht mündete das alte Kaukasibrevier, dessen Unterlauf noch Zuflüsse aus dem pipeverdächtigen Gelände erhält. Die starke Südwestströmung und Brandung, der starke Südweststurm, sie haben in ihrer Gesamtheit einen Transport von Diamanten von S nach N bewirkt. Die hierzu günstig gelegene (nach S offene) Bucht war zum Abfangen nur zu geeignet, deshalb finden wir von dieser Bucht aus nordwärts eine starke Anhäufung von Kies mit einer ganz ansehnlichen Konzentration von Diamanten.

Irgendwelche von O kommenden Flüsse fehlen, und so konnten — wenn wirklich ein Ursprungsgebiet vorhanden ist — Diamanten und vor allem größere Steine nicht herangeschafft werden.

Dasselbe gilt m. E. für den ganzen Nordbezirk. Die paar größeren Diamanten lassen sich durch Transport, Abfangen in Rillen usw. erklären. Anzeichen für inländische Ursprungsstellen scheinen nicht vorhanden zu sein. Aber das nördliche Diamantengebiet ist infolge seiner schweren Zugänglichkeit nicht genug durchforscht worden, um sichere Anhaltspunkte für oder gegen gesonderte Streuungszentren abzugeben, das ungeheure bis zur Küste heranreichende Dünenmeer deckt alles zu.

Die Funde an der Mündung des Kleinen Omarurufusses und im Kaokofeld sind zu vereinzelt und auch nicht ganz einwandfrei, um weitere Untersuchungen und Theorien zu rechtfertigen.

### III. Die Theorie des untermeerischen Ursprungs.

Die in verschiedenen Färbungen aufgestellten Theorien des submarinen Ursprungs der Küstendiamanten haben außer Meinungsäußerungen einzelner Autoren einen positiven Beitrag

zur Forschung nicht geliefert. Sie sind ein Versteckspiel gewesen und haben in wohltonenden Worten eine hohle Behauptung nett frisiert.

Wir wissen, daß der südafrikanische Kontinent schon seit dem Abschmelzen der Dwyka-Eiskappe und während der folgenden starken Abtragungsperiode in aufsteigender Bewegung war und es noch ist. Wenn auch lokal und relativ zueinander einige Küstenteile deutliche Anzeichen einer abwärts gerichteten Bewegung erkennen lassen, so ist das Ausmaß dieser Senkungen recht gering und die Zeit, die sie andauerte, kurz zu veranschlagen. Im S des Kontinents mögen die Untertauchungen größere Beträge erreicht haben, an der ganzen Küste vom Oliphantsriver aus nordwärts dagegen handelt es sich an einigen Strecken um Ingressionen mit Senkungen von 50 bis höchstens 100 m während der großen Periode der allgemeinen Emporhebung. Ich verweise auf A. V. Krige 1927 und Kaiser 1926, II, S. 432. Die nicht weit zurückliegenden Senkungen machen sich heute noch in den erkennbaren ertrunkenen Flußläufen nahe ihrer Mündungen bemerkbar, z. B. am Oliphantsriver, Groenriver und auch beim Oranje.

Wenngleich man annehmen kann, daß eine starke Untergrundsee, an der Küste mächtig tosend und in Verbindung mit einer äußerst starken Brandung, seit langen Zeiträumen den der Strandlinie benachbarten Meeresgrund kräftig bearbeitet und von hier aus Material auswirft, so wissen wir auch, daß dies nur von einer geringen Meerestiefe aus stattfinden kann. Unterhalb der 80-m-Linie dürfte ein Transport schwerer Massenteilchen so gut wie ausgeschlossen sein. Die See kann also nicht Material aus größeren Tiefen zur Küste herbringen.

Bei der, ganz allgemein genommen, seit langen Zeiträumen schon herrschenden aufsteigenden Tendenz des gesamten hier in Frage stehenden Küstengebiets müßten wir deshalb jetzt schon unbedingt Primärvorkommen in zugänglichem Bereich vorfinden, zumindest aber sollten wir Kimberlitminerale<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Ich schließe andere Primärvorkommen vollständig aus. Wenn auch solche unzweifelhaft existieren müssen — denn woher sollten die grünen Diamanten der Witwatersrand-Konglomerate stammen? —, so lehren alle

nachweisen können, da ja eine untermeerische tiefgründige Zersetzung und Verwitterung, wie wir sie an der Landoberfläche haben, nicht möglich ist. Außerdem müßte die Größe der Diamanten von der Küste landeinwärts abnehmen, das Gegenteil ist aber der Fall.

Das Vorkommen der Diamanten an der süd- und südwestafrikanischen Küste ist dem Umstand zuzuschreiben, daß diese Küste die Erosionsbasis aller Diamanten transportierenden Flüsse war und ist, über welche hinaus ein westlicher Transport nicht schreiten konnte. Hier mußten die Diamanten, die während der langen Reise vom Inland kaum nennenswert beschädigt worden sind, zum Absatz gelangen, während das meiste andere Material zerkleinert, aufgelöst und an sedimentationsfähiger Schotter- und Kiesmasse reduziert wurde. „Die Verteilung der Diamanten auf den südwestafrikanischen — und südafrikanischen küstennahen — Diamantlagerstätten ist (Kaiser 1926, II, S. 340) nicht durch das Meer bedingt, sondern durch Vorgänge ariden, meist extrem ariden Klimas auf dem Festlande.“ Man darf aber dabei nicht übersehen, daß die in älterer Zeitepoche unter einem feuchteren Klima viel aktiveren Entwässerungssysteme zu stärkerem Transport befähigt waren, und daß ferner die Strömungen längs der Küste und die Brandungswelle mitwirkten, die Streuung von der Erosionsbasis, den Flußmündungen, aus zu vergrößern.

Den Ursprung der Küstendiamanten aus Primärvorkommen abzuleiten, „die dem Auge verborgen sind“ oder die „im Meere verborgen“ liegen, muß ich als eine in der Tat bewundernswert kühne Verlegenheitshypothese bezeichnen.

#### IV. Altersbeziehungen der verschiedenen Streuungszentren und der Transport der Diamanten.

Ich erwähnte bereits bei Besprechung der einzelnen Entwässerungssysteme, daß das erste Erscheinen der Diamanten nördlich und südlich der Streuungszentren, der alten Flußmündungen, auf verschiedenes Alter hinweist. In dem Buntfeldschuh-Pomonagebiet mit den verhältnismäßig stark ab-

Erfahrungen, daß sich sämtliche seit der Kreidezeit gebildeten sekundären Lagerstätten im Inland Südafrikas bis Ostafrika und dem Kongostaat von Kimberliten ableiten.

fallenden kuzen Flußläufen aus dem unmittelbaren Hinterland erscheinen die Diamanten bereits vor der Verkieselungsperiode, aber nach dem Mittel- bezw. Obereocän.

Am Buffelsriver-Mund ist das Alter der höchsten diamantführenden Schotterbank nur wenig jünger als die in höherem Niveau liegenden Pomona-Quarzite. Die Ausräumung der Pipes und der Abtransport aus dem Ursprungsgebiet sind dagegen wesentlich älter (Reuning 1931a). Der verhältnismäßig lange Fluß mit seinem flachen Mittellauf muß wohl in der Zwischenzeit ausgebreitete Schotterterrassen aufgebaut haben, wofür Anhaltspunkte vorhanden sind (Komaggas-Reservat u. a. O.), die erst später zur Küste abgeführt worden sind.

Bei Alexanderbay ist das erste Erscheinen mit der Hauptzufuhr identisch und jünger als die Hauptverbreitung der *Ostrea prismatica*. Diese ist jünger als die Verkieselung an der Küste. Die Ablagerungen, die sich vom Oranje ableiten, scheinen somit die jüngsten zu sein. Der lange Transportweg würde danach das spätere Erscheinen an der Küste veranlaßt haben.

Berücksichtigen wir nun — von lokalen geringfügigen Oszillationen abgesehen — die allgemeine Heraushebung des Kontinents entlang unserer Küste, so führten mich schon früher gewisse Beobachtungen zu der Annahme, daß sie in der Gegend von Lüderitzbucht am stärksten war, nach N und S dagegen etwas geringere Beträge erreichte; vgl. Krige 1927.

Die Meereshöhen der höchsten diamanthaltigen Ablagerungen am Buffelsriver, bei Alexanderbay und von Bogenfels zeigen aber Unterschiede, die durch diese verschieden starke Heraushebung und durch Oszillationen nicht erklärt werden können. Diese unterschiedlichen Meereshöhen haben eben eine andere Ursache, und sie ist m. E. darin begründet, daß die primären Vorkommen und ihre Aufbereitung wohl gleiches Alter besitzen mögen, daß aber die Länge der Transportwege und das längere Verweilen der Diamanten in den Ablagerungen der Flüsse die Ursache ist für das verschiedenalterige erste Erscheinen an ihren Streuzentren, den Mündungsgebieten.

Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, Einzelheiten über den Transport und die Festlegung von Diamanten zu bringen. Ich muß aber darauf hinweisen, daß den Vorgängen, die den Diamanten von seinem Ursprungsgestein bis zum Ort seiner heutigen Lage brachten, viel zu wenig Bedeutung beigemessen worden ist. Kaiser gibt uns dazu eine Fülle von Einzelheiten, die er mit Beetz während seiner mehrjährigen Durchforschung der Diamantenwüste Südwestafrikas gesammelt, gesichtet und beschrieben hat. Für das Inland Südafrikas hat A. F. Williams (1929) eine Zusammenfassung vieler Einzelheiten aus seinem reichen Erfahrungsschatz geliefert und die für die Bildung der alluvialen inländischen Lagerstätten wichtigen Vorgänge behandelt. Es bleibt aber noch viel zur Erforschung übrig. Gerade der Diamant als das widerstandsfähigste Mineral ist wie kein anderes befähigt, Aufschlüsse zu geben über Stoffwanderungen, Klassifikationen, Konzentrationen und vieles mehr.

### Ergebnisse.

Die von mir gewonnenen Ergebnisse mehrjähriger eigener Forschungen und die vielen Resultate von anderer Seite, von denen ich Kaiser's Diamantenwüste ganz besonders hervorhebe, schienen mir zu einer zusammenfassenden Behandlung der Frage nach dem Ursprung der Küstendiamanten ausreichend zu sein. Ich habe deshalb den Versuch unternommen, alles diese Frage berührende Material gegeneinander abzuwägen und ich bin zu Schlußfolgerungen gelangt, die nicht weiter überraschen dürften.

