

UNTERSUCHUNGEN AN VARLAMOFFIT

VON

E. NIGGLI

(unter Mitarbeit von A. M. WINKELMOLEN).

Einleitung.

H. BUTTGENBACH beschrieb im Jahre 1947 eine neues, H₂O-haltiges Zinnmineral aus dem Belgisch-Kongo unter dem Namen „Varlamoffit“. In den Arbeiten von N. VARLAMOFF (1948a, 1948b, 1949) findet man Angaben über das Vorkommen und die paragenetischen Verhältnisse. H. BUTTGENBACH (1950) stellt fest, dass der von R. HERZENBERG (1946) beschriebene Souxit vermutlich mit Varlamoffit identisch sei; da aber letzterer genauer beschrieben und untersucht ist, schlägt er vor, das Mineral weiterhin Varlamoffit zu nennen. S. GASTELLIER (1950) gibt die Resultate chemischer Untersuchungen bekannt und A. RUSSELL und E. A. VINCENT (1952) schliesslich publizierten röntgenographische Untersuchungen und stellten fest, dass Varlamoffit auch in den Zinnerzgängen von Cornwall (England) vorkommt.

Bevor wir zu den Resultaten unserer eigenen Untersuchungen übergehen wollen, sei im Nachstehenden eine kurze Uebersicht über die in den genannten Publikationen mitgeteilten Befunde gegeben.

Varlamoffit kommt als erdige, „kaolinartige“, Massen von zitronengelber Farbe in den Zinnerzgängen der Gegend von Kalima und Punia (Belgisch-Kongo) vor. N. VARLAMOFF (1948b) gibt für eine poröse Probe als Raumdichte 2,52, für weniger poröse Stücke einen Wert von 3,0. H. BUTTGENBACH (1950) gibt an, dass in Dünnschliffen der Varlamoffit wenigstens zu einem Teile aus sehr kleinen anisotropen Fasern besteht.

VARLAMOFF beschrieb prachtvolle Pseudomorphosen von Varlamoffit nach Stannin und auch für die britischen Vorkommen scheint wahrscheinlich, dass der Varlamoffit aus Stannin entstanden ist [A. RUSSELL (1952)]. Das Mittel dreier chemischer Analysen des afrikanischen Vorkommen lautet nach S. GASTELLIER (1950):

SnO ₂	78,45
Fe ₂ O ₃	9,45
Al ₂ O ₃	2,22
SiO ₂	1,68
H ₂ O+	6,32
H ₂ O—	2,12
	<hr/>
	100,24

Ein grosser Teil des Zinns geht bei Behandlung mit Salzsäure und bei Schmelzen mit KHSO₄ in Lösung, dies ganz im Gegensatz zum weitgehend

unlöslichen Kassiterit. S. GASTELLIER gibt an, dass bei Behandlung mit HCl 68 % des im Varlamoffit vorhandenen SnO_2 in Lösung geht und vermutet, dass dieses Zinn als H_2SnO_3 („acide metastannique“), d.h. als eigentlicher Varlamoffit, der unlösliche Rest dagegen als SnO_2 , als beigemengter Kassiterit, in den untersuchten Proben vorliegt. Der Varlamoffit von Cligga Head (Cornwall) enthält 65,8 % SnO_2 , 9,23 % Fe_2O_3 , 10,79 % H_2O , 2,14 % Al_2O_3 , ferner As_2O_5 ¹⁾, W_2O_6 , etc. [RUSSELL (1952)]. Auffällig ist, dass bei beiden Vorkommen 8—9 % Fe_2O_3 und ca. 2 % Al_2O_3 bestimmt wurden. Unsicher bleibt vorläufig, ob dieses Eisen und Aluminium durch „Verunreinigungen“ mit den entsprechenden Hydroxyden erklärt werden muss, oder ob sich diese Elemente im Kristallgitter des Varlamoffits selbst vorfinden.

