XXXVI. Ueber eine zufällige Bildung von Pseudobrookit, Hämatit und Anhydrit als Sublimationsproducte, und über die systematische Stellung des ersteren.

Von

Bruno Doss in Riga.

(Mit 2 Textfiguren.)

Schon vor längerer Zeit, im Jahre 1889, hatte Herr Dr. C. Reide-
meister in Schönebeck a. d. Elbe die Freundlichkeit, drei Bruchstücke
von Chamottestein mit aufsitzenden neugebildeten Kryställchen aus zwei
der Reparatur unterworfenen Sulfatöfen der dortigen Sodafabrik »Hermania«
an Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. H. B. Geinitz zu übersenden. Letzterer
überliess mir damals bereitwilligst das Material behufs genauerer Fest-
stellung der Sublimationsproducte. Da aber vorerst zur Vollendung ander-
weitiger Untersuchungen geschritten werden musste und ein Stellungs-
wechsel darauf neue Arbeiten in den Vordergrund schob, so musste die
Bearbeitung des Schönebecker Materiales zunächst auf längere Zeit zurück-
gestellt werden und konnte erst vor Kurzem wieder aufgenommen werden.

Von den drei Stücken der Chamottebekleidung entstammen zwei dem
Sulfatofen Nr. I und eines dem Sulfatofen Nr. III. Schon mit blossem Auge
erkennt man, dass die kleinen, dunklen, aufsitzenden Kryställchen an den
beiden ersten, dem gleichen Ofen entstammenden Stücken unter sich
gleichartig, dagegen verschieden sind von den schwarzen Kryställchen des
dem Ofen Nr. III entnommenen Steines. Auf letzterem findet sich ausser-
dem noch ein weisses, schaum- bis sinterartiges, feinkrystallinisches Neu-
bildungsproduct.

Befassen wir uns zunächst kurz mit den auf dem Stein aus Ofen III
sitzenden, metallisch glänzenden Kryställchen, weil diese ein bereits be-
kanntes Sublimationsproduct der Sulfatöfen der Sodafabrik Hermania reprä-
sentiren.

Hämatit.

Der bräunlichgelbe Stein hat ringsum eine oberflächliche Schmelzung erlitten; nur an einer Stelle hängt noch etwas ungeschmolzene Masse an ihm. Nach seiner dünnen plattenförmigen Gestalt und der im Vergleich zum porösen eigentlichen Chamottestein viel dichteren, compacten Beschaffenheit zu urtheilen, scheint es, dass er die Mörtelverbindung darstellt, welche sich von den Chamottesteinen beim Schwinden in der Hitze abgelöst hat, und in Folge eines nicht unbeträchtlichen *Ca*- und *Mg*-Gehaltes des benutzten Thones relativ leicht schmelzbar geworden ist (siehe unter Anhydrit).

Auf dem so beschaffenen Steine sitzen stark metallisch glänzende Kryställchen von tafelförmigem Habitus; insbesondere schön erweisen sie sich auf einer alten Kluftfläche des Steines. Der Durchmesser der grössten Tafeln beträgt beinahe 4 mm, die meisten sind aber weit kleiner. Ihre Dicke ist durchgängig sehr gering; die dünnsten sind mit blutrother Farbe durchscheinend, die etwas dickeren opak.

Wenn auch einige wenige Blättchen ein tadelloses reguläres Hexagon (0004 des hexag. Systems) darstellen, so ist jedoch bei der grossen Mehrzahl der übrigen das Hexagon ein verschobenes in Folge ungleicher Centraldistanz der die Basis begrenzenden Flächen. Dies führt öfters soweit, dass durch völlige Verdrängung einer Fläche eine fünfseitige oder — was häufiger geschieht — durch Ausfall zweier Flächen eine vierseitige Begrenzung der Basis mit Winkeln von 120° bzw. 60° entsteht. Die dünnen Blättchen lassen im convergenten Lichte die Interferenzfigur der optisch einaxigen Krystalle erkennen.

Weist bereits diese Charakteristik darauf hin, dass eine Neubildung von Hämatit vorliegt, so wird dies vollends durch das chemische Verhalten bewiesen. Die Blättchen lösen sich in heisser conc. Salzsäure auf, und die Lösung giebt nur die Eisenoxydreactionen. Titan ist auch in Spuren völlig abwesend.

Der Eisenglanz als Neubildungsproduct in den Sulfatöfen der Hermania zu Schönebeck ist bereits von H. Vater*) beschrieben und von A. Arzruni**) gleichfalls in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen worden. Ersterer beobachtete an ihm die Combination $c = \{0004\}0R$, $r = \{40\bar{1}1\}R$, $n = \{22\bar{1}3\}\frac{1}{2}P2$, letzterer ausser diesen Formen noch $o = \{04\bar{1}4\} - \frac{1}{4}R$ und $a = \{11\bar{2}0\} \infty P2$.

Behufs Feststellung der krystallographischen Form der vorliegenden

*) Krystallogr. Untersuchungen. Diese Zeitschr. 1885, 10, 394.

**) Vergleichende Beobachtungen an künstlichen und natürlichen Mineralien. Diese Zeitschr. 1890, 18, 44.

Kryställchen wurden einige relativ dickere Individuen vom Chamottestein gelöst. Die Beobachtung unter scharfer Lupe in Verbindung mit goniometrischen Messungen ergab das Vorhandensein der Combination: $c = \{0004\}0R$, $r = \{10\bar{1}1\}R$, $\mu = \{01\bar{1}5\} - \frac{1}{3}R$, $a = \{11\bar{2}0\} \infty P2$. Es herrscht vor Allem die Basis, sodann in geringerem Grade R vor; $-\frac{1}{3}R$ ist untergeordnet und $\infty P2$ wurde nicht an allen Krystallen beobachtet. Es wurde gefunden:

	Zahl:	Grenzwerte:	Mittel:	Rechnung:
$c : r = (0004) : (10\bar{1}1)$	4	—	57° 26'	57° 30'
$r : r = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	4	—	85 54 86	0 (Mittelkante)
$r : a = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	4	—	43 4 43	0
$c : \mu = (0004) : (01\bar{1}5)$	3	17° 24' — 17° 32'	17 28	17 30
$\mu : \mu = (01\bar{1}5) : (1\bar{1}05)$	4	—	30 25 30 44	(Polkante)

An einem Krystalle sind neben der Basis die Flächen von $\{01\bar{1}5\}$ vorherrschend, unter Zurückdrängung von $\{10\bar{1}1\}$, so dass an demselben auch der Winkel $\mu : \mu$ gemessen werden konnte.

Die Form $\mu \{01\bar{1}5\} - \frac{1}{3}R$ ist für den künstlichen Hämatit neu, so dass an diesem nun im Ganzen sieben Gestalten bekannt sind, nämlich ausser den obigen noch $\chi = \{12\bar{3}2\} - \frac{1}{3}R3$, beobachtet von Arzruni*) an Krystallen, die auf den Thonplatten der Sulfatöfen der Sodafabrik in Hruschau gefunden worden sind.

Viele Kryställchen des vorliegenden Eisenglanzes besitzen auf der Basis eine dreieckige Streifung parallel den Kanten $c : \mu$. Bei den von Arzruni untersuchten Kryställchen ging die Streifung parallel den Kanten $c : r$, also nicht parallel den Kanten seines verwendeten Rhomboëders $-\frac{1}{3}R$.

Der Habitus der Schönebecker künstlichen Hämatitkrystalle ist bisher immer tafelartig gewesen, eine Beständigkeit in der Formgestaltung, die bekanntlich auch dem natürlichen sublimirten Eisenglanz zukommt. Dabei wechseln jedoch in geringem Maasse die Combinationen, wie aus dem Vergleich der Untersuchungen von Vater, Arzruni und den meinigen hervorgeht.

Zwillingsverwachungen werden von den ersten beiden Autoren nicht angegeben; Arzruni betont ausdrücklich, dass sie an der ihm vorliegenden Stufe von Schönebecker Hämatit nicht vorkommen. Ich konnte dagegen in mehreren Fällen Zwillinge beobachten, und zwar nach dem Gesetz: Zwillingssaxe die Normale zum Protoprisma, ein Gesetz, das, wie bekannt, an den tafelförmigen Eisenglanzkrystallen schon öfter erkannt worden ist, unter Anderem auch von A. v. Lasaulx**) an den schönen Krystallen von Biancavilla. Bei den Schönebecker Kryställchen waren in einigen Fällen vollständige Durchkreuzungszwillinge, darunter einer mit einspringenden Winkeln, wahrzunehmen. Ausserdem treten auch Contactzwillinge auf,

*) I. c. S. 49.

