

SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEM

NEUEN JAHRBUCH

FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.

Jahrgang 1881. I. Band.

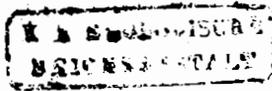
Ueber die Umwandlung der Destillationsgefäße der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit.

Von

1895

Hans Schulze und Alfred Stelzner.

Mit zwei Tafeln.



Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch).

1881.

In der **E. Schweizerbart'schen** Verlagshandlung (E. Koch) in Stuttgart ist erschienen:

Neues Jahrbuch

für

Mineralogie, Geologie und Palaeontologie.

Unter Mitwirkung einer Anzahl von Fachgenossen

herausgegeben von

E. W. Benecke, **C. Klein** und **H. Rosenbusch**
in Strassburg i. Els. in Göttingen. in Heidelberg.

Jahrgang 1881.

Jährlich 2 Bände à Mk. 20. —

Vom Jahr 1880 an erscheint das Jahrbuch in jährlich zwei Bänden; jeder Band wird in 3 Heften ausgegeben.

Um die Anschaffung resp. Completirung des

Neuen Jahrbuchs für Mineralogie etc.

zu erleichtern, liefern wir von heute an bis auf Weiteres:

1 Jahrbuch für Mineralogie Jahrgang 1839—1880 mit
Repertorien und Beilageheften
Ladenpreis Mark 842 — zu Mark 558. —

Bei Abnahme einer grösseren Folge von Bänden aus den Jahren 1839—1867 geben wir den Jahrgang zur Hälfte des früheren Ladenpreises ab.

Ueber die Umwandlung der Destillationsgefäße der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit.

Von

Haus Schulze und Alfred Stelzner*.

Mit Taf. VI. VII.

Den nachfolgenden Mittheilungen über die im Materiale der Zinkdestillationsgefäße sich vollziehenden Mineralbildungen mögen einige kurze Bemerkungen über den Zinkhüttenprozess und über die bei demselben zur Verwendung kommenden Thongefäße vorausgeschickt werden, zur allgemeinen Orientirung derjenigen Leser, welchen dieser Prozess weniger bekannt ist und zur Klarstellung der chemischen und physikalischen Verhältnisse, unter welchen jene Bildungen erfolgen.

Die Zinkgewinnung beruht auf einer Reduction des aus Zinkcarbonat (Smithsonit) oder Zinkblende durch Brennen oder Rösten erzeugten Zinkoxydes durch Kohle bei einer über dem Siedepunkte des Metalles (1200° C.) gelegenen Temperatur. Das zur Reduction vorbereitete Erz besteht nicht nur aus reinem Zinkoxyd, sondern enthält neben nicht metallischen Gangarten auch freie Oxyde oder Sulfate von Eisen, Kupfer, Blei, sowie andere Salze, falls Verbindungen dieser Metalle in dem rohen Erze vorhanden waren.

•

* Die mikroskopischen Untersuchungen sind von A. STELZNER, die chemischen von H. SCHULZE ausgeführt worden; die Redaction der vorliegenden Mittheilung wurde gemeinschaftlich besorgt.

Mikroskopische Präparate der Bensberger, Freiburger und Lipiner Muffeln können durch Herrn R. FUESS, Berlin SW., Alte Jacobstr. 108, bezogen werden.

Da indess allen diesen Beimengungen keinerlei Mitwirkung bei den weiterhin vor sich gehenden und hier zu besprechenden Prozessen zukommt, so können dieselben auch in der Folge unberücksichtigt gelassen werden.

Das geröstete Erz wird mit 40—50 % Kohle oder Coaks gemengt und hierauf in geschlossenen, aus feuerfestem Material bestehenden und mit Vorlagen versehenen Gefäßen (Muffeln oder Röhren) bis zur Weissgluth erhitzt. Bei diesem Reductionsprozesse entstehen zunächst Zink und Kohlenoxydgas, welches letztere einen weiteren Theil des Zinkoxydes unter Bildung von Kohlensäure reducirt. Das dampfförmig entweichende Zink wird in den vorgelegten Condensationsapparaten aufgefangen und als flüssiges Rohzink gewonnen.

Auf einigen Hüttenwerken erfolgt die soeben erwähnte Mengung des Zinkoxydes mit Kohle unter Zusatz von etwas Wasser; auf anderen gelangt die Beschickung lufttrocken in den Ofen. Diese verschiedene Behandlungsweise ist für die weiterhin zu beschreibenden Vorgänge ohne ersichtlichen Einfluss.

Die kofferartige Form der Freiburger Destillationsgefäße (Muffeln) ist aus dem Taf. VI Fig. 1 dargestellten Querschnitt eines Freiburger Zinkofens, bei welchem die unter den Muffeln liegende und hier nicht in Frage kommende Feuerungsanlage weggelassen worden ist, und fernerhin aus den Taf. VII Fig. 1. a—c gegebenen Querschnitten solcher Muffeln ersichtlich. Die Länge der letzteren beträgt etwa 150, die lichte Weite 16 cm und die Wandstärke schwankt zwischen 3,5 und 4 cm.

Die Freiburger Muffeln werden aus einem Gemenge von 1 Theil rohem Thon und von 2 Theilen Chamotte (gebranntem Thon) hergestellt; der erstere ist ein sehr reiner Tertiärthon aus der Gegend von Meissen, der letztere der durch seine Pflanzenführung den Geologen wohlbekannte Thon von Niederschöna, der eine Einlagerung in dem cenomanen Quadersandstein bildet. Dieser Niederschönaer Thon enthält, wie sich aus der Untersuchung seines Schlämmrückstandes unter dem Mikroskope ergibt, vereinzelte kleine eckige Quarzkörnchen eingemengt.

Ähnlich sind die Rohmaterialien, aus welchen man auf anderen Zinkhüttenwerken die Muffeln formt.

Nach ihrer Anfertigung lässt man die letzteren an der Luft

trocknen; später, und zwar unmittelbar vor ihrem Gebrauch, brennt man sie in einem besonderen Ofen und glasirt hierbei wohl auch ihre Aussenfläche. In Freiberg unterlässt man diesen letzteren Prozess. Aus dem Brennofen gelangen die Muffeln in noch glühendem Zustande in den Destillirofen, in welchem sie sofort äusserlich von den Flammen umspielt werden.

Die Beschickung, welche hierauf eingetragen und aller 24 Stunden erneuert wird, besteht in Freiberg aus je einem Centner gerösteten Erzes und einem halben Centner Kohle oder klarem Coaks; wie aus Taf. VI Fig. 1 ersichtlich ist, erfüllt sie die grössere Hälfte des Muffelraumes.

Unter der Einwirkung der, wie erwähnt, über 1200° C. gelegenen Temperatur* beginnt alsbald der Reductionsprozess. Das Zink destillirt in die thönerne Vorlage v über, während das ausserdem sich bildende Zinkoxyd zum grösseren Theile in der aus Eisenblech gefertigten Allonge a aufgefangen wird und zum kleineren Theile aus einer am vorderen Ende dieser Allonge befindlichen Öffnung entweicht. Derselben Öffnung entströmen zunächst auch die aus der angefeuchteten Beschickung und aus ihren Kohlen sich entwickelnden Wasserdämpfe, späterhin die bei der Reduction sich bildenden Gase. Diese letzteren bestehen, wie neuerdings F. FISCHER durch Analysen der den Röhren und Muffeln der Letmather Zinköfen entnommenen Gase nachgewiesen hat, kurz vor Beginn der Destillation aus 15.58 Kohlensäure, 38.52 Kohlenoxyd, 4.17 Methan, 41.70 Wasserstoff und einer Spur von Stickstoff; dagegen während des Destillationsprozesses selbst aus 92--98 % Kohlenoxyd und kleinen Mengen von Kohlensäure, Wasser- und Stickstoff**. Ob in der letzteren Periode auch noch Wasserdampf vorhanden ist, lässt sich aus FISCHER's Analysen nicht erkennen, indessen darf man wohl annehmen, dass er jetzt nur noch in Spuren auftritt oder gänzlich fehlt.

Neben dem oben genannten Ausweg existirt indessen auch noch ein anderer, freilich weniger bequemer, der aber trotzdem

* Nach Messungen, die neuerdings auf der Muldner Hütte bei Freiberg vorgenommen worden sind, betrug die Temperatur während des Destillationsprozesses etwa 1300° C.

** DINGLER's Polyt. Journ. 237. 1880. 390.

von einem Theile der metallischen und nicht metallischen Dämpfe und Gase eingeschlagen wird, derjenige nämlich, welcher durch die Muffelwandungen hindurch in das Innere des Ofens führt. Die gefrittete Muffelmasse ist ja von Anfang an porös und unter der constanten Einwirkung der Ofenhitze müssen sich in ihr auch noch zahllose Schwindrisse und Blasenräume ausbilden. Die Gase und Dämpfe dringen in alle diese, vielfach nur mikroskopisch kleinen Hohlräume ein, stagniren und circuliren in denselben und gelangen schliesslich in den inneren Ofenraum, aus welchem sie mit den Verbrennungsproducten des Feuerungsmateriales abziehen. Dass die Gase wirklich auch diesen beschwerlicheren Weg einschlagen, das wird sich aus dem Nachstehenden unzweifelhaft ergeben, darf aber auch schon aus der Thatsache gefolgert werden, dass sich namentlich solche Muffeln, welche nicht von Anfang an mit einer sie äusserlich abdichtenden Glasur versehen worden waren, im Laufe der Zeit auf ihren dem Ofeninneren zugekehrten Seiten mit emailartigen Krusten zinkreichen Silicates und wohl auch mit Krystallgruppen von Zinkoxyd, welches letztere durch die Einwirkung oxydirender Ofengase auf die entweichenden Zinkdämpfe entsteht, zu überziehen pflegen.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Muffeln in der Regel einen 4- bis 6wöchentlichen Betrieb auszuhalten vermögen; nach Ablauf dieser Zeit sind sie gewöhnlich an einzelnen Stellen durchgebrannt, oder es haben sich anderweite Defecte ausgebildet, die eine Auswechslung nöthig machen.

Es ist nun eine den Zinkhüttenleuten wohl bekannte Thatsache, dass die soeben besprochenen Destillationsgefässe während ihres Gebrauches zwei sehr auffällige Veränderungen zu erleiden pflegen: ihre Masse gewinnt nämlich eine Neigung zu grobstänglicher Absonderung und nimmt überdies eine blaue Farbe an.

Die Neigung zu grobstänglicher Absonderung giebt sich besonders dadurch zu erkennen, dass die ausgewechselten Muffeln dann, wenn man sie mit dem Hammer zerschlägt, sehr leicht rechtwinklig zu ihrer Oberfläche zerspringen, dagegen nach allen anderen Richtungen hin der beabsichtigten Zertrümmerung einen grösseren und oftmals einen sehr zähen Widerstand entgegenzusetzen; sie ist offenbar eine Folge der lang andauernden Hitz-

einwirkung, welcher die Massen ausgesetzt waren und bildet ein Seitenstück zu den säulenförmigen Absonderungen, welche manche Gestellsteine von Hochöfen und solche Sandsteine zeigen, die von Basalten durchbrochen worden sind.

Die anderweite Veränderung, welche die Muffeln erleiden, fällt ohne weiteres in die Augen, denn sie besteht darin, dass die Masse jener Gefässe, die ursprünglich eine mürbe Beschaffenheit und eine gleichförmige gelblichweisse Farbe besessen hatte, fester und steiniger geworden ist und eine licht himmelblaue, lavendelblaue oder blauschwarze Farbe angenommen hat.

Nach Ausweis einiger Beobachtungen beginnt diese Blaufärbung schon innerhalb der ersten 14 Tage des Gebrauches der Muffeln, wird aber im Laufe der Zeit immer intensiver, so dass man eine recht dunkle Farbe wohl geradezu als Beweis für die Güte und Haltbarkeit der Muffeln betrachtet.

Dabei entwickelt sich aber die blaue Farbe keineswegs gleichförmig innerhalb der ganzen Muffelmasse, sondern sie tritt vielmehr, wie wir uns auf der Muldner Hütte bei dem Zerschlagen von ausgewechselten Muffeln überzeugen konnten, am gewöhnlichsten und am stärksten in den Seitenwänden der letzteren und zwar oberhalb desjenigen Niveaus ein, bis zu welchem die Beschickung gereicht hatte und in welchem desshalb auch die lebhafteste Dampfentwicklung erfolgt sein musste. Unterhalb dieser Region verliert sich die Bläuung mehr oder weniger rasch, während sie nach oben hin zwar allmählig schwächer wird, sich aber trotzdem bis in den gewölbten Theil der Muffel verfolgen lässt. Diesen normalen Fall zeigt Fig. 1 a auf Taf. VII, welche nach dem Querschnitte einer Freiburger Muffel gezeichnet wurde. Weiterhin pflegt die blaue Farbe in den dem Beschickungsraume benachbarten Partien der Muffeln relativ dunkel zu sein und nach aussen hin an Intensität zu verlieren, indessen giebt es von diesen Regeln auch sehr zahlreiche Ausnahmen, so dass die Bruchflächen alter Muffeln die verschiedenartigsten Anblicke gewähren. Häufig sahen wir weisse und tiefblaue Zonen unvermittelt an einander grenzen; in anderen Fällen waren die den Muffeln benachbarten Theile die am dunkelsten gefärbten und wieder in anderen Fällen zogen sich parallel zu den Gefässwandungen blaue Bänder zwischen weiss gebliebenen Stellen hin. Fig. 1 b und 1 c, welche die Quer-

schnitte zweier anderer Freiburger Muffeln in möglichst getreuer Weise darzustellen suchen, können als Beispiele für derartige Abweichungen von der Regel gelten. Die geschilderten Verhältnisse beweisen zunächst, dass die Entwicklung der blauen Farbe mit einer Einwirkung der gasförmigen Reductions- und Destillationsproducte auf die Muffelmasse im Zusammenhange stehen muss; denn nur durch einen solchen Vorgang wird die Thatsache erklärlich, dass die Färbung auch in den oberen Theilen der Muffeln, also an solchen Stellen eintritt, welche niemals mit der Beschickung in directe Berührung gekommen sind. Hierdurch erschliesst sich dann auch weiterhin das Verständniss für die Launenhaftigkeit, mit welcher die blaue Farbe in vielen Fällen aufzutrocknen scheint. Dieselbe ist eine Folge der ungleichen Porosität der Muffelmassen und hängt überdies von dem Verlaufe der Schwindrisse ab, die sich in der Hitze bilden und besonders gern denjenigen Nahtflächen folgen, mit welchen die verschiedenen, zur Herstellung einer und derselben Muffel verwendeten Thonstücke an einander angrenzen. Derartige Schwindrisse erzeugen offenbar das oben erwähnte und mehrfach beobachtete bandförmige Auftreten der blauen Farbe inmitten weisser Muffelpartien (Fig. 1c).