A. RUSSELL und E. A. VINCENT (1952) haben Varlamoffit aus Cornwall und dem Belgisch-Kongo mit Hilfe von Röntgenpulveraufnahmen untersucht und hierbei festgestellt, dass die Varlamoffitdiagramme gut übereinstimmen mit solchen von Kassiterit, dass aber bei ersteren die Linien breiter, verwaschener und schwächer als bei Kassiterit sind. RUSSELL und VINCENT schliessen aus diesem Befunde, dass Varlamoffit im wesentlichen kryptokristalliner Kassiterit sei, wobei H_2O adsorptiv von den kolloidalen Kassiteriteilchen festgehalten werde. Varlamoffit sei demnach kein Hydroxyd oder Oxy-Hydroxyd mit arteigener Kristallstruktur. Es ist hierbei zu bemerken, dass Untersuchungen an synthetischem H_2SnO_3 zum gleichen Resultat führten [H. B. WEISER, (1935)]: frisch niedergeschlagene Gele zeigten noch praktisch keine Röntgeninterferenzen, während die gealterten Gele Röntgendiagramme lieferten, die, abgesehen von Linienverbreiterungen, gut mit SnO_2 (= Kassiterit) übereinstimmten. Eigentliche Hydroxyde von vierwertigen Zinn konnten nicht synthetisiert werden.

Ergebnisse eigener Untersuchungen.

Im Jahre 1948 erhielten wir von Herrn N. VARLAMOFF, durch Vermittlung von Herrn J. ALTMANN, dipl. ing. geol., 2 Proben von Varlamoffit aus dem Belgisch-Kongo. Für Probe A wurde uns als Fundort angegeben: Erzgang am Mont Atondo, Kalima, Provinz Maniema, Belgisch-Kongo. Probe B stammt aus Messaraba, Kalima, Maniema, Belgisch-Kongo.

Die beiden Proben werden im nachstehenden als Varlamoffit A resp. B bezeichnet.

Da damals noch keine röntgenologische Untersuchung vorlag, stellten wir einige Pulveraufnahmen ²⁾ her und teilten das vorläufige Resultat Herrn VARLAMOFF brieflich mit (siehe auch H. BUTTGENBACH (1950), p. 410). Wir konstatierten, dass das Röntgendiagramm sehr ähnlich ist demjenigen von Kassiterit, dass aber die Linien, vor allem bei höheren Glanzwinkeln, verwaschener, breiter und schwächer sind. In der Zwischenzeit erschien die Arbeit von A. RUSSELL und E. A. VINCENT (1952), die diesen röntgenographischen Befund bestätigte. Eine genauere Ausmessung unserer Röntgenfilme ergab nun aber, dass doch charakteristische Unterschiede zwischen den Diagrammen von Kassiterit und Varlamoffit festgestellt werden können. Darüber soll im folgenden kurz berichtet werden.

¹⁾ Skorodit-Beimengung?

²⁾ Die Röntgenaufnahmen wurden mit grossem Geschick von Herrn A. Verhoorn hergestellt.

Wir arbeiteten mit Fe-K_α-Strahlung und benutzten eine Kamera mit einem Durchmesser von 9 cm. Auf diese Weise erhielten wir Diagramme, in welchen die Diffraktionslinien genügend weit auseinander liegen; kleinste Unterschiede in den Gitterkonstanten sind dann gut messbar.

In Fig. 1 sind 4 Röntgendiagramme reproduziert. Diagramm a ist eine Aufnahme von Kassiterit, b eine Aufnahme der Varlamoffitprobe A (siehe S. 207). Deutlich ist zu sehen, dass zwar im grossen ganzen die beiden Diagramme einigermaßen übereinstimmen, dass aber die Linien von Varlamoffit etwas unschärfer, breiter und verwaschener sind, und zwar nimmt die Linienverbreiterung nach höheren Glanzwinkeln zu. Dies weist auf eine geringe, kolloidale Teilchengrösse der untersuchten Aggregates hin. Die mässige Linienverbreiterung ist jedoch nicht der einzige zu konstatierende Unterschied: auch in der Lage der Linien sind kleine aber deutliche Verschiedenheiten zu erkennen. So ist der Abstand 220—002 in Kassiterit wesentlich kleiner als in Varlamoffit, der Abstand 112—301 dagegen in Kassiterit viel grösser als in Varlamoffit. Sehr deutlich ist die „Verschiebung“ auch bei 103: diese Linie liegt im Varlamoffitdiagramm bei einem höheren Glanzwinkel, entspricht also einer kleineren Röntgenperiode für diese Fläche.