**) Diese Zeitschr. 1879, 3, 296.

deren Natur als solche unter Anderem an dem Verlauf der Combinationsstreifung auf der Basis erkannt werden kann; sie zeigen nicht jene Verzerrung in der Richtung der Zwillingsaxe, welche v. Lasaulx an den sonst sehr ähnlichen Zwillingen von Biancavilla beobachtete.

An einem Stück Chamottestein, das ich erst neuerdings von Herrn Dr. Reidemeister gütigst zugestellt erhielt, erscheint Eisenglanz auch noch in einer anderen Texturart, nämlich in krystallinischen Krusten, die sehr fest mit dem Steine verwachsen sind. Die Farbe ist gegenüber den schwarzen, oben behandelten Kryställchen mehr ins Graue geneigt. Glanz und Strich stimmen überein. Eine qualitative Untersuchung ergab die alleinige Anwesenheit von Fe_2O_3 .

Pseudobrookit.

Literatur.

1. A. Koch, Pseudobrookit und Szaboit, neue Mineralien. Tschermak's min. u. petr. Mitth. 1878, **1**, 77. — Fundort: Aranyer Berg.
2. A. Koch, Neue Mineralien aus dem Andesit des Aranyer Berges in Siebenbürgen. Ebenda, 331. Cf. Akad. mathem. és termud. közlemények 1878, **15**, 37.
3. A. Schmidt, A pseudobrookit kristálytani elemei (Krystallogr. Elemente d. Pseudobrookits). Földt. Közlöny 1878, **8**, 273. — Fundort: Aranyer Berg.
4. P. Groth, Refer. über A. Koch's neue Mineralien etc. Diese Zeitschr. 1879, **3**, 306.
5. G. vom Rath, Bericht über eine im Herbst 1878 ausgeführte Reise durch einige Theile des österreichisch-ungarischen Staates. Sitz.-Ber. d. niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde zu Bonn, Sitz. vom 3. März 1879. Ref. diese Zeitschr. 1880, **4**, 429. — Fundort: Aranyer Berg.
6. A. Koch, Újabb gyűjtés az aranyi hegys uj adatok a szabóit és pseudobrookit egyéb előfordulását illetőleg. Orv. t. t. Értes. Term. t. szak 1879, S. 454 (Neuere Aufsammlung am Aranyer Berg und neue Daten bezüglich anderer Vorkommen des Szaboit und Pseudobrookit. Medicinisch-naturwiss. Mitth. Naturw. Sect. Klausenburg 1879, p. 454).
7. A. v. Lasaulx, Pseudobrookit und Tridymit vom Riveau grand im Mont Dore. 57. Jahresber. d. schles. Ges. f. vaterl. Cultur 1882, **6**, 203. Ref. diese Zeitschr. 1882, **6**, 203. — Vorkommen im Trachyt.
8. A. Kenngott, Ueber Topas, Pyrrhotin und Pseudobrookit. N. Jahrb. f. Min. 1880, **1**, 465. Ref. diese Zeitschr. 1882, **6**, 637. — Fundort: Aranyer Berg.
9. A. Schmidt, Ueber Pseudobrookit. Természettajzi Füzetek 1880, **4**, 340. Ref. diese Zeitschr. 1882, **6**, 400. — Fundort: Aranyer Berg.
10. W. J. Lewis, Crystallogr. Notes. Philos. Mag. V. ser., No. 86 (Aug. 1882), p. 449. — Krystallogr. Notizen. Diese Zeitschr. 1883, **7**, 484. — Cf. Proceed. of the crystallog. society **2**, 408. — Vorkommen: Auf dem Spargelstein von Jumilla in Spanien.
11. O. Mügge, Petrograph. Untersuchungen an Gesteinen von den Azoren. N. Jahrb. f. Miner. 1883, **II**, 496. Ref. diese Zeitschr. **11**, 66. — Vorkommen: Im Trachyt von Castello branco auf Fayal.
12. H. Thüraich, Ueber das Vorkommen mikroskop. Zirkone und Titanmineralien in den Gesteinen. Verh. d. phys.-med. Ges. z. Würzburg 1884, N. F. **18**, 39. Ref. diese Zeitschr. 1886, **11**, 423. — Vorkommen: Im Nephelinbasalt vom Kreuzberg, Basalttuff und Phonolith vom Käuling in der Rhön.

43. A. E. Törnebohm, Under Vega-Expeditionen insamlade bergarter. Petrografisk beskrifning (Vega-Expeditionens vetenskapliga iakttagelser 1884, **4**, 136. Ref. N. Jahrb. f. Min. 1885, **1**, 429. — Vorkommen: Im Augit-Andesit von den Behringsinseln.
44. A. Koch, Uebersicht der Mittheilungen über das Gestein und die Mineralien des Aranyer Berges und neuere Beobachtungen darüber. Mathem. und naturwissensch. Berichte aus Ungarn 1885, **3**, 44.
45. A. Koch, Kritische Uebersicht der Minerale Siebenbürgens. Ebenda S. 4.
46. G. Primics, Daten zur petr. Kenntniss der Augit-Andesite von Arany und Málnás. Orv. term. tud. Értesítő 1885, **10**, 217. Ref. diese Zeitschr. 1888, **13**, 67.
47. H. Rosenbusch, Mikr. Physiogr. d. petr. wicht. Miner. II. Aufl., 1885, p. 376. — Vorkommen: Im Amphibol-Andesit von Miravalles in Costarica.
48. Berwerth, Ueber Gesteine von Jan Mayen. Aus: Die internationale Polarforschung 1882—1883. Die österreich. Polarstation auf Jan Mayen, **3**. Wien 1886. Vorkommen: Im Basalt.
49. K. Oebbeke, Mineralien vom Mont-Dore. Diese Zeitschr. 1886, **11**, 365. — Cf. Bull. soc. min. de France 1885, **8**, 46.
20. B. Doss, Die basaltischen Laven und Tuffe der Provinz Haurán und vom Dîret et-Tulul in Syrien. Tschermin. u. petr. Mitth. 1887, **7**, 402ff. — Vorkommen: Im Basalt vom Garâret el-Kiblîje, vom Tell Sfêch und Tell Guwêlin.
21. F. Rinne, Referat über Koch's: Uebersicht d. Mittheilungen etc. im N. Jahrb. f. Min. 1887, **1**, 20. — Fundort: Aranyer Berg.
22. Lattermann, Untersuchungen über den Pseudobrookit. Tschermin. u. petrogr. Mitth. 1887, **9**, 47. Ref. diese Zeitschr. **17**, 303. — Vorkommen: Besondere Abart des Nephelingesteines vom Katzenbuckel.
23. J. A. Krenner, Veznoi Pseudobrookit. Földt. Közlöny 1888, **18**, 83. — Ueber den Pseudobrookit vom Vesuv. Ebenda 153. Ref. diese Zeitschr. **17**, 517. — Vorkommen: Vesuvlava der 1872er Eruption.
24. W. C. Brögger, Om en norsk forekomst af pseudobrookit i store krystaller (Ueber ein nordisches Vorkommniss von Pseudobrookit in grossen Krystallen). Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 1888, **10**, 24. — Vorkommen: Eingewachsen in Kjerulfin bei Havredal, Bamle, Norwegen.
25. A. Cederström, Pseudobrookit in grossen Krystallen von Havredal, Bamle, Norwegen. Diese Zeitschr. 1889, **17**, 133.
26. H. Traube, Ueber den Pseudobrookit vom Aranyer Berg in Siebenbürgen. Diese Zeitschr. 1892, **20**, 327.

Einen von dem oben besprochenen Neubildungsproducte, dem Hämatit, abweichenden Habitus besitzen diejenigen Sublimationsproducte, welche sich auf den Chamotteziegeln des Sulfatofens Nr. I befinden. Diese Ziegel haben im Gegensatz zu dem die Eisenglanzkryställchen tragenden Steine keine oberflächliche Schmelzung erlitten. Auf ihnen sitzen kleine, röthlich-bis braunschwarze, stark diamantglänzende Kryställchen von rechteckig tafelförmiger Gestaltung. Während sie an einem mir vorliegenden Bruchstücke des Gestellsteines äusserst winzig sind und in ihrer Farbe mehr in das Braunrothe hinüberspielen, erreichen sie an dem anderen Stücke etwas grössere Dimensionen (im Maximum 4 mm lang, $\frac{1}{2}$ mm breit und ca. 0,05 mm dick) und besitzen eine dunklere braunschwarze Färbung. An der ersteren

Probe des Steines erkennt man auch noch im Inneren desselben, in den kleinen Poren, einige der winzigen Kryställchen; an dem anderen durch grössere Kryställchen ausgezeichneten Stücke treten diese letzteren nicht tiefer als bis 2 mm ins Innere auf.

