

# I. Ueber Phosphorkupfererze.

Von

A. Schrauf in Wien.

(Hierzu Tafel I.)

Den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden Beobachtungen an den Mineralien Lunnit, Libethenit, Thrombolith und Veszelyit.

Nachgewiesen ward, dass im Thrombolith das Kupferoxyd nicht an Phosphorsäure, wie bisher geglaubt, sondern an Antimontrioxyd gebunden ist. Für die von mir aufgestellte Species Veszelyit, sowie für Lunnit wurden auf Grund neuer morphologischer und chemischer Untersuchungen genaue Charakteristiken gegeben. In Beziehung auf Libethenit wurde der Frage, ob die Annahme vicinaler Flächen oder eines monoklinen Parametersystem dem morphologischen Baue entspricht, erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet.

## Die Lunnitgruppe.

Hermann hat 1846, im Verlaufe seiner Untersuchungen über die chemische Constitution der Phosphorkupfererze erkannt, dass die Varietäten — Dihydrat, Phosphorochalcit — eine verschiedene Zusammensetzung haben \*). Diesem Gedanken hat Rammelsberg in seiner Mineralchemie \*\*) präcisen Ausdruck gegeben und nach seinem Vorgange unterscheiden viele Autoren die drei Haupttypen :

Dihydrat	Ehlit	Phosphorochalcit
$Cu_5 P_2 H_4 O_{12}$	$Cu_5 P_2 H_6 O_{13}$	$Cu_6 P_2 H_6 O_{14}$
$Cu O = 69,0435$	66,9477	70,8507
$P_2 O_5 = 24,6956$	23,9460	21,1184
$H_2 O = 6,2609$	9,1063	8,0309

\*) J. f. pr. Ch. 1846, 37, 175.

\*\*) 1. Aufl. pag. 343.

Die bisherigen Analysen deuten wohl an, dass diese drei Fälle die Grenzen bilden, innerhalb welcher sich die gefundenen Werthe einschliessen lassen — doch ist es schwer, aus eben denselben Analysen zu erkennen, welche Varietät an einem Fundorte ausschliesslich herrscht. Ueberdiess sind in manchen Analysen Phosphorsäure oder Wasser nicht direct, sondern aus dem Gesamtverlust ermittelt, wodurch die eventuellen Fehler nur einem Bestandtheile zur Last geschrieben werden. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Analysen zeigt am besten die Variationen der Substanz.

Rheinbreitbach :

	Arfvedson	Hermann	Kühn
<i>Cu O</i>	68,20	67,25	68,74
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	24,70	(24,55)	24,52
<i>H<sub>2</sub> O</i>	5,97	8,20	8,64

Ehl bei Linz :

	Bergemann	Bergemann	Nordenskiöld
<i>Cu O</i>	65,99	69,97	66,55
<i>Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub></i>			2,11
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	24,93	49,89	22,51
<i>As<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>		4,78	
<i>H<sub>2</sub> O</i>	9,06	8,24	9,03

Libethen :

	Kühn	Rhodium	Church
<i>Cu O</i>	69,64	70,8	71,16
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	24,13	24,4	19,63
<i>H<sub>2</sub> O</i>	(6,26)	8,4	8,82

Nischne-Tagilsk :

		Hermann	
<i>Cu O</i>	68,24	68,75	67,73
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	(25,30)	(23,75)	(23,47)
<i>H<sub>2</sub> O</i>	6,48	7,50	8,80

Differenzen zeigen aber auch die bisher bekanntgemachten morphologischen Untersuchungen von Haidinger und von Levy. Letztere, obgleich richtig, werden in der neueren Literatur, mit Ausnahme von Dufrenoy, ignorirt, während beharrlich an den unrichtigen Zahlenwerthen Haidinger's festgehalten wird.

Mit Rücksicht auf alle diese schwankenden Angaben empfiehlt es sich: vorerst, nach dem Beispiele von Dana, jene Mineralien, welche gleichen Gruppencharakter haben (d. i. monosymmetrischen Habitus,  $\infty P = 140^\circ$ ,  $D = 4,2$ ,  $Cu O = 67\text{—}71\%$ ,  $H_2 O = 6\text{—}9\%$ ), auch in eine Gruppe zu vereinigen. Als Gruppenname wurde hier der Name »Lunnit« gewählt.

Die Gründe für diese Bezeichnung sind folgende: Die sonst üblichen Namen Dihydrat, Ehlit, Phosphorochalcit bedeuten in der mineralogisch-chemischen Literatur ganz bestimmte chemische Verbindungen; der von Dana gewählte Gruppenname Pseudomalachit bezeichnet aber so prägnant die Strukturverhältnisse der amorphen Varietäten, dass letzteren dieser Name verbleiben muss. Zur Bezeichnung der Gruppe ist daher nur der Name Lunnit verwendbar.

Flächen und Winkel. Von Lunnit sind amorphe, krystallinische und krystallisierte Varietäten bekannt. Concentrisch, faserig, halbkugel- bis nierenförmig sind sowohl die amorphen Pseudomalachite, als auch die krystallinischen Varietäten; bei ersteren überwiegt aber die concentrisch schalige Structur, bei letzteren der Aufbau aus radial langfaserig bis stänglichen Aggregaten. Die Enden dieser einzelnen Strahlen sind namentlich an den Vorkommnissen von Rheinbreitbach deutlich auskrystallisiert. Krystalle dieser Bildungsart werden im Nachfolgenden mit den Worten aggregierte Krystalle bezeichnet, um sie durch eine kurze Phrase von den besser ausgebildeten einzeln verstreuten »isolirten« Krystallen unterscheiden zu können. Der Habitus dieser zwei Varietäten ist nämlich etwas verschiedenen und lässt es daher zu, beide getrennt zu beschreiben.

Mir lagen zur Untersuchung Exemplare von Rheinbreitbach, Ehl, Libethen, Nischne-Tagilsk und Kreuzberg (in Böhmen) vor. Die Formen der krystallisierten Varietäten von Nischne-Tagilsk \*) und Ullersreuth sind mir aber nur durch die Beschreibungen Hermann's \*\*) und Breithaupt's \*\*\*) bekannt. Doch stimmen auch diese so genügend mit der für Lunnit ermittelten Gestalt, dass man sagen kann: alle Beobachtungen lassen sich auf eine Grundform beziehen.

Lunnit zeigt eine scheinbare Monosymmetrie seiner Formen. Die geometrische Gleichheit der rechten und linken Hälften lässt sich aber nicht beweisen. Das Parametersystem ist daher:

$$\begin{aligned} \text{triklin. } \alpha &= 89^\circ 29,5' & \beta &= 94^\circ 0,5' & \gamma &= 90^\circ 39,5' \\ a : b : c &= 2,8252 : 1 : 1,53395 \end{aligned}$$

			a (100)	b (010)	c (001)
a	100	$\infty P \infty$		89° 20'	89° 0'
b	010	$\infty P \infty$	— 90° 40'		90 30
c	001	$\infty P$	— 94 0	— 89 30	
m	110	$\infty P'$	69 55	49 25	90 8

\*) U. M. 574 zeigt auf smaragdgrünem Pseudomalachit eine Kruste winziger, undeutlicher Krystalle, die matt und schuppig sind. Nur  $\infty P$  konnte ich erkennen.

\*\*) J. f. pr. Ch. 37.

\*\*\*) Berg- und hüttenm. Zeit. 1865, 24, 309.

			$a(100)$	$b(010)$	$c(001)$
$n$	540	$\infty \check{P}' \frac{5}{4}$	65° 34,5	230 45,5	900 3'
$l$	430	$\infty \check{P}' \frac{4}{3}$	64 41,5	25 8,5	90 4
$M$	470	$\infty \check{P}$	74 6	— 19 34	89 41,5
$N$	540	$\infty \check{P}' \frac{5}{4}$	66 41,5	— 23 58,5	89 8
$L$	430	$\infty \check{P}' \frac{4}{3}$	65 17	— 25 23	89 7
$W$	501	$5, \check{P}, \infty$	— 20 49,5		70 40,5
$z$	302	$\frac{3}{2}, \check{P}', \infty$	50 43,5	89 56	38 46,5
$\zeta$	302	$\frac{3}{2}, \check{P}, \infty$	— 54 26	90 49	39 34
$t$	404	$\check{P}', \infty$	60 43	90 7	28 17
$\tau$	704	$\check{P}, \infty$	— 62 45,5	90 45	28 44,5
$q$	402	$\frac{1}{2}, \check{P}', \infty$	73 52		45 8
$x$	045	$\frac{4}{3}, \check{P}, \infty$	89 53	— 38 58	50 32
$\omega$	372	$\frac{3}{2}, \check{P}, 3$	— 57 29	— 58 26,5	48 36,5
$\Omega$	342	$\frac{3}{2}, \check{P}, 3$	— 57 54,5	59 38,5	48 40
$\gamma$	545	$\check{P}, \frac{5}{4}$	— 74 14	— 42 46	53 24
$\Gamma$	545	$\check{P}, \frac{5}{4}$	— 72 0	42 59	53 44,5
$X$	434	$\check{P}, \frac{4}{3}$	— 74 40,5	44 54	52 44,5
$\chi$	434	$\check{P}, \frac{4}{3}$	— 70 36	— 44 6,5	54 57,5
$H$	434	$\check{P}, \frac{4}{3}$	70 19	— 44 49	54 10
$h$	434	$\check{P}' \frac{4}{3}$	69 17	44 57	54 57
$D$	445	$\frac{4}{5}, P$	74 36	— 44 42	54 53
$d$	445	$\frac{4}{5}, P'$	73 41	44 53	52 39,5
$f$	334	$\frac{3}{4}, P'$	73 54,5	43 28	50 50,5

Der Zonenverband dieser Flächen\*) ist beschränkt, und für die Bestimmung der Indices nur die Zone (110)(312)(101) von Wichtigkeit; vergl. Projection Fig. 4. Die Ausbildung der Flächen ist leider selten gut; und daher befinden sich unter den zahlreichen Messungen — fast 1000 — nur relativ wenige, welche auf scharfe Signalreflexe basiren. Namentlich sind die so überaus wichtigen Prismenflächen fast immer schuppig und gekrümmt. Letzteres sind auch die meisten Pyramidenflächen, trotzdem sie glatt und glänzend erscheinen.

Die grösseren Krystalle von Rheinbreitbach (z. B. Nr. 23) zeigen einen polysynthetischen Bau. In einem solchen Falle ist der ganze Krystall aus parallel  $a(100)$  gelagerten Lamellen zusammengesetzt. Ob Polydymie existirt, das heisst, ob der unregelmässige Bau der Flächen  $\infty P$ ,  $\infty P'$  durch interponirte Zwillingsegmente hervorgerufen wird, — lässt sich nicht entscheiden, da die Partialreflexe allzu undeutlich und für die Rechnung unbrauchbar sind. Nur in der Zone  $ac$  treten einige Flächen in deutlich erkennbarer Zwillingstellung auf, deren Dasein sich aber auch durch ab-

\*) In obige Tabelle sind die beobachteten Flächen: 304; 332; 433, nicht aufgenommen worden, weil weder Lage  $\pm$ , noch Indices, sich vollkommen sicher ermitteln liessen.

norme Krümmung oder einspringende Winkel verräth. Im Allgemeinen wurden Zwillingsstellungen nach den folgenden drei Gesetzen 1) Zwillingsfläche  $a(100)$  — 2) Zwillingsfläche  $b(010)$  — 3) Drehungsaxe die Axe  $Y$ , beobachtet. Es sind dies die bekanntesten Gesetze trikliner Mineralien.

Isolierte Krystalle. Die Form solcher Individuen ist durch die Figuren 2, 3, 4 dargestellt. Die besten Messungen lieferten Einzelkrystalle des Fundortes Ehl (Ehl 1...9). Sie stammen von einem charakteristischen Handstücke dieses Fundortes und sassen in Vertiefungen, bedeckt und versteckt durch eine jüngere Chalcedonschichte. Diese Chalcedonrinde lässt sich aber behutsam absprenge, und die darunter liegenden Krystallflächen sind glatt und glänzend. Krystalle mit ähnlichen Formen lieferten auch diverse Handstücke von Rheinbreitbach, besonders nett das Stück 4437 unserer U. M. Hier sitzen die Krystalle theils einzeln, theils eine flache Kruste bildend auf älterem Chalcedon in einem Drusenraum des charakteristischen, mit Brauneisen tingirten Quarzit (Rheinbreitbach 34—34). Um durch die Aufzählung überflüssiger Daten nicht zu ermüden, sind bei den nachfolgenden Beispielen alle Schimmermessungen ausgelassen worden.