Da es sich bei diesen Unterschieden um eine auch für gewöhnlichen Kassiterit normale Variationsbreite handeln könnte, wurden von mehreren Kassiteriten, hell- und dunkelgefärbten, weitere Röntgenaufnahmen gemacht. Diese zeigen zwar eine sehr geringe Variation (verschiedener Fe-Gehalt!), bleiben aber dem Diagramm a sehr ähnlich und nähern sich nie dem Varlamoffitdiagramm. Hierauf wurde die Varlamoffitprobe A während 2½ Stunden auf 1000° C erhitzt und dann wiederum bei Zimmertemperatur geröntgt. Das Resultat war Aufnahme c, die nun vollständig mit Kassiterit übereinstimmt, auch was die Position der Linien betrifft. Beim Erhitzen verschwand alles H₂O (Gewichtsverlust ca. 10 %); ferner änderte sich die Farbe von gelb in ziegelrot. Diagramm d ist eine Aufnahme von Varlamoffit B (ungeglüht). Die Linien sind noch breiter als bei Diagramm b; bei genauerer Betrachtung ist aber doch deutlich zu sehen, dass dieses Diagramm mit b (Varlamoffit A) gut übereinstimmt, was die Lage der Linien betrifft und sich ebenfalls darin vom Kassiteritdiagramm unterscheidet. Es scheint demnach, dass Varlamoffit zwar im wesentlichen Kassiteritstruktur aufweist, dass aber geringe Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen Varlamoffit und Kassiterit vorhanden sind, wobei durch Erhitzen Varlamoffit in Kassiterit übergeführt werden kann. Es ist hier noch zu ergänzen, dass bei 7-stündigem Glühen auf 720° C das Varlamoffitdiagramm noch unverändert blieb, erst ein Erhitzen auf 1000° C führte zu einer deutlichen Aenderung des Interferenzliniensystems.

Die hier von uns beschriebenen Unterschiede sind übrigens bei genauerer Betrachtung der von A. RUSSELL (1952) publizierten Röntgenaufnahmen dort ebenfalls zu konstatieren und zwar zeigt auch der Varlamoffit von Cornwall dieselben Eigentümlichkeiten. Das dort reproduzierte Diagramm von künstlichem H₂SnO₃ ist wenig deutlich, scheint aber in der Lage der Linien eher mit Kassiterit als mit Varlamoffit übereinzustimmen.

Tabelle 1 gibt die Netzebenen-abstände (Röntgenperioden, „spacings“) d in kX für Kassiterit und Varlamoffit (Probe A). Die Unterschiede zwischen den beiden Diagrammen sind deutlich. Ferner fällt auf, dass auch in den Intensitätsverhältnissen Unterschiede auftreten: in Varlamoffit ist z. B. die Linie 220 nicht stärker als die Linie 002, während bei Kassiterit 220 wesentlich stärkere Intensität als 002 besitzt. Ganz allgemein gilt, dass bei Varlamoffit die Interferenzen hko geschwächt erscheinen, während für ool gilt, dass

hier die Intensität durchaus mit den entsprechenden Kassiteritlinien vergleichbar bleibt. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die submikroskopischen Kriställchen von Varlamoffit nadelartigen, langstengeligen Habitus besitzen (Einfluss der Form kleinster Kriställchen auf die relative Intensität der Röntgeninterferenzen). Bei mikroskopischer Untersuchung mit Oel-immersion und stärksten Objektiven wird tatsächlich hie und da bei gekreuzten Nicols ein sphärolithischer Bau kleiner Varlamoffitkügelchen beobachtet, was auf einen nadelartigen Habitus der aufbauenden Kriställchen hinweist. Für Kassiterit, künstliches SnO_2 , Varlamoffit A und B und für geglähten Varlamoffit wurden ferner von uns die Gitterkonstanten a_0 und c_0 berechnet. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der berechneten Werte. Hieraus ist zu