Schon mit der Lupe beobachtet man an den Kryställchen eine starke Streifung parallel ihrer Längserstreckung. Dünnere Individuen sind röthlich durchscheinend, dickere opak. Die ersteren lassen unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte eine Farbe erkennen, welche gleich oder sehr ähnlich der charakteristischen Färbung einiger Titanverbindungen, insbesondere des Pseudobrookites ist; die Auslöschung findet parallel und senkrecht zur Längserstreckung der rechteckigen Tafeln statt; im convergenten Lichte nimmt man die Eigenschaften der optisch zweiaxigen Krystalle mit grossem Axenwinkel wahr. Die optische Axenebene liegt in der Basis. Ein Pleochroismus ist nicht wahrnehmbar. Die Polarisationsfarben schwanken je nach der Dicke der Kryställchen zwischen grünlichgelb (nur bei äusserst dünnen Tafeln), meist röthlichgelb durch hell feuerroth bis dunkel feuerroth (Farben II. und III. Ordnung). Lichtbrechung stark. Strich braun.

Alle diese Eigenschaften legten die Vermuthung sehr nahe, dass Pseudobrookit oder eine diesem sehr nahe stehende Verbindung vorliege. Diese Ansicht wurde bestärkt durch das chemische Verhalten des Mineralen; es ist in heisser *Hfl* leicht löslich, wird von conc. heisser H_2SO_4 unter Abscheidung eines grünlichweissen, krystallinischen Productes zersetzt; in der Lösung ist *Fe* und *Ti* leicht nachweisbar. Von *HCl* wird es nur nach stundenlangem Kochen sehr schwach angegriffen; die Lösung färbt sich vom $FeCl_3$ gelb und enthält ausserdem Titan.

Ob nun aber das Neubildungsproduct genau die Zusammensetzung des Pseudobrookites oder nur eine angenäherte habe, sollte zunächst durch eine quantitative Analyse entschieden werden. Um eine solche ausführen zu können, musste vorerst reines Untersuchungsmaterial gewonnen werden. Eine mechanische Loslösung der kleinen Kryställchen zu diesem Zwecke verbot sich von selbst, weil bei diesem Verfahren ein zu grosser Substanzverlust eingetreten wäre, der bei der geringen Menge des überhaupt vorhandenen Materiales sorgfältigst vermieden werden musste. Es gelingt nämlich nicht, den am Steine fest anhaftenden Theil der Kryställchen mechanisch zu entfernen. Deshalb wurde folgender Weg eingeschlagen. Einige abgeschlagene Stücke des Chamottesteines wurden im Platintiegel mit kalter *Hfl* eine Stunde oder etwas länger stehen gelassen. In dieser Zeit hatte die Säure die Oberfläche des Steines bereits derart angegriffen, dass die Kryställchen zum Theil schon von selbst herabgefallen waren, zum Theil durch vorsichtiges Abpinseln unter Wasser entfernt werden konnten. Durch Wiederholung des Verfahrens war es möglich, auch die letzten Reste

des Mineralen zu isoliren. Dasselbe wird von der kalten Säure nur wenig angegriffen, ja eine grosse Anzahl der Kryställchen besass noch denselben starken metallähnlichen Diamantglanz wie das ursprüngliche Material. Durch Schlämmen im Wasser wurde nun zunächst die Hauptmasse der durch die Flusssäure vom Steine getrennten, aber nicht völlig gelösten Theile desselben von dem schwereren Mineralpulver getrennt und das erhaltene Material schliesslich der Sonderung mit Thoulet'scher Lösung unterworfen. Obgleich das letztere Verfahren dreimal wiederholt wurde, war es nicht möglich, ein absolut reines Pulver zu erhalten; bei Betrachtung mit blossen Auge konnte man allerdings keine fremden Bestandtheile mehr erkennen, wohl aber solche, freilich in sehr geringem Maasse, unter dem Mikroskop. Es waren Silicatpartikelchen, die bei dem schnellen Niederfallen des Erzes in der Thoulet'schen Lösung mitgerissen worden waren, oder Kryställchen, denen noch ein wenig Chamotte anhaftete. Um ein vollkommen reines Pulver zu erhalten, blieb nichts Anderes übrig, als, das nach der Behandlung mit der schweren Lösung erhaltene Material unter dem Mikroskop von seinen geringfügigen Verunreinigungen durch Auslesen noch zu befreien.

Die auf solche Weise erhaltene ideal reine Substanz diente als Material für die weiteren Untersuchungen. Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab, in einem kleinen Pyknometer ausgeführt, in einem Falle bei Anwendung von 0,0998 g Substanz $s = 4,70$, in einem zweiten Fall bei Anwendung von 0,1100 g Substanz $s = 4,56$, also im Mittel 4,63 bei 18,5 C. Nach Ausführung der Temperaturcorrectionen beträgt unter Annahme eines möglichen Wägungsfehlers von 0,0002 g bei der Substanz in Luft, von 0,0003 g bei den beiden Pyknometer-Wägungen der grösstmögliche Fehler in der Bestimmung des spec. Gewichts $= \pm 0,17$.

Die Phosphorsalzperle wird von der Substanz braun- bis blutroth gefärbt, eine Reaction, welche Ti bei Gegenwart von Fe liefert. Die Perle giebt mit einer Lösung von H_2O_2 eine intensive Orangefärbung, die bekannte Ti -Reaction. Eine qualitative Analyse des mit HFl aufgeschlossenen Mineralen ergab die alleinige Anwesenheit von Fe und Ti . Alkalien und Mg sind auch in Spuren nicht vorhanden, wovon ich durch mikrochemische Reactionen überzeugt wurde. Das Eisen ist nur in der Oxydform vorhanden, denn ein Aufschluss in HFl unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, zur Vermeidung der Oxydation von etwa vorhandenem FeO^* ergab den völligen Mangel des letzteren. Das Mineral wird von verdünnter HFl bei längerer Behandlung in der Wärme vollständig gelöst, nicht etwa nur zersetzt, so dass das mit HFl isolirte Material vorwurfsfrei der quantitativen chemischen Analyse unterworfen werden konnte. Ein Glühverlust findet nicht statt.

*) Knop, diese Zeitschr. 1885, 10, 64.

Zur quantitativen Analyse konnten 0,4040 g der ideal reinen Substanz verwendet werden. Aufgeschlossen wurde mit $KHSO_4$ (das Verfahren geht auffallend schnell vor sich), und zur Trennung des Eisens vom Titan die Rose'sche Weinsäure-Methode gewählt, welche vorzügliche Resultate liefert, wenn man sich im Allgemeinen dem von Knop modificirten Verfahren anschliesst*). Die Analyse ergab die unter I. angegebenen Resultate. Da dieselben nicht unwesentlich von den bekannten Pseudobrookit-Analysen abwichen, so wurde noch einmal Material auf dem oben angegebenen Wege isolirt und mit 0,4065 g Substanz eine zweite Analyse ausgeführt. Dieselbe ergab den unter II. angegebenen Werth der TiO_2 ; die Bestimmung

*) Ich ziehe bei Trennungen des Fe vom Ti das Aufschliessen mit $KHSO_4$ gegenüber demjenigen mit Na_2CO_3 , welches Haas vorschlägt (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890, 29, 602), vor. Die $KHSO_4$ -Schmelze löst sich leichter vom Platintiegel ab, als die Na_2CO_3 -Schmelze, und man kann sie schnell in kaltem Wasser zur Lösung bringen, wenn man sie, nachdem sie durch einiges Liegen im Wasser erweicht ist, in einer Platinschale mit einem unten breit gedrückten, dicken Glasstabe unter Wasser zu Pulver zerdrückt. Man hat bei dieser Procedur keinen Verlust durch Wegspringen von Theilchen zu befürchten, sofern sie nur unter Wasser ausgeführt wird. Man erhält auch leichter eine klare Lösung als beim Aufschlusse mit Na_2CO_3 , wobei es gilt, das in der Lösung ausgeschiedene saure titansaure Natron durch conc. H_2SO_4 ohne Wärmeentwicklung zu lösen und die ganze Flüssigkeit durch Na_2CO_3 zu neutralisiren.