Ehl 1.  $N'(\bar{5}40)$ ,  $\Omega(\bar{3}12)$ ,  $\omega(\bar{3}12)$ :

$$\begin{array}{ll} \Omega N' = 47^\circ 20' \text{ beob.} & 47^\circ 5' \text{ gerechn.} \\ \Omega \omega = 64 \quad 55 & 64 \quad 55 \end{array}$$

Ehl 3.  $M(1\bar{1}0)$ ,  $m(110)$ ,  $f(334)$ ,  $\omega'(31\bar{2})$ ,  $\Omega'(31\bar{2})$ ,  $b(010)$ :

$$\begin{array}{ll} b\omega' = 58^\circ 35' \text{ beob.} & 58^\circ 26' \text{ gerechn.} \\ b\Omega' = -59 \quad 48 & -59 \quad 38 \\ M\omega' = 108 \quad 48 & 108 \quad 24 \end{array}$$

Ehl 9.  $m(110)$ ,  $a(100)$ ,  $W(50\bar{1})$ ,  $d(445)$ ,  $D(4\bar{4}5)$ ,  $\bar{\omega}_y$  circa parallel  $31\bar{2}$  [d. i.  $\Omega'$ ];  $\bar{m}_y$  circa parallel  $(1\bar{1}0)$  [d. i.  $M$ ]. Die Figur 2 entspricht dem Habitus dieses Krystalls, nur ist an Ehl 9 die linke Seite nicht in normaler sondern in Zwillingsstellung nach  $y$ . Es treten an Stelle  $M$  und  $\Omega$  die Flächen  $\bar{m}_y$   $\bar{\omega}_y$ . Letztere Buchstaben sind in Figur 2 angedeutet.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$am =$	$69^\circ 48'$	$69^\circ 55'$	$a\bar{m}_y =$	$69^\circ 55'$	$69^\circ 55'$
$a\bar{\omega}_y =$	$57 \quad 29$	$57 \quad 29$	$\bar{m}_y\bar{\omega}_y =$	$47 \quad 55$	$47 \quad 55$
$m\bar{\omega}_y =$	$106 \quad 59$	$106 \quad 47$	$aW =$	$20 \quad 24$	$20 \quad 49$
$aD =$	$74 \quad 56$	$74 \quad 36$	$ad =$	$75 \text{ circa}$	$73 \quad 34$
$Dd =$	$96 \quad 45$	$96 \quad 25$	$D\bar{\omega}_y =$	$83 \quad 57$	$83 \quad 34$
$dm =$	$37 \quad 40$	$37 \quad 28$	$D\bar{m}_y =$	$38 \quad 40$	$38 \quad 17$
$\angle \bar{\omega}am =$	$127 \quad 8$	$126 \quad 49$	$\angle \bar{\omega}aD =$	$92 \quad 25$	$92 \quad 9$
$\angle \bar{\omega}a\bar{m} =$	$52 \quad 11$	$52 \quad 11$	$\angle \bar{m}am =$	$179 \quad 19$	$179 \quad 0.$

Der letzte aus den Beobachtungen gerechnete Zonenwinkel ( $179^\circ 19'$ ) ist entscheidend gegen die Annahme eines monosymmetrischen Systems,

welches für denselben  $\bar{m}am$  den Werth  $180^\circ$  verlangt. Ferner ist die Existenz des Doma  $w(50\bar{1})$ , welches in der Zone  $d\bar{\omega}_y$  beobachtet ward, und jedenfalls diesem Zonenverband sein Dasein verdankt, ein Beweis für die Zwillingsstellung der Pyramide. Letztere,  $\bar{\omega}_y$ , liegt wohl nahe parallel der Fläche  $3\bar{1}\bar{2}$ , hat jedoch auf das normale Individuum bezogen die Indices  $[303 : 98 : 200]$ . Dem Zonenverband von  $(3\bar{1}\bar{2})(445)$  würde ein Doma  $(16.3.0)$  entsprechen — hingegen der Zone  $(303 : 98 : 200)(445) = \bar{\omega}_y d$  das Doma  $(51 : 0 : \bar{1}0)$ . Statt des letzteren wurde wirklich  $50\bar{1}$  beobachtet. So liefert dieses Doma gleichzeitig einen Beweis für Zwillingsstellung und für die richtige Wahl der Indices von  $d$  und  $\omega$  selbst.

Ehl 2. Ein sehr kleiner vollflächiger Krystall:  $a(100)$ ,  $b'(0\bar{1}0)$ ,  $c(001)$ ,  $m(110)$ ,  $n(540)$ ,  $M(1\bar{1}0)$ ,  $\tau(101)$ ,  $\omega(3\bar{1}\bar{2})$ ,  $\gamma(5\bar{4}5)$ ,  $f(334)$ ,  $F(3\bar{3}4)$ ,  $\kappa(0\bar{4}5)$ ,  $\bar{z}_a$  circa parallel  $302$ .  $\tau$  und  $\bar{z}$  alterniren und bilden eine Serie von einspringenden Winkeln (vergl. die schematische Figur 3).

$n\omega =$	$45^\circ 55'$ beob.	$46^\circ 8'$ gerechn.
$mc =$	$89 \ 50$	$90 \ 8$
$c\tau =$	$28 \ 41$	$28 \ 44$
$c\bar{z}_a =$	$44 \ 5$	$40 \ 47$

Rheinbreitbach 34.  $a'(100)$ ,  $N'(540)$ ,  $\Omega(3\bar{1}\bar{2})$ ,  $\bar{t}_a$  circa parallel  $101$ . Die Flächen  $N\Omega\bar{t}_a$  liegen nicht vollkommen genau in einer Zone.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$a'N' =$	$66^\circ 58'$	$66^\circ 41'$	$a'\Omega =$	$57^\circ 47'$	$57^\circ 51'$
$a\bar{t}_a =$	$60 \ 31$	$60 \ 43$	$N'\Omega =$	$46 \ 55$	$47 \ 5$
$N'\bar{t}_a =$	$79 \ 21$	$79 \ 15$	$\angle N'at =$	$90 \ 33$	$90 \ 30$

Der letzte, aus den Beobachtungen folgende Zonenwinkel ( $90^\circ 33'$ ) ist unvereinbar mit einem monosymmetrischen Systeme, welches für denselben  $90^\circ$  verlangen würde.

Rheinbreitbach 33.  $a'(100)$ ,  $N'(540)$ ,  $n'(5\bar{4}0)$ ,  $\tau(101)$ ,  $\Omega(3\bar{1}\bar{2})$ ,  $\bar{\Omega}_y$  circa parallel  $(3\bar{1}\bar{2})$ ; ( $\bar{q}$  oder  $Q$ ) circa  $102$ ; diese Fläche ist gekrümmt schuppig, in  $\tau$  übergehend, und weder hier noch in anderen Fällen exact bestimmbar.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$a'\Omega =$	$57^\circ 55'$	$57^\circ 54'$	$a'N' =$	$66^\circ 25'$	$66^\circ 41'$
$a'\bar{\Omega}_y =$	$57 \ 40$	$57 \ 51$	$a'n' =$	$65 \ 10$	$65 \ 34$
$\Omega\bar{\Omega}_y =$	$62 \ 25$	$62 \ 21$	$a'(Q) =$	$73\frac{1}{2}$	$a\bar{q}_a \ 73 \ 52$
$N'\bar{\Omega}_y =$	$105 \ 45$	$105 \ 44$	$N'(Q) =$	$83\frac{1}{2}$	$N\bar{q}_a \ 84 \ 7$
$N'\Omega =$	$46 \ 50$	$47 \ 5$	$n'\bar{\Omega}_y =$	$45 \ 42$	$45 \ 48$

Rheinbreitbach 34. Klein, aber vollkommen ausgebildet, der Fig. 4 gleichend.  $a(100)$ ,  $a'(100)$ ,  $c(001)$ ,  $c'(00\bar{1})$ ,  $\kappa(0\bar{4}5)$ ,  $M(1\bar{1}0)$ ,  $n(540)$ ,  $\omega(3\bar{1}\bar{2})$ ,  $\omega'(3\bar{1}\bar{2})$ ,  $\Omega'(3\bar{1}\bar{2})$ ,  $\bar{t}_a$  circa parallel  $(101)$ . Zwischen  $\bar{t}_a$  und  $c'$  zahlreiche einspringende Winkel, durch Repetitionen hervorgerufen.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$ac'$	$= 94^{\circ} 3'$	$94^{\circ} 0'$	$aM$	$= 74^{\circ}$ circa	$74^{\circ} 6'$
$a\bar{t}_a$	$= 60 34$	$60 43$	$an$	$= 66$ circa	$65 34$
$a\omega'$	$= 57 20$	$57 29$	$a'\omega$	$= 57 25'$	$57 29$
$a\Omega'$	$= 57 40$	$57 54$	$c'\omega'$	$= 48 20$	$48 36$
$\omega'\Omega'$	$= 64 35$	$64 55$	$c\omega$	$= 48 30$	$48 36$
$c'\kappa'$	$= 54$ circa	$50 32$	$n\kappa'$	$= 45$ circa.	$45 4$
$M\Omega'$	$= 48 40$	$48 57$	$n\omega'$	$= 46 25$	$46 8$
$M\bar{t}_a$	$= 84 0$	$84 48$	$\omega'\bar{t}_a$	$= 32 49$	$34 59$

Krystalle, ähnlich diesen (Fig. 4), finden sich sporadisch, verstreut, auf diversen anderen Rheinbreitbacher Handstücken. Sie erreichen gelegentlich eine Grösse von mehreren Millimeter (z. B. Rheinbr. Nr. 3), sind aber dann rauh, drusig und nicht scharf messbar. An Handstücken von Libethen sah ich bis jetzt diese vollflächigen Formen nicht. Den Beschreibungen Breithaupt's und Hermann's zu Folge fehlen sie aber weder den Lunniten von Nischne-Tagilsk, noch jenen von Ullersreuth. Uebrigens erhellt aus den Beispielen dieses Paragraphen, dass die isolirten Krystalle von Ehl und Rheinbreitbach gleiche Formen und gleiche Winkel haben. Auf Grund morphologischer Daten wäre daher eine Trennung beider Vorkommnisse in zwei Species unmöglich.

Aggregirte Krystalle. Einfache Flächencombinationen zeigen jene Krystalle, aus denen manche der halbkugelförmigen Lunnitmassen des Fundortes Rheinbreitbach zusammengesetzt sind, Halbkugeln, deren innerer Theil aus concentrischen undeutlich krystallisirten Strahlen, die drusige Oberfläche aus netten, glänzenden Krystallen zusammengesetzt ist. Letztere bilden gleichsam die Enden der inneren Strahlen und sind alle mit einander dachziegelartig verwachsen. Daher gelangt auch meist nur eine Ecke des Krystalls zur vollen Entwicklung. Die Oberfläche der Krystalle erscheint auf dem Handstück oft schwärzlich; losgebrochen und unter dem Mikroskop geprüft, zeigen hingegen diese Formen gleiche Körper- und Axenfarbe, wie die isolirten Krystalle von Ehl.

Die Untersuchung solcher aggregirter Krystalle wird durch die ungünstige Flächenbeschaffenheit beeinträchtigt. Die einfachen Formen  $a$ ,  $c$ ,  $t$ ,  $\tau$ ,  $N$ ,  $n$ ,  $L$ ,  $l$ , lassen sich wohl leicht erkennen; allein nicht mit gleicher wünschenswerther Genauigkeit die Winkel der Pyramidenflächen. Ueberdies sind diese Pyramiden als Abstumpfungen der Kanten  $oP: \infty\check{P}\frac{4}{3}$ ,  $oP: \infty\check{P}\frac{2}{4}$  nur inducirte Flächen und wechseln ihren Index mit dem Index des dominirenden Prisma. Oft verfliessen auch zwei dieser benachbarten Formen in eine und bilden dann eine gekrümmte, wenngleich glatte Zwischenform.

An einigen der untersuchten Krystalle war jene Ecke entwickelt, welche den positiven Quadranten mit  $ac < 90^{\circ}$  entspricht. Sie gleichen

dann in ihrer Gestalt dem Obertheile von Figur 3, mit etwas geänderter Flächenbezeichnung. An anderen hingegen wurden die negativen Quadranten mit  $ac > 90^\circ$  beobachtet. Haben Krystalle ein freies »positives« Ende, so zeigt deren negative Rückseite (welche am Stücke vom Nachbarindividuum überlagert war), recht häufig die rudimentär entwickelten Formen  $\omega(\bar{3}12)$ ,  $\Omega(\bar{3}12)$ ,  $\tau(\bar{1}04)$ , aber mit Repetitionen, einspringenden Winkeln, Streifensystemen, die nur durch mehrfache Zwillingsbildung hervorgerufen sein können (Rheinbreitbach Nr. 28).