TABELLE 1

Kassiterit			Varlamoffit		
(hkl)	m 646 ¹⁾ Intensität	d(kX)	56 459 ²⁾ (hkl)	Intensität	m 717 ¹⁾ d(kX)
110	st	3,34	110	m	3,35
101	st	2,65	101	m +	2,60
200	s +	2,37	200	s	2,38
111	ss	2,31	111	s	2,29
210	ss	2,117			
211	stst	1,760	211	st	1,755
220	m	1,670	220	s +	1,676
002	s +	1,589	002	s +	1,569
310	m +	1,495	310	s +	1,497
112	m +	1,438	112	m	1,422
301	st —	1,413	301	m	1,411
202	s +	1,320	202	s	1,308
321	st	1,213	321	m	1,213
400	s +	1,182	400	ss	1,185
222	m +	1,152	222	m	1,144
330	m	1,115	330	ss	1,116
312	st +	1,090	312	m	B 1,083
411	st +	1,079	411	m	B 1,078
420	st —	1,057	420	ss	B 1,059
103	st —	1,034	103	s	B 1,021

B = starke Linienverbreiterung

Intensität: stst = sehr stark
 st = stark
 m = mittel
 s = schwach
 ss = sehr schwach

¹⁾ Registernummer des Röntgenfilms.

²⁾ Handstück-registernummer des Geologisch-Mineralogischen Institutes der Universität Leiden.

ersehen, dass c_0 von Varlamoffit wesentlich kleiner ist als von Kassiterit, während a etwas grösser ist. Das Achsenverhältnis c/a ist für Varlamoffit bedeutend kleiner als für Kassiterit. Es sei noch bemerkt, dass das hier von uns bestimmte röntgenographische Achsenverhältnis von Kassiterit ($c/a = 0,6726$) gut mit dem phaenomenologisch-kristallographisch bestimmten ($c/a = 0,6723$) übereinstimmt. In Fig. 2 sind die Resultate noch graphisch dargestellt. Die Unterschiede Kassiterit—Varlamoffit sind evident. Aus Tab. 2 und Fig. 2 ist auch zu ersehen, dass in bezug auf das Röntgendiagramm der geglühte Varlamoffit völlig mit Kassiterit übereinstimmt.

TABELLE 2

c_0 und a_0 in kX-Einheiten von Kassiterit und Varlamoffit

	a_0	c_0	c/a
Kassiterit (m 646) ¹⁾	4,725	3,178	0,6726
Künstliches SnO ₂ , Fe-frei (m 680)	4,730	3,181	0,6726
Varlamoffit A, 2½ Stunden bei 1000° C geglüht (m 718)	4,730	3,178	0,6719
Varlamoffit B (m 644)	4,741	3,139	0,6620
Varlamoffit A (m 717)	4,741	3,139	0,6621
Varlamoffit (m 703)	4,741	3,142	0,6627

Diskussion der Resultate.

Es stellt sich nun die wichtige Frage, wie diese Ergebnisse kristallchemisch gedeutet werden müssen. Zum ersten möchten wir mit Nachdruck darauf hinweisen, dass in keinem der von uns aufgenommenen Varlamoffit-Röntgendiagramme die Linien von Kassiterit neben denen von Varlamoffit auftreten. Kassiterit von überkolloidaler Teilchengrösse ist demnach in Varlamoffit *nicht* in bedeutenden Mengen vorhanden. Zum zweiten sei festgehalten, dass in den Varlamoffitdiagrammen keine „fremden“ Linien (etwa von Goethit) konstatiert werden konnten. Dies ist wichtig im Hinblick auf die recht hohen Fe-Gehalte der Varlamoffitanalysen.

Im folgenden soll kurz diskutiert werden, wie die Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen Varlamoffit und Kassiterit erklärt werden können.