Über die näheren Ursachen der blauen Färbung war man dagegen bis jetzt sehr verschiedener Meinung. Theils stellte man die Hypothese auf, dass die blaue Farbe durch Sulfuride erzeugt werde, die sich ihrerseits aus den kleinen Mengen von Schwefel bilden sollten, welche sich in manchen Erzen und in den meisten Kohlen der Beschickung vorzufinden pflegen; theils glaubte man, in Erinnerung einiger später zu erwähnender, für den vorliegenden Fall aber nicht entscheidender Versuche KERSTEN's, dass die blaue Färbung der Destillationsgefässe, gleichwie diejenige mancher Hochofenschlacken, von Titanverbindungen herrühre.

Auf exactem Wege hat unseres Wissens nur F. C. DEGENHARDT die Frage zu entscheiden versucht. Derselbe führte nämlich zunächst auf analytischem Wege den Nachweis, dass bei den Muffeln des Lehigh-Zinkwerkes zu Betlehem in Pennsylvanien die schwächere oder intensivere Blaufärbung der Muffeln proportional sei dem geringeren oder grösseren Gehalte derselben an Zinkoxyd. In den am dunkelsten gefärbten Muffelstücken fand er 21.47 % Zinkoxyd, in blässeren, entsprechend der Abnahme in der Intensität

der blauen Farbe, 18.09, 15.72, 10.72 % und endlich in den weiss gebliebenen Theilen der Muffeln nur 6.10 %.

Weiterhin behandelte er die Muffelmasse mit Flusssäure und da hierbei ein blauer Rückstand erhalten wurde, die Färbung also nicht in einer Silicatbildung begründet sein konnte, so entwickelte sich bei ihm die Vermuthung, dass sich das Zinkoxyd in dem blauen Farbstoffe mit Thonerde verbunden habe, ähnlich wie im Gahnit*. Eine weitere Untersuchung des von Flusssäure nicht zersetzbaren Körpers hat er dagegen nicht vorgenommen.

Diese Resultate, zu welchen DEGENHARDT gelangt war, haben bei den Technikern nicht die Beachtung gefunden, welche sie unzweifelhaft verdienen und auch wir sind auf das uns leider allein zugängliche Referat über dieselben erst aufmerksam geworden, als wir, von ganz anderen Beobachtungen ausgehend, unsere eigenen Studien nahezu abgeschlossen hatten; aber wir können nunmehr, und zwar mit aller Bestimmtheit angeben, dass der amerikanische Chemiker mit seiner Vermuthung das Richtige getroffen hatte.

Die erste Anregung zu unseren Untersuchungen gab Herr A. B. WOHLFARTH, der sich im vergangenen Winter, als er noch auf der Freiburger Akademie studirte, auch mit mikroskopischen Arbeiten beschäftigte und hierbei u. a. das Blauwerden der Zinkmuffeln an Dünnschliffen derselben näher zu ergründen suchte. Er entdeckte hierbei, dass in der veränderten Muffelmasse kleine blaue durchscheinende Körnchen und Kryställchen zur Entwicklung gelangt sind, wurde aber, nachdem er dieselben auf unseren Rath hin mit Flusssäure isolirt und qualitativ untersucht hatte, an der weiteren Verfolgung seiner Beobachtung durch den Übertritt in den Freiburger praktischen Hütten dienst verhindert.

Da uns eine Fortsetzung der begonnenen Arbeit wünschenswerth erschien, so haben wir dieselbe gemeinschaftlich in die Hand genommen und hierbei ausser den Freiburger Muffeln auch solche von den Öfen der Actiengesellschaft Berzelius zu Bensberg bei Cöln und von denen der Schlesischen Actiengesellschaft für Bergbau- und Zinkhüttenbetrieb zu Lipine untersucht. Das er-

* Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1875. 230 nach dem Amer. Chemist, 1875. No. 58. 355.

forderliche Material ist uns theils von den Herren Beamten der Muldner Hütte bei Freiberg, theils von Herrn Director Dr. O. PRÖLSS in Bensberg und von Herrn Generaldirector Bergrath SCHERBENING in Lipine in zuvorkommendster Weise zur Disposition gestellt worden, und wir gestatten uns auch an dieser Stelle, den genannten Herren hiefür und für ihre sonstigen gefälligen Mittheilungen unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben sehr bald als erstes Hauptresultat: dass die blaugewordenen Massen der eben genannten drei Hüttenwerke in allen wesentlichen Punkten eine derartige Übereinstimmung zeigen, dass die Dünnschliffe verschiedener Herkunft oftmals kaum zu unterscheiden sind.

Dieses eine Hauptresultat wird als durchaus naturgemäss bezeichnet werden dürfen, sobald man sich vergegenwärtigt, dass das feuerfeste Material der Destillationsgefässe, dass die Natur der abgerösteten Erze und dass fernerhin auch die speciellen Vorgänge bei der Zinkgewinnung an den verschiedensten Orten nahezu die gleichen sind; aber eben desshalb wird es gewiss auch noch viel weitere Gültigkeit als die von uns direct nachgewiesene haben und auch bei der Prüfung der blau gewordenen Muffeln anderer Zinkhütten erneute Bestätigung finden*.

Jedenfalls können wir schon jetzt behaupten: dass die im Folgenden zu beschreibende Umbildung des Materiales der feuerfesten Muffeln durchaus kein zufälliger oder vereinzelt dastehender, sondern ein gesetzmässiger, an verschiedenen Orten in steter Wiederkehr und in grossem Maassstabe vor sich gehender Prozess ist.

Im Übrigen ergibt sich aus dem soeben Gesagten, dass die folgenden Mittheilungen, so lange nicht ausdrücklich anderes angegeben wird, auf alle drei von uns untersuchten Muffelsorten bezogen werden können.

* Herrn C. F. FÖHR, der soeben eine grössere Anzahl schlesischer Zinkhütten besucht hat, verdanken wir die Mittheilung, dass die blaue Färbung der Destillationsgefässe auf allen dortigen Hütten, bei Öfen jeden Systemes und bei Anwendung schlesischer, polnischer oder galizischer Thone eintritt; dass sie auch auf den spanischen Zinkhütten eine bekannte Erscheinung ist, ersehen wir aus einer gefälligen Zuschrift des Herrn Ingenieur A. JACOBI zu Arnao in Asturien.

Beginnt man die Untersuchungen mit Dünnschliffen solcher Muffelpartieen, welche gelblichweiss geblieben sind und dem äusseren Anschein nach keinerlei Veränderung erlitten haben, so gewahrt man unter dem Mikroskop lediglich eine ganz oder nahezu undurchsichtige, weisse, dichte oder etwas griessliche Masse, die von einzelnen kleinen Hohlräumen durchzogen wird. Überdies hebt sich vielleicht hier und da ein wasserhelles Quarzkörnchen aus ihr ab, das aber bei scharfer Umgrenzung weder im gewöhnlichen noch im polarisirten Lichte irgend welche befremdliche Erscheinung zeigt.

In den Dünnschliffen anderer gelblichweisser Muffelpartieen, die sich von den soeben betrachteten äusserlich nicht unterscheiden, hat dagegen bereits eine kleine Veränderung stattgefunden; es hat sich eine sehr feine Körnelung entwickelt und eine wasserhelle isotrope Substanz gebildet, die einzelne kleine Spalten und Hohlräume ausfüllt. In mitten dieses Glases zeigt der Dünnschliff einer Lipiner Muffel bereits Haufwerke kleiner farbloser Mikrolithe, Gruppen wasserheller prismatischer Nadelchen und ebenfalls wasserheller Octaëderchen.

Durchmustert man weiterhin solche Präparate, die von lichtblauen Muffelscherben hergestellt sind, so wird die Umwandlung der von Haus aus amorphen Muffelmasse zu glasigen und krystallinen Elementen immer allgemeiner, bis endlich in solchen Präparaten, welche von sehr dicht und steinig gewordenen, tief- oder schwarzblauen Scherben hergestellt wurden und das Extrem der Umwandlung vor Augen führen, die ursprünglich vorhanden gewesene Muffelmasse bis auf einige kleine Chamottebröckchen und Quarzkörnchen gänzlich verschwunden ist. An ihrer Stelle gewahrt man jetzt ein hyalo-krystallines Gebilde, das von zahlreichen Blasen, canalartigen Hohlräumen und Schwindrissen durchzogen wird. Unter dem Mikroskop löst es sich, besonders dann, wenn man 3—400malige Vergrösserung (HARTNACK's Objectiv 7) anwendet, mit aller nur wünschenswerthen Klarheit in seine Elemente auf und lässt erkennen, dass es aus einer bald spärlicher, bald reichlicher entwickelten Glasbasis, aus zahllosen Körnchen und Octaëderchen von Spinell, sowie aus Krystallen und Krystallgruppen von Tridymit besteht. In den Muffeln der Freiburger Hütten gesellen sich diesen Neubildungen

überdies noch prismatische Nadeln von zinkhaltendem Silicat bei (Taf. VII Fig. 2).

Die Detailbeobachtungen, welche sich anstellen liessen, sind die folgenden.

Glas. Dasselbe tritt theils als Basis oder Grundteig, theils als Ausfüllung von allerhand grösseren Hohlräumen und Spalten auf; indessen muss sofort hinzugefügt werden, dass eine scharfe Sonderung dieser beiden Arten des Vorkommens keineswegs möglich ist. Hier und da sieht man allerdings glaserfüllte Spalten, die eine Strecke weit sehr scharf gegen ihre Umgebung abgegrenzt zu sein scheinen; aber nach kürzerem oder längerem Verlaufe verlieren sie sich, indem ihre Füllung mit demjenigen Glase zusammenfliesst, welches die krystalline Hauptmasse durchtränkt.

Das Glas ist bald farblos, bald blass gelblich, gelblichbraun oder violettbraun, und besteht sehr wahrscheinlich aus einem Silicat von Eisenoxydul und Zinkoxyd, an dessen Zusammensetzung sich kleine Mengen von alkalischen Erden und Alkalien beteiligen mögen. Genaueres lässt sich über seine Zusammensetzung nicht angeben. Die Untersuchung von blauen Freiburger Muffelscherben ergab zwar, dass dieselben 88.80 % in Salzsäure unlöslicher Bestandtheile und 11.20 % durch Säure zersetzbares Silicat mit

Zinkoxyd	5.63
Eisenoxydul	3.09
Kieselsäure	2.29
Kalkerde	} Spuren
Magnesia	
Alkalien	
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
11.01	

enthielten; bei der Deutung dieses Befundes ist aber zu berücksichtigen, dass nur ein Theil dieser in Lösung übergegangenen Stoffe von dem vorhandenen Glase herrühren wird; ein anderer Theil derselben ist auf das krystalline Willemit-artige Zinksilicat zurückzuführen, welches sich in den Freiburger Muffeln zu entwickeln pflegt und ferner sind auch kleine Mengen von metallischem Zink, vielleicht auch solche von freiem Zinkoxyd und freiem Eisenoxyd

in der Muffelmasse vorhanden gewesen und gelöst worden. Von dem Pulver tiefblauer, hochgradig veränderter Bensberger Muffeln, deren mikroskopische Präparate sich als sehr glasarm erwiesen, löste sich bei analoger Behandlung nur $\frac{1}{2}$ % in Salzsäure auf.

Gewöhnlich ist das Glas sehr homogen; nur in einigen wenigen Fällen, auf die später zurückzukommen sein wird, gewahrt man in ihm Gruppen von Mikrolithen oder Schwärme von winzigen dunklen Körnchen, die als Entglasungsproducte gedeutet werden können. In einigen anderen, ebenfalls seltenen Fällen, die in sehr dünn geschliffenen Präparaten der Muldner Hütte zu beobachten sind, gliedert sich die im gewöhnlichen Lichte braune und scheinbar rein glasige Füllung grösserer Hohlräume in eine etwas dunkler gefärbte Randzone und in einen lichterem centralen Theil (Taf. VII Fig. 2). Während der letztere wie gewöhnlich vollkommen structurlos und isotrop ist, übt jene bereits eine schwache Einwirkung auf polarisirtes Licht aus und lässt namentlich zwischen gekreuzten Nicols Andeutungen einer radialfaserigen Structur erkennen, repräsentirt also offenbar ein nicht näher zu definirendes Umwandlungsstadium des amorphen zinkhaltigen Silicates in krystallines. Die weitere Ausbildung desselben dürfte durch die rasche Abkühlung unterbrochen worden sein, welche die aus dem Ofen ausgewechselten Muffeln erleiden mussten.

Zinkspinnell. Die Präparate dunkelblauer Muffeln lassen u. d. M. erkennen, dass die letzteren zum weitaus grössten Theile aus einem mikrokrystallinen Aggregate von blaudurchscheinenden rundlichen Körnchen und wasserhellen Kryställchen bestehen.

Glas tritt in diesen herrschenden Parteen gewöhnlich nur ganz untergeordnet und lediglich als Ausfüllung etwa vorhandener kleiner Lücken auf. Indessen ist es hier und da auch reichlicher vorhanden und in dem Maasse, in welchem es alsdann das vorhandene dichte Gedränge der krystallinen Elemente auflockert, gewinnen die erwähnten blauen Körnchen regelmässigeren Formen und entwickeln sich endlich zu äusserst zierlichen Oktaëderchen. Die grössten und ringsum frei ausgebildeten Kryställchen haben eine Axenlänge von 0.03 und in einzelnen Fällen sogar von 0.06 mm. Sie finden sich vereinzelt oder schaarenweise nicht nur in demjenigen Glase, welches die Rolle einer Basis spielt,

sondern auch in jenem anderen, welches als Ausfüllung von Spalten und Blasenräumen auftritt. Dass nun diese Oktaëderchen solche von Zinkspinell sind, wird sich aus den später zu besprechenden Resultaten der chemischen Analyse, mit welcher diejenigen der optischen im besten Einklang stehen, zur Genüge ergeben.