Rheinbreitbach 5.  $a(100)$ ,  $b(010)$ ,  $c(004)$ ,  $L(4\bar{3}0)$ ,  $l(430)$ ,  $h(434)$ ,  $H(4\bar{3}4)$ ,  $\omega(\bar{3}24)$ .

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$ac =$	$88^\circ 50'$	$89^\circ 0'$	$aL =$	$65^\circ 0'$	$65^\circ 17'$
$Ll =$	$129 \quad 5$	$129 \quad 28$	$cL =$	$88 \quad 45$	$89 \quad 7$
$aH =$	$70\frac{1}{4}$	$70 \quad 19$	$cH =$	$50\frac{1}{2}$	$51 \quad 40$
$a\omega =$	$-57\frac{1}{2}$	$-57 \quad 27$	$hH =$	$90 \text{ circa}$	$90 \quad 44$

Als Beispiele für Krystalle mit freiem »negativem« Ende wähle ich aus meinen Aufzeichnungen solche, welche für die Zwillingsstellung der Prismenflächen und die Induction der Pyramiden durch die ersteren, maassgebend sind.

Rheinbreitbach 12.  $a'(\bar{1}00)$ ,  $c(004)$ ,  $\tau(\bar{1}04)$ ,  $L'(\bar{4}30)$ ,  $l'(\bar{4}30)$ ,  $\chi(\bar{4}34)$ ;  $\bar{n}_a$  circa parallel  $(\bar{5}40)$ ;  $\Gamma(\bar{5}45)$ . Zu bemerken ist dass  $L$  und  $\bar{n}_a$ , welche scheinbar in eine Fläche zusammenfallen, einen deutlich erkennbaren einspringenden Winkel auf dieser Scheinfläche hervorrufen. Die Fläche  $\Gamma$  ist in der Richtung der Zone  $b\Gamma$  gekrümmt und besteht aus  $\Gamma(\bar{5}45)$  combinirt mit  $X(\bar{4}34)$ . Die Indices dieser Pyramiden stimmen mit jenen der Prismenflächen gleichen Quadrantens.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$a'\tau =$	$62^\circ 27'$	$62^\circ 45'$	$c\bar{n}_a =$	$89^\circ 36'$	$89^\circ 57'$
$a'c =$	$90 \quad 47$	$91 \quad 0$	$cL' =$	$90 \quad 34$	$90 \quad 53$
$a'L' =$	$65 \quad 10$	$65 \quad 17$	$cl' =$	$89 \quad 50$	$89 \quad 57$
$a'\bar{n}_a =$	$65\frac{1}{2}$	$65 \quad 34$	$c\Gamma =$	$53 \quad 48$	$53 \quad 44$
$a'l' =$	$63\frac{1}{2}$	$64 \quad 11$	$c\chi =$	$52 \text{ circa}$	$51 \quad 57$
$\Gamma\chi =$	$93$	$92 \quad 55$	$X\chi =$	$90 \text{ circa}$	$91 \quad 2$

Rheinbreitbach 13.  $a'(\bar{1}00)$ ,  $\tau(\bar{1}04)$ ,  $c(004)$ ,  $L'(\bar{4}30)$ ,  $\bar{N}_a$  circa parallel  $(\bar{5}40)$ ;  $\gamma(\bar{5}45)$ ;  $\Gamma(\bar{5}45)$  gekrümmt und in Combination mit  $X(\bar{4}34)$ .

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$a'\bar{N}_a =$	$66^\circ 25'$	$66^\circ 41'$	$a'L' =$	$65^\circ 45'$	$65^\circ 17'$
$cL' =$	$90 \quad 55$	$90 \quad 53$	$c\bar{N}_a =$	$90 \quad 52$	$90 \quad 52$
$a'c =$	$90 \quad 54$	$91 \quad 0$	$\Gamma\tau =$	$48 \text{ circa}$	$47 \quad 46$
$a'\Gamma =$	$73 \text{ circa}$	$72 \quad 0$	$c\Gamma =$	$54 \quad 0$	$53 \quad 44$



	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$\Gamma\gamma = 95^{\circ} 8'$		$94^{\circ} 45'$	$X\gamma = 94\frac{1}{2}^{\circ}$		$92^{\circ} 53'$
$\angle \bar{N}a'c = 90 \ 37$		$90 \ 30$	$\angle La'c = 90 \ 40$		$90 \ 30$
$\angle \bar{N}a'L = 181 \ 17$		$181 \ 0$			

Die aus den Beobachtungen gerechneten Zonenwinkel sprechen auch hier gegen wirkliche Monosymmetrie, welche  $90^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  verlangt. Dieser Krystall bildet gewissermaassen ein Analogon zu dem früher besprochenen Fall Ehl 9. Letzterer hatte  $\bar{m}am = 179^{\circ}$ , hier tritt  $\bar{N}aL$  mit  $181^{\circ}$  auf.

Rheinbreitbach 4. Dem vorhergehenden Krystalle ähnlich, doch der seltene Fall eines deutlich erkennbaren Juxtapositionszwilling nach  $b(010)$ . In der Mitte der Fläche  $a'(100)$  ist die Zwillingsfissur und die beiden Hälften von  $a'$  bilden einen einspringenden Winkel (vergl. Fig. 5).

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$a'\bar{a}_b = 1^{\circ} 10'$		$1^{\circ} 20'$	$aN = 67^{\circ} 5'$		$66^{\circ} 41'$
$a'c = 90 \ 50$		$91 \ 0$	$cN = 90 \ 37$		$90 \ 52$

Die bisher besprochenen Formen der aggregirten Krystalle unterscheiden sich von jenen der isolirten nur dadurch, dass an den ersteren das Grundprisma  $\infty P = 141^{\circ}$  bisher nicht beobachtet ward. Doch genügt dieser Unterschied nicht, um beide Varietäten als besondere Species zu trennen, denn einerseits ist sicher volle Isomorphie vorhanden, anderseits sind (vergl. später) deren optische Eigenschaften gleich.

Aeltere Beobachtungen. Morphologische Daten sind bisher veröffentlicht worden von Haidinger, Levy und dem Autor. Letzterer hat 1873 auf Grund seiner ersten Messungen ein triklines Parametersystem mit  $a : b : c = 2,1928 : 1 : 1,1463$  angegeben. Der Unterschied dieser Zahlen gegen die hier begründeten Werthe ( $2,82 : 1 : 1,53$ ) ist durch Veränderung der Flächenbezeichnung hervorgerufen. Da die frühere Pyramide (414) jetzt zweckmässiger mit (434) bezeichnet wird, so sind die älteren Angaben äquivalent mit  $2,92 : 1 : 1,52$  und in genügender Uebereinstimmung mit dem definitiven Parametersystem. Ebenso differiren auch die früheren Winkelangaben nur unbedeutend von den hier angeführten.

1873			1879		
$ac = 94^{\circ} 0'$			$ac = 94^{\circ} 0'$		
$ab = 94 \ 24$			$ab = 90 \ 40$		
$af = 66 \ 40$	$f = (110)$		$aN = 66 \ 44$	$N = (540)$	
$cf = 89 \ 9$			$cN = 89 \ 8$		
$a\pi = 70 \ 44$	$\pi = (111)$		$a\chi = 70 \ 36$	$\chi = (43\bar{4})$	
$c\pi = 51 \ 48$			$c\chi = 51 \ 57$		
$b\pi = 43 \ 39$			$b\chi = 44 \ 6$		

Die älteren Angaben von Levy sind mit meinen Untersuchungen in

Einklang und verständlich. Levy und ihm folgend Dufrenoy\*) sagen: »Prisme rhomboidal oblique sous l'angle de  $144^{\circ}$ . L'incidence des faces de la modification  $d$  est de  $117^{\circ} 30'$  et celle de chacun d'elles sur la face  $h'$  est de  $123^{\circ} 30'$ .« Es ergibt sich hieraus:

Levy-Dufrenoy:	Schrauf:
$mm = 144^{\circ}$	$Mm = 144^{\circ} 4'$
$dd = 117^{\circ} 30' = 62^{\circ} 30'$	$\omega\Omega = 64^{\circ} 55'$
$hd = 123^{\circ} 30' = 56^{\circ} 30'$	$a\omega = 57^{\circ} 29'$

Die Pyramide  $d$  Levy entspricht nach Zeichnung und Zone unserem  $\omega(342)$ ; legt man diesen Index zu Grunde, so folgt aus Levy's Angaben das Parametersystem  $a : b : c = 2,824 : 1 : 1,586$ , welches in kaum erwarteter Weise mit den hier entwickelten Zahlen ( $2,825 : 1 : 1,523$ ) übereinstimmt.

Diese Angaben von Levy wurden bisher — selbst von den französischen Fachgenossen — ignoriert; und statt derselben die ungenügenden Winkel von Haidinger aufgeführt. Letztere entfernen sich so sehr von der Wahrheit, dass jeder Krystall von vornherein als eine von Lunnit verschiedene Species bezeichnet werden müsste, welcher mit Haidinger stimmende Zahlen liefern würde. Zwar ist die von Haidinger\*\*) gegebene Figur annähernd mit Lunnitformen in Einklang zu bringen, allein die dazu gehörenden Winkel zeigen Differenzen von  $9^{\circ}$ — $10^{\circ}$  gegen die Wirklichkeit.

Haidinger-Miller***)	$\mathcal{A}$	Schrauf
$pp = 62^{\circ} 44'$ $p = 111$	$16'$	$\omega\Omega = 64^{\circ} 55'$ (342)
$bp = 58^{\circ} 54'$	$28$	$b\omega = 58^{\circ} 26'$
$ap = 68^{\circ} 20'$	$10^{\circ} 54'$	$a\omega = 57^{\circ} 29'$
$cp = 39^{\circ} 22'$	$9^{\circ} 14'$	$c\omega = 48^{\circ} 36'$

Den Winkel  $pp$  (unser  $\omega\Omega$ ) und  $\infty P$  hat Haidinger — man erkennt dies aus den Differenzen — wahrscheinlich gemessen; zur Berechnung aller übrigen hingegen jedenfalls irrige Daten benutzt. Das Resultat ist daher auch unrichtig, und in der Literatur nicht weiter zu beachten.

Optische Merkmale. Eine grössere Anzahl früher gemessener Krystalle wurde theils geschliffen, theils direct unter dem Stauromikroskop geprüft. Hierbei war es vor Allem wichtig zu constatiren, ob ein Unterschied existire in den optischen Eigenschaften der aggregirten und isolirten Krystalle. Allein ein solcher fehlt, und die Lage der Hauptschwingungsrichtungen und die Axenfarben sind in beiden Varietäten gleich.

\*) Levy, Descr. III. 52. pl. 62. Dufrenoy, Min. 2. Ed. III. 377.

\*\*) Haidinger, Min. Edinburg 1825, Fig. 71.

\*\*\*) Des Cloizeaux, Nouv. Recherch. hat die Miller'schen Daten um einige Minuten geändert; ganz nebensächlich gegenüber Differenzen von  $10^{\circ}$  Graden.

Als Mittel zahlreicher Messungen ergab sich das optische Schema \*) für die Ebene (010):

$$(100) \text{ c}\alpha = 68,5 \qquad (100) \text{ c}\beta = -21,5$$

Die Bissectrix ist circa normal zu dem Doma  $t(101)$ , während die mittlere Elasticitätsaxe  $\beta$  ungefähr den Körperwinkel  $\alpha\omega$  halbirt (vergl. Fig. 6). Als Beispiele für die Uebereinstimmung der Eigenschaften isolirter und aggregirter Krystalle und überdies verschiedener Fundorte wähle ich die Aufschreibungen über Platten parallel (010) von

Ehl 5 (isolirt. Kryst.)		Rheinbreit. 7 (Aggreg. Kryst.)	
Körperfarbe smaragdgrün		smaragdgrün	
Normale $a'$	254°	Normale $a$	225°
Hpt. Schwing. $\beta$	230	Hpt. Schw. $\beta$	247
Axenfarbe $\beta$	gelbgrün	Axenfarbe $\beta$	gelbgrün
Normale $\omega \Omega$	199	Hauptschw. $\alpha$	157
Hauptschw. $\alpha$	320 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	Axenfarbe $\alpha$	blaugrün
Axenfarbe $\alpha$	blaugrün	Normale $c$	137 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
$a'(100) : \alpha = -69\frac{1}{4}^\circ$		$a(100) : \alpha = 68$	

Die Nüancen der Axenfarben sind für beide Varietäten vollkommen gleich.