1) Man ist versucht, die Unterschiede in den Gitterkonstanten in Zusammenhang zu bringen mit der bekannten Tatsache, dass viele Stoffe bei kolloidaler Teilchengrösse eine andere Grösse der Elementarzelle besitzen als bei überkolloidaler Teilchengrösse. Meist wird eine Gitteraufweitung konstatiert. Auch für künstliches SnO₂ + H₂O (= „H₂SnO₃“, „Zinnsäure“) ist dies durch R. FORSTER (1927) festgestellt worden: dieser Autor gibt für kolloidales SnO₂ die folgenden Werte für die Gitterkonstanten: $a_0 = 4,91 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,47 \text{ \AA}$. Beide Werte sind wesentlich grösser als bei Kassiterit. In unserem Falle, beim Varlamoffit, liegen die Dinge nun aber ganz anders: Varlamoffit hat einen kürzeren c -Achsenabschnitt als Kassiterit, während a_0 nur ganz wenig grösser ist. Noch eine weitere Beobachtung spricht gegen die Auffassung,

¹⁾ Registernummer des Röntgenfilms.

dass bei Varlamoffit nur eine für kolloidale Teilchengrösse typische Aenderung der Gitterkonstanten auftritt und dass also Varlamoffit nichts anderes als kryptokristalliner Kassiterit ist: in Fig. 1 (den Röntgenaufnahmen) ist ersichtlich, dass Varlamoffit A wesentlich schärfere, weniger breite Linien gibt als Varlamoffit B, d.h. also, dass die Probe A eine grössere Teilchengrösse als Probe B besitzt. Man würde nun erwarten, dass bei Varlamoffit B, dem feiner kolloidalen Aggregat, die Gitteränderung gegenüber Kassiterit grösser als bei Probe A ist. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, wie eine Inspektion der relativen Lage der Linie 002 in den beiden Diagrammen zeigt.

Zur weiteren Abklärung der Frage stellten wir auch synthetisches kolloidales SnO_2 her. Wir liessen HNO_3 auf metallisches Zinn einwirken. Das entstandene Gel wurde nach Waschung und Trocknung einer Röntgenanalyse unterworfen. Das Diagramm zeigt vier sehr breite und sehr verwaschene Linien, die einigermassen mit 110, 101, 211 und 301 + 112 von Kassiterit (aber auch mit den entsprechenden Linien von Varlamoffit) übereinstimmen. Die wenigen und sehr breiten Linien ermöglichen keine genaue Berechnung von a_0 und c_0 . Die Frage bleibt daher vorläufig offen, ob reines synthetisches SnO_2 -Gel in seinen Gitterkonstanten eher mit Kassiterit oder mit Varlamoffit übereinstimmt [siehe aber auch die erwähnte Arbeit von R. FORSTER (1927)].

Die in diesem Abschnitt besprochene Hypothese befriedigt vorläufig nur wenig, so dass nach anderen Erklärungen gesucht werden muss.

2) Es wäre möglich, dass Varlamoffit eine Tieftemperatur-Modifikation von Kassiterit ist (wobei der Strukturtypus allerdings zur Gänze bewahrt bliebe). Dazu käme natürlich noch als weiterer Unterschied die kryptokristalline Kristallgrösse des Varlamoffits. Diese Tieftemperaturmodifikation würde in der Natur nur unter ganz bestimmten Bedingungen entstehen und die Geschwindigkeit der Umsetzung von Kassiterit in Varlamoffit bei niedrigen Temperaturen wäre praktisch gleich Null.

Wenn diese Auffassung richtig wäre, sollte z. B. auch das sogenannte Holzzinn (das bei sehr niedrigen Temperaturen entsteht) mit Varlamoffit vergleichbare Gitterkonstanten besitzen. Eine Röntgenaufnahme von Holzzinn aus Mexiko war aber ununterscheidbar von solchen von Kassiterit. Auch in anderen Hinsichten ist diese Hypothese wenig anziehend und befriedigt kaum.

3) Man kann sich vorstellen, dass in Varlamoffit in grösserer Menge Fe ins Kassiteritgitter isomorph aufgenommen ist. Alle Varlamoffitanalysen geben ja tatsächlich beträchtliche Fe-Gehalte an. Varlamoffit wäre dann kryptokristalliner Fe-reicher Kassiterit. Dieser hohe Fe-Gehalt würde die Gitterkonstantenunterschiede mit gewöhnlichem, Fe-armem Kassiterit erklären. Gegen diese Auffassung spricht, dass sich beim Erhitzen das Diagramm des Varlamoffits in dasjenige des Kassiterits verwandelt. Bei höherer Temperatur sollte doch die Mischbarkeit eher zu- als abnehmen und eine Entmischung bei steigender Temperatur wäre doch wohl sehr ungewöhnlich. Ferner muss noch daran erinnert werden, dass die Substitution von Sn durch Fe nicht ohne weiteres möglich ist, da ja Fe höchstens dreiwertig und Sn vierwertig ist. Die meisten Kassiteritanalysen geben zwar einige Prozente Eisen an, ohne dass aber sicher feststeht, auf welche Weise das Eisen vorhanden ist.