Wir können heute auf Grund der einschlägigen Forschung mit Bestimmtheit sagen, daß alle süd- und südwestafrikanischen Küstendiamanten vom Inlande stammen. Von dort wurden sie, von den Entwässerungssystemen einmal eingefangen, der Erosionsbasis des Systems näher gebracht. Viele blieben unterwegs hängen, eine große Menge erreichte jedoch Meeresnähe oder gar das Meer selbst. In dem flachen Unterlauf und an der Mündung erfolgte die Ablagerung des diamanthaltigen Materials. Hier liegen die Zentren, für die nun im weiteren Verlauf Aufbereitung, Transport, Umlagerung, Streuung und



Konzentration unter terrestren Bedingungen zu den Lagerstätten führten, die wir kennengelernt haben.

Die Flußsysteme älterer wie jüngerer geologischer Perioden sind die Zubringer der Diamanten und für uns die Wegweiser zu deren Ursprungsgebieten, die wir für die gesamten diamanthaltigen küstennahen Ablagerungen ableiten konnten.

Der Küstenstrich vom Oranje südwärts, vielleicht sogar bis Karoetjeskop, wurde hauptsächlich von diesem Flusse beliefert. In den Mündungsgebieten des Groenrivers und des Buffelsrivers haben wir besondere Streuungszentren mit dem Ursprung ihrer Diamanten im Bushmanland; bei den niederen Terrassen mögen sich die Diamanten aus dem einen oder anderen Ursprungsgebiet überschichten bzw. vermischen.

Der stets fließende Oranje mit seinem riesigen Einzugsgebiet ist für die reichen Ablagerungen nördlich und südlich seiner Mündung ganz allein verantwortlich. Er ist der Zubringer von Diamanten aus weit entfernten und auch näher gelegenen Primärvorkommen. Die Reichweite der Streuung von der Mündung aus muß mehrere hundert Kilometer betragen.

Für den Diamantenstrich von Marmora über Frohe Hoffnung, Bogenfels, Pomona bis Grillental fanden wir viele Anhaltspunkte und Beweise für ein nicht weit entfernt gelegenes Ursprungsgebiet. Seine äußere Begrenzung ist durch die Einzugsbereiche der alten Flußläufe gegeben, die sich noch in diamantführenden Schotterresten erkennen lassen. Das Kerngebiet dürfte zwischen Swartkopf, Gabis, Dreizackberg und dem östlichen Pomona liegen.

Alte Flußläufe, die sich noch in geringen Schotterresten markieren und aus der Gegend Gabis—Dreizackberg nach W flossen, und die nach der unteren Kaukausibmulde gerichteten Flüsse sind als die Lieferanten für die westlich gelegenen Diamantanreicherungen zu betrachten.

Die nördlich der Elisabeth-Bucht befindlichen Lagerstätten scheinen eigene Ursprungsgebiete nicht zu besitzen; ihr Gehalt muß durch Transport von Diamanten aus den südlich angrenzenden Gebieten erfolgt sein. Die mannigfaltigen Transportmittel in Verbindung mit einer günstigen Lage der Buchten und günstigen Geländebeziehungen vermögen die Ablagerungen ungezwungen zu erklären.

Dasselbe gilt auch für das sog. nördliche Diamantengebiet mit seinen wenige Meter über dem Meere gelegenen Ablagerungen und seinen nordwärts stets kleiner werdenden Diamanten.

Es ist wohl verständlich, daß bei dem hier abgehandelten riesigen Gebiet mit seinen für die Diamantenforschung so ungeheuer vielen Einzelproblemen nur die wichtigsten besprochen werden konnten. Die Nichtberücksichtigung so mancher Einzelfragen, die sich unwillkürlich aufdrängen, oder die Knappheit des Tatsachenmaterials, aus dem die Folgerungen gezogen worden sind, mögen vielleicht enttäuschen. Ich bitte dann um Nachsicht. Ohne einen Stab von Mitarbeitern und ohne große Geldmittel wird ein Einzelner nie imstande sein, das Problem der Herkunft der Küstendiamanten und ihrer Konzentrationen zufriedenstellend zu lösen. Deshalb griff ich mir ein kleines Teilgebiet heraus, das weniger hohe Anforderungen vor allem an den Geldbeutel stellte. In diesem Teilgebiet, dem Einzugsgebiet des Buffelsrivers, mit den reichen Ablagerungen an seiner Mündung haben systematische Untersuchungen zur Auffindung einer ganzen Anzahl von Kimberlitschloten, einer Kimberlitprovinz, geführt. Es konnte ihre Diamanthaligkeit festgestellt und der Nachweis erbracht werden, daß sowohl im Oberlauf als auch im Mittellauf des Flusses Reste von schwach diamanthaltigen Schottern erhalten geblieben sind, die das Verbindungsglied zwischen Ursprung und Küstenablagerung darstellen.

### Literatur.

- Harger, H. S.: Some Features associated with the Denudation of the South African Continent. Presidential Address. — Proc. Geol. Soc. of South Africa. Vol. XVI. 1913. S. XXII—XXXIX.
- The Age of the South African Kimberlites and their Occurrence in Cretaceous Beds. — Trans. Geol. Soc. 1921. S. 1—10.
- Haughton, S. H.: On the Occurrence of Upper Cretaceous Marine Fossils near Bogenfels, SW-Africa. — Trans. Royal Soc. of South Africa. 1930. Vol. XVIII. S. 361—364.
- On a Collection of Fossil Frogs from the Clays at Banke. — Trans. Royal Soc. of S. A. 1931. Vol. XIX. S. 233—249.
- Kaiser, E.: Über Diamanten aus Deutsch-Südwestafrika. — CBl. f. Min. etc. 1909. S. 235—244.
- Die Diamantenwüste Südwestafrikas. Berlin 1926. 2 Bde.

- Krige, A. V.: An Examination of the Tertiary and Quaternary Changes of Sea-level in South Africa, with special Stress on the Evidence in Favour of a Recent World-wide Sinking of Ocean-level. — *Annals of the University of Stellenbosch*. Vol. V. Sect. A. No. 1. 1927.
- Lotz, H.: Vergleichende Studien über die südwestafrikanische Küste und ihre Diamantlagerstätten. — *Beitr. z. Erf. d. D. Schutzgebiete*. Heft 5. 1913.
- Range, P.: *Geologie und Mineralschätze Angolas*. — *Zs. f. pr. Geol.* 1920. S. 181—187.
- Rogers, A. W.: *Geological Survey of Parts of Van Rhyns Dorp and Namaqualand Divisions*. — XVI th Annual Report of the Geol. Comm. Cape of Good Hope. 1911. (Rogers 1912.)
- *The Occurrence of Dinosaurs in Bushmanland*. — *Trans. Royal Soc. of S. A.* 1915. Vol. V. S. 265—272.
- Rogers, A. W. and du Toit, A. L.: *The Sutherland Volcanic Pipes and their Relationship to other Vents in South Africa*. — *Trans. S. A. Phil. Soc.* Vol. XV. 1904. S. 61—83.
- Reuning, E.: *Eine Reise längs der Küste Lüderitzbucht—Swakopmund im Februar—März 1912*. — *Mitt. a. d. D. Schutzgeb.* 26. Bd. 1913. S. 118—126. Mit Karte.
- *Die Entwicklung der Karrooformation im südlichen Kaokofeld, Südwestafrika*. — *N. Jb. Min.* 1926. B.-Bd. LII. Abt. B. S. 94—114.
- *The Discovery of the Namaqualand Diamonds*. — *Mining and Industrial Magazine of S. A.* Dec. 1928.
- *Differentiationen und Differentiationsprobleme südafrikanischer Gesteinsmagmen*. — *Compte Rendu.* 1930. S. 37—48.
- *A Contribution to the Geology of the Western Edge of Bushmanland*. — *Trans. Royal Soc. of S. A.* 1931. Vol. XIX. S. 215—232. (1931a.)
- *The Pomona Quartzite and Oyster Horizon on the West Coast of South Africa north of the Oliphants River Mouth*. — *Trans. Royal Soc. of S. A.* 1931. Vol. XIX. S. 205—214. (1931 b.)
- Sprigade, P. und Lotz, H.: *Karte des Sperrgebiets in Deutsch-Südwestafrika*. — 1913. In 10 Blättern.
- Voit, F. W.: *Die Diamantenfelder bei der Conception-Bucht*. — *D. Kolonialbl.* 1910. S. 326—331. Mit Berichtigungen in der *D. Südwestafrikan. Ztg.* vom 15. und 18. Juni 1910.
- Wagner, P. A. and Merensky, H.: *The Diamond Deposits on the Coast of Little Namaqualand with Appendix on the Palaeontology of the Namaqualand Coastal Deposits by S. H. Haughton*. — *Trans. Geol. Soc. of S. A.* Vol. XXXI. 1928. S. 1—41.
- Williams, A. F.: *Diamond-Bearing alluvial Gravels of the Union of S. A.* — Paper presented to the Third Empire Mining and Metallurgical Congress, South Africa. 1930.
- Geological Map of the Union of South Africa*. — Pretoria 1925.

## Tafelerklärungen.

### Tafel XLI.

- Fig. 1. Ausgehendes der Hochterrassen-Schotterbank auf Phyllit. Reich an Diamanten. — Sog. Krater, Farm Kleinzee am Buffelsriver-Mund.  
„ 2. Auswaschungsform im Phyllit. — H. Gelb's Claim, Alexanderbay.

### Tafel XLII.

- Fig. 1. Austernhorizont mit Geröllpackung, ohne Diamanten. — Zwischen Schürfgaben 3 und End-Trench, Alexanderbay.  
„ 2. Schürfgaben 4 a, sehr reich an Diamanten. — Alexanderbay.

### Tafel XLIII.

- Fig. 1. Blick in den Schürfgaben 5 (vgl. Abb. 2). — Alexanderbay.  
„ 2. Schotterpackung Schürfgaben 5, sehr reich. — Alexanderbay.