Einige Platten, parallel (100) geschliffen, wurden untersucht, um die Lage der Bissectrix gegen die Zone der scheinbaren Symmetrie (100) (001) festzustellen. Die beste Platte (Nr. 23 Rheinbreitbach) ergab eine maximale Differenz von 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° der betreffenden Vibrationsrichtung gegen diese Zone (d. i. gegen die verticale Kante  $a|m$  oder die Normale auf  $c(001)$ . Der Sinn der Neigung der Schwingungsrichtung, ob dieselbe gegen (010) oder gegen (010) abgelenkt ist, liess sich nicht feststellen, denn alle diese relativ grösseren zum Verschleifen tauglichen Krystalle haben ganz raue, matte zu genauen Messungen unverwendbare Flächen.

Auch diese Platten parallel (100) zeigen Dichroismus und zwar ist die Axenfarbe für Schwingungen parallel der Krystallaxe  $Y$  (circa parallel  $c$ ) tief blaugrün.

Die Axenfarben des Lunnit sind also für Schwingungen:  
parallel  $c$  tiefblaugrün;  $\alpha$  blaugrün;  $\beta$  gelbgrün.

Chemische Versuche. Meine eigenen Analysen, so wie die Discussion der Resultate anderer Autoren, lassen übereinstimmend erkennen, dass die einzelnen Lunnitvarietäten keine gleiche Zusammensetzung haben. Sie sind vielmehr Mischungen mit wechselndem Mengenverhältniss der drei \*\*) constituirenden Molecule  $\text{P}$  Phosphorochalcit =  $\text{Cu}_6 \text{P}_2 \text{H}_6 \text{O}_{14}$ ;

\*) Des Cloizeaux, Nouv. Rech. sagt: »Bissectrix . . faisant des angles 107° 0' avec une normale à  $h'$ . Nach ihm also 73°.

\*\*) Im Nachfolgenden werden die 3 Buchstaben  $\text{P}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{E}$  zur kürzeren Bezeichnung der Constitution verwendet. Deren Procentverhältniss siehe S. 4.

Ⓓ Dihydrat =  $Cu_5 P_2 H_4 O_{12}$ ; und Ⓔ Ehlit =  $Cu_5 P_2 H_6 O_{13}$ . Man könnte deshalb diese Phosphorkupfererze mit den Plagioklassen vergleichen; und wird es dann auch begreiflich finden, dass die morphologischen Eigenschaften weit geringere Schwankungen zeigen, als die chemischen Zahlenwerthe.

Zu meinen Analysen wurden die folgenden 3 Varietäten benutzt:

- 1) Krystalle (aggregirte Varietät) Rheinbreitbach
- 2) graugrüne, milde, blättrig, Ehl
- 3) Pseudomalachite von Nischne Tagilsk und Libethen.

Der Gang der Untersuchung war der folgende: Das lufttrockene Pulver verlor im Exsiccator wohl nur unwägbare Spuren von Feuchtigkeit; der Gleichheit wegen sind aber alle Zahlen auf über Schwefelsäure getrocknete Substanz bezogen. Durch langsam gesteigertes Erhitzen bis zur Rothgluth wurde der constante Glühverlust ermittelt und als Wasser in Rechnung gestellt. Zu bemerken wäre, dass dieser Glühverlust keinesfalls kleiner als der Wassergehalt sein kann; eher wäre der entgegengesetzte Fall möglich wegen eventueller Desoxydation eines Theiles von  $CuO$  zu  $Cu_2O$ . Durch Eindampfen der salzsauren Lösung ward  $SiO_2$  abgeschieden; diese mit Fluorammon geprüft. Kupfer als  $Cu_2S$  gewogen. Eisen als Schwefeleisen abgeschieden, als  $Fe_2O_3$  gewogen, doch als  $FeO$  in Rechnung gestellt. Schliesslich, um einem eventuellen Arsensäureverlust vorzubeugen — das Magnesiaphosphat sehr sorgsam geglüht. Letzteres auf Eisen und Arsen geprüft, ergab für beide Stoffe nur unwägbare Spuren. Mit einer einzigen Ausnahme (siehe Nischne Tagilsk) beziehen sich die Zahlen jeder Analyse auf Eine ungetheilte Originalportion.

#### A. Krystallinische Varietäten (Dihydrate).

I. Rheinbreitbach. Halbkuglige Aggregate, deren äussere Parthie schwärzlich grüne Krystalle (der Form  $acn$ ), den centralen Kern hingegen gleichgefärbte halbkrySTALLisirte, glasglänzende, concentrisch verlaufende Lamellen bilden. Die schwärzliche Oberflächenfarbe ist an zersplittertem Material nicht mehr wahrnehmbar, dasselbe ist halbdurchsichtig, homogen, smaragdgrün. Nur die Krystalle und die unmittelbar anliegende Zone der halbkrySTALLisirten Lamellen, welche alle noch Spuren von rudimentär entwickelten Flächen zeigen, wurden zur Analyse verwendet. Das Centrum aller dieser Kugeln von Rheinbreitenbach bildet eine mehr (amorphe) körnige Masse; diese wurde hier sorgsam ausgeschieden.

Subst. = 0,7778 Gr. Volumgewicht 4,309.

Glühverlust bis  $2000^{\circ}C$ . gleich Null. Bei Dunkelrothgluth 6,62%, bei heller Rothgluth 6,76%.

	% beob.	Aeq.	Aeq.	gerechn. %
<i>Cu O</i>	69,25	20,762	24	69,55
<i>Fe O</i>	0,49	0,062		
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	23,86	4	4	23,69
<i>H<sub>2</sub> O</i>	6,76	8,964	9	6,75
	100,06		3 $\mathfrak{D}$ + 1 $\mathfrak{P}$ = 4 $\mathfrak{D}$ + ( <i>Cu H<sub>2</sub> O<sub>2</sub></i> )	

Nimmt man blos Rücksicht auf die Zahlen dieser Analyse, so kann mit gleicher Berechtigung aus derselben gefolgert werden: 1) die Substanz besteht aus 3 Moleculen Dihydrat und 1 Theil Phosphorochalcit — oder 2) der Substanz Dihydrat wäre etwas überschüssiges Kupferhydroxyd beigemengt. Die Analyse liefert aber trotzdem das eine sichere Resultat, dass die krystallisirten Massen von Rheinbreitbach wesentlich eine dem Dihydrat ähnliche Constitution besitzen.

II. Ehl. Von einer etwas grösseren lichtgraugrünen Halbkugel dieses bekannten Vorkommens (U. M. 4368) wurde zur Analyse die oberste Schichte verwendet, welche sehr weich, mürbe, zerfallend, concentrisch fasrig ist. Der centrale grünere, härtere Kern, sowie der mitvorkommende Chalcedon ward sorgsam ausgesondert. Schon beim Lösen scheiden sich Flocken\*) von Kieselsäure aus. Die durch Eindampfen und Glühen als feinstes Pulver erhaltene *Si O<sub>2</sub>* hinterlässt mit Fluor behandelt keinen Rückstand. Die Kieselsäure ist daher nicht als Gangquarz, sondern als chemisch gebundene *Si O<sub>2</sub>* — Chrysocolla (*Cu H<sub>2</sub> Si O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> O*) bildend — in Rechnung zu stellen.

Substanz: 0,6625 Gr. Vol. G. = 4,1024.

Glühverlust bei 200° C. = 0,454%; bei Dunkelrothgluth 7,487, Hellrothgluth 7,592 %.

beobachtet — (*Chrysocolla* aus *Si O<sub>2</sub>*); = Rest

<i>Cu O</i>	66,97	3,99	62,98
<i>Fe O</i>	0,30		0,30
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	22,07		22,07
<i>Si O<sub>2</sub></i>	3,04	3,04	
<i>H<sub>2</sub> O</i>	7,59	4,80	5,79
	99,94		91,14

\*) Schon Bergmann (Leonhard, Jahrbuch 1858, pag. 192) erwähnt, dass alle diese lichten Ehlitkugeln beim Lösen weisse seidenglänzende Schüppchen geben, die er als *Si O<sub>2</sub>* an etwas *Mg O* gebunden annimmt. Er konnte dieselben weder wägen noch genauer untersuchen, bemerkt jedoch, dass deren Quantität beträchtlich ist. Ferner vermuthet er bereits, dass Ehlit ein Umwandlungsproduct ist, und dass dessen grösserer Wassergehalt durch die Existenz dieser Schüppchen bedingt sei.

Bergmann hat ferner Vanadin nachgewiesen. Im vorliegenden Falle war keine Spur von Vanadin aufzufinden. Möglich, dass sich diese Angabe Bergmann's auf die eigenthümlich gelbgrünen, intensiv gefärbten halbkugeligen Varietäten von Ehl bezieht, welche seltener vorkommen und die mir nicht zur Verfügung standen.

Letztere Zahlen, auf 100 reducirt, stimmen vollkommen mit Dihydrat.

	reduc. % beob. :	Aeq.	Aeq. :	gerechn. : %
<i>Cu O</i>	69,40	5,102	5	69,04
<i>Fe O</i>	0,33	0,027		
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	24,22	1	1	24,69
<i>H<sub>2</sub> O</i>	6,35	2,068	2	6,26
	<u>100</u>			

Diese mürben blättrigen Massen lichtgraugrüner Farbe von Ehl sind der Analyse zufolge Umwandlungsproducte von Dihydrat, welche entstanden sind durch Einwirkung einer Kieselsäurelösung. Diese hat Auflockerung, partielle Zersetzung und Chrysocollabildung hervorgerufen. Auch das relativ geringe Volumgewicht lässt Beimengung dieses letztgenannten, specifisch leichten Minerals, vermuthen. Zahlreiche Vorkommnisse des Lunnit von Ehl zeigen diesen mit jüngeren Chalcedonschichten bedeckt. Kieselsäure war also thatsächlich noch nach dem Festwerden des Kupferphosphates im gelösten Zustande vorhanden, wie dies die obige Hypothese verlangt. Während die scharfen ebenflächigen Krystalle (vgl. früher pag. 5) der Einwirkung der Kieselsäurelösung widerstanden, fielen hingegen die blättrigen Massen, welche zahlreiche Angriffspunkte darboten, der Zersetzung durch dieselbe anheim.

#### B. Amorphe Massen. Pseudomalachite.

Die dem Malachite durch ihre Farbe, Glaskopfstructur und concentrisch schaligen Bau ähnlichen Lunnitmassen von Libethen und Nischne Tagilsk müssen auf Grund der nachfolgenden Analysen als Mischungen von Dihydrat mit Phosphorochalcit und Ehlit bezeichnet werden.

III. Nischne Tagilsk (U. M. 4704), malvengrün bis lichtgraugrün, verstecktfasrig bis körnig; fein concentrische schalige Structur, die Schalen durch schwache Farbenüancirung bemerkbar, doch mechanisch nicht trennbar. Das Material möglichst homogen.

Substanz 0,8467 Gr. Volumg. = 4,175. Der Glühverlust ward an einer separaten gleichen Quantität bestimmt und fand sich etwas höher, als der Wassergehalt (7,75) gerechnet aus *Cu O* und *P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>*. Es stimmt diess überein mit der anfangs gemachten Voraussetzung (vergl. pag. 12), dass der Glühverlust nicht kleiner als der Wassergehalt sein kann.

Glühverlust bei 200° = 0,175 %, bei Rothgluth 8,09 %.

	% beobacht.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
<i>Cu O</i>	69,02	15,944	16	69,028
<i>P<sub>2</sub> O<sub>5</sub></i>	23,23	3	3	23,147
<i>H<sub>2</sub> O</i>	(7,75)	(7,905)	8	7,824
	8,09	8,242		
	<u>(100) 100,34</u>		<u>(P + Q + R)</u>	

Die Zusammensetzung dieses Pseudomalachits entspricht genau einer Mischung der drei Molecüle Phosphorochalcit, Dihydril, Ehlit. Wir werden im nachfolgenden Paragraphen sehen, dass die ähnliche Analyse Hermann's zu der Mischung (2  $\mathfrak{D}$  +  $\mathfrak{P}$  +  $\mathfrak{E}$ ) führt. Man könnte vermuthen, dass hier nicht Mischungen, sondern mechanische Gemenge vorliegen, da ja die Massen concentrisch-schalige Zusammensetzung haben. Allein die Substanz der verschiedenen Schalen ist in Farbe, Textur so wenig variirend (von einzelnen dunklen Lagen absehend, die leicht entfernt werden können), dass eine mechanische Scheidung etwa in drei von einander differente Substanzen ganz unmöglich ist.