4) Es ist nun aber auch denkbar, dass in Varlamoffit nicht nur eine Substitution von vierwertigem Sn durch dreiwertiges Fe auftritt, sondern dass gleichzeitig auch in äquivalenter Menge O durch OH ersetzt wird, ohne dass dabei die Kassiteritstruktur zerstört würde, wenigstens, wenn nicht mehr als 10 Gew.% Fe_2O_3 vorhanden sind. Der einzige Effekt wäre eine Verkürzung

der c-Achse, was vielleicht erklärt werden kann mit Hilfe der Tatsache, dass dreiwertige Fe-Ionen etwas kleiner sind als die Zinn-Ionen. Ein Teil (und zwar ein kleiner) des H_2O von Varlamoffit wäre dann als OH (eventuell als OHO, mit H als Brücke zwischen zwei O-Ionen, wie in Diaspor) im Kassiteritgitter gebunden. Eine solche Substitution von O durch OH (resp. OHO) wäre notwendigerweise gekoppelt an eine gleichzeitige Vertretung von Sn durch dreiwertiges Eisen, da sonst das Gleichgewicht der elektrischen Ladungen zerstört würde. Gemäss dieser Auffassung müsste die chemische Formel von Varlamoffit geschrieben werden als $(Sn, Fe)(O, OH)_2$, oder vielleicht als $H_x(Sn, Fe_x)O_2$. Die Mischbarkeit wäre allerdings eine auf die SnO_2 -Seite beschränkte (bis vielleicht höchstens 10 % Fe_2O_3); es ist ja kein Stoff der Zusammensetzung $Fe \cdot O \cdot OH$ oder $HFeO_2$ mit Kassiteritstruktur bekannt! Es darf aber in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, dass die Diasporstruktur (in welcher auch Goethit kristallisiert) eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen von Kassiterit besitzt: In beiden Strukturen sind Oktaeder von (SnO_6) resp. (AlO_6) oder (FeO_6) Grundbausteine. Die Varlamoffitanalysen von Cornwall und dem Belgisch-Kongo zeigen beide ungefähr 2 % Al_2O_3 . Es wäre nicht ausgeschlossen, dass in Varlamoffit auch Al an Stelle des Sn treten kann!

Verständlich ist bei dieser Theorie, dass bei Erhitzen auf $1000^\circ C$ Varlamoffit in Kassiterit übergeht. Beim völligen Austreiben von H_2O würde die Substitution von mehreren Prozenten Sn durch Fe zu einem instabilen Zustand führen und Entmischung wäre die Folge (Bildung von Hämatit und Fe-armem SnO_2). In wasserfreiem Kassiterit müsste demnach die Möglichkeit der Vertretung von Sn durch Fe in bedeutend kleineren Mengen als in Varlamoffit möglich sein. Tatsächlich wird bei Glühen der Varlamoffit rot; immerhin konnten aber in den Röntgendiagrammen von geglühten Varlamoffitproben keine Hämatitlinien angetroffen werden. Es sei betont, dass die Hauptmenge des analytisch gefundenen H_2O auf alle Fälle als Adsorptionswasser vorhanden sein wird: 9 Gew.% Fe_2O_3 in Varlamoffit benötigen nur 1 Gew.% H_2O , um der oben diskutierten Formel zu genügen.

Wir sind uns natürlich bewusst, dass die unter 4) dargelegte Hypothese noch wenig solide unterbaut ist und dass sich viele Fragen aufdrängen, so z. B. das Problem, warum die Mineralspezies Varlamoffit bisher nur als kryptokristalline Aggregate gefunden wurde. Ferner ist es unerlässlich, das Material einer differentialen thermalen Analyse zu unterwerfen und Gewichtsverlustkurven beim Erhitzen zu bestimmen.