Die meisten Oktaëderchen sind durchaus regelmässig und scharfkantig entwickelt; hier und da, obwohl nicht gerade häufig, sind sie zu Zwillingen der bekannten Art verwachsen, aber nur in einem Falle, dem einzigen unter tausenden, war eine Abstumpfung der Ecken durch das Hexaëder deutlich zu erkennen.

Eine „surface chagrinée“, die nach J. THOULET allen den durch EBELMEN dargestellten Spinellen eigen sein soll*, scheint den hier in Rede stehenden Kryställchen, soweit sich dies bei den kleinen Dimensionen der letzteren ermitteln lässt, zu fehlen; dagegen liegen in dem Glase eines Lipiner Präparates Oktaëder mit sehr stark eingefallenen Flächen (Taf. VI Fig. 3). In anderen Präparaten von Lipine und auch in solchen der Muldner Hütten finden sich zuweilen Oktaëder, die in einer Hauptaxe säulenförmig verlängert sind, oder solche, die zwar eine an und für sich normale Entwicklung besitzen, aber an zwei gegenüberliegenden Polecken eine kleine zapfenartige Verlängerung tragen. In noch anderen Fällen sind stabförmig ausgelängte Kryställchen rechtwinklig mit einander verwachsen, so dass man einigermassen an die gestrickten Bildungen erinnert wird, mit welchen das Magnet-eisenerz in seinen mikroskopischen Entwicklungszuständen bisweilen auftritt (Taf. VI Fig. 2).

Im Anschlusse hieran möge sofort noch einiger anderer, ebenso merkwürdiger als zierlicher Erscheinungen gedacht werden, welche in zwei Präparaten von Muffelscherben der Muldner Hütte beobachtbar sind. In dem braunen Glase, welches sich in diesen Präparaten stellenweise sehr reichlich entwickelt hat, schwimmen zahlreiche trefflich entwickelte Oktaëderchen und auf den Oberflächen derselben sitzen zuweilen kleine opake Körnchen einer nicht näher zu bestimmenden Substanz auf. Das braune Glas

* Bull. de la soc. min. de France. 2. 1879. 211. Dies. Jahrbuch f. Min. 1880. II. 284 d. Ref.

hat in der Nachbarschaft der meisten dieser Kryställchen seine gewöhnliche klare Beschaffenheit; in der Umgebung einiger Oktaëderchen zeigt es dagegen eine äusserst feine Körnelung, und wenn dies der Fall ist, so haben die Oktaëderchen eine sehr eigenthümliche anziehende und richtende Kraft auf die vorhandenen staubförmigen Körnchen ausgeübt. Diese Partikelchen sind nämlich zu quadratischen, den oktaëdrischen Mittelkanten parallel gerichteten Flächen und diese Flächen sind ihrerseits zu Pyramiden geordnet, und es schwebt nun über jeder Polecke der betreffenden Oktaëder eine dieser kleinen Pyramiden derart, dass ihre Basis dem Krystalle zugekehrt ist. In Querschnitten erscheinen die Staufflächen als punktirte Linien, die rechtwinklig zu der an der benachbarten Oktaëder-Ecke austretenden Axe stehen.

Liegen derartige Oktaëderchen so im Präparate, dass eine ihrer hexagonalen Axen rechtwinklig zur Schlifffläche steht, so sieht man, je nach der Einstellung des Mikroskopes, entweder nur diejenigen drei Staubbäufchen, welche den drei höher gelegenen, oder jene, welche den drei tiefer gelegenen Krystallecken entsprechen.

Hier und da breiten sich auch die pyramidalen Zusammenschaarungen von Körnchen seitlich so weit aus, dass diejenigen der benachbarten Polecken in einander verfliessen und die Oktaëder schliesslich von einer Hülle linear geordneten Staubes umgeben werden, deren Grenzflächen mit den Oktaëderkanten parallel sind (Taf. VI, Fig. 4).

Bei dem Anblicke dieser Erscheinungen mag sich vielleicht die Meinung entwickeln, dass die pyramidal geordneten Körperchen winzige Spinelle seien, welche an einen vorhandenen grösseren Krystall anschliessen wollten, hierbei aber von der Erstarrung der Glasmasse überrascht wurden; sie könnten indessen auch für Partikelchen gehalten werden, die im Begriffe waren, eines jener opaken Körnchen zu bilden, die auf benachbarten Spinellen, und zwar auf solchen, denen ähnliche Staubbüllen fehlen, aufsitzen. Bei den minimalen Dimensionen der in Rede stehenden Körperchen lässt sich etwas sicheres hierüber nicht entscheiden; es muss vielmehr dahingestellt bleiben, ob jene Auffassung die richtige ist oder die andere, welche in dem besprochenen Par-

tikelchen Entglasungsproducte erblickt, die eine den Spinellen und den dunklen Körperchen gänzlich fremde Zusammensetzung haben und lediglich in ihrer räumlichen Anordnung durch die bereits vorhandenen Oktaëder beeinflusst wurden.

Unzweifelhafte Entglasungsproducte finden sich dagegen in einem anderen Präparate der Muldner Hütte. Sie besitzen eine äusserst zierliche baumartige Gestalt, und sind wiederum zu benachbarten Spinellkrystallen so orientirt, dass ihre Hauptstämme in die Verlängerung der oktaëdrischen Axen fallen (Taf. VI, Fig. 5).

Die Spinelle erweisen sich als vollkommen isotrop. Sie sind an und für sich farblos und wasserhell, jedoch sehr häufig viol- oder pflaumenblau, selten grünlich blau gefärbt, bleiben aber, da sie jederzeit von sehr reiner Beschaffenheit und gänzlich frei von Einschlüssen sind, auch im letzteren Falle klar und durchsichtig.

Farblosigkeit scheint ein Charakteristikum für die erste Jugendzeit, blaue Färbung ein solches für den Reifezustand zu sein, denn die kleinen Körnchen, welche sich u. d. M. in den weiss gebliebenen und auch dem sonstigen äusseren Aussehen nach kaum veränderten Muffelpartien beobachten lassen und die ersten Anzeichen einer beginnenden Gliederung der in der Hauptsache noch trüben und undurchsichtigen Masse bilden, besitzen jederzeit eine wasserhelle Beschaffenheit. Dass aber diese kleinen Körnchen in der That schon Spinelle sind, das darf nicht nur aus den oben citirten Resultaten der DEGENHARDT'schen Analysen, sondern auch aus dem Umstande gefolgert werden, dass zwischen den winzigen farblosen Körnchen und den grossen blauen Oktaëdern ganz allmälige Übergänge existiren und findet überdies seine weitere Bestätigung darin, dass diese farblosen Körnchen der Flusssäure gegenüber bereits ebenso widerstandsfähig sind, wie die grossen blauen Körner und Krystalle, auch die gleiche qualitative Zusammensetzung wie diese letzteren zeigen. Zudem giebt es auch, wie bei anderer Gelegenheit noch näher zu besprechen sein wird, grosse Oktaëder, die ebenfalls vollkommen wasserhell sind und über deren Spinell-Natur keinerlei Zweifel möglich ist.

Die grösseren Körner und Krystalle von Spinell, welche sich in den am vollkommensten umgewandelten Theilen der Muffeln finden, sind dagegen in der Regel blau gefärbt, und zwar sind

sie unter allen überhaupt vorhandenen Neubildungen die alleinigen Träger der blauen Farbe.

Es lässt sich daher zunächst angeben: dass das Blauwerden der Zinkofen-Muffeln in der Bildung blauer Zinkspinelle begründet ist.

Die Erkenntniss dieser Thatsache wird auf alle Fälle als ein Fortschritt in unserem Wissen bezeichnet werden dürfen; aber sie genügt noch nicht. Es bleibt vielmehr noch die weitere Frage zu erledigen übrig, wodurch denn nun das Blauwerden der Spinelle hervorgerufen werde?

Es liegt wohl am nächsten, hierbei an Eisenoxydul zu denken. Der Zinkspinell ist ja an und für sich farblos, wie dies bereits früher durch EBELMEN* constatirt und auch von uns gefunden wurde; aber andererseits ist es eine ebenso bekannte Thatsache, dass die in der Natur vorkommenden Zinkspinelle jederzeit dunkelblau oder dunkelgrün gefärbt sind, offenbar wegen des nie fehlenden und zum Theil mehrere Procente betragenden Gehaltes an Eisenoxydul. Da sich nun weiter unten ergeben wird, dass die Spinelle der Zinkmuffeln 0.73—1.12 % Eisenoxydul enthalten, so scheint, wie gesagt, die Vermuthung, dass durch dieses letztere auch bei ihnen die blaue Färbung verursacht werde, durchaus gerechtfertigt zu sein. Dennoch lässt sich dieselbe, wie sofort zu zeigen sein wird, nicht aufrecht erhalten.

Wenn man nämlich das aus der Zersetzung der Zinkmuffeln mit Flusssäure gewonnene Pulver, welches aus reinem Spinell besteht und im Gegensatz zu der perlgrauen Farbe der gepulverten Muffelsubstanz schön lavendelblau ist, bei Luftzutritt stark glüht, so nimmt dasselbe und zwar für immer eine lichtgraue Farbe an und es behält diese Farbe selbst dann bei, wenn man das Glühen in einer reducirenden Atmosphäre, z. B. in Wasserstoff wiederholt.

Die geglühten Körnchen sind, wie ihre Betrachtung u. d. M. lehrt, klar und durchsichtig geblieben, jedoch, mit Ausnahme einiger weniger, die eine blassgelbe Farbe angenommen haben, wasserhell geworden.

* Derselbe erhielt durch Zusammenschmelzen von Thonerde und Zinkoxyd mit Borsäure wasserhelle Oktaeder von Zinkspinell. Ann. de Chem. et Phys. 33. 1851. 38. Dies. Jahrbuch 1851. 692.

Sodann wurde constatirt, dass mit der Entfärbung des blauen Spinelles entweder keine Gewichtsveränderung oder sogar eine kleine Abnahme im Gewichte verbunden ist. Bei zwei bezüglichen Versuchen wurden die isolirten Spinelle zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit zunächst unter Kohlensäure stark geglüht. Hierbei verändern sie, wie alsbald zu erwähnen sein wird, ihre blaue Farbe nicht. Alsdann wurden sie gewogen, und nun nochmals, aber bei Luftzutritt, bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt. Bei dem Spinelle der Muldner Hütte vollzog sich dieser Prozess ohne jegliche Gewichtsveränderung, dagegen verlor Bensberger Spinell, von welchem 1.004 gr angewendet waren, 3 mg an Gewicht.

Weitere Experimente zeigten, dass die blaue Farbe des reinen Spinellpulvers dann unverändert bleibt, wenn man dasselbe unter Abschluss von Luft, also z. B. unter einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoff glüht. Auch Chlorgas vermochte, selbst bei kräftigem Glühen, nicht auf den Farbstoff einzuwirken und das Gewicht des zum Versuche verwendeten Pulvers zu ändern, und ebenso einflusslos erwies sich endlich der nascirende Sauerstoff von schmelzendem chlorsaurem Kali.

Diese Thatsachen sind nicht geeignet, die Natur des färbenden Stoffes aufzuklären. Offenbar beruht die Entfärbung des blauen Spinelles beim Glühen auf einem Oxydationsprozess. Rührte die Färbung von Eisenoxydul her und ginge dieses beim Glühen an der Luft in Oxyd über, so müsste der Vorgang mit Gewichtszunahme verbunden sein und sich durch Glühen in Wasserstoffgas umkehren lassen, was jedoch, wie der Versuch lehrte, keineswegs der Fall ist.

Die von einigen Hüttenleuten, wohl in Erinnerung an die übliche Hypothese über die Färbung des Ultramarines aufgestellte Vermuthung, dass das Blauwerden der Zinkmuffeln in einer Aufnahme von Schwefel oder Schwefelaluminium begründet sei, ist ebenfalls unzulässig, denn die chemische Untersuchung vermochte diesen präsumirten Schwefelgehalt nicht ausfindig zu machen.

Sonach könnte man vielleicht glauben, dass das räthselhafte färbende Agens in Kohlenwasserstoff oder einer ähnlichen organischen Verbindung bestehe, denn Gase dieser Art entwickeln sich ja innerhalb der Zinkmuffeln; die blauen Spinelle würden alsdann

ein Seitenstück zu gewissem blauen Flussspath sein, der nach den Untersuchungen von WYROUBOFF* seine Farbe einem nur einige hundertstel Prozente betragenden Gehalt an verschiedenen Kohlenwasserstoffen verdanken soll und sich ebenfalls beim Glühen an der Luft unter geringem Gewichtsverlust entfärbt. Indessen würde es bei dieser letzteren Annahme aus Gründen, die wir alsbald näher darlegen werden, völlig unerklärt bleiben, warum sich nicht alle Spinelle, sondern nur die grösseren Körner und Krystalle blau zu färben pflegen.