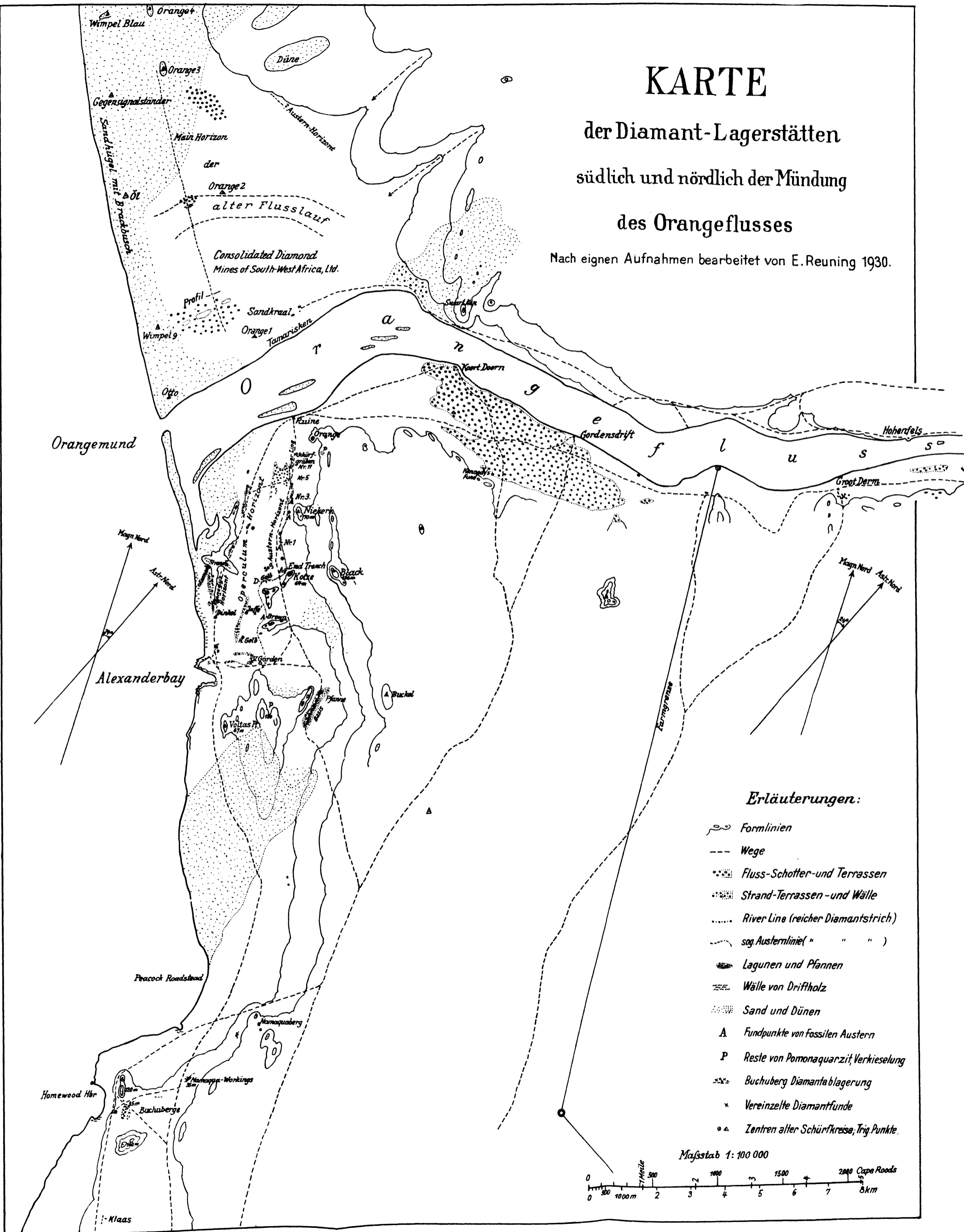
### Tafel XLIV.

- Fig. 1. *Operculum*-Terrasse. — Alexanderbay.  
„ 2. Wall aus Driftholz, rechts altes Lager. — Alexanderbay.
-

# KARTE

## der Diamant-Lagerstätten südlich und nördlich der Mündung des Orangeflusses

Nach eignen Aufnahmen bearbeitet von E. Reuning 1930.



### Erläuterungen:

- Formlinien
- Wege
- Fluss-Schotter-und Terrassen
- Strand-Terrassen-und Wälle
- River Line (reicher Diamantstrich)
- sog. Austerlinie( " " " )
- Lagunen und Pfannen
- Wälle von Drifholz
- Sand und Dünen
- Fundpunkte von fossilen Austern
- Reste von Pomonaquarzit, Verkiehlung
- Buchberg Diamantablagerung
- Vereinzelt Diamantfunde
- Zentren alter Schürfkreise, Trig. Punkte.

Maßstab 1: 100 000

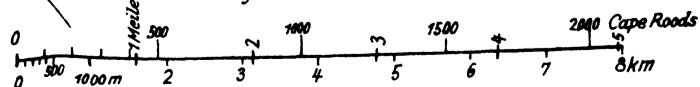






Fig. 1.



Fig. 2.







Fig. 1.



Fig. 2.



## Einige Versuche zur Granittektonik.

Von

HANS CLOOS.

Mit 6 Abbildungen auf Taf. XLV—XLVI.

---

Die Tektonik großer Plutone ist im Verhältnis zu der Menge und bunten Anordnung ihrer Einzelmerkmale einfach und leicht verständlich. Denn die Bewegung der Gesamtmasse und mit ihr die äußere Beanspruchung ihrer Teile bleibt über lange Zeit in großen Zügen dieselbe und nur das Material ändert inzwischen seinen Zustand und zeichnet dieselbe Gesamtbewegung entsprechend seinem Zustande in verschiedener Form auf.

Es liegt nahe, im Zusammenhange meiner tektonischen Experimente auch von dieser „Granittektonik“<sup>1</sup> einige dazu geeignete Erscheinungen nachahmend zu untersuchen. Naturgemäß kommt nur ihre mechanische Seite in Frage, während Temperatur, Kristallisation, Schmelzung usw. zunächst ganz vernachlässigt werden.

Trotzdem ist es möglich, auf dem Wege über das Experiment auf gewisse Merkmale und Probleme ein klareres Licht zu werfen und insbesondere die Stellung der Merkmale zur Verformungsweise der nächsten Umgebung, sowie die Abhängigkeit dieser Verformung von der Gesamtbewegung und dem durch sie bedingten Spannungszustand einigermaßen

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnungen Magmatektonik, die ich gelegentlich verwandte, Schmelztektonik, die von anderer Seite vorgeschlagen wurde, sind insofern enger als der Begriff meiner Granittektonik, als sie sich zunächst nur auf den schmelzflüssigen Zustand des Gesteins und nicht auf die Weiterentwicklung der Gesamtmasse unter Bruch beziehen. Logisch einwandfrei wäre es, je nach dem Objekt von Vulkan- bzw. Plutontektonik zu sprechen; „Pluton“ ist hierbei im Sinne meines terminologischen Vorschlages in der Sederholm-Festschrift (Helsingfors 1928) zu verstehen.

klarzustellen. Geometrisch ausgedrückt ist aufzusuchen: die Lagebeziehung zwischen dem Komplex der gemessenen Merkmale, dem Deformationsellipsoid („Strain“-E.), dem Spannungsellipsoid („Streß“-E.) und der Art und Richtung der äußeren Beanspruchung. Für eine systematische Untersuchung dieser Beziehungen möchte ich den Abschluß der Detailaufnahmen abwarten, die seit Juni 1930 in den Plutonen der kalifornischen Sierra Nevada im Gange sind. Die folgenden Mitteilungen sind nur vorläufiger und skizzenhafter Natur.

Die Fließphase der Granittektonik sei übergangen.

Die wichtigsten Merkmale der Bruchphase habe ich in einem rohen, vorläufigen Versuch nachgeahmt und über das Ergebnis ganz kurz berichtet (Forschungen und Fortschritte, Berlin 1929, S. 161). Einige Einzelmerkmale werden durch andere Versuche vorläufig genügend erläutert. So entsprechen die Randaufschiebungen vieler Plutone (Bau und Bewegung der Gebirge etc. Berlin 1928, S. 257, sowie R. Balk, 15. Rep. Vermont Stat. Geol. 1925—1926, S. 17 u. 53) ersichtlich den schräg gestaffelten Verschiebungen, die bei parallelem Vorüberbewegen eines Versuchsteiles längs einem anderen entstehen (Cbl. f. Min. etc. 1928. Abt. B. S. 614—615; Geol. Rundschau. XXI. 1930. S. 357). Der Versuch bestätigt die aus der Geländeaufnahme gewonnenen Vorstellungen: Die Richtung größter Dehnung (längste Achse des Deformationsellipsoids) steht aufrecht und geht dem — stofflichen oder dynamischen — Kontakt roh parallel. Die Richtung größter Verkürzung (kleinste Achse) liegt mehr oder weniger flach und senkrecht zur Kontaktfläche, die dritte Achse liegt flach und parallel dem Kontakt. Jene vom Plutoninnern gegen das Nebengestein schräg bergauf gerichteten Schübe entsprechen also dem oberen der beiden Scherflächensysteme dieses Ellipsoids. Das zweite System kommt seltener zur Ausbildung, da die Bewegung in der Randzone einseitig nach oben geht und also unsymmetrisch ist in bezug auf eine horizontale (durch die mittlere und kleinste Achse gehende) Ebene (Deformation mit Drehung, rotational strain). In einzelnen Fällen kam jedoch auch das zweite System zur Beobachtung. Es liefert dann scheinbare Aufschiebungen aus dem Nebengestein gegen den Pluton („Bau und Bewegung“, Fig. 5).

Im Gelände geht die Streichrichtung der Randaufschiebungen dem Kontakt selten genau parallel, bildet mit diesem sogar zuweilen ziemlich große Winkel (z. B. B. u. B., Taf. IV). Die Linie größter Verkürzung steht also dann nicht quer zum Kontakt, was sich wahrscheinlich einfach daraus erklärt, daß sich der Massivinhalt nicht rein aufwärts bewegte, sondern in Kontaktnähe zugleich seitwärts gedrückt und verkürzt wurde (Kombination von rotierender und nichtrotierender Verformung).