Zusammenfassend sei festgestellt, dass sich Varlamoffit vom Belgisch-Kongo im Röntgenpulverdiagramm, ausser in einer Linienverbreiterung, auch in der Position der Linien zwar wenig, aber doch deutlich von Kassiterit unterscheidet. Die c-Achsenkante der Elementarzelle ist bedeutend kleiner als bei Kassiterit. Mit allem Vorbehalt wurde für die Deutung dieser Verhältnisse die Hypothese aufgestellt, dass in Varlamoffit eine gekoppelte Atomsubstitution auftritt und zwar so, dass (in Mengen bis 10 Gew.%) dreiwertiges Fe das vierwertige Sn vertritt, während gleichzeitig ein Teil der O-Ionen durch OH-Ionen ersetzt wird (ev. 2 O-Ionen durch H_2O mit Wasserstoff als Brücke zwischen 2 Sauerstoffteilchen). Varlamoffit wäre dann kryptokristallines $(Sn, Fe)(O, OH)_2$ oder eventuell $H_x(Sn, Fe_x)O_2$. Nochmals sei jedoch betont, dass die Röntgendiagramme von Kassiterit und Varlamoffit sehr ähnlich sind und beide den gleichen Strukturtypus besitzen.

Literaturverzeichnis.

- W. L. BRAGG & J. A. DARBYSHIRE (1932): The structure of thin films of certain metallic oxides. *Trans. of the Faraday Society*, vol. 28, pp. 522—529.
- H. BUTTGENBACH (1947): *Les minéraux de Belgique et du Congo Belge*. Paris-Liège.
- H. BUTTGENBACH (1950): Souxite et Varlamoffite. *Inst. Roy. Colon. Belge, Bull. Séances*, vol. XXI, p. 409—411.
- B. FORSTER (1927): Struktur von kolloidalem SnO_2 . *Physik. Zeitschr. Bd. XXVIII*, p. 151—152.
- S. GASTELLIER (1950): Note sur un minéral jaune trouvé par M. Varlamoff. *Inst. Roy. Colon. Belge, Bull. Séances*, vol. XXI, p. 412—419.
- B. HERZENBERG (1946): Nuevos minerales de Bolivia. *Bol. Técnico No. 1, Fac. Nac. Ingeniera, Univ. Técnica Oruro*.
- A. RUSSELL and E. A. VINCENT (1952): On the occurrence of Varlamoffite (partially hydrated stannic oxide) in Cornwall. *Min. Mag.*, vol. XXIX, p. 817—826.
- L. VEGARD (1925): Results of crystal analysis, space lattices and atomic dimensions. *Norske Vidensk.-Ak. i Oslo, 1. Matem.-Naturv. Klasse*, no. 11.
- N. VARLAMOFF (1948a): Gisements de cassitérite de la région de Kalima (Maniema, Congo Belge). *Ann. Soc. Géol. de Belg.*, T. 71, Bull. no. 7, p. B 194—237.
- N. VARLAMOFF (1948b): Matériaux pour l'étude du Minéral jaune d'étain (Varlamoffite), occurrence, géologie et origine du minéral. *Ann. Soc. Géol. de Belg.*, T. 72, p. B 41—46.
- N. VARLAMOFF (1949): Relations entre le facies des cristaux de cassitérite de la région de Kalima (Congo Belge) et la géologie de leurs gisements. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, T. 72, p. 289—316.
- H. W. WEISER (1935): *Inorganic colloid chemistry; Vol. II: The hydrous oxides and hydroxydes*. New York and London.

