II. Ueber die chemische Zusammensetzung des Parisits und über ein neues Vorkommen desselben im Ravalli County, Montana.

Von

S. L. Penfield und C. H. Warren in New Haven, Conn.

(Hierzu 4 Textfigur.)

Vor Kurzem sandte Herr L. Cahn in New York an das mineralogische Laboratorium der Sheffield Scientific School zur Bestimmung einige Exemplare aus Montana, welche Krystalle von ungewöhnlichem Ansehen zeigten. Dieselben ergaben sich als dem seltenen Mineral Parisit angehörig, welches bisher nur in kleinen Mengen beobachtet worden war, und zwar am ursprünglichen Fundorte, den Smaragdgruben des Musothales in Columbien, ferner sehr sparsam auf Ober-Arö im Langesundfjord, Norwegen (Brögger, diese Zeitschr. 1890, 16, 650), und ganz neuerdings bei Narsasuk in Süd-Grönland, über welches letztere Vorkommen eine kurze Angabe von G. Flink in dem Berichte über seine im Sommer 1897 ausgeführte Reise mitgetheilt worden ist.

Da die chemische Zusammensetzung des Parisits noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so schien es nothwendig, nicht nur das neue Vorkommen mit dem eigenthümlichen Habitus seiner Krystalle zu beschreiben, sondern auch durch neue Analysen die Frage nach der Formel dieses Minerals zu entscheiden.

Die Parisitkrystalle von Montana sollen von »Pyrites« im Ravalli County stammen und finden sich in einem feinen, körnigen, lockeren, weissen Material, welches mit dem Fingernagel leicht zu Pulver zerrieben werden kann. Diese Matrix besteht wesentlich aus Kieselsäure, Thonerde, Kalk und etwas Alkali und hat das Ansehen eines zersetzten Ryoliths oder Trachyts; seine eigentliche Natur wurde indess nicht näher untersucht. In

dieser weissen Substanz sind Krystalle von Pyrit und Parisit, meist einzeln, zerstreut; manchmal ist aber der Parisit auf Pyritkrystallen aufgewachsen und umhüllt sie theilweise oder ganz. Der Pyrit krystallisirt in Pentagondodekaëdern mit schmalen Abstumpfungen durch Hexaëder und Oktaëder, und die Grösse der Krystalle schwankt von mikroskopischer bis zu 3 mm Durchmesser. Die mittleren Dimensionen der Parisitkrystalle betragen 4 mm Durchm. und 10 mm Länge. Ihre Häufigkeit ist so gross, dass man ein bis zehn derselben auf zehn Quadratcentimeter Oberfläche des Muttergesteins beobachtet. Im Allgemeinen zeigen sie den Habitus eines horizontal gestreiften hexagonalen Stengels, aus steilen Pyramidenflächen in oscillatorischer Combination zusammengesetzt und am Ende durch deutliche, manchmal recht grosse Pyramiden begrenzt. Beistehende Figur, welche einen Theil eines derartigen Stengels mit einer Endigung darstellt, giebt eine deutliche Vorstellung von der Entwicklung der Krystalle.

Die Flächen, welche in oscillatorischer Combination vorherrschend die Stengel bilden, sind die der Pyramide $o\{20\bar{2}1\}$. Es konnten Messungen der ein- und auspringenden Winkel mit dem Reflexionsgoniometer angestellt werden, und diese sind in der weiterhin folgenden Tabelle angegeben. Einige der Kanten der Pyramide o sind durch eine Pyramide 2. Art $s\{11\bar{2}1\}$, ebenfalls in oscillatorischer Combination, abgestumpft; aber diese Form ist, wie aus der Figur ersichtlich, im Allgemeinen nicht zusammenhängend durch die ganze Länge der Stengel, noch an allen Kanten ausgebildet. Die Pyramide, welche die äusserste Endigung der Krystalle bildet, ist $r\{20\bar{2}3\}$, und diese ist im Allgemeinen deutlich entwickelt, obgleich ihre Mittelkanten durch ein System feiner horizontaler Streifen etwas gerundet sind. Das in der Figur dargestellte Prisma 2. Art ist stets untergeordnet und fehlt häufig ganz. Das Prisma 4. Ordnung $m\{10\bar{1}0\}$ wurde in deutlichen Flächen nicht beobachtet, aber die oscillatorische Combination der oberen und unteren Pyramidenflächen bewirkt oft das Auftreten gestreifter und gerundeter Flächen, welche nahezu die Orientirung der Flächen jenes Prismas besitzen. Gelegentlich laufen die Stengel auch am Ende spitz zu, ohne dass daselbst eine dickere Pyramide aufgesetzt erscheint. Von den sonach beobachteten Formen $a\{11\bar{2}0\}$, $r\{20\bar{2}3\}$, $o\{20\bar{2}1\}$, $s\{11\bar{2}1\}$ und $m\{10\bar{1}0\}$ ist das Prisma a neu. Die gemessenen Winkel sind im Folgenden zusammengestellt mit den aus Des Cloizeaux's ¹⁾ Axenverhältniss $a:c = 1:3,2891$ berechneten Werthen:

1) Man. d. Minéral. 1874, 2, 462.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : a = (11\bar{2}0) : (\bar{1}2\bar{1}0) =$	$59^{\circ} 54'$	$60^{\circ} 0'$
$r : r = (20\bar{2}3) : (02\bar{2}3)$	$55 \ 25$	$55 \ 25\frac{1}{2}$
$r : r = (20\bar{2}3) : (\bar{2}023)$	$137 \ 22$	$136 \ 54$
$s : s = (11\bar{2}1) : (\bar{1}1\bar{2}\bar{1})$	$17 \ 23$	$17 \ 18$
$o : o = (20\bar{2}1) : (\bar{2}0\bar{2}\bar{1})$	$13 \ 10$	$14 \ 0$

Für die chemische Analyse wurde das bestmögliche Material erhalten durch Auslesen der Krystalle aus der Matrix und Reiben derselben zwischen den Fingern zur Beseitigung des lose anhängenden Materials. Die Krystalle umschliessen, wie erwähnt, ein wenig Pyrit und sind nicht frei von Sprüngen, auf denen etwas kieseliges Material abgesetzt erscheint. Diese Verunreinigungen betragen etwa 6 %. Das Material war von fast gleichförmiger, gelbbrauner Farbe.

Die Methode der Analyse war die folgende: Das Kohlendioxyd wurde durch Lösen des Minerals in Salzsäure und Aufsaugen des entwickelten Gases in gewogenem Kaliapparate bestimmt. Zur Fluorbestimmung wurde eine andere Portion des Materials mit Natriumcarbonat und einer gewogenen Menge Kieselsäure geschmolzen und das Fluor getrennt und bestimmt nach der von Penfield und Minor modificirten Berzelius'schen Methode¹⁾. Die Erden wurden vom Calcium durch wiederholte Fällungen mit Ammoniak getrennt, dann in Oxalate umgewandelt, geglüht und als Oxyde gewogen. Die Menge des Ceriumoxyds Ce_2O_3 ergab sich durch Zersetzung der geglühten Oxyde ($CeO_2 + La_2O_3 + Di_2O_3$) mit Schwefelsäure, der etwas Oxalsäure zugesetzt war, und Wägung des Kohlendioxyds, welches durch das höhere Oxyd des Ceriums, entsprechend der Gleichung $2 CeO_2 + H_2C_2O_4 + Ce_2O_3 + 2 CO_2 + H_2O$, frei gemacht wird. Das Molekulargewicht der gemischten Oxyde $(Ce, La, Di)_2O_3$ wurde durch Umwandlung einer gewogenen Menge derselben in Sulfat bestimmt und zu 328,2 gefunden. Die Resultate der Analyse sind auf S. 7 unter I angegeben.

Da der Betrag der Verunreinigungen im Parisit von Montana die Berechnung der Formel etwas unsicher erscheinen liess, so wurde auch eine Analyse des Minerals vom Musothal angestellt. Dazu diente ein ungewöhnlich reines Material, das Fragment eines Krystalls aus der Brush'schen Sammlung. Es ergab sich bei dieser Analyse, dass nicht der ganze Gehalt an Fluor durch einmaliges Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kieselsäure und Aussüssen mit Wasser zu erhalten war; der Rückstand, ein zweites Mal mit Natriumcarbonat und ein wenig Kieselsäure geschmolzen, lieferte noch ungefähr 0,5 % Fluor. Da diese Vorsicht bei der Analyse des Minerals von Montana nicht beobachtet worden war, so ist der Fluorgehalt

¹⁾ S. diese Zeitschr. 1894, 23, 322.

dieser Analyse etwas zu niedrig ausgefallen. Das Molekulargewicht der gemischten Oxyde von Cer, Lanthan und Didym ergab sich zu 328,4.

Die Resultate der von Warren ausgeführten Analysen sind im Folgenden mit denjenigen der Analyse des Parisits von Muso von Damour und Deville (Compt. rend. 1864, 59, 270) zusammengestellt.