IV. Libethen. Ringsumgeschlossene Kugel, auf Quarz und von letzterem gangförmig durchzogen (U. M. 577). Glaskopfstruktur, aussen vollkommen glatt tiefsmaragdgrün, im Innern sehr fein concentrisch-schalig, smaragdgrün etwas ins gräulichgrün, die Schalen durch schwache Farbentäncirung angedeutet. Die Schalen sind concentrisch feinfasrig und fest mit einander verwachsen.

Durch Abdampfen keine  $\text{SiO}_2$  erhalten. Der angeführte Gangquarz betrifft einige (1 Milligr. Gewicht) beim Aussuchen übersehene Splitter.

Substanz 0,9053 Gr. Volum. 4,1556.

Glühverlust bei  $200^\circ \text{C.} = 0,209\%$ ; bei Dunkelrothgluth  $7,942\%$  Hellrothgl.  $8,049\%$ .

	beobacht. %	Aeq.	Aeq.	gerechn. %
Quarz	0,44	—		
$\text{CuO}$	69,44 = 69,46	39,042	39	69,580
$\text{FeO}$	0,22 = 0,22	0,137		
$\text{P}_2\text{O}_5$	22,46 = 22,26	7	7	22,333
$\text{H}_2\text{O}$	8,02 = 8,06	19,995	20	8,087
	<u>99,62</u>	<u>100,00</u>		
			<u>4 <math>\mathfrak{P}</math> + 2 <math>\mathfrak{E}</math> + <math>\mathfrak{D}</math></u>	

Den Zahlen der Analyse zufolge ist die untersuchte Substanz eine Mischung von 4 Phosphorochalcit mit zwei Ehlit und einem Dihydril, trotzdem dass das ausgesuchte Material so homogen als überhaupt möglich gewählt war. Aber nicht bloß meine Analysen, sondern auch solche von anderen Autoren weisen auf Mischungen hin.

Aus meinen Analysen I—IV folgt das Resultat: die krystallinischen und krystallisirten Varietäten nähern sich in ihrer Zusammensetzung dem Dihydril, während die amorphen Massen wechselnde Mischungen von  $\mathfrak{P}$ ,  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{D}$ , sind. In den ersteren scheint das Molecül Ehlit zu fehlen, während an den amorphen Massen ein bei niedriger Temperatur ( $200^\circ \text{C.}$ ) eintretender Wasserverlust beobachtet ward, welcher Verlust auf die Existenz von Krystallwasser (also Ehlit) gedeutet werden könnte.

Als ferneres Resultat wäre hervorzuheben, dass es unrichtig ist, aus

dem bestimmten Wassergehalte allein einen Schluss auf die Constitution der Probe zu ziehen; einer ähnlichen Täuschung habe ich mich selbst noch 1873 hingegeben. Alle Pseudomalachite haben einen Wassergehalt von nahe an 8%, stimmen aber trotzdem im Kupfer- und Phosphorsäuregehalt nicht mit der Constitution des reinen Phosphorochalcits ( $Cu_6P_2H_6O_{14}$ ).

Discussion der Analysen anderer Autoren\*). Zu ähnlichen Resultaten, wie die obenerwähnten, gelangte auch 1846 Hermann. Nach ihm sind die Lunnitkrystalle Dihydrat, die amorphen Massen Mischungen.

Hermann giebt (l. c. pag. 179) ausdrücklich an, dass sich seine Analyse auf wahre Krystalle (der Form  $aMc$ ) bezieht, welche ( $D = 4,40$ ) dunkelsmaragdgrün sind. In der übrigen Literatur findet sich keine weitere Angabe, welche mit präzisen Worten die Verwendung von Krystallen angiebt. Ja selbst blättrige krystallinische Massen scheinen überaus selten verwendet worden zu sein, denn eine gewissenhafte Prüfung aller den Analysen beigefügten Beschreibungen lässt krystallinisches Material nur bei Arfvedson und Kühn (Kupferdiaspor) vermuthen. Bezüglich des Materials von Arfvedson sagt Berzelius (Jahresber. 4, 143): »die von Arfvedson analysirte Probe von Rheinbreitbach enthielt Theile . . . . die sich geschwärzt hatten.« Diess stimmt nur mit den halbkrySTALLisirten Varietäten dieses Fundortes. Kühn erwähnt anderseits, dass sein angeblich von Libethen stammendes Material strahliges Gefüge hatte.

Und diese drei auf krystallinisches Material sich beziehenden Analysen stimmen mit Dihydrat, ähnlich wie meine Analyse I.

	Hermann Nischne T. Kryst.	Arfvedson Rheinbreitbach	Kühn Libeth.	Dihydrat
$CuO$	68,24	68,20 = 68,98	69,61	69,04
$P_2O_5$	(25,30)	24,70 = 24,98	24,13	24,69
$H_2O$	6,48 { 6,28 6,69	5,97 = 6,04	(6,26)	6,26
	100	98,87 100	100	

Die Unregelmässigkeit in der Zusammensetzung der amorphen Massen hat bereits Hermann bewogen, dieselben als Mischungen anzusehen. Er sagt l. c. pag. 181: »sie seien eine Verbindung von gleichen Atomen Dihydrat und Ehlit«. In dieser beschränkten Form  $\mathfrak{D} + \mathfrak{E}$  genügte die Annahme nicht. Denn nicht blos meine eigenen und fremde Analysen zeigen Phosphorochalcit als wesentlichen Bestandtheil, sondern es giebt auch Beobachtungen, die auf eine Mischung von  $\mathfrak{P}$  und  $\mathfrak{E}$  hindeuten. Die Analyse Hermann's (Nischne Tagilsk) führt zu  $2\mathfrak{D} + \mathfrak{P} + \mathfrak{E}$  (ich fand oben

\*) Bei der Besprechung dieser Analysen habe ich es möglichst vermieden, Zweifel über deren Richtigkeit zu äussern, obgleich in einzelnen Fällen begründete Bedenken obwalten. Mein Hauptaugenmerk war nur auf die Folgerungen gerichtet, zu denen diese Analysen, wenn sie richtig sind, führen.



Ⓕ + Ⓓ + Ⓔ); jene von Kühn zu 2Ⓕ + Ⓔ; die von Heddle zu 2Ⓔ + Ⓕ, schliesslich jene von Wendel zu 4Ⓔ + Ⓕ. In allen diesen Fällen wurden amorphe Lunnite (Pseudomalachite) untersucht.

Hermann: Nischne Tagilsk.  $D = 4,25$ .

	% beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
$CuO$	68,75	20,708	24	69,32
$P_2O_5$	(23,75)	4	4	23,54
$H_2O$	7,50	9,964	10	7,45
	<u>100</u>		<u>2Ⓓ + Ⓕ + Ⓔ</u>	

Kühn Rheinbreitbach. Prasin \*).

	% beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
$CuO$	68,74 = 69,54	17,43	17	69,656
$P_2O_5$	24,52 = 24,76	3	3	24,984
$H_2O$	8,64 = 8,73	9,5	9	8,360
	<u>98,90</u> <u>100</u>		<u>2Ⓕ + Ⓔ</u>	

Heddle; Cornwall.

	% beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
Gangquarz	0,48			
$CuO$	68,43 = 68,56	16,084	16	68,360
$P_2O_5$	22,73 = 22,88	3	3	22,923
$H_2O$	8,51 = 8,56	8,862	9	8,717
	<u>99,85</u> <u>100</u>		<u>Ⓕ + 2Ⓔ</u>	

Wendel (Rammelsb. Min. Ch. II. pag. 326)

	% beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
$CuO$	68,05 = 67,75	25,947	26	67,840
$P_2O_5$	23,45 = 23,35	5	5	23,324
$H_2O$	8,94 = 8,90	15,040	15	8,869
	<u>100,44</u> <u>100</u>		<u>Ⓕ + 4Ⓔ</u>	

Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlasst mich, schliesslich auch jener Analysen ausführlicher zu gedenken, welche gewöhnlich als Beweise gelten für die Annahme, dass Phosphorkupfererz die Constitution  $Cu_6P_2H_6O_{14}$  (Ⓕ) habe. Es sind dies die Analysen von Bergmann (Ehl) mit  $CuO = 69,97$ ; von Rhodius (Rheinbreitbach) mit  $CuO = 70,8$ ; von Church (Libethen)  $CuO = 74,16$ ; und schliesslich von Kühn (Hirschberg) mit  $CuO = 74,73$ . Die Discussion der drei letztgenannten

\*) Annal. d. Chemie **51**, 427. Hier ist ein Mittel dreier Analysen angeführt. Die directen Zahlen waren:

$CuO$	68,92	68,44	68,87
$P_2O_5$	22,03	24,11	24,41
$H_2O$	8,38	8,95	8,59

Analysen lehrt aber, dass diesen Autoren kein reines Kupferphosphat vorlag, sondern dass dieses noch überschüssiges  $\text{Cu}(\text{HO})_2$  oder  $\text{CuO}$  enthielt. Hier die vergleichende Rechnung.

Church: Libethen.

	%	beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
$\text{CuO}$	74,46	= 74,44	42,966	43	74,570
$\text{P}_2\text{O}_5$	49,63	= 49,71	2	2	49,693
$\text{H}_2\text{O}$	8,82	= 8,85	7,090	7	8,737
	99,64	100		$2\text{P} + \text{CuH}_2\text{O}_2 = 2\text{D} + 3\text{CuH}_2\text{O}_2$	

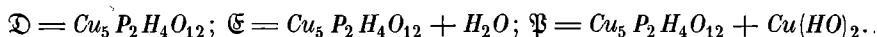
Rhodus: Rheinbreitbach.

	%	beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
$\text{CuO}$	70,8	= 71,08	34,03	34	71,154
$\text{P}_2\text{O}_5$	20,4	= 20,48	5	5	20,524
$\text{H}_2\text{O}$	8,4	= 8,44	16,24	16	8,325
	99,6	100		$5\text{P} + \text{CuH}_2\text{O}_2$	

Kuhn: Hirschberg \*).

	%	beob.	Aeq.	Aeq.	gerech. %
$\text{CuO}$	71,73		36,88	37	71,727
$\text{P}_2\text{O}_5$	(20,87)		6	6	20,802
$\text{H}_2\text{O}$	7,40		16,79	17	7,471
				$5\text{P} + \text{D} + 2\text{CuO}$	

Diesen Analysen zufolge würde es Lunnitvarietäten geben, die neben dem gebundenen Kupferhydroxyd noch überschüssiges  $\text{CuH}_2\text{O}_2$  oder  $\text{CuO}$  und zwar in wechselnder Menge enthielten. Diese Thatsache könnte zu der für heute noch sehr gewagten Hypothese verleiten, dass Phosphorochalcit selbst aus dem Molecule Dihydrat mehr überschüssigem  $\text{Cu}(\text{HO})_2$  besteht. Eine solche Hypothese würde den wesentlichen Vortheil haben, die drei Typen auf ein constantes Kupferphosphatmolecul Dihydrat zu reduciren; denn es ergäbe sich



Auf das Nebeneinander-Vorkommen des Phosphats und Kupferoxydes an den Handstücken hat bereits Hermann aufmerksam gemacht. In der That existiren solche leicht ausscheidbare schwarze Zwischenschichten bei einzelnen Varietäten; ob diese das Resultat der obigen drei Analysen beeinflussen haben, lässt sich aus den Angaben dieser Autoren nicht erkennen.

Dass sich im Lunnit durch Wasserabgabe  $\text{Cu}(\text{HO})_2$  in  $\text{CuO}$  verwandle, darauf hat Berzelius hingewiesen. Die oberflächliche Schwärzung einzelner Lunnite versuchte er hierdurch zu erklären (vergl. pag. 16). Aber

\*) Hier muss noch hervorgehoben werden, dass (vergl. Annal. der Chemie **34**, 218) Kuhn 7,37% Muttergestein (Brauneisen, eventuell Kupferschwärze haltend) erst nachträglich abrechnete. Eine zweite Analyse ergab nur 69,58%  $\text{CuO}$ .

nur die einzige Analyse von Kühn (siehe neben) lässt ziffermässig das Vorhandensein von  $CuO$  erkennen, während in allen übrigen Fällen das zur Bildung der Molecüle  $CuH_2O_2$  nöthige  $H_2O$  durch die Wage nachgewiesen werden konnte.