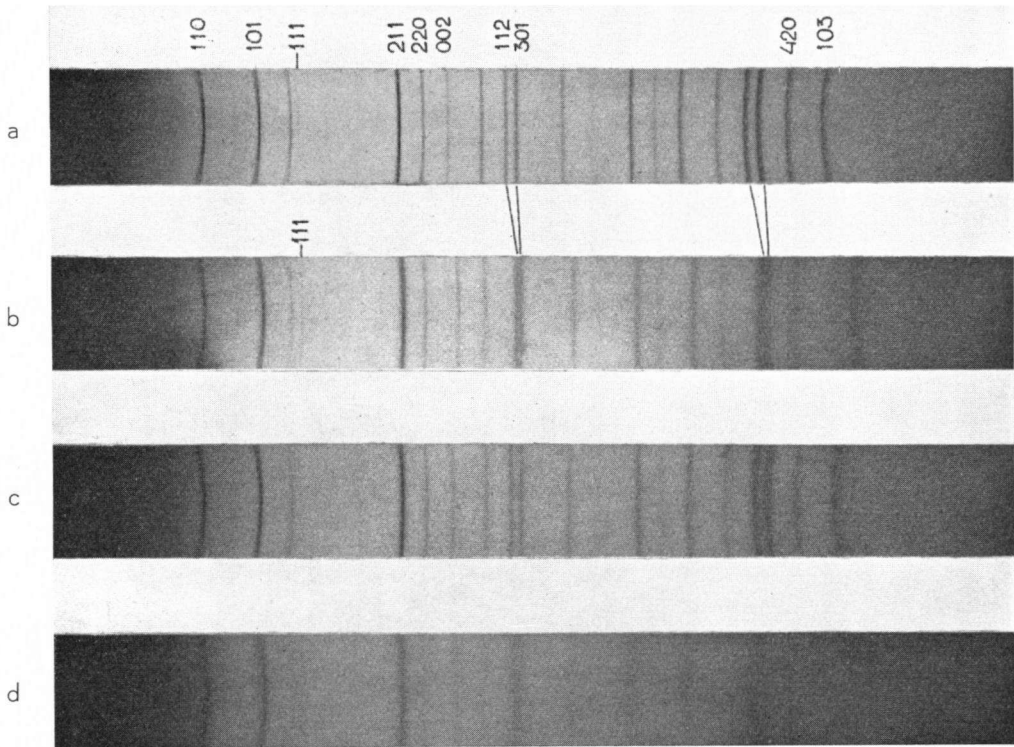
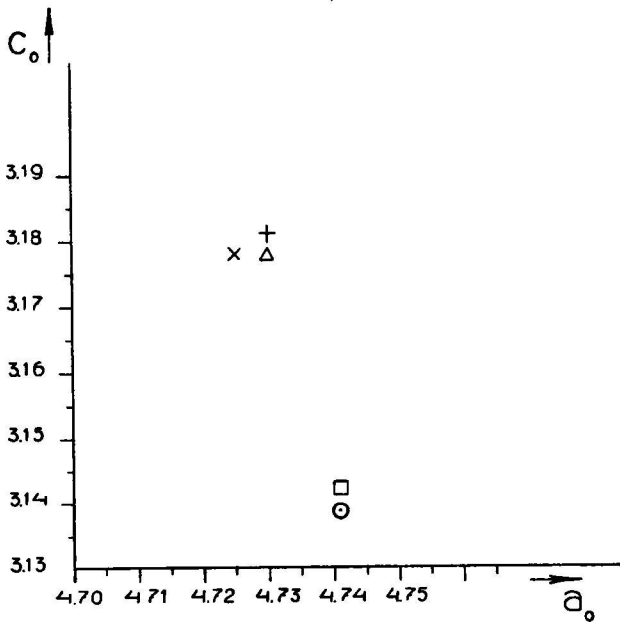


Fig. 1. Röntgenpulveraufnahmen (Fe-K_α-Strahlung, Kameradurchmesser = 9 cm)

- von: a) Cassiterit
 b) Varlamoffit A
 c) Varlamoffit A, 2½ Stunden bei
 1000° C geglüht
 d) Varlamoffit B



- | | | | | | |
|---|-------------|---------|---|---------------------------------|---------|
| • | Varlamoffit | (m 717) | x | Cassiterit | (m 646) |
| ○ | .. | (m 644) | + | Künstl. Sn O ₂ | (m 686) |
| □ | .. | (m 703) | Δ | Varlamoffit, auf 1000°C erhitzt | (m 718) |

Fig. 2. a₀ und c₀ von Varlamoffit und Cassiterit.
 m 717 etc. sind die Registernummern der Röntgenaufnahmen.