Der eingeschlagene Gang der Analyse war folgender: Die $KHSO_4$ -Schmelze wurde in kaltem Wasser gelöst, nach Zusatz von Weinsäure und NH_3 durch $(NH_4)_2S$ Fe_2S_3 gefällt, dies, ohne zu filtriren, in HCl gelöst, kurze Zeit erwärmt (zur Wiederlösung von etwa mit niedergerissener TiO_2), mit $(NH_4)_2S$ versetzt, um durch den SH_2 in statu nascenti das Fe_2O_3 zu reduciren, mit NH_3 neutralisirt und durch $(NH_4)_2S$ FeS gefällt. Um den in weinsaurer Lösung schwer vor sich gehenden Absatz des FeS zu befördern, wurde ein wenig HN_4NO_3 zugesetzt. Das unter den bekannten Vorsichtsmassregeln filtrirte und ausgewaschene FeS wurde in HCl gelöst, SH_2 ausgetrieben, mit HNO_3 oxydirt und durch NH_3 $Fe(OH)_3$ gefällt, das als Fe_2O_3 zur Wägung kam. Das geglühte Fe_2O_3 mit $HFl + H_2SO_4$ behandelt, ergab keinen Substanzverlust (Abwesenheit von SiO_2); aufgeschlossen liess es mit H_2O_2 keine Spur von TiO_2 erkennen. Das oben erhaltene Filtrat wird concentrirt, zuletzt in einer Platinschale im Trockenschranke eingedampft, die Weinsäure verkohlt und Ammonsalze verdampft, der Rückstand ($TiO_2 + K_2SO_4$) mit so viel H_2SO_4 versetzt, als zur Bildung von $KHSO_4$ ungefähr erforderlich ist (ein etwaiger Ueberschuss wird vorsichtig abgeraucht) und die Masse geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, durch Kochen die TiO_2 gefällt, diese decantirt, filtrirt, geglüht und gewogen. Mit $HFl + H_2SO_4$ behandelt ergab sich kein Substanzverlust (Abwesenheit von SiO_2); dagegen enthielt die TiO_2 noch eine minimale Spur Fe_2O_3 , die mit Rhodanammonium eine eben noch wahrnehmbare Färbung verursachte.

Fresenius giebt an (Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 247), dass die geglühte TiO_2 hygroscopisch sei. Ich konnte eine derartige Beobachtung im vorliegenden Falle nicht machen. Die von mir erhaltene TiO_2 hatte nach tagelangem Stehen nicht um 4 mg zugenommen, so dass auch in dieser Beziehung die Titansäure, welche, wie bekannt, je nach den Verhältnissen, unter denen sie erhalten wird, ganz verschiedene Eigenschaften besitzen kann, sich verschieden verhalten mag.

des Fe_2O_3 konnte hier infolge eines Unglücksfalles leider nicht zu Ende geführt werden. Unter III. befindet sich das Mittel der beiden Analysen.

	I.	II.	III.		Atom- gewicht:	Quotient:	Atom- verhältniss:	
Fe_2O_3	66,42	—	66,42	Fe	46,44	55,9	0,8306	2
TiO_2	33,24	33,94	33,59	Ti	20,17	48	0,4203	1
	<u>99,66</u>		<u>100,01</u>	O	33,40	15,96	2,0928	5

Aus der Analyse berechnet sich das Atomverhältniss recht genau zu $Fe : Ti : O = 2 : 1 : 5$, so dass man dem Mineral die Formel Fe_2TiO_5 zuschreiben muss, oder, wenn man getrennte Oxyde schreiben will, $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$.

Hiernach schien es, dass nicht Pseudobrookit, für welchen Cederström (25) und Rimbach (bei Traube (26)) die Formel: $Fe_4(TiO_4)_3$ oder $2Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ gefunden hatten, vorlag, worauf die mikroskopische Analyse hingewiesen hatte, sondern ein Mineral, eisenreicher und titanärmer als jener. Der Betrag der Abweichung ist ersichtlich aus folgender Tabelle, in welcher unter I. die von mir gefundene Zusammensetzung des untersuchten Mineralen, unter II. dessen aus der Formel Fe_2TiO_5 berechnete Zusammensetzung steht, während unter III. die von Koch (1), unter IV. die von Lattermann (22), unter V. die von Cederström (25), unter VI. die von Rimbach erhaltene Zusammensetzung des Pseudobrookit und endlich unter VII. die nach der Formel $Fe_4(TiO_4)_3$ berechnete Zusammensetzung sich findet.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII *).
Fe_2O_3	66,42	66,64	52,74	48,64	56,42	58,20	57,12
TiO_2	33,59	33,36	42,29	46,79	44,26	42,49	42,88
MgO	—	—	—	4,53	—	—	—
$CaO + MgO$	—	—	4,28	—	—	—	—
Glühverlust	—	—	0,70	—	—	—	—
	<u>100,01</u>	<u>100,00</u>	<u>100,01</u>	<u>99,96</u>	<u>100,68</u>	<u>100,69</u>	<u>100,00</u>

Nachdem die Untersuchung bis zu diesem Resultate gelangt war, dass dem Schönebecker Sublimationsprodukte die Zusammensetzung Fe_2TiO_5 zukommt, musste selbstverständlich nun auch versucht werden, trotz der Kleinheit der Kryställchen die krystallographischen Constanten zu bestimmen.

In den aus dem isolirten Material angefertigten Präparaten liegen die Kryställchen immer auf der Fläche, nach welcher sie tafelförmig ausgebildet sind. Wählt man diese als $\{100\} \infty \bar{P} \infty$, dann tritt fast stets zu beiden Seiten als Abstumpfung noch ein Makroprisma auf. Das Makropinakoid

*) Cederström berechnet ungenau: Fe_2O_3 56,54, TiO_2 43,46, Summe 100,00.

zeigt gewöhnlich eine starke Streifung, hervorgerufen durch alternirende Combination mit einem oder auch mehreren Makroprismen. Eine Combinationsstreifung in geringerem Grade ist öfters auch auf jenen, fast nie fehlenden, zur Seite des Makropinakoides auftretenden Prismenflächen sichtbar. Nur selten wurde beobachtet, dass das Makropinakoid kaum zur Entwicklung kommt und an seine Stelle eine Combination vielfacher stumpfer Makroprismen tritt. Die polare Begrenzung wird meistens gebildet von einem flachen Makrodoma in Combination mit einer ebenfalls flachen Pyramide. Gewöhnlich herrscht das Doma gegenüber der Pyramide vor, und nur dann, wenn die Prismenflächen stärker zur Ausbildung gelangen, geschieht dies auch mit den Pyramidenflächen. Hier und da bemerkt man aber unter dem Mikroskop auch das alleinige Auftreten entweder des Makrodomas oder der Pyramide als polare Begrenzung der Kryställchen, ersteres noch öfters als letzteres. Der Winkel zwischen der makrodiagonalen Polkante der Pyramide und der seitlichen Prismenkante wurde im Mittel von 34 Messungen zu $110^{\circ} 29'$ gefunden (Grenzwerthe $109^{\circ} 50'$ und $111^{\circ} 25'$); die Berechnung aus dem Zeichen der Pyramide (siehe unten) ergibt $110^{\circ} 23'$. Das Mittel von zehn Messungen des Winkels zwischen der makrodiagonalen Polkante der Pyramide und der oberen Kante des Domas ergab $159^{\circ} 30'$, die Berechnung $159^{\circ} 37'$.

Zur genaueren Controlirung der erhaltenen Resultate musste erstrebt werden, goniometrische Messungen auszuführen. Zu dem Behufe wurden mittels scharfer Lupe aus dem vorrätigen Material eine Anzahl von Einzelkryställchen (parallele Verwachsungen sind nicht selten) ausgesucht, die zu dem besagten Zwecke am geeignetsten erschienen, indem sie ihre domatischen Flächen gut erkennen liessen und in der Prismenzone keine allzu starken Streifungen aufwiesen. Die Kryställchen waren durchschnittlich nicht grösser als 0,4 mm lang, 0,3 mm breit und 0,02—0,05 mm dick. Da bei den domatischen Flächen gewöhnlich die eine vorwiegend, die andere untergeordnet ausgebildet ist und letztere, wie vorläufige goniometrische Untersuchungen ergeben hatten, keine Reflexe mehr lieferten, so musste zunächst auf optischem Wege die Frage entschieden werden, ob die Krystalle rhombische Symmetrie besitzen, oder ob die Domen als zwei Hemiorthodomen des monosymmetrischen Systemes aufzufassen wären. Die Untersuchung im convergenten Licht liefert keine Entscheidung, da man infolge der grossen Dünne der durchsichtigen Kryställchen nur das beim Drehen des Präparates in die Hyperbeln zerfallende Interferenzkreuz, aber keine Axenringe wahrnimmt. Demnach blieb nur übrig, zu entscheiden, ob die Auslöschung der Täfelchen auf dem vermeintlichen Brachypinakoid gerade oder schief ist. Die Feststellung ist im vorliegenden Falle nicht ganz leicht; die Präparate lassen sich natürlich nicht benutzen. Fixirt man auf einem mit plastisch-weichen Canadabalsam bedeckten Objectträger

unter dem Mikroskop mit einer feinen Präparirnadel winzige Kryställchen derart, dass die *c*-Axe parallel, die *b*- und *a*-Axe aber geneigt zum Objectisch liegen, eine Operation, bei der man freilich die Geduld nicht verlieren darf, dann kann öfters am Rande, woselbst man durch eine dünnere Krystallschicht blickt als in der Mitte, ein pellucider Streifen wahrgenommen und an ihm die gerade Auslöschung thatsächlich constatirt werden.