Diese letztere Thatsache führt zu einer ganz anderen Vermuthung. Da nämlich die grösseren Individuen zu ihrer Bildung sicherlich längere Zeit gebraucht haben, als die kleineren, gewissermaassen noch im embryonalen Zustande befindlichen Körnchen, so hat man eine gewisse Berechtigung, die Sachlage so darzustellen, dass man sagt: die älteren Spinelle, also diejenigen, deren Bildung schon in der ersten Periode einer Muffelcampagne vor sich gegangen ist, sind blau gefärbt worden, die erst in späteren Betriebsperioden entstandenen sind dagegen farblos geblieben und bei dieser Auffassung entwickelt sich nun unwillkürlich die Meinung, dass das färbende Agens nur zu Anfang vorhanden gewesen, im Laufe der Zeit aber absorbiert worden oder auf andere Weise abhanden gekommen sei. Der vorliegende Fall würde alsdann einer älteren, von EBELMEN beobachteten Thatsache entsprechen. Als nämlich dieser so ausserordentlich gewandte Synthetiker durch Zusammenschmelzen von Thonerde, Magnesia und chromsaurem Kali mit Borsäure Chromspinelle erzeugte, fand er, dass lediglich die zuerst gebildeten Krystalle intensiv roth, die zuletzt entstandenen aber nur hell rosenroth oder farblos geworden waren, „ce qui prouve que la matière colorante, l'oxyde de chrome, s'est concentré dans les premiers produits de la cristallisation“**. Verfolgt man nun den oben begonnenen Gedankengang weiter, so ergibt sich zunächst unter der Voraussetzung seiner Richtigkeit, dass das die Spinelle färbende Agens nicht aus der Beschickung der Zinköfen herrühren kann. Denn da dieselbe täglich erneuert wird, so sind die Dämpfe und Gase, welche sich

* Dies. Jahrbuch 1867. 473; vergl. auch KENNGOTT, Mineralogische Notizen. III.

** Ann. de Chem. et Phys. 33. 1851. 37.

aus ihr entwickeln, vom Anfang bis zum Schlusse der Campagne einer Muffel zwar mit periodischem Wechsel, aber doch in stetiger Wiederkehr innerhalb der letzteren vorhanden; wenn man daher nicht vorzieht, anzunehmen, dass die Färbung der Spinelle überhaupt nur in physikalischen Ursachen* begründet sei, sondern bei der Meinung stehen bleibt, dass derselben chemische Vorgänge zu Grunde liegen, so müssen diese letzteren nach dem soeben Entwickelten durch Stoffe veranlasst worden sein, welche ursprünglich in der Muffelmasse selbst enthalten waren, denn nur in diesem Falle wird das anfängliche Vorhandensein und das allmälige Verschwinden des färbenden Elementes verständlich. Ein Element dieser Art könnte nun Titan sein, da dasselbe in vielen Thonen vorhanden ist; und in der That hat KERSTEN bereits vor Jahren nachzuweisen gesucht, dass die Färbung der Muffeln durch dieses Element veranlasst werde. Als er nämlich die Ursache der blauen Farbe mancher Hochofenschlacken zu ergründen suchte, analysirte er gleichzeitig auch ein Stück schön blauen Muffelbodens einer oberschlesischen Zinkhütte und fand hierbei, ausser den Bestandtheilen des Thones, Eisen, Blei, Zinn und Titan. Die Untersuchung der Masse, aus welcher die Muffel gemacht worden war, ergab ebenfalls Titan, und als er nun, um dessen Antheil an der Färbung zu erkennen, Dämpfe von Zink über glühende Titansäure streichen liess, wurde diese letztere hierbei blau. Endlich fand er, dass saures phosphorsaures Natron, in welchem Titansäure aufgelöst war, bei Glühen im Wasserstoffgas lavendelblau wurde und beim darauf folgenden Behandeln mit Wasser blaues Titanoxydul hinterliess, welches beim Erhitzen in offenen Gefässen weiss wurde**. Man wird nach alledem zugestehen müssen, dass die KERSTEN'sche Ansicht viel Wahrscheinlichkeit besass, indessen blieb sie doch nur eine Vermuthung, da ihr Urheber unterlassen hatte, den färbenden Bestandtheil der Muffeln zu isoliren und zu analysiren, dadurch aber seinen Untersuchungen einen exacten und endgültigen Abschluss zu geben. Unser Versuch, diesen noch rückständigen und abschliessenden

* vergl. H. VOGELSANG: Über die natürlichen Ultramarinverbindungen 1874.

** BERZELIUS: Jahresber. über d. Fortschr. d. phys. Wissenschaft. 20. 1840. 97.

Beweis zu erbringen, hat nun aber zu einem, den KERSTEN'schen Ansichten durchaus widersprechenden Resultate geführt; denn wir vermochten in dem isolirten blauen Spinell kein Titan nachzuweisen. Ebenso wenig war ein anderer Körper ausfindig zu machen, dem die Färbung hätte zugeschrieben werden können, und so müssen wir denn zu unserem lebhaften Bedauern die Frage nach der eigentlichen Ursache der blauen Farbe der Spinelle für jetzt noch unbeantwortet lassen.

Immerhin wird der von uns erbrachte Nachweis des differenten Verhaltens, welches der blaue Spinell beim Erhitzen zeigt, nicht ganz ohne Interesse sein und in Hinsicht auf gewisse, von einigen Geologen noch immer beliebte Beweisführungen dürfen die bis jetzt gewonnenen Resultate sogar als recht lehrreiche bezeichnet werden; denn indem sie uns mit einem Körper bekannt machen, der sich unzweifelhaft in der Weissgluth gebildet und in derselben eine blaue Farbe gewonnen hat, diese Farbe aber, sobald er für sich allein und in gewöhnlicher Luft geglüht wird, schon bei einer weit niedrigeren Temperatur als derjenigen, welche bei seiner Bildung herrschte, verliert, beweisen sie wieder einmal recht augenfällig, dass es gänzlich unstatthaft ist: aus den physikalischen Erscheinungen, welche sich bei dem Experimentiren mit isolirten mineralischen Substanzen beobachten lassen, Schlussfolgerungen zu ziehen über die Temperatur und die sonstigen Zustände des Mediums, in welchem sich die betreffenden Mineralien gebildet haben.

Der chemische Nachweis, dass die in den Zinkmuffeln gebildeten Körner und Krystalle, von denen bis jetzt die Rede war, thatsächlich Zinkspinelle sind, wird dadurch möglich, dass dieselben, wie dies schon DEGENHARDT gefunden hatte, von Flusssäure nicht angegriffen werden. Sie lassen sich also mit Hülfe dieser Säure aus den blauen und weissen Muffelpartien vollkommen rein darstellen. Wenn bei dieser Isolirung die Form der Krystalle gewahrt bleiben soll, so ist es vollständig genügend und empfehlenswerth, kleine Splitter der Muffelmasse in Flusssäure zu legen, dieselben von Zeit zu Zeit abzuspritzen und das in solcher Weise erhaltene blaue Pulver zu seiner vollständigen Reinigung nochmals mit Flusssäure, dann längere Zeit mit concentrirter

Schwefelsäure zu erwärmen und schliesslich mit destillirtem Wasser völlig auszuwaschen.

Handelt es sich dagegen lediglich um Gewinnung reinen Materiales für die chemische Untersuchung, so thut man am besten, die Muffelmasse zu pulverisiren und so lange abwechselnd mit Flusssäure und Schwefelsäure zu behandeln, bis der Rückstand nicht mehr verändert wird, d. h. an Schwefelsäure keine Basen mehr abgibt und frei ist von knirschenden Quarzkörnchen.

Der Spinell bildet dann ein zartes Pulver, welches durch Filtriren und Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaction, Trocknen und gelindes Erhitzen völlig rein erhalten wird.

Auf diese zuletzt angegebene Weise wurde zunächst ermittelt, dass die tiefblauen Zinkmuffeln von Freiberg 24.02 bis 33.52, diejenigen von Bensberg aber 29.17 bis 32.58 % Zinkspinell enthalten.

Die Bestimmungen des spec. G., welche SCHULZE bei 14° C. ausführte, ergaben:

4.52 für isolirte blaue Krystalle von Freiberg;

4.49 " " " " " Bensberg;

4.45 " " und durch Glühen entfärbte Krystalle von Bensberg.

Der von EBELMEN künstlich dargestellte Zinkspinell wog bei 10,5° 4.58* und der neuerdings von DAMOUR untersuchte, aus den Diamantfeldern der Provinz Minas Geraes stammende Gahnit 4.52—4.56**, während nach NAUMANN-ZIRKEL das Gewicht des normalen Automolites 4.33—4.35 beträgt.

Die qualitative Analyse des isolirten Materiales, die bereits von Herrn WOHLFARTH ausgeführt wurde, ergab neben Zink und Thonerde einen geringen Gehalt an Eisenoxydul; die von SCHULZE vorgenommene quantitative Untersuchung bot, wegen Unzulänglichkeit einiger zur Trennung des Zinkes von der Thonerde vorgeschlagenen Methoden, Schwierigkeiten. Das schliesslich gewählte Verfahren bestand darin, dass die Substanz zunächst mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, und die erhaltene Schmelze in Wasser gelöst wurde. Nachdem die so erhaltenen Sulfate durch

* Ann. de Chem. et Phys. 33. 1851. 38.

** Dies. Jahrbuch 1879. 594.

Zufügung von essigsauerm Baryum in essigsaurer Salze übergeführt worden waren, leitete man, ohne zu erwärmen und ohne das gefällte Baryumsulfat abzufiltriren, in die noch mit etwas Essigsäure versetzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Es resultirte ein Niederschlag von Schwefelzink und schwefelsauerm Baryt, aus dem nach dem Abfiltriren und Auswaschen das Zink durch verdünnte Salzsäure ausgezogen wurde. Dasselbe wurde schliesslich als Carbonat gefällt und als Oxyd gewogen. Aus der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wurden, nach Ausfällung des Barytes und Oxydation des Eisens durch Salpetersäure, Eisen und Thonerde als Oxydhydrate gefällt und als Oxyde gewogen. Die Trennung beider geschah in bekannter Weise durch Schwefelammonium in weinsäurehaltiger Lösung.

Auf diesem Wege wurde gefunden:

	Freiberg	Bensberg	Die Formel $ZnOAl^2O^3$ verlangt:
Zn O	42.60	43.74	44.07
Fe O	1.12	0.73	—
Al^2O^3	55.61	55.43	55.93
	<u>99.33</u>	<u>99.90</u>	<u>100.00.</u>

Die in Rede stehenden krystallinen Körner und Krystalle sind daher ein Zink-Thonerde-Spinell, in welchem ein kleiner Theil des Zinkes durch Eisenoxydul vertreten ist.

Dieser Zinkspinell schmilzt nicht v. d. L. und wird beim Glühen mit Soda theilweise, beim Schmelzen mit pyroschwefelsauerm Alkali aber vollständig zersetzt. Säuren greifen ihn nicht an; nur kochende concentrirte Schwefelsäure wandelt ihn allmählich in Sulfate um.

Zum Beschlusse dieser Mittheilungen über den Spinell müssen hier noch einige Thatsachen besprochen werden, die Fingerzeige über seine Bildungsweise geben.

Wie schon gelegentlich bemerkt wurde, leisten die Quarzkörnchen des Thones und die Chamottebröckchen, welche zu den Bestandtheilen der ursprünglichen Muffelmasse gehören, den umwandelnden Einflüssen des Zinkofens so grossen Widerstand, dass einige von ihnen oder alle selbst noch in den sehr tiefblau gewordenen Partien der Muffeln angetroffen werden. Die Erschei-

nungen, welche die Quarzkörnchen beobachten lassen, werden später zu schildern sein, für jetzt kommen lediglich die rückständigen Chamottebröckchen, welche in ihren längsten Dimensionen 3 bis 4 mm zu messen pflegen, in Betracht. Das bloße Auge kann an denselben kaum eine Veränderung wahrnehmen. Sie haben ihre ursprüngliche weisse Farbe behalten und lediglich ein etwas porcellanartiges Ansehen gewonnen; überdies sieht man besonders in denjenigen von Lipine, welche sich zu den einschlägigen Studien am besten eignen, dass sich in ihnen einzelne kleine Risse, Blasen und schlauchartige Poren entwickelt haben. Beobachtet man Dünnschliffe, in welchen auch Querschnitte solcher Chamottebröckchen inneliegen, mit der Loupe, so gewahrt man, dass der trübe weisse Kern derselben von einer feinen blauen, etwas durchscheinenden Linie umsäumt wird. Nimmt man endlich das Mikroskop zu Hülfe, so zeigt sich (Taf. VII. Fig. 3), dass sich in der trüben und undurchsichtigen Masse der Kerne hier und da in ganz unregelmässiger Vertheilung einzelne schwach durchscheinende Stellen gebildet haben. Diese letzteren bestehen aus einer griesslichen oder sehr fein gekörnelten Masse, die sich zwar selbst bei sehr starker Vergrösserung noch nicht deutlich in ihre Elemente auflöst, jedoch hier und da bereits einige grössere nadelige Gebilde und gegen den Rand hin vielleicht auch schon einige kleine farblose Körnchen und Oktaëderchen von Spinell wahrnehmen lässt. Offenbar liegt hier das erste Umwandlungsstadium des Chamottes vor.

Aus derartigen centralen Partieen der Bröckchen entwickeln sich nun durch ziemlich raschen, fast plötzlichen Übergang peripherische Zonen, die bei den Lipiner Präparaten etwa 0.05 bis 0.1 mm breit sind und sich ihrerseits in zwei concentrisch verlaufende Theile gliedern. Die innere von den beiden Randzonen wird vorwiegend durch eine wasserhelle und structurlose isotrope Substanz charakterisirt, nächst dem durch mikrolithische Gebilde und durch ebenfalls wasserhelle zierliche Oktaëderchen von Spinell, die einzeln oder gruppenweise in jener Grundmasse inneliegen. Indem nun diese Kryställchen häufiger werden und zu gleicher Zeit eine blaue Farbe annehmen, entwickelt sich endlich, und zwar wiederum fast unvermittelt, die äusserliche Randzone, welche im wesentlichen aus einer dichtgedrängten Aneinanderhäufung

violblauer Körner und Oktaëder von Spinell besteht. Zwischen den letzteren beobachtet man stellenweise einzelne Tridymitkryställchen, während die farblose Masse, welche in der inneren Randzone vorherrschte, fast ganz verschwunden ist. Es hat daher, wenn man nicht annehmen will, dass die letztere durch den äusseren Ring der blauen Körnchen hindurchgeschwitzt sei, den Anschein, als läge hier einmal der äusserst seltene Fall vor, in welchem zwischen den neugebildeten Umwandlungsproducten und der noch intacten Chamottemasse „ein Zwischenstadium bestehe, in welchem die letztere gewissermassen zum Übergange in das erstere präparirt werde, in welchem die ursprüngliche Substanz förmlich vorbereitende Veränderungen aufweise, und sich somit weder mehr das unversehrte originäre, noch schon das charakteristische secundäre Gebilde darbiete“*.