Von ähnlicher Stellung am und zum Kontakt wie diese Randaufschiebungen sind in anderen Massiven die mit Aplit gefüllten Randspalten (Randaplite). Zu einem Teil werden auch diese in dem Winkel zwischen der Achse größter und kleinster Dehnung angelegt, weiterhin aber nicht zu gleitender Verschiebung verwandt, sondern geöffnet. Zu einem anderen Teil dürften sie von vornherein quer zu der Achse größter Dehnung, also als „Zugspalten“ angelegt sein. Im Tonversuch erhält man jene, wenn man zuerst eine Zeitlang bewegt, bis Risse kommen und erst dann bewässert, diese, wenn man gleich zu Beginn der Bewegung Wasser aufträgt (Cbl. f. Min. etc. 1928, a. a. O. Fig. 6 bzw. Fig. 3). 1925 (Das Riesengebirge, S. 60) habe ich die Randspalten der Plutone mit denjenigen der Gletscher verglichen und dem Vergleich die bekannte einfache Ableitung der Gletscherrandspalten zugrunde gelegt. Eine mathematisch und physikalisch verfeinerte Theorie gab kürzlich M. Lagally in der Zeitschrift für Gletscherkunde, 1929, S. 285, indem er die Vorstellungen berücksichtigte, die sich für die spaltenbildenden Zugspannungen aus der gekrümmten Form des Gletscherbettes ergaben. Seine Folgerungen lassen sich unschwer auf die Verhältnisse im Pluton übernehmen. Auch wenn der Verfasser (S. 294) aus bekannten Eigenschaften aller Spannungszustände heraus theoretisch fordert, daß in Anpassung an gekrümmte Bedingungen nicht große gekrümmte Spalten, sondern Staffeln kleiner, ebener, spitzwinklig gegeneinander auskeilender Spalten entstehen müssen (tektonische Ausdrucksweise von mir), so findet seine Forderung sowohl in den Beobachtungen am gekrümmten Plutonrande wie auch in allen dahingehenden Experimenten Genüge.

Lagally's Arbeit behandelt nur die Anfangslage der Spalten. Daß sich diese im Weitergange der Gletscherbewegung drehen und ihre Nachbarschollen sich also an ihnen relativ verschieben müssen, brauchte zunächst nicht berücksichtigt zu werden, ist aber natürlich von entscheidender Bedeutung, wenn man die errechneten Spaltenwinkel auf dem lebendigen Gletscher wiederfinden und erkennen will.

Die so entstehenden „Drehverschiebungen“ (vgl. meinen Aufsatz „Zur Mechanik der Randzonen“, Geol. Rundschau 1929, S. 66) sind mit meinem Versuchsmaterial nicht leicht nachzuahmen, da dies, entsprechend der sehr geringen Verkleinerung eines solchen Teilstückes, etwas zu nachgiebig ist.

An allen möglichen Stellen innerhalb, am Rande und außerhalb von Plutonen treten Flächen solchen Ursprungs in langen, schmalen Zügen gestaffelt auf und erscheinen so als Fiederklüfte oder Fiederspalten (z. B. „Bau und Bewegung“ 1928, S. 254, Fig. 3). Ihre Beziehung zur Verformung und Beanspruchung ergibt sich aus Versuchen wie CBl. f. Min. etc. 1928, S. 614—615; Geol. Rundschau XXI, 1930, S. 357. Erlahmt die Bewegung nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze, so bleibt es bei einfachen, ebenen und parallelen Klüften, an denen keine Verschiebung erkennbar ist. Geht die Bewegung weiter, so führt sie häufiger zur Trennung als zur gleitenden Verschiebung der Wände. Im weiteren Verlauf können die so geöffneten Spalten mit Neubildungen gefüllt und diese Gänge nun wieder geöffnet oder auch (im Gefolge rotierender Verformung) S-förmig gebogen und geschleppt werden (Beispiele „Bau und Bewegung“ 1928, S. 254, Fig. 3, Nr. 6 und 7, ein entsprechender Versuch ist CBl. f. Min. etc. 1928, S. 615, Fig. 7).

Diese und einige verwandte Merkmale gehen im Versuch aus der Bewegung einer Masse längs einer anderen hervor, von deren Seite die Bewegung durch Reibung verzögert wird. So habe ich sie auch in den großen Beispielen der Plutone aufgefaßt.

Eine zweite Gruppe von Strukturen ergibt sich aus der Massivwölbung, wurde so bisher erklärt und läßt sich aus einer ähnlichen Wölbung auch im Versuch erzeugen. Dies sind Klüfte, Spalten und Gänge in Fächerstellung sowie

Streckflächen, wie überhaupt ein großer Teil der Klüfte, Gänge und Verschiebungen im Innern vieler nicht allzugroßen Massive. Am besten haben sich bisher die Streckflächen unter Bedingungen erzielen lassen, die den von mir in der Natur angenommenen gleichen („Bau und Bewegung“ 1928, S. 256, Tektonik und Magma, I., Berlin 1922, S. 103, Gebirgsbau Schlesiens, Berlin 1923, S. 7, Fig. 1, 2, 3, 20 und 21). Sie entsprechen den beiden Scherflächensystemen einer Verformung, deren größte Achse in der Gewölbefaser liegt, in welcher in der Natur auch das Gestein selbst linear gestreckt ist. Die Flächen selbst sind im Versuch dicht und scharf gestreift und die Horizontalprojektion der Streifenrichtung geht wieder der Gewölbefaser parallel. Der Winkel beider Systeme ist im Versuch größer als in der Natur, was mit der geringen Abplattung des Ellipsoids unter den kleinen Drucken des Experiments zusammenhängen dürfte. Ein ähnlicher Versuch ist in Geol. Rundschau, XXI, 1930, Abb. 7 und 8 abgebildet.

Auch von den Kluftsystemen gehören die meisten zu den aus gerichteter Wölbung entspringenden Scherflächen, von den Spalten- und Gangsystemen derjenige Teil, der erst im Gange der weiteren Bewegung geöffnet wurde: ein anderer Teil wurde unmittelbar als Zugspalt angelegt. Die Zuteilung zu dem einen oder andern System ist noch nicht überall einwandfrei gelungen.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen in Kontaktnähe ist die Verformung in den mittleren Teilen des Plutongewölbes nahezu drehungsfrei und sind die Strukturen infolgedessen symmetrisch angeordnet. Als wirkende Kräfte kommen neben der Gewölbdehnung die vertikalen Druckkräfte aus dem aufsteigenden Plutonkern und die ihnen entgegenwirkende Belastung in Frage. Doch gilt diese einfache Verknüpfung nur bei reinem Plutonaufstieg. Wird aber gleichzeitig der Plutonrahmen verengert, etwa durch Vorgänge, wie sie kurz zuvor zur Zusammenfaltung seiner Schichten geführt haben, so ergeben sich ungleich verwickeltere Bedingungen. Ich habe früher angenommen, daß solche für gewisse Granitmassive verwirklicht sein müssen und möchte diese Fragestellung im folgenden durch einige Versuche von sehr einfacher und vorläufiger Anordnung beleuchten.

Das Problem ist folgendes: Die meisten Plutone haben einen länglichen, etwa elliptischen Grundriß, sei es, daß ihr Aufstiegsweg so gestaltet war oder daß sie am Ort und in statu nascendi erst so geformt wurden. In vielen dieser Plutone folgen die Hauptgänge (Lamprophyre, Granitporphyre, seltener Aplite und Pegmatite) einer Richtung, in einigen ist dies die Richtung der langen, in anderen die Richtung der kurzen Massivachse; diagonale oder beliebige Gangsysteme sind seltener. Längliche Plutone mit Längsgängen habe ich, nach schlesischen Beispielen, als Strehler Typus (Abb. 1), längliche Plutone mit Quergängen als Typus Riesengebirge zusammengefaßt (Abb. 6). Wäre die Gangrichtung nur abhängig von der Plutonbildung, so müßte sie aller Wahrscheinlichkeit nach immer im gleichen Verhältnis zur Plutonform stehen. Ich habe daher angenommen (Das Riesengebirge, Berlin 1925, S. 126, 127), daß die Faktoren des Plutonaufstieges nicht hinreichen, um die Gangrichtung zu erklären, sondern daß noch ein anderer, im engeren Sinne tektonischer Faktor, repräsentiert durch den Massivrahmen, hinzukommen muß.

Diese Hypothese wird anscheinend durch das Experiment gestützt.

In Fig. 2—4 ist eine Aufwölbung durch rein vertikale Bewegung, in Fig. 5 durch gleichzeitige Einwirkung vertikalen Auftriebes und horizontalen Zusammenschubes erzielt. Die Verteilung und Richtung der Klüfte und Spalten ist eine grundsätzlich verschiedene und verteilt sich auf die beiden, im großen beobachteten Typen.

Die Vorgänge, die sich hier abspielten, sind nicht schwer zu verstehen. Die Spalten streichen stets quer zur Richtung maximaler Dehnung. Bei rein vertikaler Auftreibung ist in einem länglichen Gewölbe die Krümmung, mit ihr die Dehnung quer über die Wölbung ungleich steiler als längs. Die geringere Längsdehnung kommt nicht zur Auswirkung. Wird jedoch das Gewölbe, während es steigt, von den Längsseiten her zusammengeschoben, so kann jene innere Dehnung von einer äußeren Verkürzung ausgeglichen, ja übertroffen werden. Man sieht und mißt diese Beziehung im Versuch leicht aus der Umwandlung von Kreisen in Ellipsen (z. B. in Abb. 2). In diesem zweiten Falle tritt nur die Längsdehnung in Kraft und die ihr



entsprechenden Spalten stellen sich dann sehr genau in die Richtung des Zusammenschubes und des ihn erzeugenden Druckes. Wir haben es dann mit den früher von mir angenommenen „Klüften oder Spalten in der Druckrichtung“ zu tun.

Das Experiment illustriert auch ungefähr, was ich seinerzeit unter „Hoch- und Querdehnung“ verstand und wie diese den Mehrraum der Spalten und Gänge bereitstellen.

In Abb. 2 u. 3 ist das Nordende eines Gewölbes ohne Seitenverkürzung größer wiedergegeben. Der Versuch zeigt, wie gewisse Feinheiten am Nord- und Südende des Plutones von Strehlen-Friedeberg (Fig. 1) in Schlesien zu verstehen sind. Wie im großen divergieren die Gänge und Klüfte leicht nach den Plutonenden; wie im großen fallen die Klüfte einwärts und sind in einer zum Massiv radialen Richtung gestreift. Diese Details verstehen sich unschwer aus der Tatsache, daß sich an den Plutonenden Quer- und Längswölbung zu einer radialen Krümmung kombinieren, auf welche die Zerreißung der aufgehenden Masse entsprechend antwortet.

Man könnte also in etwas anderer Weise, als ich dies früher tat, solche Plutone als tektonische Manometer in Anspruch nehmen. Beschränken wir uns hier auf die herangezogenen Beispiele und damit auf Schlesien: Das Riesengebirge mit Seitenschub während der Plutonbildung liegt in den Sudeten, die beiden anderen Massive ohne Seitenschub<sup>2</sup> liegen im Sudetenvorland. Die beiden Plutontypen verteilen sich damit auf zwei tektonische Großschollen, die auch in vielen anderen Beziehungen ein abweichendes, ja gegensätzliches Verhalten zeigen (Der Gebirgsbau Schlesiens, Berlin 1922, S. 11—14). Die sudetische Scholle erweist sich vor, während und noch lange nach der Plutonbildung als ein Feld lebhafter tektonischer und magmatischer Bewegungen<sup>3</sup>. In der subsudetischen

---

<sup>2</sup> Ich sehe hierbei von der Möglichkeit ab, daß Seitenschub in der Längsrichtung ungefähr den gleichen Erfolg haben würde. Denn ein solcher ist aus allgemeinen Gründen in den vorliegenden Beispielen sehr unwahrscheinlich.