Die an zwölf ausgesuchten Kryställchen durchgeführte goniometrische Messung ergab nun das überraschende Resultat, dass die gefundenen Winkel mit den am Pseudobrookit bekannten völlig übereinstimmen, dass also thatsächlich Pseudobrookit vorliegt, obgleich die chemische Analyse nicht mit den bis jetzt ausgeführten Analysen des Pseudobrookit in völlige Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Es muss letzterer Umstand wohl zum Theil auf nicht genügend reines oder zu geringfügiges Material, das den früheren Analytikern zu Gebote gestanden, endlich vielleicht auch auf die Schwierigkeit der Trennung des *Fe* vom *Ti* geschoben werden. Cederström stand freilich bei der Untersuchung der grossen norwegischen Pseudobrookite genügendes Material zur Verfügung. Warum die Resultate seiner Analyse mit denen der meinigen nicht übereinstimmen, ist eine noch offene Frage.

In den weitaus vorwiegenden Fällen stellen die Kryställchen des Schönebecker Pseudobrookits eine Combination von $a = \{100\} \infty \bar{P}\infty$, $b = \{040\} \infty \bar{P}\infty$, $m = \{240\} \infty P2$, $e = \{103\} \frac{1}{3} \bar{P}\infty$, $q = \{143\} \frac{1}{3} P$ dar (Fig. 1). Dazu gesellen sich eine Menge von Makroprismen, die in wiederholter Combination mit dem Makropinakoid die öfters erwähnte Streifung auf dem-

selben bewirken (Fig. 2). In einigen Fällen konnten, weil die Reflexe genügend waren und keine Streifen wie sonst auftreten, und weil auch zum Theil dieselben Werthe sich an mehreren Krystallen wiederfanden, die Zeichen einiger dieser Prismen festgestellt werden, nämlich $r = \{540\} \infty \bar{P}\frac{5}{4}$, ferner $\{520\} \infty \bar{P}\frac{5}{2}$, $\{540\} \infty \bar{P}5$, $\{640\} \infty \bar{P}6$, $\{12.1.0\} \infty P12$, $\{16.1.0\} \infty P16$. Die Zahl der vorhandenen Makroprismen ist eine noch viel grössere; eine Rerechnung der übrigen konnte von keinem Werthe sein, da bei ihnen die Messungen nicht mehr genau genug ausgeführt werden konnten; zum Theil stellen sie vicinale Flächen dar. Die Form $q = \{143\} \frac{1}{3} P$ ist bisher nur von Oebbecke (49) beobachtet worden. Die sämmtlichen Makroprismen mit Ausnahme von $\{240\} \infty P2$ sind bisher noch nicht bestimmt worden. In ihrer Ausbildung stimmen die Kryställchen besonders überein mit dem durch Rrögger (24) bekannt gewordenen norwegischen Pseudobrookit, der

gleichfalls begrenzt ist von $\{100\} \infty \bar{P}\infty$, $\{210\} \infty \bar{P}2$, $\{103\} \frac{1}{3} \bar{P}\infty$, wozu noch eine unbestimmte Pyramide tritt.

Eine ungleiche Ausbildung der einzelnen Domen- und Pyramidenflächen ist eine sehr gewöhnliche Erscheinung; in der Regel ist die Flächenentwicklung unsymmetrisch zur Makroaxe, so dass auf der einen, z. B. der vorderen Seite die Flächen der Pyramide und des Domas eine stärkere Ausbildung erfahren haben als auf der hinteren Seite. Seltener giebt sich diese Unsymmetrie auch in der Prismenzone zu erkennen, indem vorn die Flächen des Prismas $\{210\} \infty \bar{P}2$ stark, hinten nur schwach entwickelt sind. Das Brachypinakoid ist gewöhnlich nur äusserst schwach entwickelt, fehlt zuweilen auch ganz und lässt dann die Prismenflächen zum Schnitt gelangen. In den Figuren ist das Maass der Ausbildung der Brachypinakoidflächen noch etwas übertrieben.

In der folgenden Tabelle I sind die Resultate der Messungen zusammengestellt. Die Art der Ausbildungsweise der einzelnen Kryställchen brachte es natürlich mit sich, dass nicht an jedem derselben die gleiche Anzahl verschiedenartiger Winkelmessungen ausgeführt werden konnte. Insbesondere sind es die Pyramidenflächen, welche oft bei ihrer winzigen Entwicklung keine Reflexe mehr lieferten. Zur Berechnung der Pyramide konnte der unter dem Mikroskope gemessene Winkel der makrodiagonalen Polkante zur Axe b ($110^\circ 34' - 90^\circ = 20^\circ 34'$), der einen Hauptschnittswinkel darstellt, mit verwendet werden.

Das Axenverhältniss berechnet sich zu

$$a : b : c = 0,97726 : 1 : 1,11465.$$

Wenn unserem Minerale die Formel Fe_2TiO_5 zukommt, dann muss man a priori erwarten, dass es isomorph mit der analogen Siliciumverbindung ist. Wir kennen nun zwar nicht Fe_2SiO_5 , wohl aber $Al_2SiO_5 = \text{Andalusit}$, so dass Fe durch Al und Ti durch Si vertreten ist. (Ein wenig von der isomorphen Verbindung Fe_2SiO_5 ist gewöhnlich dem Andalusit beigemischt.) Der Isomorphismus des Pseudobrookit mit dem Andalusit giebt sich nun auf das Deutlichste zu erkennen, wenn wir die Grösse der Verticalaxe, wie sie von den mit Pseudobrookit sich beschäftigenden Forschern bisher angenommen worden ist, auf $\frac{2}{3}$ reduciren, so dass das bisherige $\{101\} \bar{P}\infty$ als $\{302\} \frac{2}{3} \bar{P}\infty$, das bisherige $\{103\} \frac{1}{3} \bar{P}\infty$ als $\{102\} \frac{1}{2} \bar{P}\infty$ aufzufassen ist.

Legen wir diese neue Wahl zu Grunde, so hat der Schönebecker Pseudobrookit die Combination: $\{100\} \infty \bar{P}\infty$, $\{010\} \infty \bar{P}\infty$, $\{210\} \infty \bar{P}2$, $\{102\} \frac{1}{2} \bar{P}\infty$, $\{112\} \frac{1}{2} P$, wozu sich die verschiedenen anderen Prismen gesellen. Das Axenverhältniss bestimmt sich dann zu

$$a : b : c = 0,97726 : 1 : 0,74310.$$

In der folgenden Tabelle II. findet man die Symbole der Formen nach der älteren und dieser neuen Aufstellung, sowie die Angabe der Winkel,

Tabelle I.

Signatur	Symbol	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$a : m$	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} 2 (100 : 210)$	25° 45'	25° 44'	—	—	26° 22'	—	—
$m : m$	$\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 (210 : 270)$	—	—	—	—	52 34 52 38	—	52° 15'
$a : e$	$\infty \bar{P} \infty : \frac{1}{3} \bar{P} \infty (100 : 103)$	69 39	69 6	69° 5' 69 11	69° 10' 69 1	69 16	—	69 5
$m : e$	$\infty \bar{P} 2 : \frac{1}{3} \bar{P} \infty (210 : 103)$	—	70 58	—	—	—	—	—
$e : e$	$\frac{1}{3} \bar{P} \infty : \frac{1}{3} \bar{P} \infty (103 : 703)$	—	—	—	—	—	—	—
$a : q$	$\infty \bar{P} \infty : \frac{1}{3} P (100 : 113)$	—	—	70 40	—	—	70° 7' 69 56	—
$m : q$	$\infty \bar{P} 2 : \frac{1}{3} P (210 : 113)$	—	—	63 44	—	—	—	—
$q : q$	$\frac{1}{3} P : \frac{1}{3} P (113 : 713)$	—	—	—	—	—	39 17 39 0	—
	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \frac{5}{2} (100 : 540)$	—	—	—	—	—	—	—
	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \frac{5}{2} (100 : 520)$	—	—	—	—	—	—	21 35
	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} 5 (100 : 510)$	—	11 11	—	—	—	—	11 9
	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} 6 (100 : 610)$	—	—	—	—	—	—	9 13
	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} 12 (100 : 121.0)$	—	—	—	—	—	—	4 34 4 42
	$\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} 16 (100 : 161.0)$	—	—	—	—	3 31 3 27	—	3 30

Tabelle I.

VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	Zahl der		Grenzwerthe	Mittel	Berechnet
					Kryst.	Kant.			
—	25052' 25 46	—	—	—	IV	5	25044'—26022'	25054'	260 2½'
—	54 43 54 46	54050'	520 5'	54054'	VI	8	54 43—52 38	*52 5	—
69024'	—	69 4 69 40	—	—	VIII	44	69 4—69 39	*69 44	—
—	—	—	—	74 20	II	2	70 58—74 20	74 9	74 23
44 24	—	44 44	—	—	II	2	44 24—44 44	44 33	44 38
70 26	—	—	—	—	III	4	69 56—70 40	70 47	70 23
—	—	—	—	—	I	4	—	63 44	63 32
39 15	—	—	—	—	II	3	39 0—39 47	39 44	39 44
—	38 43	—	—	38 4	II	2	38 4—38 43	38 8	38 4
—	—	—	—	—	I	4	—	24 35	24 24
—	—	—	—	—	II	2	44 9—44 44	44 40	44 4
—	—	—	—	—	I	4	—	9 43	9 15
—	—	—	—	—	I	2	4 34—4 42	4 38	4 39½
—	—	3 33	3 32	—	IV	5	3 27—3 33	3 34	3 30

Tabelle II.

Signatur	S y m b o l e		P s e u d o -				
	Alte Aufstellung	Neue Aufstellung	Aranyer Berg	Aranyer Berg	Aranyer Berg	Aranyer Berg	Aranyer Berg
			Koch-Groth (1,4)	Schmidt (9)	G. vom Rath (5)	Rinne (21)	Traube
<i>a : m</i>	(100):(210)	(100 : 210)	26°31' 26 51 R.	26° 9'—26°37' 26°23' M.	25°50'	26°12'	26°7'—26°28'
<i>m : m</i>	(210):(210)	(210 : 210)	53 42 R.	52 42 R.	54 40 R.	52 24 R.	—
<i>a : l</i>	(100):(110)	(100 : 110)	44 6	ca. 45 0 44 56½ R.	—	—	44° 27½'
<i>l : l</i>	(110):(110)	(110 : 110)	—	—	—	—	—
<i>b : n</i>	(010):(120)	(010 : 120)	—	26 46 26 44½ R.	—	—	—
<i>a : n</i>	(100):(120)	(100 : 120)	—	63 20 63 15½ R.	—	—	—
<i>a : d</i>	(100):(104)	(100 : 302)	44 19	44° 3'—44°30' 44°16½' M.	44 15	44 4	40°58'—44°7'
<i>a : e</i>	(100):(103)	(100 : 102)	68 58 68 50 R.	69°10'—69°32½' 69°14' R.	—	—	—
<i>m : e</i>	(210):(103)	(210 : 102)	—	—	—	—	—
<i>e : e</i>	(103):(103)	(102 : 102)	44 19 42 20 R.	—	—	—	44°19' 44 53½ R.
<i>b : y</i>	(010):(011)	(010 : 032)	40 50appr. 42 17 R.	—	—	—	—
<i>a : p</i>	(100):(133)	(100 : 132)	75 10appr. 76 58 R.	—	—	—	—
<i>a : q</i>	(100):(113)	(100 : 112)	—	—	—	—	—
<i>m : q</i>	(210):(113)	(210 : 112)	—	—	—	—	—
<i>l : q</i>	(110):(113)	(110 : 112)	—	—	—	—	—
<i>q : q</i>	(113):(113)	(112 : 112)	—	—	—	—	—
	(100):(540)	(100 : 540)	—	—	—	—	—
	(100):(520)	(100 : 520)	—	—	—	—	—
	(100):(510)	(100 : 510)	—	—	—	—	—
	(100):(610)	(100 : 610)	—	—	—	—	—
	(100):(12.1.0)	(100):(12.1.0)	—	—	—	—	—
	(100):(16.1.0)	(100):(16.1.0)	—	—	—	—	—
Axenverhältniss <i>a : b : c</i>			—	0,99222 : 1 : 0,75371	0,96824 : 0,7399	0,98412 : 1 : 0,75296	0,98123 : 1 : 0,75119

Tabelle II.

b r o o k i t							Andalusit
Riveau grand	Jumilla	Katzen- buckel	Vesuv	Havre- dal	Havre- dal	Schöne- beck	
Oebbeke	Lewis (10)	Lattermann (22)	Krenner (23)	Brögger (24)	Ceder- ström 25	Doss	Des Cloizeaux
25°47'—26°40' 26° 3½' M.	25°45½'—49' 25°49' R.	26°40' 53 20 R.	25°44'—25°56' 25°50' M.	25°55' 51 50 R.	25° 5' 50 40 R.	25°54' 26 2½ R.	26°45'
—	51 28 R.	—	51 40 R.	—	—	52 5	52 30
—	44 3½ R.	—	—	—	—	44 20½ R.	45 24
—	—	—	—	—	—	88 41 R.	89 42
—	—	—	—	—	—	27 6 R.	26 5
—	—	—	—	—	—	62 54 R.	63 55
41 37	—	—	—	—	—	41 44½ R.	43 6 R.
68°30'—69°47' 69°0' M.	69 2 69 1½ R.	68°17'—68°45' 68°38' M.	69°44'—69°26' 69°20' M.	70 32	—	69 41	70 24
—	74 7½ 74 42 R.	—	—	—	—	74 9	—
—	—	—	—	—	—	74 23 R.	—
—	—	—	—	—	—	41 33	39 42
—	—	—	—	—	—	41 38 R.	—
—	—	—	—	—	—	41 54 R.	—
—	—	—	—	—	—	75 45 R.	—
—	—	—	—	—	—	70 47	—
—	—	—	—	—	—	70 23 R.	—
—	—	—	—	—	—	63 44	—
—	—	—	—	—	—	63 32 R.	—
—	—	—	—	—	—	62 0 R.	—
38°44'—39°9' 38°56' M.	—	—	—	—	—	39 41	—
—	—	—	—	—	—	39 44 R.	—
—	—	—	—	—	—	38 8	—
—	—	—	—	—	—	38 4 R.	—
—	—	—	—	—	—	24 35	—
—	—	—	—	—	—	24 21 R.	—
—	—	—	—	—	—	41 40	—
—	—	—	—	—	—	41 4 R.	—
—	—	—	—	—	—	9 43	—
—	—	—	—	—	—	9 45 R.	—
—	—	—	—	—	—	4 38	—
—	—	—	—	—	—	4 39½ R.	—
—	—	—	—	—	—	3 34	—
—	—	—	—	—	—	3 30 R.	—
0,9780 : 4 : 0,7418	0,96758 : 4 : 0,74184	—	0,9683 : 4 : 0,7305	—	—	0,97726 : 4 : 0,74340	0,98643 : 4 : 0,70238

wie sie von den verschiedenen Beobachtern bisher gefunden worden sind, und endlich die Winkelwerthe des isomorphen Andalusits. Dazu ist nur Folgendes zu bemerken: Die »Signatur« und »Alte Aufstellung« beziehen sich nur auf den Pseudobrookit; die Winkelwerthe für den Andalusit sind dem Handbuche der Mineralogie von Hintze entnommen; M. bedeutet Mittel, R. Berechnet. Die von den Autoren angegebenen Axenverhältnisse sind sämmtlich in Bezug auf die neue Stellung umgerechnet.

Die von Schmidt und insbesondere von Rinne und Traube an recht guten Kryställchen von Pseudobrookit gefundenen Werthe für $a : m$ resp. $m : m$ stehen den entsprechenden des Andalusits noch näher als die von mir erhaltenen. Allerdings fand ich bei Krystall V. auch Werthe, die denen des Andalusit äusserst nahe kommen; das allgemeine Mittel wurde aber herabgedrückt durch die Messungen an den anderen Krystallen, welche nicht ohne Weiteres als nicht in Betracht kommend ausgeschaltet werden durften. In der Grösse der Verticalaxe beträgt die Abweichung zwischen Pseudobrookit und Andalusit etwas mehr als in der Grösse der Brachyaxe; die Abweichung bleibt aber bei weitem noch innerhalb der Grenzen, welche sonst zwischen isomorphen Körpern gefunden worden sind.

Der Isomorphismus zwischen dem Andalusit und Pseudobrookit findet auch im gleichen Molekularvolumen seinen Ausdruck. Es ist:

	Formel:	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:	Verhältniss:
Andalusit	Al_2SiO_5	162	3,15	51,1	4
Pseudobrookit	Fe_2TiO_5	242	4,63	52,3	4

Umgekehrt berechnet sich aus dem für beide Mineralien gleichen Molekularvolumen das spec. Gew. des Pseudobrookit zu 4,7, dem mithin das oben gefundene von 4,63 sehr nahe kommt.

Der Isomorphismus zwischen dem Andalusit und Pseudobrookit giebt uns auch ohne Weiteres Aufschluss über die Constitution des letzteren, insbesondere darüber, von welcher Titansäure er sich ableitet. Da wir aus bekannten Gründen dem Andalusit die Formel $Al(AlO)SiO_4$ zuschreiben, so muss für den Pseudobrookit die Formel $Fe(FeO)TiO_4$ giltig sein; er ist demnach ein basisches Eisenoxysalz der Orthotitansäure.