Da wo Chamottebröckchen von Schwindrissen durchzogen werden, sowie da wo sich in ihnen Blasen und canalartige Hohlräume entwickelt haben, stellen sich in der Richtung gegen die neugebildeten Oberflächen hin die eben geschilderten Umwandlungsstadien in der gleichen Reihenfolge ein, während man an solchen Stellen, an welchen an die Aussenwand von Chamottebröckchen grössere Parteen von Glas angrenzen, den Eindruck gewinnt, als hätten sich die blauen Oktaëderchen der äusseren Randzone bereits zum Theil von dieser letzteren abgelöst, um nun isolirt im Glase umherzuschwimmen.

Die Chamottebröckchen in den blauen Muffeln der Muldner Hütte zeigen ganz analoge Umwandlungserscheinungen, nur ist bei ihnen die farblose innere Randzone gewöhnlich weit schwächer als bei den Lipiner Bröckchen entwickelt (Taf. VII, Fig. 4).

Unter allen den oben geschilderten Thatsachen ist wohl diejenige am lehrreichsten, welche uns mit den kranzförmigen Anhäufungen von Spinellen an den Wandungen solcher Blasenräume und schlauchartiger Canäle bekannt machte, die sich inmitten der Chamottebröcken hinziehen und, da sie hohl sind und keinerlei Überreste von Glas als Anhängsel an ihren Innenrändern beobachten lassen, allem Anschein nach niemals mit geschmolzenen

* F. ZIRKEL: Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine. 1873. 100.

Massen erfüllt gewesen, sondern lediglich von Dämpfen durchströmt worden sein können. In diesen Fällen, die in den Lipiner Präparaten sehr zahlreich angetroffen werden (Taf. VII, Fig. 3), kann der Spinell nur als das unmittelbare Product der Einwirkung von Zinkdämpfen auf die weissglühende und in Folge dessen etwas erweichte und blasig gewordene Chamottemasse betrachtet werden.

Dass eine derartige Bildung möglich ist, beweisen anderweite Erfahrungen; so die Experimente von DAUBRÉE, bei welchen Spinell und Gahnit durch Überleiten von Chloraluminium- und Chlormagnesium- oder Chlorzinkdampf über rothglühenden Kalk erzeugt wurde*, und noch schärfer die neueren Experimente von STAN. MEUNIER, bei welchen bandförmiges Magnesium unter Wahrung seiner Form, dadurch in ein krystallines Aggregat von Spinell und Periclas umgewandelt wurde, dass man es zugleich mit Aluminiumchlorid in eine Röhre brachte und durch diese letztere bei Rothgluth Wasserdampf hindurchströmen liess. Der Versuch, in ähnlicher Weise Gahnit oder Zinkspinell herzustellen, missglückte, vielleicht — wie MEUNIER meint —, weil die Temperatur bei diesem zweiten Experimente unter dem Verdampfungspunkte des Zinkes blieb**.

Der vorliegende Fall unterscheidet sich indessen von den eben erwähnten dadurch, dass bei ihm der Spinellbildung eine sehr eigenthümliche, weil mit dem ganzen Zinkgewinnungsprozess in scheinbarem Widerspruch stehende Rückbildung des eben erst reducirten Zinkes zu Zinkoxyd vorhergehen muss.

Dieselbe kann, da sich nach den oben erwähnten Untersuchungen FISCHER's während des Destillationsprozesses innerhalb der Muffeln im wesentlichen nur Kohlenoxyd entwickelt, lediglich innerhalb desjenigen Zeitabschnittes erfolgen, welcher zwischen die täglich vor sich gehende Erneuerung der Muffelbeschildung und den Beginn der Destillation dieser letzteren fällt. Während dieser letzteren Periode entweichen Wasserdämpfe und, wie ebenfalls FISCHER gezeigt hat, relativ grössere Quantitäten von Kohlensäure (bis 15.58%) und indem diese beiden Producte in die Poren der Muffeln eindringen, und innerhalb derselben mit noch vorhandenem Zinkdampf zusammen-

* Compt. Rend. 39. 1854. 137. Ref. in dies. Jahrbuch 1855. 215.

** Compt. Rend. 90. 1880. 701. Ref. in dies. Jahrbuch 1880. II. 161.

treffen, wird nicht nur das Wasser, sondern auch die Kohlensäure Sauerstoff an das Metall abgeben. Denn obwohl Zinkoxyd in der Weissglühhitze durch Kohlenoxyd reducirt wird, vermag es sich bei einer etwas niederen Temperatur — und eine solche wird während des erwähnten Zeitabschnittes herrschen — durch Kohlensäure wieder zu oxydiren*.

Sobald nun aber diese erneute Oxydation, erfolgt ist**, kann die Spinellbildung auf zweierlei Weise vor sich gehen; entweder unmittelbar durch die Einwirkung jenes Oxydes auf die Muffelmasse ($\text{Al}^2\text{O}^3\text{SiO}^2 + \text{ZnO} = \text{Al}^2\text{O}^3\text{ZnO} + \text{SiO}^2$) und in diesem Falle wird sie nun ein Seitenstück zu den Vorgängen bilden, welche sich bei den vorhin erwähnten Experimenten vollziehen, oder durch Vermittelung eines weiteren Zwischenprozesses.

Ein anderer Theil des zur Entwicklung gelangenden Zinkoxydes wird sich nämlich zunächst mit der bei jener direkten Spinellbildung freiwerdenden Kieselsäure verbinden und es wird nun erst aus der Reaction dieses Zinksilikates auf noch nicht in Action getretene kieselsaure Thonerde anderweiter Spinell hervorgehen ($\text{ZnO SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3\text{SiO}^2 = \text{Al}^2\text{O}^3\text{ZnO} + 2\text{SiO}^2$).

Durch die vom chemischen Standpunkte aus sehr wahrscheinliche Annahme einer solchen Zwischenbildung erklärt sich das Entstehen und Verschwinden jener farblosen amorphen Masse, welche nach Ausweis der mikroskopischen Untersuchungen an allen der Metamorphose verfallenden Oberflächen von Chamottebröckchen einen inneren peripherischen Ring bildet und auch neben solchen Poren nicht fehlt, die lediglich von Dämpfen und Gasen durchströmt worden sein können.

Bis jetzt war nur die Rede von denjenigen Prozessen, welche sich an den Wandungen von Poren der letztgenannten Art vollziehen, aber die ebenbesprochenen Vorgänge müssen natürlich auch an allen anderen Stellen der Muffelmasse von statten gehen,

* KERL: Grundriss d. Metallhüttenkunde 1873. 342.

** Thatsachen, die uns erst während des Druckes unserer Arbeit bekannt geworden sind und deren Mittheilung wir uns desshalb für eine andere Gelegenheit vorbehalten müssen, beweisen, dass die Sauerstoffhaltigen Feuerungsgase, welche die Muffeln äusserlich umspielen, auch in die Porositäten der letzteren eindringen und hierbei an der zur Spinellbildung nothwendigen Oxydation des Zinkdampfes einen wesentlichen Antheil nehmen.

welche Dämpfen und Gasen zugänglich sind, und da wo sie besonders energisch erfolgen, wird das geschmolzene zinkhaltige Silicat bald alle grösseren Hohlräume ausfüllen. Alsdann wird es aber auch seinerseits Spinell erzeugen können und zwar wiederum auf zweierlei Weise; einmal durch unmittelbare Einwirkung auf den noch vorhandenen Thon und Chamotte und ein anderes Mal dadurch, dass es zunächst die zur Spinellbildung nöthigen Elemente auflöst und die letzteren erst später in fester Verbindung auskrystallisiren lässt. Im ersten Falle entstehen die Spinellkränze, welche die Chamottebröckchen äusserlich zu umgeben pflegen, im letzteren wirkte das Silicat im Sinne einer den Krystallisationsprozess förderlichen Mutterlauge und liess nun jene grössten Oktaëderchen entstehen, welche man ringsum ausgebildet und frei im Glase liegend antrifft.

Dieser letztere Fall entspricht dann wenigstens einigermaßen derjenigen Spinellbildung, mit welcher uns EBELMEN bekannt gemacht hat. Derselbe löste die Bestandtheile von Thonerde-, Chrom- und Zinkspinellen in geschmolzener Borsäure und erhielt, nachdem er die letztere hatte verdampfen lassen, die verschiedenen eben genannten Spinelle in Krystallen, welche bis 3 mm Durchmesser hatten*.

Werden endlich die Muffeln aus dem Ofen genommen, so erstarrt das zinkreiche Silicat, das auch kleine Menge | anderer, (2
nicht zur Ausscheidung gelangter Stoffe aufgelöst haben mag, zu einer alle Hohlräume erfüllenden amorphen Basis. Mit dieser Annahme steht nicht nur das Ergebniss der mikroskopischen Beobachtungen, sondern auch dasjenige der qualitativen Analyse der Basis (S. 129) in bestem Einklang.

Tridymit. Das krystallinisch körnige Aggregat, welches nach Ausweis des mikroskopischen Befundes die Hauptmasse der blau gewordenen Muffeln bildet, setzt sich, wie bereits erwähnt wurde, im wesentlichen aus blauen Körnern von Spinell und aus wasserhellen Kryställchen zusammen, die zuweilen rechteckige oder leistenförmige Querschnitte erkennen lassen. Im letzteren Falle vermag man sich dann leicht davon zu überzeugen, dass

* Ann. de Chem. et Phys. 22. 1848. 211 und 33. 1851. 34, sowie Ref. in dies. Jahrbuch 1850. 457 und 1851. 692.

N. Jahrbuch f. Min. etc. 1881. Bd. I.

man es mit einer doppeltbrechenden Substanz zu thun hat, denn zwischen gekreuzten Nicols zeigen die kleinen Querschnitte bei einer Horizontaldrehung des Präparates licht- oder dunkelblaugraue Interferenzfarben. Dabei löschen sie das Licht aus, sobald eine ihrer Kanten mit der Polarisationssebene parallel zu liegen kommt. Wo sich das Mineral etwas reichlicher entwickelt hat, bildet es kleine, richtungslos struirte Aggregate, die zwischen gekreuzten Nicols vorwiegend dunkel erscheinen und nur stellenweise einen verschwommenen milchigen Lichtschein erzeugen.

Da für gewöhnlich keine weiteren Kennzeichen an dem zweiten Hauptproducte der Metamorphose wahrgenommen werden können, so würde die Natur des letzteren wohl fraglich geblieben sein und insonderheit würden wir, da der Eindruck, den seine vereinzelt Kryställchen und Aggregate u. d. M. hervorbringen, sehr wenig mit demjenigen Bilde übereinstimmt, welches dem in Gesteinen auftretenden Tridymit eigen zu sein pflegt, kaum auf die Vermuthung gekommen sein, dass man es hier tatsächlich mit dem letzteren zu thun habe, wenn nicht an vereinzelt Stellen der Präparate auch noch andere Entwicklungszustände des Mineralen zu beobachten gewesen wären, welche die specifischen Charaktere des Tridymites in sehr ausgezeichneter Weise zur Schau tragen.

Zuweilen finden sich nämlich auch Anhäufungen von schuppenförmigen Kryställchen, die sofort an diejenigen Tridymitaggregate erinnern, welche dem mikroskopirenden Petrographen aus dem Trachyt von Erdöbenye und aus den Einschlüssen in den Trachytauswürflingen der Calicali-Tuffe von Pomasqui in Ecuador bekannt sind (Taf. VI, Fig. 6). Die Schüppchen liegen entweder dicht gedrängt, neben und über einander, oder es findet sich zwischen ihnen etwas gelbes Glas eingeklemmt. Zwischen gekreuzten Nicols bleiben diese Aggregate in der Regel ganz dunkel und entwickeln höchstens wieder den vorhin erwähnten verschwommenen milchigen Lichtschein.

Wenn diese besonders in einigen Präparaten von Freiberg und Bensberg und zwar ebensowohl in glaserfüllten Hohlräumen, wie inmitten der krystallinisch-körnigen Muffelmasse beobachtbaren dachziegelförmigen Zusammenhäufungen, welche, um mit ZIRKEL's Worten zu reden, „das eigentlich bezeichnende des

mikroskopischen Tridymites sind und merkwürdigerweise überall wiederkehren**, kaum noch einen Zweifel über die Natur der vorliegenden Gebilde aufkommen lassen konnten, so mussten für den Mikroskopiker auch die letzten, etwa noch vorhandenen Bedenken schwinden, als er bei der sorgfältigen Durchmusterung seiner Präparate und zu seiner freudigen Überraschung in dem violetten und braunen Glase derselben bis 0.3 mm grosse farblose sechsseitige Tafeln mit geradlinigen oder etwas ausgebogenen Rändern und weiterhin auch noch fächerförmige Zwillinge und Viellinge, sowie knäulartige Gruppen solcher Täfelchen antraf (Taf. VI. Fig. 7. a. b).

Aber auch der Chemiker vermochte den Nachweis zu führen, dass die getroffene Bestimmung die richtige sei. Zunächst wurden 1.5 gr durch Schlämmen in feinsten Vertheilung erhaltener Muffelmasse von Bensberg mit 100 cc concentrirter Sodalösung längere Zeit gekocht. Dadurch liess sich feststellen, dass 2.6% Kieselsäure gelöst worden waren. Dieses Resultat war zwar recht willkommen, blieb aber doch weit hinter den Erwartungen zurück, die wir in Erinnerung an die Angaben G. v. RATH's über die Löslichkeit des Tridymites** und im Hinblick auf den Befund der mikroskopischen Analyse gehegt hatten. Nach mündlichen Mittheilungen des Herrn CL. WINKLER, der sich seit einiger Zeit mit sehr sorgfältigen Studien über die Löslichkeit der verschiedenen Modificationen der Kieselsäure beschäftigt***, ist indessen der Tridymit in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron weit schwieriger löslich, als man für gewöhnlich annimmt und somit ist in dem vorliegenden Falle dem Ergebnisse einer weiterhin vorgenommenen quantitativen Analyse höhere Bedeutung beizumessen als jenem, über welches soeben berichtet wurde.