<sup>3</sup> Auch die anderen, kleineren Plutone der sudetischen Scholle sind durch Merkmale gleichzeitiger und nachträglicher Zusammenschübe ausgezeichnet.

Scholle fehlen postgranitische Gänge, Stöcke und Effusiva und fehlen Erzgänge und fehlen fast alle sonstigen Merkmale endogener Betätigung. Sie erscheint als ein passives, ja totes Gebiet und steht als solches noch heute dem sudetischen Gebirge gegenüber. Es scheint mir, daß dieser eigentümliche Gegensatz eine neue Verschärfung, vielleicht Vertiefung erfährt durch die Erklärung, die wir auf experimentellem Wege der unterschiedlichen Anordnung der Klüfte, Spalten und Gänge in den Graniten geben mußten.

Über den Bereich der Plutone hinaus scheint nach anderen Beobachtungen und Versuchen der Anordnung von Gangsystemen eine gewisse Bedeutung zuzukommen, wo es sich darum handelt, das sehr vernachlässigte Verhältnis vertikaler und horizontaler Bewegungen in der Orogenese klarzustellen.

---

### Tafelerklärungen.

#### Tafel XLV.

- Abb. 1. Stellung der Hauptverschiebungsklüfte im Granitpluton von Strehlen—Friedberg in Schlesien. Nord- und Südteil (nach E. und H. Cloos und F. K. Drescher schematisch zusammengerücht. Die Klüfte streichen und fallen fächerförmig.
- „ 2. Künstliche Aufwölbung vom Typus Strehlen (Fig. 1). Die Verschiebungsklüfte divergieren nach N und nach oben und auch die Gleitstreifen verlaufen wie in Abb. 1.
- „ 3. Zeichnung eines Parallelversuchs zu Abb. 2, entsprechend dem Nordteil des Plutons von Strehlen in Abb. 1.

#### Tafel XLVI.

- Abb. 4. Gesamtbild eines Versuches wie Abb. 2, entsprechend einem Plutongewölbe vom Typus Strehlen, Abb. 1. Das Modell entstand durch reinen Auftrieb, oben Seitenschub. Links offene Spalten (Zugspalten), rechts Scherflächen mit Gleitstreifen.
- „ 5. Künstliches Gewölbe erzeugt durch Auftrieb plus Zusammenschub senkrecht zu den Längsseiten. Entspricht einem Pluton vom Typus des Riesengebirges (Abb. 6). Rechts offene Spalten, links Scherflächen. In der Mitte nur wenige, feine Klüfte.
- „ 6. Stellung der Spalten und Hauptklüfte im Hauptpluton des Riesengebirges. Rechts und links Halbfächer von Gängen. In der Mitte feinere, meist geschlossene Klüfte.
-

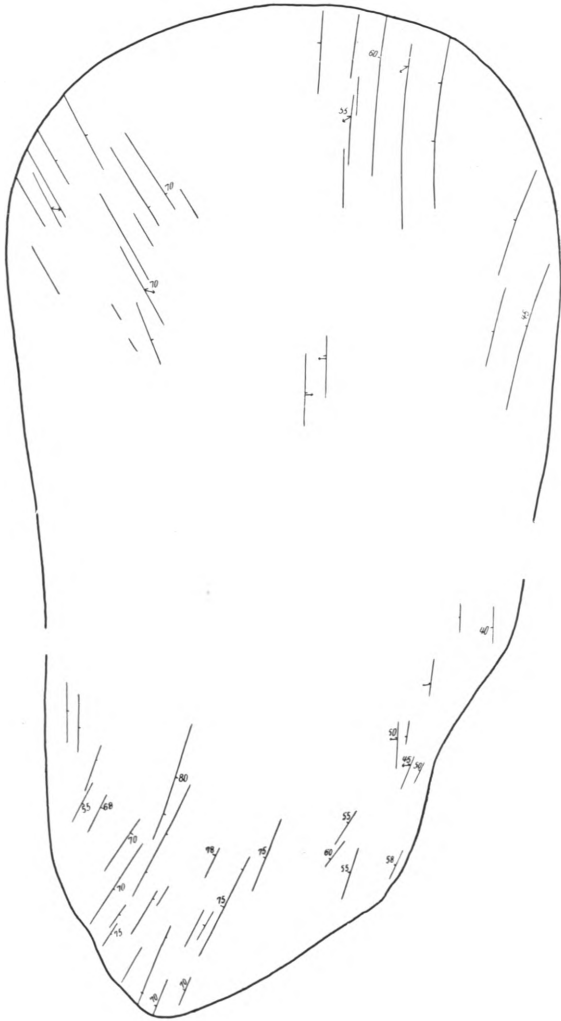


Abb. 1.



Abb. 2.

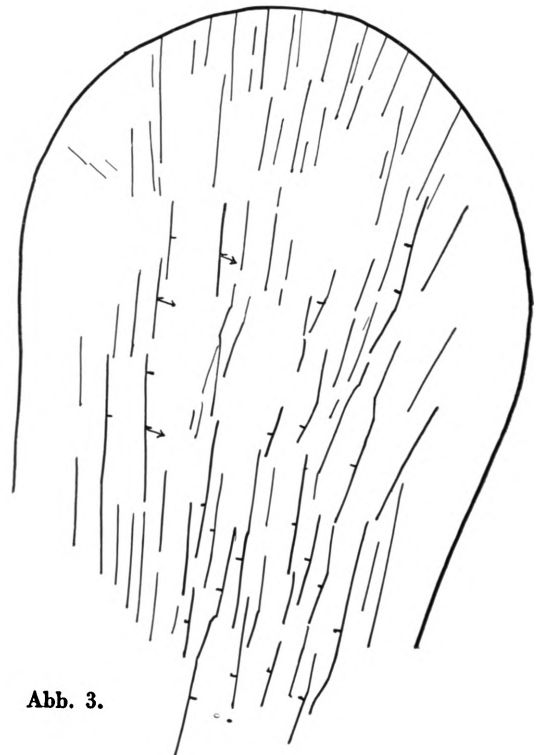


Abb. 3.



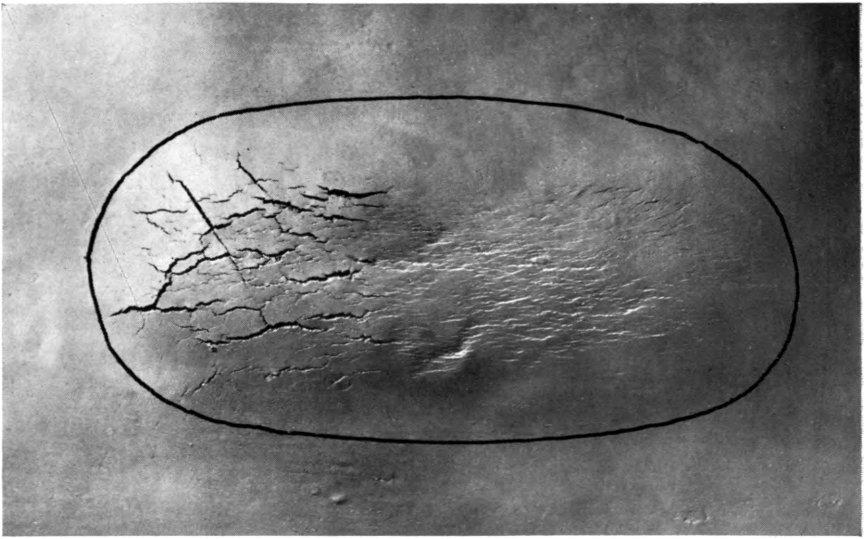


Abb. 4.

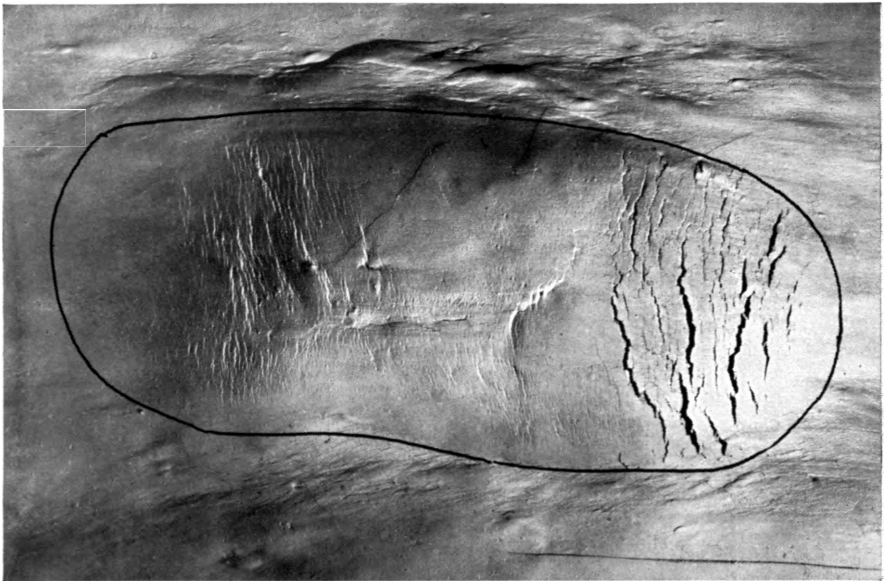


Abb. 5.

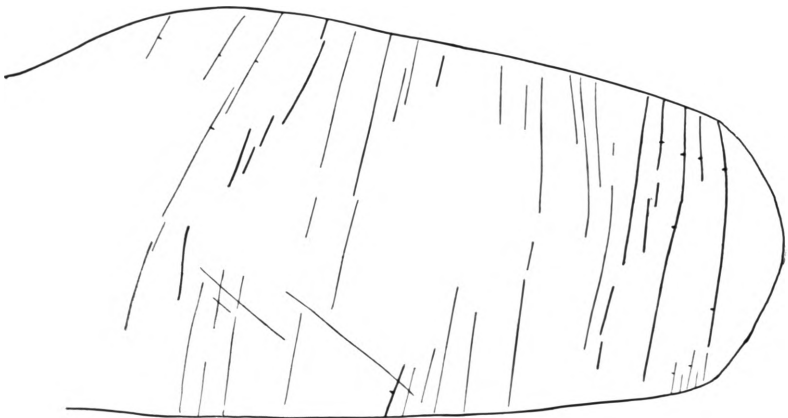


Abb. 6.