	I.		II.		III.	
	Montana: Mol.-Verh.:		Musoth.: Mol.-Verh.:		Damour u. Deville. Musoth.: Mol.-Verh.:	
Spec. Gew.	4,128		4,302		4,358	
CO_2	22,93	0,521	24,22	0,550	23,48	0,533
F	5,90	0,310	6,82	0,359	5,55	0,292
Ce_2O_3	26,44	0,166	30,67	0,183	44,21	0,187
$(La, Di)_2O_3$	28,46		29,74		18,00	
CaO	10,98	0,196	10,70	0,191	10,10	0,180
Fe_2O_3 (Pyrit)	0,80		0,20		101,34	
Na_2O	0,69		0,20	$O = 2F = 2,34$		
K_2O	0,19		0,10		99,00	
H_2O	0,26		102,65			
Gangart durch } Differenz	6,13		$O = 2F = 2,87$			
	102,48		99,78			
$O = 2F = 2,48$	100,00					

Aus vorstehenden Analysen ergeben sich die folgenden Verhältnisse:

	$CO_2 : F : (Ce, La, Di)_2O_3 : CaO$			
I.	0,521	0,310	0,166	0,196 = 3,00 : 4,79 : 0,96 : 4,13
II.	0,550	0,359	0,183	0,191 = 3,00 : 4,96 : 1,01 : 4,04
III.	0,533	0,292	0,187	0,180 = 3,00 : 4,65 : 1,05 : 4,04

Die neue Analyse des ungewöhnlich reinen Materials vom Musothal führt auf ein Verhältniss, welches sehr nahe = 3 : 2 : 1 : 1. Das Material von Montana war nicht so rein, daher das Verhältniss weniger befriedigend ist. Der Fluorgehalt des Minerals verursacht zweifellos, dass etwas Gangmaterial in Lösung geht und so das Calcium ein wenig zu hoch ausfällt, während der Fluorgehalt offenbar zu niedrig bestimmt wurde, weil, wie oben angegeben, bei der Bestimmung dieses Bestandtheiles die Vorsicht, die Schmelzung mit Natriumcarbonat und Kieselsäure zweimal vorzunehmen, unterlassen worden war. Das von Damour und Deville erhaltene Verhältniss stimmt mit dem aus den neuen Analysen folgenden überein mit Ausnahme desjenigen für das Fluor. Indessen muss angenommen werden, dass ihre Methode der Fluorbestimmung nicht einwurfsfrei ist, da sie keine directe Bestimmung dieses Elementes vorgenommen haben, sondern annahmen, dass beim Lösen des

Minerals in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure das Fluor vollständig in Form der Fluoride von Calcium und Cerium getrennt werde und man es daher durch die Differenz des Gewichtes dieser Fluoride und des Gewichtes von Ca und Ce , welches sich aus der Analyse des unlöslichen Rückstandes ergibt, finden könne.

Wenn man von den Mängeln der Analysen absieht, welche offenbar durch Ungenauigkeit der Fluorbestimmung verursacht sind, so weisen die aus den drei Analysen sich ergebenden Molekularverhältnisse somit darauf hin, dass CO_2 , F , $(Ce, La, Di)_2O_3$ und CaO in dem Verhältnisse 3 : 2 : 4 : 4 stehen. Bezeichnet man die dreiwerthigen Metalle der Ceriumgruppe mit R , so ist es wahrscheinlich, dass das Fluor mit diesen direct zu einem zweiwerthigen Radicale RF verbunden und dass der Parisit ein Doppelcarbonat von der folgenden Constitution ist:

Vorstehende Formeln sind, was das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile betrifft, in Uebereinstimmung mit der von Groth (Tab. Uebers. d. Min. 1898, S. 61) vorgeschlagenen Formel

Groth gründete seine Formel auf die einzige, oben angeführte Analyse von Damour und Deville, indem er die richtige Annahme machte, dass der Verlust an Fluor durch den Mangel einer exacten Bestimmung dieses Bestandtheils verursacht sei. Gegenüber der doppelten Rolle, welche das Fluor nach der Auffassung des Genannten in der Verbindung spielt, nämlich als Bestandtheil des einwerthigen Radicals (CaF) und des zweiwerthigen (CeF) , scheint es uns jedoch richtiger, nur eine Art der Verbindung desselben, nämlich mit den Metallen Ce, La, Di zu einem zweiwerthigen Radicale (RF) , anzunehmen.

Min.-petr. Laboratorium der Sheffield Scientific School.