Wenden wir uns nun zur Bildungsweise unseres Pseudobrookits, so möchte ich zunächst vorausschicken, dass nach neuerlichen Mittheilungen des Hrn. Dr. Reidemeister sich in jeden der sechs Sulfatöfen der Schönebecker Sodafabrik sowohl der Eisenglanz als Pseudobrookit gefunden haben, und zwar der erstere an vielen Stellen, letzterer nur an den heissesten Stellen der Sulfatöfen, an der Stirnwand der Muffel, die zuerst von der Flamme getroffen wird. Hier erscheint der Pseudobrookit »theils allein, theils auch in Gesellschaft von Eisenglanz. Die Eisenglanzkrystalle finden sich weit häufiger und an viel mehr Stellen als der Pseudobrookit, insbesondere auch an weniger heissen Stellen, ferner in Höhlungen der Chamottesteine,

sowie in Höhlungen von nicht feuerfesten Steinen, welche nur an weniger heissen Stellen des Ofens verwandt werden können«. Von den drei Stücken Chamottestein, die ich schon vor einigen Jahren erhalten hatte, zeigten, wie bereits eingangs erwähnt, zwei nur Pseudobrookit, das dritte nur Eisenglanz; nicht ein einziges Eisenglanzkryställchen ist zwischen den Pseudobrookittafeln wahrzunehmen. Deshalb eigneten sich diese Stufen auch ganz besonders zur Gewinnung von Eisenglanz-freiem Analysenmaterial. Auf Chamottesteinen, die ich neuerdings erst von Hrn. Dr. Reidemeister erhielt, sitzt Pseudobrookit und Eisenglanz, aber auch hier nicht etwa mit einander vermengt, sondern immer beide getrennt an verschiedenen Stellen des Steines. Die verschiedenen Temperaturverhältnisse an verschiedenen Stellen der Wandbekleidung der Sulfatöfen bringen es eben mit sich, dass hier die Sublimation des Eisenglanzes, dort diejenige des Pseudobrookites stattfindet, wobei die Möglichkeit der Entstehung des letzteren nur an den heissesten Stellen gegeben zu sein scheint. Fassen wir zusammen, so kommt in ein und demselben Ofen vor: »1) Eisenglanz allein, verhältnissmässig verbreitet; 2) Pseudobrookit allein, an den heissesten Stellen, wenig verbreitet; 3) Pseudobrookit mit Eisenglanz benachbart, an den heissesten Stellen, wenig verbreitet.«

Der Bildungsvorgang des Pseudobrookites selbst wird mit grösster Wahrscheinlichkeit und nach Analogie der bekannten Eisenglanzbildung aus $FeCl_3$ und Wasserdampf, sowie der Bildung von Brookit aus $TiCl_4$ und Wasserdampf bei Rothgluth (Daubrée) derart gewesen sein, dass $FeCl_3$ und $TiCl_4$ mit Wasserdampf eine Wechselersetzung eingingen nach folgender Gleichung: $TiCl_4 + 2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2TiO_5 + 10HCl$.

Woher entstammen aber das Fe und Ti ? Nach der Ansicht des Herrn Dr. Reidemeister sind drei Möglichkeiten vorhanden: 1) sie stammen aus dem Chamottestein, welcher das Mauerwerk des Ofens an seinen heissen Stellen bildet, oder 2) aus dem zum Verbinden des Mauerwerkes dienenden thonhaltigen Mörtel, oder 3) aus der Asche des Brennmaterials. — Wenn auch die beiden ersten Möglichkeiten nicht ausgeschlossen sind, da ja Ti in manchen Thonen nachgewiesen ist*), so würde es mir in Anbetracht der nur sehr geringen Menge von in einzelnen Thonen enthaltenem Titan doch wahrscheinlicher erscheinen, dass die Feuergase das Fe und Ti selbst mitbringen, dass diese Stoffe der Asche der beim Leblanc-Process gebrauchten Kohle (Braunkohle aus benachbarten Gruben mit einem geringen Pyrit- und $NaCl$ -Gehalt) entstammen. Dann ist selbstverständlich die Möglichkeit einer unbegrenzten Anreicherung von Titan-haltigen Neubildungsproducten auf den Chamottesteinen gegeben. Das Fe_2O_3 und die TiO_2 bilden bei der enormen Temperatur $FeCl_3$ und $TiCl_4$, die sich mit Wasserdampf in der an-

*) Wagner's Jahresbericht 8, 304 und Dingler's Journal 192, 446.

gegebenen Art umsetzen. Zur Bildung von $TiCl_4$ aus TiO_2 sind aber beim Leblanc-Process der Sodabereitung alle Factoren gegeben, nämlich Kohle und Cl (letzteres entsteht, wenn HCl -Gas mit atmosphärischer Luft (O) gemengt über glühende Ziegelsteine streicht). Der Vorgang der Bildung von $TiCl_4$ kann also genau in der Weise vor sich gehen, wie dies bei der künstlichen Darstellung von $TiCl_4$ geschieht, wobei man ein inniges Gemenge von TiO_2 und Kohle in einem Strome von Chlorgas erhitzt: $TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$. Das Eisenchlorid kann direct durch die Einwirkung der HCl auf das Fe_2O_3 entstehen oder auch auf analogem Wege wie das Titanchlorid.

Arzruni*) weist auf die Möglichkeit hin, dass der in den Sulfatöfen gefundene sublimirte Eisenglanz durch Zersetzung der in der Schwefelsäure enthaltenen Eisenoxydsulfate entstanden sein kann; er fand in den ihm vorliegenden Thonplatten aus den Sulfatöfen der Sodafabrik in Hruschau (Oesterr. Schlesien), welche Eisenglanzkrystalle tragen, ebenso viel in Wasser lösliche Chloride als Sulfate. Ausgeschlossen ist auch im vorliegenden Falle ein solcher Bildungsact sowohl für den Eisenglanz als den Pseudobrookit nicht; ja ich möchte sogar dieser Hypothese vor allen anderen den Vorzug geben. Die Chamottesteine aus den Sulfatöfen der Schönebecker Sodafabrik enthalten gleichfalls ungefähr dieselbe Menge löslicher Chloride und Sulfate. Das Titan müsste dann in den Eisenkiesen, die in Schönebeck zur Fabrication der Schwefelsäure dienen und aus Portugal stammen, seine Heimath haben und aus ihnen in die Schwefelsäure übergegangen sein. Eine Entscheidung der Frage nach der Herkunft des Titans kann selbstverständlich nur durch eine genaue Untersuchung aller in Frage kommenden Rohproducte geliefert werden.

Pseudobrookit als zufälliges Sublimationsproduct bei technischen Betrieben ist noch nicht beobachtet worden, wohl aber die reine Titansäure, der Rutil, und zwar in den Gestellsteinen eines Hohofens**), in denen man ja bekanntlich auch öfters die schönen rothen Würfel von Stickstoffeyantitan findet.

Das Auftreten des Pseudobrookit als zweifelloses Sublimationsproduct dient der schon von dem Entdecker dieses Mineralen, A. Koch, ausgesprochenen Ansicht zur Stütze, dass der Pseudobrookit des Aranyer Berges ein secundäres Sublimationsproduct sei, entstanden durch die Einwirkung von Fumarolen auf das ursprüngliche Gestein, eine Ansicht, die bekanntlich auch Widerspruch gefunden hat (Krenner in Bezug auf den Pseudobrookit vom Aranyer Berg, Thürach in Bezug auf den Pseudobrookit von der Rhön), die aber schon vom Verfasser durch seine Beobachtungen an den basaltischen Laven des Hauráns als sehr wahrscheinlich hingestellt worden ist.

*) l. c. S. 48.

**) Scheerer, Berg- und Hüttenmänn. Zeitung 1862, S. 98.

Anhydrit.

Auf dem oberflächlich angeschmolzenen Chamottemörtel aus dem Sulfatofen Nr. 3 findet sich ausser den Eisenglanzkryställchen eine schaumartig aussehende, fein krystallinische Masse von weisser Farbe, an einer Stelle auch mit einem geringen Stich ins Röthliche versehen. Sie überzieht, hie und da zu Wülsten erhöht, einige Stellen des Steines. Zwischen und auf ihr sitzen vereinzelt Hämatitkryställchen. Bei näherer Betrachtung, mit starker Lupe bewaffnet, bemerkt man, dass winzige Täfelchen von wasserklarer Beschaffenheit und intensivem Glasglanz, auf das Mannigfachste durcheinander gruppirt und bei ihrer vielfachen gegenseitigen Berührung und Verwachsung keine erkennbare gesetzmässige Begrenzung aufweisend, die schaumartige Masse zusammensetzen. Eine Isolirung einzelner Täfelchen ist bei ihrer winzigen Grösse (unter 1 mm) und äusserst leichten Zerbrechlichkeit unmöglich. Bringt man von der mit einer Nadel leicht abtrennbaren Substanz ein wenig unter das Mikroskop, so beobachtet man zum Theil völlig regellos begrenzte Tafeln, zum Theil Tafeln, an denen wenigstens eine oder zwei einen rechten Winkel einschliessende und auf der Tafelfläche senkrecht stehende Begrenzungsflächen noch erkennbar sind, und nur selten ringsum intacte, quadratisch oder rechteckig begrenzte Blättchen. Ebenso selten ist es, dass die Tafelfläche ganz glatt erscheint, das Kryställchen überall von gleicher Dicke ist; vielmehr nimmt letztere nach innen zu. Die Auslöschung geht stets parallel den eventuell vorhandenen Kanten. Die Polarisationsfarben sind recht lebhaft. Im convergenten Lichte erkennt man das Interferenzkreuz zweiaxiger Krystalle.