Die mineralogische Schausammlung des Naturhistorischen Museums in Wiesbaden.

**Eine Methodik zur Ausgestaltung der mineralogischen Schausammlungen öffentlicher Museen.**

Von

FRIEDRICH HEINECK in Wiesbaden.

Mit 3 Abbildungen.

Die mineralogische Sammlung des Naturhistorischen Museums in Wiesbaden ist weder nach Umfang, noch wegen der Seltenheit und Schönheit ihrer Mineralien besonders bemerkenswert, obwohl sie bereits im Jahre 1829 gleichzeitig mit dem Museum begründet wurde. Den Grundstock bildete damals eine Sammlung des Staatsministers Freiherr vom Stein, der vor seiner Tätigkeit im allgemeinen Verwaltungsdienst 13 Jahre lang eine Anstellung im Bergwerks- und Hüttendepartement des preußischen Staates bekleidete, 1786 Oberbergrat ward und als solcher eine fast einjährige mineralogische und technologische Reise nach England machte. Seine Mineralien hatte er später der nassauischen Regierung „für gemeinnützige Zwecke zur Disposition gestellt“. Aber erst nach Gründung des Museums hat das Geschenk seine volle Bedeutung und großen Wert erhalten: Was sich 1830 aus dem Mineralreich aufgestellt findet, ist mit wenigen Ausnahmen der vom Stein'schen Sammlung entnommen. Die Regierung bemühte sich sehr um die Vermehrung und beauftragte damit den Oberbergrat Schapper. Nach seiner Anweisung bereiste ein Markscheider das Land, um überall Mineralien und Gesteine zu sammeln. Im Jahre 1842 wird der Bestand an Mineralien mit 319 Arten und rund 4000 Stück angegeben. Von 1849—1854 hat Fridolin Sandberger das Museum betreut und neben der Geologie auch die Mineralogie

gepflegt. Aber seine Nachfolger waren bis in die neueste Zeit Zoologen, mit Ausnahme von Karl Koch, dem verdienstvollen Förderer der Taunusgeologie, den aber ein früher Tod abrief, nachdem er nur zwei Jahre dem Museum vorgestanden hatte. Es läßt sich denken, daß unter solchen Umständen die Mineraliensammlung nur noch gelegentlich einen Zuwachs erhielt, den wertvollsten in neuester Zeit durch Ankauf der Sammlung des in Wiesbaden verstorbenen Majors v. Tschudi, die fast nur ausgesucht schöne Stücke enthielt. Diese haben es ermöglicht, unsere Schausammlung, die noch bei Eröffnung des Museumsneubaus im Jahre 1915 aus unansehnlichen kleinen Stücken bestand, umzugestalten.

Die Mineralogie ist keine volkstümliche Wissenschaft, wie manche Sondergebiete der Zoologie oder auch die Geologie und Paläontologie. Es könnte anders sein, wenn die berufenen Vermittler zwischen Wissenschaft und Volksbildung manche hergebrachten starren Formen verlassen und die vielerlei Beziehungen ihres Arbeitsgebietes zu anderen Naturwissenschaften und besonders zur Technik und dem praktischen Leben in den Vordergrund rücken wollten. In Wort und Bild scheint mir das in bisher unerreichter Weise gelungen in dem „Mineralreich“ von Reinhard Brauns, einem Werk, das darauf angelegt ist, der Mineralogie neue Freunde zu erwerben. Die hervorragenden bunten Tafeln, die in einer Zeit hergestellt wurden, als die Illustrationstechnik weniger hoch entwickelt war als heute, bilden einen ganzen Band für sich und verteuern das Werk leider so, daß es nicht zu dem verbreiteten Volksbuch werden konnte, wozu es nach seiner ganzen Anlage so recht geeignet gewesen wäre. Denn aus seinen Zeilen sprechen das angeborene Lehrgeschick und feine Einfühlungsvermögen, die die Grenzen der Fassungskraft und der Geduld des Lesers nie überschreiten, auch in schwierigen Zusammenhängen restlose Klarheit schaffen und damit das Gefühl der Befriedigung, aus dem der Wunsch zum Weiterstreben und ernsthafte Wißbegier hervorwachsen. Für die Anlage und Wirkung des Buches war von ausschlaggebender Bedeutung, daß der Verfasser die Notwendigkeit erkannte, das übliche wissenschaftliche System der Mineralien aufgeben und eine Neuordnung „nach ihrer Verwendung und der Rolle, die sie im Haushalt



der Natur spielen“, vornehmen zu müssen. Die vier Gruppen, in die er das Mineralreich zerlegt, aber auch die Einteilung im einzelnen, haben wir in unsere Wiesbadener Schausammlung übernommen. An der Stirnseite eines jeden unserer Ausstellungsschränke steht in großen Lettern zu lesen: „Die Mineraliensammlung ist nicht nach einem wissenschaftlichen System geordnet, sondern nach praktischen Gesichtspunkten im Anschluß an R. Brauns, ‚das Mineralreich‘, in vier Hauptgruppen: 1. Die Erze und ihre Abkömmlinge nebst Schwefel. 2. Die Edelsteine und ihre Verwandten. 3. Gesteinsbildende Silikate und verwandte Mineralien. 4. Mineralsalze.“

Aber auch in den Einzelheiten hat die Brauns'sche Methodik unsere Ausstellungsarbeit beeinflußt; das wird der aufmerksame Leser im folgenden leicht feststellen. So kann ich wohl sagen, daß ich in der mineralogischen Schausammlung unseres Museums mit wirklichen Mineralien dasselbe Mineralreich darzustellen suche, das mein verehrter Lehrer in seinem Buche in Wort und Bild so meisterhaft beschrieben hat, und ich würde mich freuen, wenn er das als ein bescheidenes Denkmal ansehen wollte, das sein dankbarer Schüler ihm unbewußt gesetzt hat.

Die öffentlichen Museen haben mit dem neuen Jahrhundert begonnen, aus ihrem Dornröschenschlaf zu erwachen. Man hat eingesehen, daß es mit der Anhäufung von toten Schätzen nicht getan ist, sondern daß man sie zum Leben erwecken und sprechen lassen muß; daß man nicht Raritätenkabinette schaffen soll, daß vielmehr das Häufige und Allergewöhnlichste das wertvollste Ausstellungsgut ist; daß man die Schränke nicht vollstopfen soll, weil sonst der Beschauer von vornherein den Mut verliert, in diese Vielheit einzudringen; daß die Wirkung um so vollkommener wird, je weniger man ausstellt; daß wichtiger als kostbare Neuerwerbungen die Bemühungen um die lehrhafte Ausgestaltung der vorhandenen Schätze sind und dergleichen mehr. Heute sind das anerkannte Grundsätze, und ich habe im folgenden zu zeigen, wie sie in unserem Museum angewandt wurden.

Für die Ausstellung unserer Mineraliensammlung standen uns vier große Kühnscherf'sche Doppelschränke zur Ver-

fügung, deren schräg ansteigende Flächen 24 qm Inhalt haben; in den Aufbauten der Schränke, die für größere Ausstellungsstücke, Bilder, Karten usw., geeignet sind, können noch rund 18 qm vertikale Flächen ausgenutzt werden.

Seltene Mineralien, die nicht aus irgendeinem besonderen Grunde eine allgemeinere Beachtung verdienen, wurden von der Ausstellung ausgeschlossen und in die Schiebläden der wissenschaftlichen Sammlung verbannt. Daß aber z. B. das Uranpecherz trotz seiner Seltenheit als Rohstoff für die Gewinnung radioaktiver Substanzen nicht ausgelassen wurde, versteht sich von selbst. Hier ist sogar der Platz, über die radioaktiven Elemente, ihr seltenes Vorkommen, auf die Schwierigkeiten, sie zu gewinnen, ihren hohen Preis usw. hinzuweisen. Der größte Raum ist den verbreitetsten und technisch wichtigsten Mineralien zugewiesen, die ja auch fast immer in vielen Abarten auftreten. Da sie für die Technik fast nur in derben Stücken in Frage kommen, dürfen solche nicht fehlen. Sie sollen eine ansehnliche Größe haben und die übliche Handstücksgröße der mineralogisch-geologischen Sammlungen überschreiten, damit der Laie einen deutlichen Eindruck bekommt. In unseren Beständen waren derartig große Stücke allerdings kaum zu finden, und sie müssen erst nach und nach als Ersatz der kleineren beschafft werden.

Daß die natürliche Form eine bezeichnende Eigenschaft eines Minerals sein kann, läßt sich auch dem Laien an einfachen Beispielen klarmachen. Ihn in den Formenreichtum der Kristalle tiefer hineinführen zu wollen, wäre ein vergebliches Bemühen. Auf seltene Formen und Kombinationen wurde daher bei der Ausstellung kein Wert gelegt. Wo aber auf die Form eines Minerals ausdrücklich aufmerksam gemacht werden soll, muß sie gut und möglichst unverzerrt zu sehen und durch ein daneben gestelltes Modell verdeutlicht sein. Um beispielsweise der Formenmannigfaltigkeit bei Kalkspat einigermaßen gerecht zu werden, wurden mit dem Modell des Spaltungsrhomboeders noch ein flacheres und ein steileres ausgestellt unter Hinweis auf die gleich darauffolgenden natürlichen Kristalle als Belegstücke; daran schließt sich ein skalenoedrischer Kristall, ebenfalls mit Modell. Wird der Beschauer durch Erläuterungen darauf aufmerksam gemacht, daß diese

Formen am selben Kristall miteinander vereinigt auftreten können, so vermag er das vielgestaltige Aussehen der vorgeführten Kalkspatkristalle wohl zu begreifen.



Aufn.: Fr. Heineck.

Abb. 1. In 16 Abteilungen dieser Art ist unser Mineralreich aufgestellt. Hier als Beispiel Quarzminerale bis Achat. Man beachte: Einleitende Bemerkungen, auch zu den einzelnen Abarten, auf besonderen Tafelchen. Unter oder neben jedem Stück die speziellen Hinweise. Das Gemeine ist nicht vergessen: Quarzgerölle, Sand, Quarzit (Taunusgestein!), Sandstein. Von Achat nur drei Schaustücke, von denen das mittlere in aller Kürze einem Lichtbild aus einer alten Achatschleiferei weichen muß. Im Aufbau des Schrankes: Das Bild eines wirklichen „Kristallbeckers“, der dem Herrn Reichspräsidenten 1930 in Wiesbaden überreicht wurde; die Erläuterung dazu klärt über den Unterschied gegenüber den „Kristallgegenständen“ der Glasläden auf. Rechts darunter ein Stück eines weißen Quarzanges im grauen Taunusquarzit.