Diese Analyse blauer Muffelscherben von Bensberg lieferte nämlich zunächst das Resultat, dass fast der gesammte Thonerdegehalt, der doch in der unveränderten Muffel an Kieselsäure

* Die mikr. Beschaffenheit d. Min. u. Gest. 1873. 111.

** Pogg. Ann. 135. 1868. 442.

*** Vorläufige Mittheilungen über diese Studien gab WINKLER in seiner Untersuchung des Eisenmeteorites von Rittersgrün. Nova acta d. K. Leop. Carol. Akad. d. Naturf. 40. 1878. 362.

gebunden ist, in Spinell übergegangen war und weiterhin das andere, dass sich die Kieselsäure zum grössten Theile als solche, nicht aber in Form eines Silicates vorfindet. Eine Separatbestimmung der Kieselsäure ergab nämlich 62.82%. Ausserdem hatte die Behandlung der gepulverten Muffelmasse mit Flusssäure einen Spinellrückstand von 32.58% geliefert. Die Menge der in der Muffelmasse vorhandenen Basen, welche nicht an Spinell gebunden waren, konnte sonach nur 4.6% betragen und gliederte sich auf Grund einer weiteren Bestimmung in

Thonerde .	0.83
Eisenoxyd .	1.62 (vielleicht z. Th. als Oxydul vorhanden)
Zinkoxyd .	1.30.

Für die ausserdem vorhandenen Alkalien und alkalischen Erden ergibt sich aus dem Verlust eine Menge von 0.85.

Die analysirte Muffelmasse bestand hiernach aus:

Zinkspinell	32.58	} in Flusssäure lösliche Basen.
Kieselsäure	62.82	
Thonerde	0.83	
Eisenoxyd	1.62	
Zinkoxyd	1.30	
Alkalien u. alkal. Erden	0.85	

100.00.

Wenn diese 4.6% in Flusssäure löslicher Basen einem Silikat mit 70% Kieselsäure angehört hätten, so würden sie 10.7% von der letzteren gebunden haben; wären sie als Willemit vorhanden gewesen, so würden ihnen nur 1.7% Kieselsäure zugekommen sein. Selbst wenn der erstere unwahrscheinliche Fall angenommen und ganz ausser Acht gelassen wird, dass ein Theil des Eisens und Zinkes auch in Form freier Oxyde vorhanden gewesen sein wird, so müssen doch gegen 52% Kieselsäure in freiem Zustande vorhanden gewesen sein und diese können nur in der Form von Tridymit existirt haben, da das morphologische und optische Verhalten der unter dem Mikroskop zu beobachtenden farblosen Krystalle und krystallinen Schüppchen lediglich mit demjenigen des Tridymites und in keinerlei Weise mit demjenigen des Quarzes übereinstimmt. Es bedarf sonach und weil die etwa rückständigen Quarzkörnchen, von denen wir alsbald zu

sprechen haben, gerade in den Bensberger Muffeln, so selten vorkommen, dass sie auf das gefundene analytische Resultat keinen wesentlichen Einfluss ausgeübt haben können, als erwiesen angesehen werden: dass in der untersuchten blauen Muffelmasse von Bensberg.

32.58% Zinkspinell und mindestens

52, wahrscheinlich aber noch mehr, Procent Tridymit

vorhanden waren.

Die Zusammensetzung der blauen Muffeln von Freiberg und Lipine muss bei der Übereinstimmung, welche die von den drei Localitäten herrührenden Präparate zeigen, eine ganz ähnliche sein.

Der soeben gefundene Tridymit kann, wenigstens zum grösseren Theile, nur diejenige Kieselsäure repräsentiren, welche bei der Einwirkung von Zinkdämpfen auf Thonerdesilicat — direct oder indirect — frei geworden ist und ist mithin als Nebenproduct der Spinellbildung zu bezeichnen.

Zum kleineren Theile kann er aber auch einen ganz anderen Ursprung haben, und diesen müssen wir jetzt noch besprechen.

Es wurde bereits früher angegeben, dass die zur Herstellung der Muffeln verwendeten Thone, und zwar namentlich diejenigen, die man zu Freiberg und Lipine benutzt, kleine etwa bis 3 mm messende Quarzkörnchen enthalten und dass diese letzteren, gleichwie die oben besprochenen Chamottebröckchen, den die Muffelmasse umwandelnden Einflüssen einen so zähen Widerstand entgegensetzen, dass sie selbst in Präparaten von sehr tiefblauen Scherben noch häufig angetroffen werden. Sie lassen jedoch in solchen Fällen erkennen, dass sie wenigstens eine partielle Umwandlung erlitten haben, denn sie gliedern sich gewöhnlich in einen klaren, nur von einzelnen Sprüngen durchzogenen Kern und in eine 0.01—0.02 mm breite trübe Hülle (Taf. VI. Fig. 8 a. b). Die letztere ist von dem Kerne sehr scharf abgegrenzt, bildet aber trotzdem mit demselben ein Ganzes, das sich deutlich von der mikroskrystallinen Grundmasse, in welche die Quarze porphyrisch eingebettet sind, abhebt.

Der klare Kern entwickelt unter dem Polarisationsmikroskop lebhaft und einheitliche Interferenzfarben, besteht also noch aus

unverändertem Quarz; die Flüssigkeit, welche ursprünglich in den noch deutlich erkennbaren kleinen Hohlräumen dieses Quarzes eingeschlossen war, ist jedoch verschwunden*.

Die Masse der im gewöhnlichen Lichte trüb erscheinenden Hülle bleibt zwischen gekreuzten Nicols in der Hauptsache dunkel. Nur hier und da entwickelt sie einen schwachen bläulichen Lichtschein und lässt alsdann wohl auch Andeutungen einer radial-faserigen Structur erkennen. In einigen Fällen dringt die trübe Masse der Hülle längs Spalten in das Innere der Körner ein, in anderen bildet sie ein Netzwerk, das die letzten Überreste des frischen Quarzes umstrickt und in einigen wenigen Fällen hat sie sogar den Quarz vollständig verdrängt.

Die geschilderten räumlichen Beziehungen zwischen Kern und Hülle beweisen, dass die letztere aus dem Quarz entstanden ist, und da nun das optische Verhalten der Neubildung mit demjenigen von Tridymit sehr gut übereinstimmt, weiterhin aber durch G. Rose bekannt ist, dass gepulverter Bergkrystall durch starkes Glühen in Tridymit ungewandelt wird**, so kann die Deutung der vorliegenden Erscheinungen nicht zweifelhaft sein.

Der in der Muffelmasse vorhandene Quarz hat sich zwar bei der Metamorphose von jener im Allgemeinen passiv verhalten, hat aber in Folge der langandauernden Hitzeeinwirkung, der er ausgesetzt war, zum Theil eine moleculare Umlagerung erlitten und ist wenigstens an seinen Rändern Tridymit geworden.

Willemitartiges Zinksilicat. In der hyalokrystallinen Grundmasse der Präparate von blauen Freiburger Muffeln finden sich nicht selten säulenförmige Krystalle, die bis 0.25 mm lang und bis 0.03 mm stark werden können (Taf. VI. Fig. 6, links oben). Bald finden sie sich vereinzelt, bald in büschelförmigen Gruppen. Feinere Nadeln, die hier und da beobachtbar sind und zierliche stabförmige Mikrolithe, die sich zuweilen in glasreichen Parteen

* Die Quarzkörnchen, die man aus dem in Freiberg zur Muffeldarstellung benutzten Thon von Niederschöna durch Schlämmen erhält, sind zum Theil reich an Flüssigkeitseinschlüssen mit träger Libelle.

** Pogg. Ann. 108. 1859. 7.

der Präparate einstellen, sind wohl Gebilde von gleicher Zusammensetzung.

Die grösseren, gewissermassen porphyrartig auftretenden Krystalle sind durchsichtig und haben eine blassgelbliche oder licht violettbraune Farbe; terminale Flächen waren an ihnen nirgends zu beobachten. Dagegen stösst man ziemlich häufig auf basische Querschnitte, die eine regelmässige oder mannigfach ausgebuchtete hexagonale Form zeigen und nicht selten Einschlüsse von Glaspartikeln beherbergen (Taf. VI. Fig. 9).

Zwischen gekreuzten Nicols löschen die Längsschnitte das Licht aus, sobald ihre Hauptaxen der Polarisationssebene parallel laufen; in Zwischenstellungen entwickeln sie dagegen lebhaft bunte Interferenzfarben. Die Querschnitte werden zwar nicht vollständig dunkel, sondern nur trüb, behalten aber dieses trübe Aussehen bei einer vollen Horizontalstellung unverändert bei.

Es lässt sich daher zunächst das angeben, dass ein hexagonales Mineral vorliegt. Die weitere Bestimmung desselben wurde dadurch erleichtert, dass sich dasselbe in sehr hervorragender Weise an der Zusammensetzung von Schlackenkrusten betheiligte, welche sich besonders während des Herausziehens der Beschickung aus den Muffeln auf der Innenfläche der letzteren durch Zusammenschmelzen der Beschickung mit der Muffelmasse bilden und die Stärke von einigen Centimetern erreichen. Dünnschliffe dieser Schlackenkrusten zeigen u. d. M. im wesentlichen ein Aggregat grobstänglicher Krystalle von lichter gelblichgrüner Farbe und von dem bereits oben angegebenen optischen Verhalten. Zwischen ihnen beobachtet man noch mehr oder weniger Glas, vereinzelte blaue Körner und Krystalle von Spinell und etwas dendritisch verzweigtes metallisches Zink.

Da nun die qualitative Untersuchung einer solchen Kruste von der Lipiner Hütte zeigte, dass dieselbe vorwiegend aus einem mit Säuren gelatinirenden Zinksilicat bestand, und da weiterhin Zinksilicat bereits mehrfach als Hüttenproduct ange-
troffen, durch EBELMEN auch auf pyrogenem Wege direct erzeugt worden ist*, so scheint es unbedenklich, die hier in Rede stehenden

* Ann. de Chem. et Phys. 33. 1851. 34. Die Krystalle, welche E. beim Zusammenschmelzen von Sand und Zinkoxyd mit Borsäure erhielt,

hexagonalen Säulen für ein willemitartiges Zinksilicat zu halten (vergl. übrigens S. 129 u. 144).

Auch Zinkoxyd findet sich zuweilen als Incrustation auf der Aussenfläche der Muffeln, während innerhalb der Muffelmasse selbst häufig kleine gelbbraune Flocken zu beobachten sind, die wohl nur als Eisenoxyd gedeutet werden können.

Endlich ist hier noch der Neubildung eines plagioklasartigen Mineralen zu gedenken, welche in einem Präparate von Lipine angetroffen wurde. Der betreffende Dünnschliff ist von einer jener Schlackenkrusten angefertigt worden, welche die Innenseite der Zinkmuffeln bedecken, und zeigt im Wesentlichen das bereits vorhin erwähnte Gemenge von krystallinischem Zinksilicat, Glas und etwas Spinell. Daneben lässt er aber auch noch ein farbloses Mineral erkennen, welches stellenweise ziemlich häufig auftritt, zahlreiche Glaseinschlüsse beherbergt und, wie ausdrücklich hervorgehoben sein möge, in solcher Weise mit den übrigen Elementen verwachsen ist, dass seine Bildung mit derjenigen der letzteren gleichzeitig und im Wesentlichen gleichartig erfolgt sein muss.

Die Querschnitte dieses Mineralen sind rectangulär und messen in ihren längsten Kanten bis 0.1 mm. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen sie in ausgezeichneter Weise die buntfarbige parallele Streifung der Plagioklasviellinge. Die Auslöschungsschiefe, die an einigen geeigneten Lamellen gemessen wurde, beträgt 33—36°.

Die qualitative Untersuchung der betreffenden Schlackenkruste liess, wie dies bei dem Überwiegen des Zinksilicates nicht anders zu erwarten war, im wesentlichen Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kieselsäure auffinden, wies aber auch nach, dass geringe Mengen von Thonerde in Lösung übergegangen waren.

Es darf nach alledem kaum bezweifelt werden, dass hier ein Plagioklas vorliegt, vielleicht ein Zinkplagioklas, der ein Gegenstück zu den neuerdings von F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY

hatten wenigstens die chemische Zusammensetzung des Willemites; ob auch ihre Krystallform die rhomboëdrische des natürlich vorkommenden Zinksilicates war, konnte nicht ermittelt werden.

dargestellten Bleilabrador und Bleianorthit sein würde*, indessen können wir zu Gunsten dieser letzteren Vermuthung keine weiteren Thatsachen anführen, da unsere Hoffnung, den Plagioklas auch noch in anderen Präparaten und in solcher Menge zu finden, dass wir ihn hätten isoliren und analysiren können, bis jetzt leider nicht in Erfüllung gegangen ist.

Die im Vorstehenden gewonnenen Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen.