Von viel kochender Salzsäure wird das Material in Lösung gebracht; beim Concentriren scheiden sich Gypsnadeln aus. Eine qualitative Analyse ergab die alleinige Anwesenheit von Ca und H_2SO_4 nebst einer ganz geringen Menge Mg . In Phosphorsalz ist die Substanz unter Gasentwicklung völlig löslich; SiO_2 ist abwesend.

Bei der geringen Menge des vorhandenen Materiales musste, um dasselbe nicht völlig zu verbrauchen, von einer quantitativen Analyse abgesehen werden. Aus all' den angegebenen Eigenschaften geht aber auch schon zur Genüge hervor, dass Anhydrit als Neubildungsproduct vorliegt. Als Krystallflächen treten die drei Pinakoide auf; der Habitus ist dünn-tafelförmig nach der Basis.

Anhydrit, auf trockenem Wege entstanden, ist als zufälliges Neubildungsproduct bei technischen Betrieben noch nicht beobachtet worden; wohl aber eine nahestehende Verbindung, der Glauberit = $CaSO_4 + Na_2SO_4$, und zwar in derselben Fabrik Hermania in Schönebeck *).

*) Rammelsberg, Ueber einige seltenere Producte der Sodafabrication. Journ. f. prakt. Chem., N. F., 35, 405.

Was die Bildungsweise unseres Anhydrites betrifft, so liegt es nahe, bei der eigenthümlichen schaum- bis sinterartigen Ausbildung desselben an eine Art Ausblühungsprozess zu denken. Man könnte sich den Vorgang der Entstehung so vergegenwärtigen, dass die im Sulfatofen vorhandene HCl bei der hohen Temperatur auf das Ca -Silicat des Chamottemörtels zersetzend wirkt, das gebildete $CaCl_2$ ausblüht und hier mit der anwesenden H_2SO_4 sofort sich zu $CaSO_4$ umsetzt. Dann würde auch der ganz eigenthümliche Habitus des krystallinischen Neubildungsproductes verständlich sein. Dass die H_2SO_4 direct auf den Stein einwirkt, ist weniger wahrscheinlich, da in diesem Falle der gebildete Anhydrit an Ort und Stelle des zersetzten Kalksilicates bleiben und nicht ausblühen würde.

Um der Lösung der Frage näher zu treten, wurde der Chamottemörtelstein fein pulverisirt, zunächst mit viel Wasser ausgekocht, um etwaige mechanisch anhaftende Sulfate zu lösen (die Lösung ergab nur Spuren von SO_3 und Cl), dann vier Stunden mit HCl gekocht. In der gelb gefärbten Lösung fand sich relativ viel Al_2O_3 und CaO , wenig Fe_2O_3 und MgO . Der Rückstand wurde aufgeschlossen, und es fand sich neben der SiO_2 wieder Al_2O_3 und CaO , sowie etwas Fe_2O_3 und MgO , alle aber in geringerer Menge als im HCl -Auszug. Hiermit ist bewiesen, dass die Silicate des Steines — und uns interessirt hier besonders das Kalksilicat — von HCl leicht angegriffen werden, und dass die Bildung des Anhydrites wohl sicherlich auf dem oben angegebenen Wege vor sich gegangen ist. Dies kann auch deswegen so gut als erwiesen gelten, weil der Anhydrit des Vesuvs sich gleichfalls aus $CaCl_2$ und H_2SO_4 bildet*). — Dass der nachgewiesene Ca - und Mg -Gehalt es sind, welche dem Steine die relativ niedrige Schmelzbarkeit verleihen, mag hier nur nebenbei erwähnt werden.

Unter den künstlichen Darstellungsmethoden des Anhydrits, die bisher ausgeführt worden sind, interessirt uns, weil, wenn auch nicht auf demselben, so doch auf ähnlichem Wege der Schönebecker Anhydrit entstanden ist, am meisten die von Manross**) ausgeführte Synthese; er liess nicht H_2SO_4 auf $CaCl_2$ einwirken, sondern schmolz $CaCl_2$ mit K_2SO_4 . Der Habitus der Krystalle, die er erhielt, gleicht bemerkenswerther Weise in hohem Grade demjenigen der Schönebecker Kryställchen; genannter Autor erhielt nämlich Gruppen von durchsichtigen Krystallen, die bei einer Länge und Breite von mehreren Millimetern kaum dicker als Briefpapier waren und beim Berühren leicht zerfielen. Anhydrit mit sehr dünntafelförmigem Habitus erhielt auch Simmler***) bei seiner Synthese durch Schmelzung von

*) Roth, Allgem. u. chem. Geol. 1, 445.

**) Versuche über die künstliche Erzeugung krystallisirter Mineralien. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1852, 82, 352.

***) Künstlicher Anhydrit auf pyrochemischem Wege. Journ. für prakt. Chemie 1859, 76, 430.

CaSO_4 , NaCl und etwas SiO_2 . Auf analogem Wege wie Simmler erhielt auch Gorgen*) Anhydrit. Bei den von Geitner**) ausgeführten Versuchen, CaSO_4 durch Einwirkung der SO_2 auf CaCO_3 bei höherer Temperatur und Druck im zugeschmolzenen Rohr (die SO_2 zersetzt sich dabei in SO_3 und S) zu erhalten, ergab sich als Endproduct nicht Anhydrit, sondern Gyps.

Zum Schluss möge eine Zusammenstellung derjenigen Neubildungsproducte gegeben werden, die in der Sodafabrik Hermania in Schönebeck bisher zur Beobachtung gekommen sind. Dieselbe umfasst: 1. Eisenglanz***); 2. Magneteisenstein*†); 3. Eisenkies*†); 4. Magnetkies*†); 5. ein tetragonales schwefelcalcium-haltiges Thonerde-Kalksilicat†), isomorph mit Gehlenit; 6. ein Kalksilicat†); 7) krystallisirter Kalk †); 8. Glauberit†); 9. Gay-Lussit††); 10. rhombisch krystallisirendes Silico-Carbonat†††); 11. oktaëdrische Krystalle von fluor-phosphorsaurem Natron ($\text{NaFl. } 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 18\text{aq}$) mit 1,2—1,3 % Vanadinsäure§). Dieser beträchtlichen Zahl zufälliger Neubildungsproducte aus genannter Fabrik sind wir nun — dank der Aufmerksamkeit und dem wissenschaftlichen Eifer des Betriebsleiters, Herrn Dr. Reidemeister — in der Lage, zwei weitere hinzuzufügen: den Pseudobrookit und Anhydrit, von denen der erstere sicherlich ein nicht gewöhnliches Interesse verdient.

Riga, mineral. Institut des Polytechnikums, Juni 1892.

*) Compt. rend. 1883, **96**, 4734 und Bull. d. l. soc. franç. d. Min. 1887, **10**, 284.

) Verhalten des Schwefels und der schwefeligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864, **129, 362.

***) Vater l. c.; Arzruni l. c.; Reidemeister, Zeitschr. f. Naturwiss. Halle 1888, **61**, 647; der Verf., diese Abhandl.

*†) Reidemeister, l. c. S. 648.

†) Rammelsberg, l. c. S. 97 ff.

††) Rammelsberg, Ueber einige neue Producte der Sodafabrication (Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1880, 783). — Arzruni, Künstlicher und natürlicher Gaylussit (diese Zeitschr. 1884, **6**, 24). — Reidemeister, Ueber Natronverluste in der Sodafabrication (Chem. Industrie. Berlin 1884, März). — Rammelsberg, Ueber einige seltene Producte etc. (Zeitschr. f. pr. Ch. **35**, 406). — Reidemeister, Zeitschr. f. Naturwiss. Halle 1888, S. 649.

†††) Reidemeister, Zeitschr. f. chem. Industrie 1884, Nr. 2. — Rammelsberg, Zeitschr. f. prakt. Chem. **35**, 408.

§) Rammelsberg, Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin l. c.