Daß viele Mineralien einer ständigen Veränderung unterliegen, einem Werden und Vergehen, ist sicherlich manchem Menschen eine ganz ungewohnte Vorstellung. Ich halte es für nötig, das in jedem geeigneten Falle hervorzuheben, voraus-

gesetzt, daß die erforderlichen Belegstücke dazu vorhanden sind. Neben den hochglänzenden Kristallen von Schwefelkies stehen braune, die in Brauneisenstein umgewandelt sind; das Entsprechende wiederholt sich bei Eisenspat. Daß Kupfererze fast immer von Malachit begleitet sind, weil sie leicht in



Abb. 2.

Aufn.: Fr. Heineck.

Abb. 2 u. 3. Spaltbare und nicht spaltbare Mineralien und eine Ecke der Ausstellung „Eisenerze“. — Zu beachten: Die Art der Aufstellung und die verschiedene Anbringung der Erläuterungen je nach ihrem Umfang und nach der Größe der Mineralstufen. — Bei Gips wird darauf aufmerksam gemacht, daß er nach zwei Richtungen, den rhombischen Umrißlinien der rechts sichtbaren Stücke, weniger gut spaltet; bei Feldspat, daß die obere Spaltfläche zu der vorderen senkrecht steht und daß davon der Name Orthoklas herzuleiten ist.

diesen übergehen, ist an vielen der ausgestellten Stufen zu sehen. Aber auch künstliche Erzeugnisse aus Kupfer zeigen dieselbe Veränderung: Im Besitz des Museums befinden sich Stücke eines römischen Bronzegitters, das vor ungefähr 100 Jahren in Mainz ausgegraben, und zwei römische Münzen, die auf dem Wiesbadener Thermalgebiet gefunden wurden.

Durch das jahrhundertlange Liegen im Boden hat sich auf ihnen Malachit und Kupferlasur gebildet; bei genauerem Zusehen sind auch deutliche Kriställchen von Rotkupfererz wahrzunehmen. Diese Stücke wurden als Belege für die Neubildung von Mineralien in die Ausstellung der Kupfererze ein-

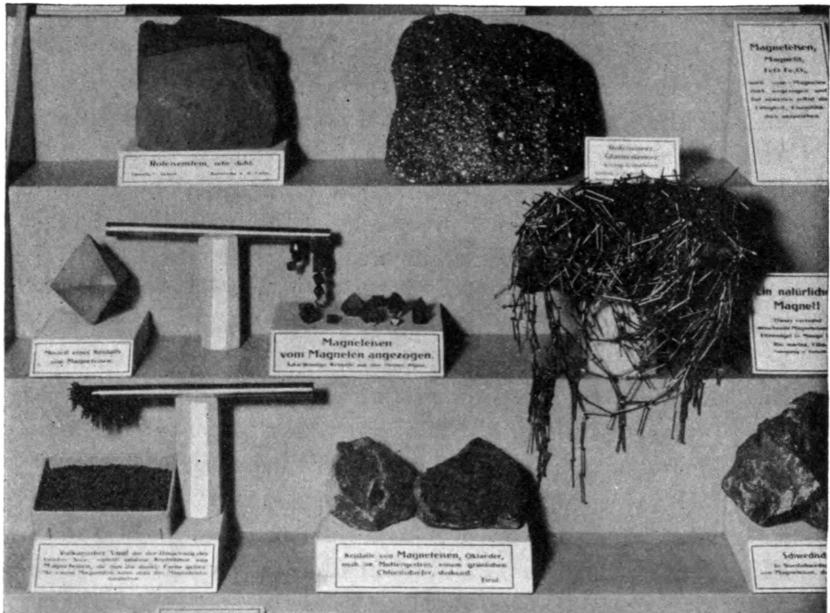


Abb. 3.

Aufn.: Fr. Heineck.

gefügt. Die zerstörende Kraft des Wassers wird sinnfällig an einem Stück natürlichen weißen Gipses, das vom Wasser völlig zerfressen und zernagt erscheint. — Auch im Mineralreich ein ewiges Werden und Vergehen.

Die Farbe, bei Pflanzen und Tieren oft ein untrügliches Merkmal, ist bei Mineralien von so vielen Zufälligkeiten abhängig, daß der Beschauer nach einem Grund dafür verlangt. Wenn Oberflächenfarben die Eigenfarbe verdecken, muß dafür eine Erklärung gegeben werden; daß geringe Beimengungen weitgehend die Färbung beeinflussen können, ist dem Mineralogen selbstverständlich, muß aber dem Laien gesagt werden, auch wenn die Ursachen der Verfärbung nicht sicher erkannt

sind, wie bei vielen Edelsteinen. Die Färbung schwer oder gar nicht durchsichtiger Mineralien ist vielfach erst bei staubfeiner Zerkleinerung zu sehen. Neben den schwarzen Kristallen des dunklen Rotgültigerzes muß daher eine Probe des pulverisierten Minerals gezeigt werden, ebenso neben dem schwarzen Eisenglanz. Bei Brauneisenerz wird auch ein unglasiertes Porzellantäfelchen mitausgestellt, auf dem aber nicht nur Striche des Brauneisenerzes, sondern gleich darunter die von Roteisenerz zu zeigen sind. Denn für das ungeübte Auge sind die Unterschiede gar nicht so groß, daß sie auf den ersten Anblick entscheidend wirken. Aus dem gleichen Grund muß die Möglichkeit gegeben werden, mit dem Aussehen des gediegenen Goldes das von Kupferkies und Schwefelkies zu vergleichen: Es ist nicht alles Gold, was gelb glänzt. Bei Kupferkies wird noch einmal wieder Schwefelkies und bei Schwefelkies Kupferkies gezeigt. Überhaupt soll man suchen, bei jeder Vorführung durch Beispiel und Gegenbeispiel zu wirken. Das gilt sogar für die Demonstration der Spaltbarkeit. Zunächst genügt es nicht, ein Spaltungsstück zu zeigen, sondern die beiden voneinander getrennten Teile müssen nebeneinander angebracht werden, als sei ihr Zusammenhang gerade eben aufgehoben worden. Wird immer nur die Spaltbarkeit von Mineralien gezeigt, dann kann leicht die Vorstellung entstehen, diese Erscheinung sei die Regel. Deshalb gehört daneben ein Bruchstück etwa eines einheitlichen großen Quarzkristalles oder dergleichen.

Es wäre eine Übertreibung, wollte man für jedes Mineral eine Veranschaulichung sämtlicher dazu geeigneten physikalischen Eigenschaften versuchen. Bei jedem Mineral ist vielmehr zu entscheiden, welche Eigenschaften bei ihm ganz besonders hervortreten. Dann wird sich auch fast immer eine Möglichkeit finden lassen, diese Merkmale sinnfällig vorzuführen. Es genügt nicht, beiläufig zu bemerken, daß der Gips sich mit dem Fingernagel ritzen läßt, sondern ein klares Spaltungsstück muß eine kräftige auf diese Weise erzeugte Schramme tragen; der Beschauer wird es schon glauben, daß sie von einem Fingernagel herrührt. Noch viel wichtiger ist die Vorstellung, daß von den verbreitetsten Mineralien der Quarz das härteste ist, daß er nicht nur Glas, sondern auch

Stahl zu ritzen vermag, und die verschrammten Stücke von Glas und Stahl — um ihn eindeutig erkennen zu lassen, haben wir ein Stück eines Sägeblattes benutzt — müssen neben dem Quarz liegen.

Der natürliche Magnet mit dem Bündel Nägel daran ist selbstverständlich bei uns auch nicht vergessen. Daß aber aus dem Gemisch von schwarzen Kristallen des Magneteisenerzes und des Eisenglanzes nur die ersteren von einem Magnetstab angezogen werden, sollte ebenfalls demonstriert werden, zumal die beiden Mineralien in ihrem Eisengehalt sich nur unwesentlich unterscheiden ( $72\frac{1}{2}$  gegen 70%). Ebenso bemerkenswert ist es für den Laien, daß der dunkle, in der Umgebung des Laacher Sees in Wagengeleisen zusammengeschwemmte Sand zum erheblichen Teil aus Magneteisenteilchen besteht, von dem ganze Büschel an einem Magnetstab hängen bleiben.

Über das spezifische Gewicht der Mineralien hat man in der Schausammlung nicht viel Worte zu verlieren. Metallisch glänzende Mineralien schätzt auch der Laie als metallisch schwer ein. Für die anderen Mineralien liegen die Artgewichte meist zu dicht beieinander, um als unterschiedlich empfunden zu werden. Und trotzdem ist gerade diese Eigenschaft für die rasche Bestimmung ausschlaggebend und sehr bequem, besonders wenn man sich zur Unterscheidung schwerer Flüssigkeiten bedient. Um dieses wichtige Verfahren vorzuführen, werden in eine kleine Glasküvette mit Bromoform Stückchen von Kalkspat und Aragonit, die sich, um sie auseinanderhalten zu können, durch ihre Farbe unterscheiden sollen, eingebracht; der gelbliche Aragonit liegt am Boden, der Kalkspat aber schwimmt. Es ist aber gut, an einem geeigneten Beispiel auch grobe Unterschiede der spezifischen Gewichte zu zeigen, etwa an Kalkspat und Schwerspat. Dazu braucht man zwei Federwagen mit weithin sichtbarer Papierskala für hundert Gramm Belastung, wie sie an Schulen für physikalische Versuche sich als sehr nützlich erwiesen haben. Je ein Stück Kalkspat und Schwerspat, in der Form möglichst übereinstimmend, sind auf gleiche Raumgröße gebracht durch Zureichten und Nachprüfen in einem Meßgefäß und werden dann an den beiden Wagen nebeneinander aufgehängt; das leuchtet

jedermann ein, daß der auffällige Unterschied der Gewichte selbst auf der Hand leicht empfunden werden könnte und dem einen Mineral zu dem Namen Schwerspat verholphen hat.