Aus der grossen Anzahl von Analysen des Lunnit bleibt schliesslich nur die einzige von Bergemann (Ehl), welche genau mit der Zusammensetzung des Molecüls Phosphorochalcit stimmt. Es ist aber anderseits gerade diese Analyse ausgezeichnet durch den grossen Arsengehalt ( $As_2O_5 = 1,78\%$ ), welchen kein anderer Autor in gewogenen Mengen angiebt, und dessen Vorhandensein Hermann direct negirt.

Uebersicht der Resultate. In der Lunnitgruppe existiren charakteristische Unterschiede zwischen den Eigenschaften der amorphen und krystallisirten Varietäten: 1) Bezeichnet man die Molecüle  $Cu_6P_2H_6O_{14}$ ,  $Cu_5P_2H_6O_{13}$ ,  $Cu_5P_2H_4O_{12}$  mit Phosphorochalcit, Ehlit, Dihydril, so sind aus diesen in binärer oder ternärer Combination und mit wechselndem Mischungsverhältniss die meisten amorphen Massen zusammengesetzt. Sie zeigen schon bei  $200^\circ C.$  einen wägbaren Glühverlust; haben  $D = 4,2$ , nierenförmige, concentrisch schalige Structur und gleichen so vollkommen dem Malachit, dass ihnen der Name Pseudomalachit gebührt. 2) die lichtgraugrünen strahligfasrigen mürben ( $H = 2$ ,  $D = 4,10$ ) Vorkommnisse von Ehl sind zersetzte Dihydrile und enthalten Kupfersilicat. Solchen zersetzten Varietäten kann der Vulgarname »Ehlit« gegeben werden. Für andere Varietäten dieses Fundortes ward von Bergemann ein Gehalt an As oder Va angegeben. 3) Mit der Zunahme des Wasser- und Kupfergehaltes nimmt die Krystallisationsfähigkeit des Kupferphosphates ab, wie das Vorkommen von schön krystallisirtem Libethenit auf amorphem Pseudomalachit deutlich zeigt. 4) Die krystallisirten Lunnitvarietäten haben den relativ kleinsten Wassergehalt und das grösste Volumgewicht  $D = 4,4$ , bestehen in überwiegender Menge aus Dihydril und zeigen bei  $200^\circ C.$  keinen Glühverlust. Ihnen sollte deshalb die von Hermann vorgeschlagene Vülgarbezeichnung »Dihydril« bleiben. 5) Von diesen krystallisirten Varietäten sind theils isolirte, theils kuglig aggregirte Krystalle vorhanden, welche in Winkeln und optischen Merkmalen übereinstimmen. Sie unterscheiden sich nur im morphologischen Habitus. Erstere sind flächenreicher,  $\infty P$  und Pyramiden herrschen vor ( $Mm = 144^\circ 1'$ ,  $ax = 62^\circ 15'$ ,  $aw = 57^\circ 29'$ ,  $bw = 58^\circ 26'$ ), während bei den letzteren die Basisfläche ( $ac = 89^\circ$ ) und  $\infty \tilde{P} \frac{3}{4}$  dominirt.

### Libethenit.

G. Rose hat 1837 in seinem Werke: »Reise nach dem Ural« hervor gehoben, dass eine erneute Untersuchung des Libethenits wünschenswerth sei. Dass sich bis jetzt kein Fachgenosse dieser Arbeit unterzog, verschul-

dete wohl die irrige Meinung, es könne die einfache Libethenitform kein dankbares Feld für morphologische Studien sein.

Seit den diesbezüglichen Arbeiten von G. Rose\*) werden in allen Mineralogien für Libethenit jene Winkel angeführt, welche der genannte Autor an Krystallen des Fundortes Libethen beobachtete. Fast vollkommen ignoriert werden die älteren Angaben von Leonhard, Mohs, Phillips, sowie auch jene Messungen, welche Rose selbst an Krystallen vom Fundorte Nischne-Tagilsk durchführte. Und doch existirt zwischen diesen diversen Angaben eine Differenz von circa 3 Graden ( $92^{\circ} 20'$ ;  $95^{\circ} 24'$  G. Rose), eine Grösse, welche man weder auf Beobachtungsfehler zurückführen, noch ignoriren kann. Zweierlei Erklärungsgründe bieten sich dar: 1) Die Differenz der Winkel wäre verursacht durch eine verschiedene chemische Zusammensetzung des sogenannten Libethenits verschiedener Fundorte. So sagt G. Rose 1837: »Es wäre möglich, dass die Krystalle vom Ural eine neue Species bilden würden«. 1833. »Wahrscheinlich haben Phillips und Mohs ganz andere Krystalle gemessen, als die des phosphorsauren Kupfers von Libethen, von welchem Fundorte die von mir untersuchten Krystalle ohne Zweifel waren«. 2) Ein zweiter Erklärungsgrund für die Differenz der Winkel kann gesucht werden in der Hypothese, dass der morphologische Bau des Libethenits complicirter ist, als man meist anzunehmen geneigt ist.

Diese zweite Hypothese wird durch die nachfolgende Untersuchung bestätigt. Es zeigte sich, dass die Differenz der Winkel nicht vom Fundorte abhängig ist, indem auch Krystalle einer Localität, hier Libethen, Zahlen lieferten, welche sowohl mit den Angaben Rose's für Nischne Tagilsk, als auch mit seinen für Libethen geltenden, übereinstimmen.

Zwei Fragen, die nicht blos für diese Species, sondern allgemein morphologische Wichtigkeit haben, verlangten bei dieser Untersuchung eine Beantwortung.

Wie viel Messungen sind nöthig, um eine Combination als trimetrisch zu erkennen?

Sind die Erscheinungen der sogenannten hypoparallelen Krystall-einigung ganz willkürlich auftretend, oder durch vicinale Flächen inducirt? Oder sind sie durch die Annahme eines complicirten Zwillingsaufbau aus weniger symmetrischen Krystallmoleculen erklärbar?

Wenn vicinale Flächen auftreten, so ist eine Entscheidung nöthig zwischen den zwei Annahmen: complicirte Flächenindices bei einfachem Parameterverhältniss, oder einfache Indices, aber asymmetrisches Krystallsystem. Welche dieser Hypothesen entspricht in jedem einzelnen Falle dem wahren molecularen Gefüge des Minerals?

\*) 1833, Elem. d. Kryst. 163. — 1837. Reise im Ural, I. 316.

**Vicinalen Flächen. Beispiele.** Das untersuchte Material stammt von ausgezeichneten Stufen des Fundortes Libethen, welche unser Museum besitzt. Die Originalkrystalle sind ebendasselbst mit ihren Nummern deponirt. An diesen Exemplaren konnte von den bekannten Formen nur die von Miller mit dem Buchstaben *t* bezeichnete Fläche nicht wieder aufgefunden werden. Statt derselben wurde die benachbarte  $\delta(10\bar{3})$  beobachtet. Die Pinakoide  $a(100)$  und  $b(010)$  sind nur untergeordnet und schlecht messbar entwickelt. Die Träger der Gestalt bilden die Formen *m*, *e*; namentlich letztere dominirt; wie aus den Zeichnungen (Fig. 7 und 8) zu entnehmen ist. Die Rücksicht sowohl auf diese Gestalten, als auch auf die Entwicklung der vicinalen Flächen war maassgebend für die Wahl der Fläche *e* als Prisma. Da ferner die Nothwendigkeit sich zeigte, positive und negative Quadranten zu unterscheiden, so erhielt die Flächentabelle nachfolgende Anordnung\*):

$$\begin{array}{l|l} a(100) \infty \check{P} \infty (\infty P \infty) & b(010) \infty \bar{P} \infty (\infty \check{P} \infty) \\ c(001) \quad oP & e(110) \infty P \\ \left\{ \begin{array}{l} s(111) \\ \sigma(11\bar{1}) \end{array} \right\} \pm P & \left\{ \begin{array}{l} m(104) \\ M(10\bar{4}) \end{array} \right\} \pm \check{P} \infty (P \infty) \\ \delta(10\bar{3}) \quad \frac{1}{3}\check{P} \infty & \end{array}$$

Die Flächen *e* zeichnen sich durch eine combinatorische Streifung parallel der Kante  $e \mid \sigma$  aus, welche nie fehlt und das beste Erkennungsmittel für diese Form ist. Die Flächen *m* *M* sind fast immer eingebogen, manchmal gekrümmt, absetzend, wie aus mehreren Flächensegmenten bestehend, aber nie gestreift. Die Pyramidenflächen sind sehr schön und treten an den untersuchten Exemplaren in jener Anzahl auf, welche einem trimetrischen Systeme entspricht. Der Habitus der Krystalle ist durchwegs symmetrisch und verräth in keiner Weise die wirklich vorhandenen Deformationen, welche man nur durch Messung auffinden kann.

Meist wird angenommen, dass zur Berechnung eines rhombischen Krystalls bereits zwei Messungen genügen, wenn die Indices der Flächen durch Zonenverband, einzelne Controlmessungen, und durch die Symmetrie des Krystalls bekannt sind. Das nachfolgende Beispiel zeigt, dass auch bei einem scheinbar trimetrischen Krystall, wenn absolute Genauigkeit verlangt ist, die Bestimmung jeder der Unbekannten  $\alpha, \beta, \gamma, a, c; h_i l_i$  (*b* und  $k_i = 1$ ) auf einer genauen Messung basiren muss.

\*) Bisher galten die rhombischen Elemente mit  $aM = am = 46^\circ 10'$ ,  $ae = 54^\circ 56'$ ,  $as = 60^\circ 28'$ ;  $bs = 45^\circ 23'$ ;  $cs = 59^\circ 6'$ . Im Nachfolgenden wird erwiesen werden, dass dem Baue des Krystalles besser die monosymmetrischen Angaben:

$$\begin{array}{llll} am = 46^\circ 9' & aM = 47^\circ 8' & ac = 89^\circ 4' & ae = 54^\circ 56' \\ as = 60 11 & bs = 45 53 & cs = 58 17 & \\ a\sigma = 61 2 & b\sigma = 45 23 & c\sigma = 59 5 & \end{array}$$

entsprechen.

Krystall 10. Aehnlich Fig. 7. Beobachtete Flächen  $e \sigma M$ . Nur  $ee'$  liefert mehrfache Reflexe, welche hier, ohne das Resultat zu tangiren, ganz ignoriert werden können. Es restiren sechs ausgezeichnet reflectirende Flächen von  $M\sigma$ , welche im Raume, wie das nebenstehende Diagramm zeigt, liegen und welche für diesen speciellen Fall auch speciell signirt sind.