Poröse Gefässe, welche durch Zusammenfritten eines Gemenges von Thon und Chamottebröckchen hergestellt worden sind, werden 4 bis 6 Wochen lang einer hohen, zumeist 1300° C. betragenden Temperatur ausgesetzt und zu gleicher Zeit von Zink- und Wasserdampf, von Kohlensäure, Kohlenoxyd- und etwas Kohlenwasserstoffgas durchzogen. Obgleich die gefrittete Masse während dieses Vorganges in ihrer Gesamtheit starr bleibt, und höchstens — wie dies die in den Chamottebröckchen zur Entwicklung gelangten Blasen beweisen — local erweicht wird, wandelt sie sich dennoch nahezu vollständig zu einem krystallinen Gemenge von Zinkspinell und Tridymit um. Ausserdem bilden sich noch geringe Mengen eines im wesentlichen aus Zinksilicat bestehenden Glasflusses, welcher in die Schwindrisse und in die zwischen jenem krystallinischen Gemenge verbleibenden Zwischenräume eindringt und hierbei entweder einen Theil der gebildeten Producte oder die zu ihrer Bildung nothwendigen Elemente auflöst, um sie bei der schliesslichen Erkaltung in Form von Krystallen wieder abzuscheiden. Die Chamottebröckchen, welche von grösserer Widerstandsfähigkeit als der Thon sind, werden wenigstens an ihren Aussenrändern und an den Wandungen der in ihrer Masse

* Compt. Rend. 90. 1880. 620. Darnach dies. Jahrbuch 1880. II. 155 Ref. Als Hüttenproduct war trikliner Feldspath bis jetzt noch nicht sicher nachgewiesen. HAUSMANN (Studien d. Götting. Vereins bergm. Freunde. 6. 1854. 353) fand zwar in der krystallinen Schlackenmasse eines kurhessischen Hochofens dünne Prismen, die dem Ansehen nach einen zweifachen Blätterdurchgang hatten und auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung ein Kalkfeldspath zu sein scheinen, indessen war das verarbeitete Material unrein und die Krystallform nicht zu ermitteln.

sich bildenden Poren und Canäle, die von Dämpfen durchströmt werden, in Zinkspinell und Tridymit umgewandelt. Die nicht minder widerstandsfähigen Quarzkörnchen, welche dem Thone beigemischt waren, erleiden an ihrer Oberfläche eine moleculare Umlagerung zu Tridymit. Ferner entsteht durch Zusammenschmelzen der Beschickung mit der Masse der Thongefässe Zinksilicat, das theils auf der Innenseite der letzteren blasige Krusten von krystalliner Structur bildet, andertheils in die Muffeln selbst eindringt, um inmitten derselben Krystallansiedelungen zu bilden. Auch Sublimate von Zinkoxyd treten auf und endlich entwickelt sich in seltenen Fällen aus dem an Zinksilicat reichen Schmelzfluss auch noch ein plagioklasartiges Mineral.

Die wichtigste Veranlassung zu allen diesen mannigfaltigen Prozessen muss in dem Zinkdampf gesucht werden, denn solche feuerfeste Gefässe, welche ähnlich wie die Zinkmuffeln zusammengesetzt sind, aber bei hoher Temperatur lediglich von Wasserdampf und von denjenigen Gasen durchzogen werden, welche sich aus dem Brennmaterial entwickeln (z. B. die Chamotteeinsätze der Porzellanöfen), erleiden unseres Wissens keine Umbildung ihres Materiales, die sich mit der beschriebenen vergleichen liesse.

Ob zu dem Gelingen des metamorphischen Processes, welcher sich in den Zinkmuffeln abspielt, in zweiter Linie auch noch die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich ist, lässt sich mit Sicherheit nicht erkennen; in Bezug auf diese Frage kann nur das angegeben werden, dass die Resultate des Processes jedenfalls gänzlich unabhängig sind von der grösseren oder geringeren Menge des vorhandenen Wasserdampfes, denn die Umwandlung der Zinkmuffeln erfolgt in ganz derselben Weise, möge die Beschickung, wie zu Bensberg, im angefeuchteten Zustande in jene eingetragen werden oder möge sie, wie auf der Muldner Hütte, als lufttrockene Masse zur Destillation gelangen.

Die Erkenntniss dieser Thatsachen mag für den Hüttenmann einiges Interesse haben; sie wird ihm vielleicht Fingerzeige darüber geben, wie er die Dauerhaftigkeit seiner Muffeln erhöhen, oder die Verluste an Zink erniedrigen kann, sie wird ihn wohl auch dazu veranlassen, in Zukunft diejenigen Umwandlungen sorgfältiger zu beobachten, welche sich in anderen der von ihm benutzten Apparate vollziehen und deren Klarstellung unter Um-

ständen von praktischem Interesse sein mag*; aber in noch weit höherem Grade fesseln die beschriebenen Thatsachen wohl den Geologen. Denn indem sie diesen letzteren mit der Bildung solcher Mineralien bekannt machen, welche auch in der Natur eine weite Verbreitung besitzen und indem sie ihm hierbei in viel schärferer Weise, als dies bei den in der Natur sich abspielenden metamorphischen und vulkanischen Prozessen möglich ist, nicht nur das Studium des zur Bildung jener Mineralien verwendeten Rohmaterials, sondern auch dasjenige der Agentien gestatten, welche auf letzteres einwirkten, sowie dasjenige der physikalischen Zustände, unter welchen diese Einwirkungen erfolgten, liefern sie ihm werthvolle Beiträge zur Lehre von der Entstehung der Mineralien überhaupt und zur Lehre vom Metamorphismus im besonderen.

So liegt es z. B. ausserordentlich nahe, im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen daran zu erinnern, dass sich verschiedene Glieder der Spinellgruppe (Magnetit, Franklinit, Gahnit, Pleonast und Magnesiaspinell) vielorts in solchen Kalksteinen finden, welche von eruptiven Gesteinen durchbrochen oder als Fragmente von den letzteren eingeschlossen und metamorphosirt worden sind (Predazzo, M. Somma) und dass sie weiterhin auch noch in Kalksteinen der archaischen Formation angetroffen werden, welche sich, da sie nach Structur und Mineralführung jenen metamorphen Kalksteinen durchaus gleich sind, offenbar zu irgend welcher Zeit in ähnlichen Zuständen wie die letzteren befunden haben müssen (Haddam in Connecticut, Franklin in New Jersey u. a. a. O.). Kalksteine der letzteren Art umschliessen wohl auch noch Willemit und den ihm verwandten Troostit (Sterling und Franklin in New Jersey).

Während man nun früher zuweilen annahm, dass die Bildung aller dieser Mineralien und der sonst noch mit ihnen vorkommen-

* Die ungemein reichliche Entwickelung von Zinkspinell liess den Gedanken aufkommen, dass die blau gewordenen Muffelpartien, welche zur Zeit keine weitere Benutzung finden, als ein Surrogat für Smirgel verwerthet werden könnten. Entsprechende Versuche, welche in dessen Folge in einer Smirgelfabrik mit blauen Freiburger Muffeln angestellt wurden, haben indessen kein befriedigendes Resultat ergeben, weil der allzu reichlich vorhandene Tridymit die Masse „zu schmierig“ gemacht hatte.

den, welche ebenfalls porphyrartig im Kalkstein eingewachsen sind und zuweilen Kalkspathkerne umschliessen, nur dadurch erfolgt sein könne, dass sich die betreffenden Kalksteine vorübergehend in geschmolzenem Zustande befunden hätten*, bezeugen die oben geschilderten Vorgänge, dass die Forderung eines derartigen Geschmolzenseins keineswegs nothwendig ist, sondern dass die Bildung der genannten Mineralien auch im festen Kalkstein vor sich gehen kann, sobald derselbe einer Hitzewirkung ausgesetzt und von geeigneten Dämpfen und Gasen durchzogen wird.

Ein anderes sehr lehrreiches Beispiel, welches zu Gunsten der eben entwickelten Auffassung spricht, liefern die Diopside, welche sich vor einiger Zeit auf der Hütte von Bleanavon, Wales, in ziemlich grossem Maasstabe gebildet haben. Nach den Mittheilungen von MASKELYNE** und GRUNER*** sind diese Diopside in Ziegelsteinen entstanden, welche aus einem thonigen und magnesiahaltigen Kalkstein hergestellt und im Contact mit den quarzigen Wandgesteinen eines Ofens einer langen und intensiven Hitzewirkung ausgesetzt worden waren. Bei der Besprechung dieses Vorganges hat GRUNER darauf aufmerksam gemacht, dass die Thonerde, welche sich an der Zusammensetzung der ursprünglichen Ziegel mit 11 bis 12 % theiligt hatte, in den zur Entwicklung gelangten Diopsidkrystallen fehlt. Hierdurch wird unwillkürlich die Vermuthung rege, dass dieselbe, ähnlich wie in den Zinkmuffeln, zu der Bildung eines Mineralen der Spinellgruppe verwendet wurde und indem wir uns erlauben, die Prüfung dieser Vermuthung denjenigen zu empfehlen, welchen geeignetes Material zur Verfügung steht, brauchen wir hierbei wohl kaum hervorzuheben, dass mit dem Nachweise des etwa vorhandenen Spinelles ein treffliches Seitenstück zu jener treuen Verschwisterung von gewissen Augiten und Pleonast gefunden sein würde, welche nach F. v. RICHTHOFEN† in Südtirol das Bezeichnende für die Contactregionen zwischen Kalksteinen und Hyperstheniten ist. Jener, der Kalkstein, würde alsdann den Ziegelsteinen, das eruptive

* Diese Ansicht wurde z. B. durch F. v. RICHTHOFEN vertreten. Geogn. Beschr. v. Predazzo. 253. 254. 277.

** Phil. Mag. 7. 1879. 133 und darnach dies. Jahrbuch 1879. 623.

*** Compt. Rend. 87. 1878. 937 und darnach dies. Jahrbuch l. c.

† l. c. 254.

Silicatgestein aber dem quarzreichen Baumaterialie des Ofens entsprechen.

Recht interessant ist ferner der Vergleich zwischen den an der Peripherie der noch rückständigen Chamottebröckchen wachzunehmenden Kränzen von Spinellkörnchen und Tridymitkryställchen und jenen Umsäumungen, welche sich an der Oberfläche solcher Mineral- und Gesteinsfragmente finden, die von vulkanischen Gesteinen umschlossen werden. So entbehren nach den lehrreichen Mittheilungen von J. LEHMANN die von den nieder-rheinischen Laven umschlossenen Quarze „fast nie eines dunklen Augitsaumes“* und nach E. HUSSAK** kehrt dieselbe Erscheinung an den Quarzen wieder, die sich in Basalten von Schemnitz und Gleichenberg finden. Weiterhin beobachtete LEHMANN in den Schmelzrinden, welche die in den erstgenannten Laven eingebetteten Einschlüsse von granitischen, gneiss- oder syenitartigen Gesteinen umsäumen und in den Hohlräumen, welche durch die mehr oder weniger vollständige Einschmelzung derartiger Fragmente entstanden sind, neben anderen Neubildungen auch solche von Tridymit, Magneteisenerz, einem oktaëdrischen Mineral, das er mit TH. WOLF für Spinell halten möchte und von triklinem Feldspath. Ferner darf bei dieser Gelegenheit wohl auch noch an die Kränze von Magnetit- und Opacitkörnchen erinnert werden, welche für die porphyrisch entwickelten Hornblendekrystalle gewisser vulkanischer Gesteine so characteristisch sind. Die in Bezug auf diese Kränze von ZIRKEL*** ausgesprochene Ansicht, „that the dark border is the product of a chemical reaction between the already solidified hornblende and the still half-molten, environing magma“ findet in der oben besprochenen und durchaus ähnlichen Umsäumung der Chamottebröckchen, deren Entstehungsgeschichte ganz unzweifelhaft ist, ihre vollkommenste Bestätigung.

Endlich können wir nicht unterlassen, die Veränderungen, welche die Zinkmuffeln erleiden, mit jenen Vorgängen zu ver-

* Vhdl. d. Naturh. Ver. d. pr. Rheinl. u. Westf. 1874. 31.

** Sitzber. d. k. Akad. Wien. 82. 1880. 65.

*** Micr. Petrography. Washington. 1876. 128. Anderweite zu Gunsten jener Ansicht sprechende Thatsachen wies A. LAGORIO nach; vergl. dies. Jahrbuch 1880. I. 209—210 Ref.

gleichen, welche zuweilen in Fumarolenspalten und in Hohlräumen vulcanischer Bomben vor sich gehen und Mineralien entstehen lassen, die von SCACCHI, v. RATH, HEIM u. A. im mehr oder weniger engen Sinne des Wortes als sublimative Bildungen bezeichnet worden sind.

Derartige „durch Sublimation gebildete Silicate“, welche die Wände einer vulcanischen Bocca des Vesuves auskleideten, hat A. SCACCHI bereits 1852 beschrieben* und einige Jahre später hat G. VOM RATH über Angite berichtet, die er zugleich mit Eisenglanz in einer Fumarolenspalte des Eiterkopfes bei Plaidt aufgefunden hatte und die „jede andere Erklärung als durch Sublimation ausschliessen“**.

Die reichste Fülle von Mineralbildungen der in Rede stehenden Art hat die Vesuv-Eruption vom April 1872 geliefert. Bei derselben waren Bomben von älterem Leucitophyr und solche, welche aus conglomeratartig verkitteten Fragmenten dieses Gesteines bestanden, ausgeschleudert worden und in die fließende Lava gefallen. In den Poren dieser Gesteine und in den Zwischenräumen zwischen den Fragmenten entdeckte SCACCHI*** Ansiede-

* J. ROTH: Der Vesuv. 1857. Cap. XII. Über die bisweilen durch Sublimation entstandenen Silicate der Somma und des Vesuves durch A. SCACCHI. Napoli 1852. Cap. XIII. Bemerkungen zu dem vorhergehenden Aufsatz.

In diesen Bemerkungen sucht ROTH die SCACCHI'sche Ansicht, nach welcher die betreffenden, auf Spalten und in Hohlräumen vorkommenden Silicate sublimative Gebilde sein sollen, zu entkräften und dafür nachzuweisen, dass dieselben die zuletzt ausgeschiedenen oder Neubildungen in dem durch hohe Temperatur erweichten Gesteine seien; indessen bemerkt er hierzu auf § 389, dass seine Erklärung „fast ebenso trübe sei, als die durch metamorphische, d. h. durch unbekannte Prozesse“. Aus seiner kürzlich erschienenen Allgem. u. Chem. Geologie. I. 1879. 418 ergibt sich indessen, dass ROTH später den SCACCHI'schen Ansichten beigetreten ist.

** Pogg. Ann. 128. 1866. 420.

*** SCACCHI: Durch Sublimation entstandene Mineralien, beobachtet bei dem Ausbruche des Vesuves 1872. Im Auszuge mitgetheilt von J. ROTH, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872. 24. 493.

In diesen äusserst interessanten Mittheilungen wird u. a. auch erwähnt, dass sich die Umwandlung der Leucitophyr-Bomben an den Leuciten derselben z. Th. darin zu erkennen giebt, dass diese letzteren trübe Partien zeigen, welche bisweilen eine ringsum laufende Hülle bilden. Es

lungen von Leucit, Sanidin, Augit, Granat, Nephelin, Mikrosommit, Sodalith, Hornblende, Glimmer, Eisenglanz, Magnetit und Apatit, während HEIM* später auch noch Spinell auffand.