Eine der wichtigsten und schwierigsten Arbeiten ist die Abfassung der Erläuterungen zu den ausgestellten Stücken. Als ich vor einigen Jahren meine Ausstellungsarbeiten begann, wählte ich zum ersten Versuch ein Mineral, das durch äußere Vorzüge dazu recht geeignet erschien, den Flußspat, und versuchte, von ihm eine Monographie zu geben, in der die Form, Farbenmannigfaltigkeit, Fluoreszenz, Spaltbarkeit, Härte und Verwendung zu optischen Zwecken und als Flußmittel an der Hand von Belegstücken ziemlich ausführlich erläutert wurden; wobei sich aber zeigte, daß in dieser Breite nicht auch die übrigen Mineralien behandelt werden konnten. Der Raum, auf dem in nicht zu dichter Aufstellung das Mineralreich untergebracht werden mußte, ist gegeben und darf nicht vergrößert werden. Wenn etwas Besseres neu eingefügt werden soll, muß das weniger Gute weichen. Jedes einzelne Stück ist auf einem Unterlagebrettchen, das in der Farbe des Schrankes gestrichen ist, aufgebaut. Auf der vorderen, abgeschrägten Fläche ist die Erläuterung angebracht. Bei umfangreichem Text wurden dickere Unterlagen gewählt. Für ausführlichere und einleitende oder zusammenfassende Bemerkungen werden besondere schräggestellte Schrifttäfelchen benutzt. Für den Inhalt der Erläuterungen war vor allem der Gedanke maßgebend: In erster Linie auf das hinzuweisen, was an dem ausgestellten Stück zu sehen ist. Der Besucher soll sehen und beobachten lernen. Es genügt z. B. nicht, zu sagen: Das ist Kupferkies, sondern etwa: „Der goldgelbe Kupferkies sitzt in deutlichen Kristallen, die stellenweise oberflächlich in Malachit umgewandelt sind, auf einer Unterlage von weißen Quarzkristallen.“ Wenn dann schließlich, wie üblich, auch der Fundort angegeben wird, so ist das ein Zugeständnis an den Fachmann, das für den Laien in den meisten Fällen eine nebensächliche Bedeutung hat. Die Ausdrucksweise muß klar, leichtverständlich und kurz sein; langatmige Beschreibungen werden nicht gelesen. Ich muß gestehen: Die Abfassung der Etiketten macht mir das meiste Kopfzerbrechen, und manche mußte schon in zweiter, verbesserter Auflage



gedruckt werden. Das Naturhistorische Museum in Wiesbaden ist in der glücklichen Lage, über eine eigene Druckerei und einen gelernten Buchdrucker zu verfügen, sonst wäre die umfangreiche Beschriftung nicht durchzuführen, denn auch die geologische Sammlung einschließlich der ausgedehnten Heimatsammlung ist in der gleichen Weise aufgezogen. Um dem Drucker und Schreiner die Arbeit zu erleichtern, wurden für Klötze und Etiketten gewisse Normalgrößen festgelegt. Ein besonderer gedruckter Führer erübrigt sich. Die Leiter naturwissenschaftlicher Museen sind sich ja darüber auch einig, daß ein solcher Leitfaden meist seinen Zweck verfehlt, weil der Besucher sich gar nicht die Zeit nimmt, im einzelnen die Beziehungen zwischen dem Text und der Ausstellung zu suchen: Die Ausstellungsstücke müssen selbst reden! Und dabei rechne man in jeder Beziehung mit den menschlichen Schwächen des Besuchers. Die wertvollen Museumsbesucher im Sinne Zimmer's sind mir auch die liebsten, aber sie sind leider stark in der Minderzahl. Die einzige Veröffentlichung über die Neuordnung einer mineralogischen Schausammlung, die mir bekannt geworden ist, stammt von Fischer-Dresden. Aber er scheint mir, wie die meisten Lehrer (Lehrer im weitesten Sinne genommen), die Wißbegier, Aufmerksamkeit, Ausdauer und Aufnahmefähigkeit seiner „Schüler“ zu überschätzen. Wenn er meint, daß die Schausammlung dem nichtfachmännischen Besucher einen Begriff von dem Forschungsstand der Mineralogie zu geben habe, so ist dieses Ziel hoch gesteckt. In Dresden wurde auch der Versuch gemacht, durch die Schausammlung einen mineralogischen Lehrgang zu verwirklichen, so daß der fleißige Besucher, der vom Anfang bis zum Ende in der vorgeschriebenen Reihenfolge die Schränke studiert, einen sicherlich recht nützlichen Kursus hinter sich bringen kann. Ich glaube, daß diese Ziele nur sehr selten erreicht werden, und habe deshalb mit Absicht auf solche inneren Zusammenhänge keinen Wert gelegt, vielmehr zu erreichen gesucht, daß unsere Gäste an jeder Stelle den Anschluß finden können, wo zufällig eine schöne Färbung, ein glänzender Kristall, ein sinnfälliges Experiment sie an einen Schrank gezogen haben.

Die Bedeutung, die das Reich der Mineralien in den Augen

des Laien hat, liegt sicherlich zum allergrößten Teil in der praktischen Verwendbarkeit. Das muß auch in der Schausammlung zur Geltung kommen. Eine klare Gipstafel, zur Hälfte in einer Bunsenflamme erwärmt, bis die Durchsichtigkeit einer milchweißen Trübung weicht und das Stück aufzublättern beginnt, dient als Anknüpfung, über die Verwendung des „gebrannten“ Gipses das Nötige zu sagen. Für den Kreislauf des Kalkes ist eine Tafel aufgestellt, auf der ein Stück Kalkstein befestigt ist und, mit ihm zu einem Kreis angeordnet, verschlossene flache Glasgefäße mit gebranntem und gelöschtem Kalk, der letzte in Form des speckigen Kalkbreies, wie er zu Mörtel benutzt wird. Zu Ton gehören Proben keramischer Erzeugnisse verschiedener Art. Besondere Anziehungskraft üben die Edelsteine aus. In unserer Mineraliensammlung sind in dieser Abteilung nur die Rohsteine ausgestellt, da für geschliffene Steine eine besondere Aufstellung geplant ist, allerdings nach ganz anderen Gesichtspunkten, als gewöhnlich üblich. Das Material dazu ist zum größten Teil vorhanden: nur fehlt es vorläufig an einem Schrank für diese Sonderausstellung, in der auch einige andere Teilgebiete, die keinen Zusammenhang miteinander haben, Berücksichtigung finden sollen: Das Wenige, was wir an Meteoriten besitzen, eine modellmäßige Darstellung der Vorstellungen, die man vom inneren Wesen, vom Feinbau der Kristalle auf Grund der neuen Strukturlehre hat, und anderes.

Eine zeitraubende Arbeit ist es, die sorgfältig gewaschenen und zugerichteten Stücke auf den Holzbretchen mit Stiftchen, Nägeln, Unterlageklötzchen und Plastilin aufzustellen, die Arbeit eines Schaufensterdekorateurs, weil es darauf ankommt, alles in bester Beleuchtung und günstigster Ansicht auszurichten, gegeneinander abzustimmen, durch Schatten oder Reflexe zu wirken usw. Manches bleibt in dieser Hinsicht in unserer Sammlung noch zu tun, manches auch noch einzufügen: Photographien, Zeichnungen, Verbreitungskärtchen, Produktionsangaben. Leider geht das nicht so schnell vorwärts, wie das Plänemachen, besonders wenn man sich die Zeit dazu von knapp bemessenen Mußestunden abringen muß. Ich hoffe aber, daß die Mineralogen, wenn sie im Jahre 1932 mit den Naturforschern und Ärzten in Wiesbaden und

Mainz zusammenkommen, von der mineralogischen Schausammlung unseres naturhistorischen Museums einen geschlossenen Eindruck haben werden. Fertig wird sie auch dann nicht sein und zu meinen Lebzeiten nie werden: Das kommt eben wieder vom Plänemachen.

### Zusammenfassung.

1. Im Naturhistorischen Museum in Wiesbaden wurde der Versuch gemacht, die Mineraliensammlung nach methodischen Gesichtspunkten so aufzustellen, daß sie auf den Besucher anziehend wirkt und ihn zu genauer Beobachtung und zur Versenkung in die beigegebenen Erklärungen anregt.

2. Die mineralogische Schausammlung eines öffentlichen Museums soll vor allem auf die häufigen und gewöhnlichen Mineralien Wert legen und ihre wesentlichen Eigenschaften augenfällig sichtbar machen; Gegenüberstellungen und Vergleiche sind besonders wichtig.

3. Die Mineralien sind in einer auch dem Laien verständlichen Ordnung aufzustellen.

4. Unerläßlich sind kurze, leicht verständliche Erläuterungen, die vor allem das berücksichtigen müssen, was an dem ausgestellten Mineral deutlich zu sehen ist: ein gedruckter Führer ist daneben überflüssig.

5. Wichtiger als Neuerwerbungen ist die gründliche methodische Bearbeitung des vorhandenen Materials.

### Literatur.

Brauns, R.: Das Mineralreich. — 440 S. mit 275 Abb. im Text, 73 Taf. in Farben-, 18 in Schwarzdruck. Stuttgart 1903.

Fischer, W.: Die Neuaufstellung der Mineraliengalerie im Dresdner Zwinger, ein Versuch zur Belebung mineralogischer Schausammlungen. — *Natur und Museum*. 60. S. 412—419. Frankfurt a. M. 1930.

Heineck, F.: Hundert Jahre Verein und Museum. Geschichte des Nassauischen Vereins für Naturkunde und des Naturhistorischen Museums der Stadt Wiesbaden. — *Jahrbücher d. Nass. V. f. Naturk.* 80. I. S. 3—40. München u. Wiesbaden 1929.

Lüttschwager, H.: Naturkundliche Museen. — *Der Naturforscher*. 6. S. 56—59. Taf. 15. Berlin-Lichterfelde 1929.

- T r a t z**, E. P.: Neue Wege im naturwissenschaftlichen Museumswesen. — Annalen des naturhistorischen Museums in Wien. **41**. S. 261—274. Taf. 7—14. Wien 1927.
- W a n d e r e r**, K.: Geologischer Museumsbrief aus dem Dresdner Zwinger. — Museumskunde, neue Folge. **1**. S. 82—93. Taf. 7—9. Berlin und Leipzig 1930.
- Z i m m e r**, C.: Vom erstrebenswerten Besucher des naturwissenschaftlichen Museums. — Museumskunde, neue Folge. **1**. S. 4—9. Berlin und Leipzig 1929.
- Das zoologische Museum von gestern, heute und morgen. — Der Naturforscher. **5**. S. 417—422. Taf. 73—76. Berlin-Lichterfelde 1929.
- Privatsammler und Museum. Zur Frage nach den Aufgaben des Naturkundemuseums. — Museumskunde, neue Folge. **2**. S. 11—13. Berlin und Leipzig 1930.
-