$M_1$   
 $\sigma_2 \quad \bar{\sigma}_2$   
 $e \quad (b) \quad \dot{e}^1 \quad (a')$   
 $\sigma_1 \quad \bar{\sigma}_1$   
 $\bar{M}_1$

Dem Zonenverbannde, dem allgemeinen Habitus und einzelnen Messungen zufolge, sollten die Indices dieser Flächen sein  $e(110)$ ,  $e'(\bar{1}10)$ ,  $M'(\bar{1}04)$ ,  $\bar{M}_1(\bar{1}0\bar{1})$ ,  $\sigma_2(111)$ ,  $\bar{\sigma}_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $\sigma_1(11\bar{1})$ ,  $\bar{\sigma}_1(\bar{1}\bar{1}1)$ . Die Berechnung der Messungen zeigt jedoch, dass diese hypothetischen (auf trimetrisches System bezogen) Indices in zwei Fällen ( $\sigma_2\bar{\sigma}_2$ ) bis auf 3% ungenau sind. Geht man von den Indices für  $M\bar{M}_1$  aus, so erhalten die vier Pyramidenflächen die nachfolgenden genauen Indices:

	hypothetisch:	aus Messungen gerechnet:
$\sigma_1$	111	1000 : 1002 : 996
$\bar{\sigma}_1$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{0}\bar{0}\bar{1}$ : 1000 : 996
$\sigma_2$	111	966 : 1015 : 1000
$\bar{\sigma}_2$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{0}\bar{3}\bar{7}$ : 999 : 965

Die Flächen  $\sigma_2\bar{\sigma}_2$  wären also dem Anscheine nach vicinale Flächen. Allein auch diese Hypothese ist nicht zu beweisen. Der Krystall ist übrigens ein Unicum für die Art und Weise, wie die Natur den Beobachter täuscht. Das angestrebte Ziel beim Bau dieses Krystalls war jedenfalls eine möglichst symmetrische Form, combinirt aus den Flächen  $e M \sigma$  mit deren einfachsten Indices  $(110)(104)(111)$ . Dieses Ziel hat scheinbar die Natur vollkommen erreicht. Die oben hervorgehobenen sechs glänzenden Flächen  $M\sigma$  bilden 15 Combinationen und 10 derselben (vergleiche Diagramm), welche diese sechs Flächen wie ein Netz umspannen, stimmen auch »vollkommen« mit trimetrischer Symmetrie, d. i. den Winkeln, welche auf G. Rose basirt sind.

	beobachtet:	rhombisch gerechnet:	$R-B$ .
$M_1 \bar{M}_1$	92° 24'	92° 20'	— 4'
$M_1 \bar{\sigma}_2$	44 37	44 37	0
$\bar{M}_1 \bar{\sigma}_1$	44 37	44 37	0
$\bar{\sigma}_1 \sigma_1$	59 8	59 4	— 4
$\sigma_2 \bar{\sigma}_2$	59 8	59 4	— 4
$\sigma_1 \sigma_2$	64 30	64 48	— 2
$\sigma_1 \bar{\sigma}_2$	90 43	90 46	+ 3
$\bar{M}_1 \sigma_1$	88 24	88 20	— 4
$M_1 \bar{\sigma}_1$	94 36	94 40	+ 4
$M_1 \sigma_1$	135 20	135 23	+ 3
			$\triangle = \pm 2,8$

Unterbricht man die Beobachtungen nach diesen 10 Messungen, so würde man den Krystall für ein ausgezeichnetes trimetrisches Individuum erklären. Wie sehr man sich täuschen würde in dieser Annahme, zeigen die — von den möglichen 15 Combinationen — noch restirenden fünf Winkel (vergl. Diagramm):

	beobachtet:	rhombisch gerechnet:	<i>R—B.</i>
$\bar{\sigma}_1 \sigma_2$	89° 54'	90° 46'	+ 54'
$\bar{M}_1 \sigma_2$	134 28	135 23	+ 55
$\bar{M}_1 \sigma_2$	87 36	88 20	+ 44
$\bar{M}_1 \bar{\sigma}_2$	90 17	91 40	+ 83
$\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_2$	60 34	64 48	+ 77
			$\triangle = + 62,5$

Es sprechen somit 40 Winkel gegen die Hypothese vicinaler Flächen, fünf gegen die Annahme der Grundpyramide selbst. Die Flächen  $\sigma_2 \bar{\sigma}_2$  sind daher keine vicinalen Flächen des Individuum I; sie sind vielmehr wahre Protopyramiden, aber eines Individuums II, welches mit I in geneigter Stellung (Zwillingsstellung vergl. später) verwachsen ist.

Vicinale Flächen in der Zone *amMc* sind relativ häufiger; einzelne Fälle werden im Folgenden kurz erörtert.

Krystall 6, vergl. Fig. 8. Die Säulenflächen *e* gestreift, die Flächen  $\bar{c}(00\bar{1})$ ,  $\bar{m}(10\bar{1})$ ,  $\sigma(11\bar{1})$ ,  $\sigma'(1\bar{1}\bar{1})$  (speciell für diesen Fall so bezeichnet, vergleiche nebenstehendes Diagramm) scharf messbar. Diese eben angeführten Indices entsprechen der scheinbaren Symmetrie, sind aber wie aus den Messungen erhellt für  $\bar{c}\bar{m}$  nur annähernd richtig.

	beobachtet:	rhombisch gerechnet:	<i>R—B.</i>
$\sigma \sigma$	89° 23'	89° 14'	— 9'
$\sigma \bar{m}$	44 39	44 37	— 2
$\sigma' \bar{m}$	44 46	44 37	— 9
$\bar{m} \bar{c}$	44 9	43 50	+ 164
$\bar{c} \sigma$	57 57	59 6	+ 69
$\bar{c} \sigma'$	57 58	59 6	+ 68
$\bar{c} \bar{m} \sigma$	90 37		— 37
$\bar{c} \bar{m} \sigma'$	90 34	$\angle cms = 90 \quad 0$	— 34

Aus dem letzten Zonenwinkel erhellt, dass  $\sigma \bar{m} \sigma'$  keine wahre Zone ist. Die rechnungsgemässen Indices für  $\bar{c}\bar{m}$ , bezogen auf das Rose'sche Parametersystem, sind unter der Annahme, dass  $\sigma \sigma'$  die Grundpyramide:

$$\begin{aligned}\bar{c}(10:0:\bar{3}\bar{1}\bar{7}) &= -\frac{1}{32}\bar{P}\infty \\ \bar{m}(40:0:\bar{4}\bar{1}) &= -\frac{4}{11}\bar{P}\infty\end{aligned}$$

Krystall 11. Derselbe besitzt ebenfalls vicinale Flächen aber mit anderen Indices. Es ist ein tadelloser Krystall der einfachen Combination  $em$  (vergleiche nebenstehendes Diagramm) ähnlich Fig. 7.

$M$   
'e'  $\bar{m}$  e'  
(c)  
 $m$   
'e'  $\bar{M}$  e  
a

Drei der Flächen  $e(110)$ ,  $'e(1\bar{1}0)$ ,  $e'(1\bar{1}0)$ ,  $'e'(110)$  geben einfache Reflexe. Die Flächen  $m\bar{M}$  verfließen fast in einander, sind circa parallel (101) — ebenso  $M\bar{m}$  circa parallel ( $\bar{1}01$ ). Jede dieser vier Flächen manifestirt sich durch einen scharfen Reflex, ohne einen durch Interferenz etwa hervorgerufenen Nebenschein.

	beob.	rhomb. gerechn.		beob.	rhomb. gerechn.
$m\bar{M}$	0° 49'	0° 0'	$\{me$	66° 34'	66° 33'
$\bar{m}M$	0 52	0 0	$\{m'e$	66 32	- -
$\bar{M}M$	87 34	87 40	$\{Me$	— 67 0	- -
$m\bar{m}$	85 50	87 40	$\{M'e$	— 66 53	- -
$e'e$	109 52	109 52	$\{M'e'$	67 4	- -
$'e'e'$	70 9	70 8	$\{\bar{m}e$	— 67 24	- -
$ee'$	70 6	70 8	$\{\bar{m}'e$	— 67 18	- -
$\{\bar{M}e$	66 14	66 33	$\{\bar{m}'e'$	67 25	- -
$\{\bar{M}'e$	66 4	66 33			

Diesen Beobachtungen zufolge sind die Winkel und Indices dieser vier  $mM$ -Reflexe — bezogen auf Rose's Parametersystem und  $e$  als Grundprisma — folgende:

$$\begin{array}{lll}
 m = (101) & + \check{P}\infty & am = 46^\circ 5' \\
 \bar{M} = (1,0307 : 0 : 1) + \frac{41}{46}\check{P}\infty & & a\bar{M} = 45 \ 18 \\
 \bar{m} = (\bar{1} : 0 : 1,0694) - \frac{49}{43}\check{P}\infty & & a'\bar{m} = 48 \ 5 \\
 M = (\bar{1} : 0 : 1,0380) - \frac{49}{42}\check{P}\infty & & a'M = 47 \ 14
 \end{array}$$

Monoklines Parametersystem. Dünnschliffe. Die Indices der bisher besprochenen vicinalen Flächen sind sehr complicirt, sie basiren aber andererseits auf der Hypothese, dass dem Libethenit ein sehr einfaches trimetrisches Parametersystem eigen ist. Verlässt man die letztere Hypothese und adoptirt das monokline System, so erhält man für alle diese vicinalen Flächen die einfachsten Indices und erkennt, dass alle diese verschiedenen Lagen hervorgerufen werden durch Umlagerung von  $m$  oder  $M$  in eine Zwillingstellung nach  $a(100)$  oder  $c(001)$  — den bekannten Gesetzen im monoklinen Systeme. So entspricht die Fläche  $\bar{c}$  der Form  $\bar{c}_a$ ,  $\bar{m} = \bar{m}_c$ ;  $\bar{M} = \bar{M}_c$ . Das den Beobachtungen vollkommen genügende Parametersystem ist folgendes:

$$\begin{array}{l}
 a : b : c = 1,4255 : 1 : 1,34625 \\
 \beta = 90^\circ 56'.
 \end{array}$$



In der nachfolgenden Tabelle werden den gerechneten Werthen die an den Krystallen 6 und 44 erhaltenen Winkel gegenübergestellt.

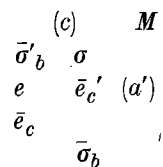
monokl. gerechn.	beob.	monokl. gerechn.	beob.
$ac = 89^{\circ} 4'$	—	$aM = 47^{\circ} 8'$	$47^{\circ} 44'$
$am = 46 9$	$46^{\circ} 5'$	$a\bar{M}_c = 45 16$	$45 18$
$cM = 43 48$	—	$a\bar{c}'_a = 89 4$	—
$a\bar{m}_c = 48 1$	$48 5$	$ae = 54 56$	$54 56$
$\bar{c}'_a\bar{m}_c = 44 3$	$44 9$	$c\bar{e}_c = 90 32$	—
$c\bar{e} = 89 28$	—	$m\bar{M}_c = 0 53$	$0 49$
$\bar{M}_c e = 66 9$	$66 9$	$\bar{m}_c M = 0 53$	$0 52$
$me = 66 33$	$66 34,5$	$\bar{M}_c M = 92 24$	$— 92 29$
$Me = 67 0$	$67 2$	$m\bar{m}_c = 94 10$	$— 94 10$
$\bar{m}_c e = 67 24$	$67 23$	$\bar{m}_c\bar{M}_a = 95 9$	—
$mM = 93 17$	—	$\sigma\bar{c}'_a = 58 1$	$57 57,5$
$\sigma\bar{m}_c = 44 38$	$44 39$		

Durch die Annahme monokliner Parameter wird auch die morphologische Entwicklung des Prisma  $e$  verständlich. Dasselbe zeigt wohl wegen der Beugung an den Streifensystemen meist diffuse Reflexe, aber trotzdem lassen sich die lichtstarken Hauptreflexe recht gut erkennen, und deren sind meist von jeder Fläche zwei und circa  $1^{\circ}$  von einander entfernt. Es entspricht dies (vergleiche die Winkeltabelle) der Lage von  $e$  und  $\bar{e}'_c$ .

Die Pyramidenflächen wahren die trimetrische Pseudosymmetrie am vollkommensten, und nur am Krystall Nr. 3 lässt sich deutlich erkennen, dass auch zu ihrer Bildung gelegentlich die Superposition von Flächensegmenten beiträgt. An diesem Krystalle ist die eine Pyramidenfläche  $\sigma$ ; die zweite aus zwei deutlich getrennten Segmenten bestehend, welche den Winkeln zufolge die Fläche  $s(444)$  und die ihr nahe parallele Fläche  $\bar{\sigma}_b$  d. i.  $\sigma$  in Zwillingstellung nach  $b(040)$  ist (vergl. Diagramm).