Indem nun G. VOM RATH** mit SCACCHI und HEIM darin übereinstimmt, dass alle diese Mineralien Neubildungen sind, die sich entweder schon in der Tiefe des Berges oder erst inmitten des Lavastromes, jedenfalls aber durch erneute Einwirkung vulkanischer Thätigkeit auf den alten Leucitophyr vollzogen haben, und indem er weiterhin darauf hinweist, dass die ausgeschleuderten Blöcke „gleichsam von einer mineralerzeugenden Aura durchdrungen worden sein müssen“, die namentlich aus Wasser- und Chlornatriumdämpfen bestanden haben mag, erblickt er in diesen Dämpfen, die „bei den vulkanischen Eruptionen in reichlicher Menge auftreten, unzweifelhaft theils die Träger, theils die Erzeuger der wesentlichsten hier in Rede stehenden Prozesse“.

Dass der Scharfblick G. VOM RATH's mit dieser Erklärung das Richtige getroffen hat, das wird angesichts der Ergebnisse, zu welchen die Studien der umgewandelten Zinkofenmuffeln geführt haben, von Niemandem länger bezweifelt werden können. Gleichwie in den letzteren, so müssen auch in der durchglühten und dampferfüllten Masse der vesuvischen Bomben die verschiedenartigsten mineralbildenden Prozesse sich neben einander abgespielt und in einander eingegriffen haben; Einwirkung von Gasen auf erweichtes Gestein, Bildung von Glasflüssen, die lösend und abscheidend wirkten, moleculare Umlagerungen und Sublimationen.

Und so ist denn unsere Arbeit, die zunächst eine ganz andere Frage zu beantworten suchte, unvermerkt auch ein kleiner Beitrag zur Lösung jener Aufgabe geworden, welche der ausgezeichnete Bonner Mineralog bei der Schilderung eines jener merkwürdigen, im April 1872 vom Vesuv ausgeschleuderten Lavablockes gestellt hat, indem er aussprach:

dürfte nicht ohne Interesse sein, die Substanz dieser Hülle, welche in ihrer Entwicklungsweise lebhaft an die Tridymit-Umsäumung der Quarzkörnchen in den Zinkofenmuffeln erinnert, näher zu untersuchen.

* Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1873. 25. 51.

** Pogg. Ann. 146. 1872. 562. Pogg. Ann. Ergz.-Bd. 6. 1873. 229. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1873. 25. 220.

„Wenn es erst gelungen ist, bei den vulkanischen Prozessen die Entstehung der Mineralien aus Dämpfen oder unter der Mitwirkung von Dämpfen nachzuweisen und zu erklären, dann wird auch der Schlüssel für manche Probleme in Bezug auf die plutonischen Gesteine und ihre Drusenräume gefunden sein“.

Freiberg, September 1880.

Erklärung der Abbildungen.

Taf. VI.

Fig. 1. Querschnitt eines Freiburger Zinkofens. mm' Muffeln, vv' Vorlagen, aa' Allongen. In einem derartigen Ofen liegen jederseits 16 Muffeln. Der untere Theil der Feuerung ist in der Zeichnung, die wir der Gefälligkeit des Herrn Baumeister R. SCHWAMKRUG verdanken, weggelassen worden.

Fig. 2. Fünf Krystalle von Zinkspinell, die Neigung zu gestrickter Bildung zeigen. Aus Freiburger Muffeln.

Fig. 3. Zwei Oktaëder von Zinkspinell mit stark eingefallenen Flächen; das grössere hat 0.02 mm Axenlänge. Aus einer Lipiner Muffel.

Fig. 4. Drei Oktaëder von Zinkspinell, die in braunem Glase schwimmen und auf die in ihrer Umgebung zur Entwicklung gelangten Entglasungsproducte eine ordnende Kraft ausgeübt haben. Die Axenlänge der Oktaëder beträgt 0.01—0.02 mm. Aus einer Freiburger Muffel.

Fig. 5. Ein Oktaëder von Zinkspinell, an welches sich baumförmige Entglasungsproducte angesetzt haben. Das Oktaëder hat 0.02 mm Axenlänge. Ebendaheer.

Fig. 6. Ein mit braunem Glas erfüllter Hohlraum in der aus Spinell und Tridymit bestehenden Grundmasse einer Freiburger Muffel. In dem Glase schwimmen einzelne Spinell-Oktaëder und Tridymit-Tafeln. Am unteren Rande hat sich ein Aggregat von Tridymitschuppen entwickelt; links oben liegen einige säulenförmige Krystalle von Zinksilicat.

Fig. 7 a b. Tridymitkrystalle, die in dem braunen und violetten Glase von Präparaten Freiburger Muffeln zu beobachten sind. Die Durchmesser der Täfelchen betragen etwa 0.03 mm.

Fig. 8 a b. Zwei Quarzkörner, welche an ihrer Peripherie in Tridymit umgewandelt worden sind. Die Durchmesser der Körnchen betragen 1,5 und 2 mm. Aus einer Freiburger Muffel.

Fig. 9. Querschnitte prismatischer Krystalle von Zinksilicat, die mehr oder weniger unregelmässig ausgebildet sind und Glaseinschlüsse beherbergen. Durchmesser 0.012 bis 0.03 mm. Aus Präparaten von Freiburger Muffeln.

Taf. VII.

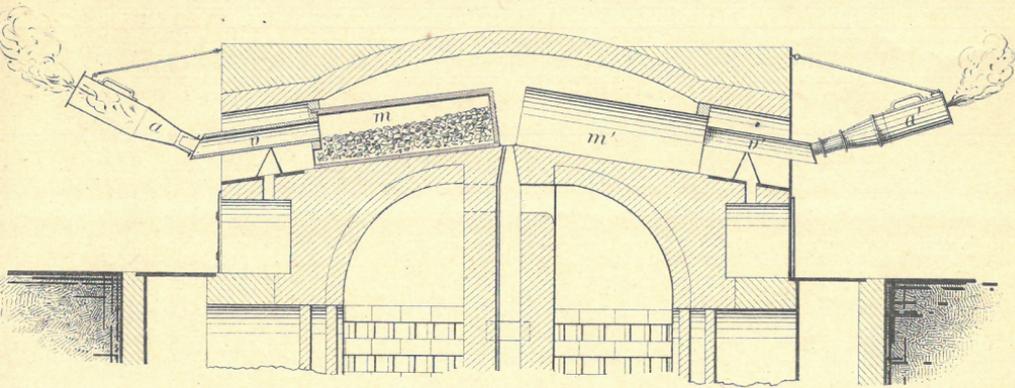
Fig. 1 a—c. Querschnitte von Freiburger Zinkmuffeln. $\frac{1}{18}$ der natürl. Grösse.

Fig. 2. Freiburger Zinkmuffeln im höchsten Stadium der Umwandlung. Blauer Zinkspinell, farbloser Tridymit, braunes Glas im ersten Stadium der Entglasung und gelbes, vollkommen homogenes Glas.

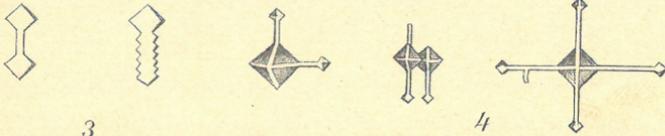
Fig. 3. Ein rückständiger Chamottebrocken in einer Lipiner Muffel, der an seiner Peripherie in amorphes Zinksilicat und in Krystalle und krystalline Körner von Zinkspinell umgewandelt worden ist. Eine Blase, welche sich in dem noch unveränderten Chamotte entwickelt hat, zeigt an ihren Wandungen dieselbe Umwandlung. Stark vergrössert.

Fig. 4. Ein ähnlicher von Glas umgebener Chamottebrocken in einem Präparate von der Muldner Hütte bei Freiberg. 50fach vergrössert.

1

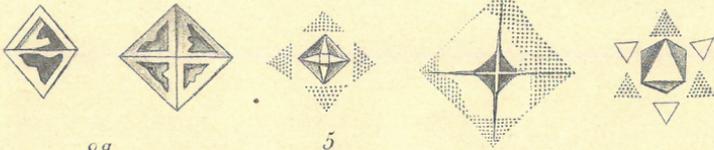


2



3

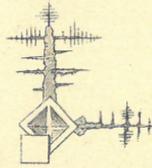
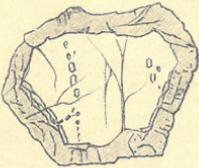
4



8^a

5

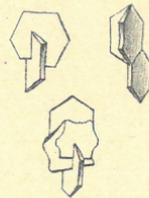
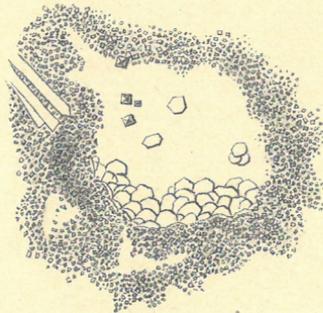
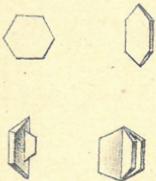
8^b



6

7^a

7^b



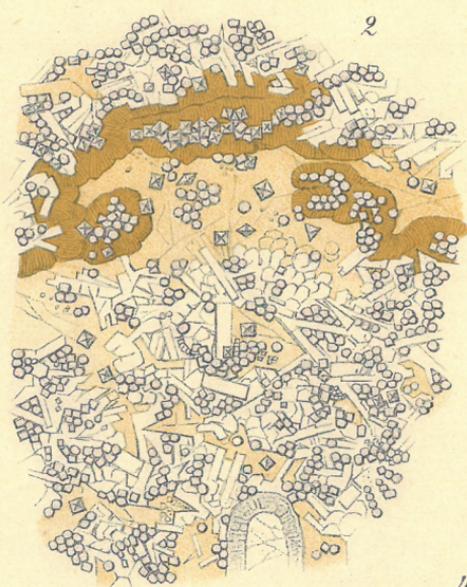
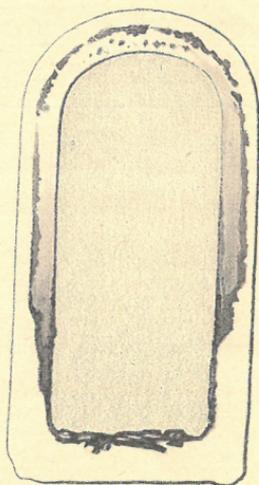
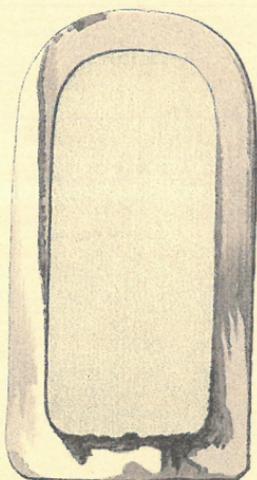
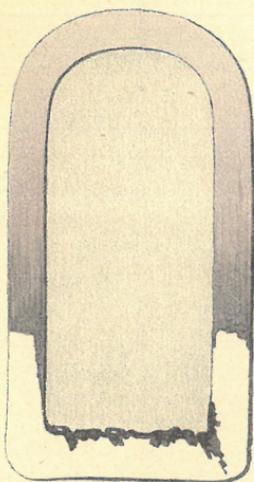
9



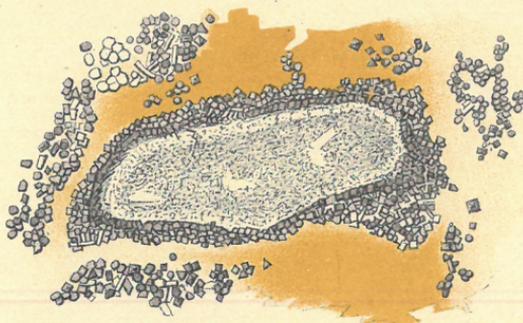
1^a

1^b

1^c



4



Man bittet, die Mittheilungen mineralogischer Natur, welche für das „Jahrbuch f. Mineralogie etc.“ bestimmt sind, an Prof. C. KLEIN in Göttingen, solche geognostisch-paläontologischen und paläontologischen Inhalts an Professor E. W. BENECKE in Strassburg i. Els., alle anderen, zumal auch geschäftliche Mittheilungen und Anfragen an Professor H. ROSENBUSCH in Heidelberg zu adressiren.

Briefliche Mittheilungen an die Redacteurs werden nach der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht.

Um Einsendung von Separat-Abdrücken anderwärts erschienener Arbeiten wird im Interesse einer möglichst raschen Besprechung höflichst gebeten.

Die im Jahrbuche gebrauchte krystallographische Bezeichnungsweise.

1. Das Jahrbuch wird, wie früher, sich der NAUMANN'schen Zeichen vorzugsweise bedienen, indessen ist es den Autoren anheimgegeben auch an Stelle dieser die WEISS'schen oder die MILLER'schen Zeichen zu gebrauchen. Die Letzteren würden im Hexagonalsystem nach dem Vorschlag von BRAVAIS zu bilden sein.

Erwünscht ist, dass die Autoren, welche WEISS'sche oder MILLER'sche Zeichen brauchen, die NAUMANN'schen bei der Zusammenstellung der Flächen daneben schreiben, wie auch bei Anwendung der NAUMANN'schen Zeichen die Angabe eines der beiden anderen, z. B. des MILLER'schen Zeichens, zweckmässig erscheint.

2. Die Axen werden nach dem Vorgange von WEISS gebraucht, so dass a (vorn hinten), b (rechts links), c (oben unten) sich folgen. Dieser Reihenfolge entsprechend sind auch die Indices in den MILLER'schen Zeichen zu schreiben. Im hexagonalen und quadratischen Systeme wird eine Nebenaxe, in dem rhombischen, monoklinen und triklinen Systeme die Axe $b = 1$ gesetzt.
3. In den Winkelangaben werden die directen Winkel angeführt. Will ein Autor Normalenwinkel verwenden, so wird er gebeten, dies in seiner Arbeit besonders anzugeben.