$\sigma s = 58^{\circ} 34—58^{\circ} 50'$ beob.	$58^{\circ} 47'$ monokl. gerechn.
$\sigma\bar{\sigma}_b = 59 3'$	$59 4$

Ist aber in einem speciellen Falle mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Pyramidenflächen durch eine Umlagerung der Partikeln nach  $b(040)$  influencirt werden, so ist auch hierdurch das die Pseudosymmetrie der Pyramide hervorrufende Gesetz erkannt. Während die positive Pyramide  $s(444)$  selten zu erkennen ist, dominiren fast immer  $\sigma\bar{\sigma}_b$ . Diese Flächen der Pyramiden liegen schliesslich in den meisten Fällen unsymmetrisch gegen die Prismenflächen. Als Beispiel diene Krystall 9, mit den auf nebenstehendem Diagramm notirten Flächen.



	beob.	monokl.	gerech.		beob.	monokl.	ger.
$M\sigma =$	$44^0 44'$	$44^0$	$37'$	$\sigma \bar{e}'_c =$	$30^0 30'$	$30^0$	$23'$
$M\bar{e}'_c =$	66 6	66	9	$\bar{\sigma}_b \bar{e}'_c =$	34 22	34	27
$Me =$	— 67 5	67	0	$\bar{\sigma}'_b e =$	30 20	30	23
$\sigma \bar{\sigma}_b =$	62 0	64	50	$\bar{\sigma}'_b \bar{e}_c =$	34 34	34	27
$\sigma \bar{\sigma}'_b =$	59 45	59	4	$\bar{\sigma}_b \bar{e}_c =$	72 50	72	46
$\bar{\sigma}_b \bar{\sigma}'_b =$	90 53	90	46	$\bar{\sigma}_b e =$	73 24	73	20

Jeder der von mir untersuchten Krystalle lieferte ähnliche Werthe, nur der oben erwähnte Krystall 10 bietet einen complicirteren Bau dar. Derselbe, scheinbar einfach, besteht aus zwei mit einander verwachsenen Hälften. Die untere mit  $(c_2)$  signirt ist in normaler Stellung; die obere mit 2 bezeichnet in Zwillingsstellung nach  $a(100)$ . Die Pyramiden jeder Hälfte sind ferner noch in Zwillingsstellung nach  $b_1$  oder  $b_2$  (vgl. Diagramm). Die früher unerklärlichen Winkel (vgl. pag. 23) der scheinbar vicinalen Flächen  $\sigma_2 \bar{\sigma}_2$  stimmen mit dieser Annahme.

	beob.	monokl.	gerechn.		beob.	monokl.	ger.
$a' c_2 = a' \bar{e}_a =$	—	$89^0$	$4'$	$M_1 \sigma_2 =$	$87^0 36'$	$87^0$	$16'$
$a' M_1 =$	—	47	8	$\bar{M}'_1 \bar{\sigma}_2 =$	90 17	90	22
$M \bar{M}'_c =$	$92^0 24'$	92	24	$\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_2 =$	60 34	60	46

Ich beende hiermit die Aufzählung der morphologischen Daten; und erwähne schliesslich, dass ich als meine Aufgabe nicht die Bestimmung des Krystallsystems, wie man fälschlich glauben könnte, sondern die Bestimmung der Lage der wirklich vorkommenden Flächen betrachtete. Das Parametersystem ist für mich nur eine Rechnungsgrösse, die aus den gegebenen Daten mit strenger Consequenz abzuleiten ist.

Die nach aussen hin bemerkbaren Differenzen der Flächenlage von wahrer trimetrischer Symmetrie geben sich in den Dünnschliffen kaum zu erkennen. Zu letzteren wurden namentlich die etwas grösseren, aber matten Krystalle von Cornwall benutzt. Nach zahlreichen Messungen betrüge die grösstmögliche Deviation der Hauptschwingungsrichtung ( $\alpha$ ) von der Krystallaxe  $X$   $1\frac{1}{2}$  Grad. Beispielsweise folgende Aufschreibungen.

Platte 4, parallel (040).  $M_1 M_2$  bilden den Contour.

$$M_1 : M_2 = 88^0 6' \text{ Körperwinkel}$$

$$\text{Hauptsch. } (\alpha) : M_1 = 45 45 \quad : M_2 = 42^0 21'$$

Die Deviation der Schwingungen gegen die Halbierungslinie des Winkels  $M_1 M_2$  (Axe  $X$ ) beträgt also  $1^0 42'$ . An anderen Platten fällt diese Deviation innerhalb der Grenzen des Einstellungsfehlers, welcher bei den so tief gefärbten Kupferphosphaten relativ beträchtlich ist.

Die Axenfarben sind für Schwingungen parallel  $X$  ( $\alpha$ ) grünlichblau; für  $Z$  und  $Y$  nahe gleich gelbgrün.

Alle Dünnschliffe zeigen ein eigenthümliches Gefüge der Substanz, sie erinnern an Wellen der bewegten See, an Mondlandschaften, oder an eine mit zahllosen muschligen Bruchflächen übersäte Platte. Im Gegensatz zu Libethenit zeigen die Lunnitkrystalle ein vollkommen homogenes Gefüge. An Libethenit kann nur ein vielfacher Wechsel der einzelnen Molecüle in normaler und Zwillingsstellung diese Erscheinung hervorrufen. Hierdurch muss aber auch eine etwa vorhandene grössere Deviation der Hauptschwingungen compensirt werden.

Am markantesten tritt der Unterschied zwischen diesem besprochenen trüben, fast sandsteinartigen Gefüge und wahrer Krystallstruktur am Präparate 3 (Cornwall) hervor. Hier sind in Mitte der welligen Masse polysynthetische Lamellen eingelagert, deren Contour scheinbar parallel  $M$  und  $\sigma$  verläuft (vergl. Fig. 9). Sie bestehen, durch Licht und Schatten erkennbar, aus auf- und absteigenden Flächensystemen (ähnlich Plagioklas) und bieten ein klares homogenes Feld smaragdgrüner Farbe dar.

Aeltere Beobachtungen. Polydymie. S. 20 ward erwähnt, dass die Winkelangaben früherer Autoren nicht untereinander übereinstimmen. Diese Differenzen lassen sich aber jetzt erklären, nachdem es sichergestellt, dass in der Zone  $amMc$  monosymmetrischer Charakter vorwaltet. Die früheren Beobachtungen waren genau, aber nicht zahlreich genug, um den Bau des Krystalls zu verstehen.

Rose; Libethen:	$ee' = 109^{\circ} 52'$	Schrauf; monokl.:	$ee' = 109^{\circ} 52'$
	$mm' = 92 \quad 20$		$\begin{cases} m\bar{m}_a = 92 \quad 18 \\ M\bar{M}_c = 92 \quad 24 \\ \bar{M}_a\bar{m}_c = 95 \quad 9 \end{cases}$
Rose; Nischne T.:	$mm' = 95 \quad 24$		
(Phillips $95^{\circ} 45'$ ; Mohs $95 \quad 5$ )			
	$me = 112 \quad 48$		$\begin{cases} \bar{M}_a e = 113 \quad 0 \\ \bar{m}_c e = 112 \quad 36 \end{cases}$
(Phillips $112 \quad 45$ )			

Diese älteren Beobachtungen bedürfen daher zu ihrer Erklärung nicht nothwendig der Annahme einer zweiten Species mit differenten Winkeln. Es genügt hierzu weit besser das Studium der vicinalen Flächen und der Pseudosymmetrie unsers Minerals.

Meine Untersuchungen über den Bau der Mineralien führten mich schon seit langem zu dem Resultate: dass die äusserer Begrenzung eines selbst scheinbar homogenen Körpers nicht immer durch Partikeln (Flächen) in normaler Stellung erfolgt, sondern dass auch Molecüle (Flächen) in gewendeter Stellung (Zwillingsstellung) an dem Aufbau der äussersten Schichte theilnehmen und sich in diese — ohne ein neues Individuum zu erzeugen, glatt und eben einfügen. So treten positive Flächen an die Stellen von negativen, oder umgekehrt, und erzeugen Pseudosymmetrie. Meine Publi-

cationen liefern zahlreiche, nicht durch Worte, sondern durch Messungen constatirte Fälle solcher Umlagerungen der einzelnen äusseren Krystallpartikeln. Diese können vor sich gehen, ohne den inneren bereits fertigen Krystallkern zu influenciren. Diese Inhomogenität des äusseren Contour bildet gleichsam den Gegensatz zu der allbekannten Erscheinung, dass glatte ebene Flächen einen ganz inhomogenen Krystallkern zu umschliessen vermögen.

Von den gewöhnlichen polysynthetischen Zwillingen unterscheiden sich also die eben besprochenen mehrfachen Zwillingsgelände dadurch, dass bei letzteren die einzelnen Zwillingsmoleküle sich nicht zu vollen Individuen entwickeln konnten, sondern nur zur Bildung partieller Theile der Flächen verwendet wurden. Aber der Einfluss der Zwillingstellung ist durch die Messung eben so leicht zu constatiren, als wenn einzelne Individuen vorlägen. Das Gesetz der Zwillingstellung ist ein gleiches, nur die Zahl der hiervon betroffenen Moleküle eine verschiedene, die Bauweise eine andere. Um von den gewöhnlichen polysynthetischen Gruppierungen jene Zwillingbildung zu unterscheiden, welche sich, bei scheinbar homogenem Krystallkern durch die molecularen Umlagerungen der Flächensegmente, also Zwillingstellung in der äussersten Zone, verräth, nenne ich letztere Erscheinung »Polydymie«.

### Thrombolith.

Dieses Mineral haben Breithaupt und Plattner 1838 als ein Kupferphosphat beschrieben\*). Breithaupt's Angaben stimmen vollkommen überein mit den morphologischen Eigenschaften jener Fragmente, welche unser Museum besitzt. Ich füge nur hinzu, dass sich die Substanz unter dem Mikroskope als gelbgrün, homogen, apolar erweist. Breithaupt giebt  $D = 3,384 - 3,404$  an. Ich fand das Volumgewicht nach sorgfältigem Entfernen der Luft zu  $D = 3,668$ . Plattner bestimmte Wasser und Kupfergehalt ( $H_2O = 16,8$ ;  $CuO = 39,2$ ) und hält den Rest für Phosphorsäure, gestützt auf die angegebene Reaction, dass das Mineral mit Borsäure und Eisen behandelt, Phosphoreisen bildet. In der Deutung dieser letzten Reaction muss Plattner nicht vorsichtig genug gewesen sein, denn die Prüfung mit Molybdän zeigt mir, dass nicht einmal Spuren von Phosphor- oder Arsensäure vorhanden sind. Ebenso fehlt Schwefel- und Kohlensäure, auch Chlor. Die auf letzteren Grundstoff gedeutete blaue Löthrohrflamme ist durch den Antimongehalt dieses Kupfererzes hervorgerufen.

Da manche Chrysocollavarietäten dem Thrombolith ähnlich sehen, beide Substanzen sich überdiess gegen kalte Säuren ziemlich gleich verhalten, so

\*) Breithaupt, J. f. pr. Chemie 15, 320.

erwähne ich hier das charakteristische Unterscheidungsmerkmal. Beide Substanzen geben an kalte Salzsäure ihren Kupfergehalt ab, es bleibt ein Skelett, bei Chrysocolla von weisser, bei Thrombolith von gelblichweisser Farbe, beim Sieden löst sich nur das letztere, langsam aber beinahe vollständig auf. Es ist Antimontrioxyd mit etwas -Pentoxyd.

Zur Analyse konnten nur 0,25 Gr. verwendet werden. Das gut lufttrockene Pulver gab im Exsiccator über Schwefelsäure 1,42% ab. Der Verlust bei 100° C. beträgt 3,21%, bei 200° C. 7,21%, bei Dunkelrothgluth 16,56% — hier Alles bezogen auf gut lufttrockene Substanz. Bei Rothgluth schmilzt das Mineral, und die Schmelze hat schmutzig-röthlichbraune Farbe. Die hierdurch angedeutete partielle Desoxydation von  $CuO$ , sowie die eventuelle Bildung von  $Sb_2O_4$  müssen den Glühverlust beeinflussen. In Späterem wird er wohl dem Wassergehalte gleichgesetzt, ohne dass hierdurch die absolute Gleichheit beider ausgesprochen wäre. Da ein geringer Bruchtheil in Salzsäure unlöslich war, so wurde die Lösung eingedampft. Unlöslicher Rückstand gewogen als  $Sb_2O_4 = 6,32\%$ . Kieselsäure fehlt. Kupfer ward mit Rhodankalium, Antimon durch  $H_2S$  gefällt. Wegen der leichten Schmelzbarkeit der Substanz, wegen der fast vollkommenen Löslichkeit nehme ich an, dass Antimontrioxyd den Hauptbestandtheil bildet. Unter dieser Voraussetzung zeigt die Analyse einen merkbaren Verlust, welcher bei Annahme von  $Sb_2O_5$  verschwinden würde, der aber jedenfalls dem Antimongehalt zuzurechnen ist. Die Analyse gab daher:

Glühverlust ( $H_2O$ ) =	16,56	[Plattner 16,8]
$CuO$ =	39,44	[Plattner 39,2]
$Fe_2O_3$ =	1,05	
$Sb_2O_5$ (aus $Sb_2O_4$ ) =	6,65	} $Sb_2O_3 + Sb_2O_5 = 42,95$
$Sb_2O_3$ (aus $Sb_2S_3$ ) =	32,52	
Totalverlust ( $Sb_2O_3?$ ) =	3,78	
	100	

Am nächsten entspricht diesen Zahlen eine Combination der Molecüle ( $10 CuO + 3 Sb_2O_3 + 19 H_2O$ ). Ob hier ein Gemenge gewässerter Oxyde oder eine wahre Kupferantimonoxydverbindung vorliegt, ist discutirbar, doch ist wegen der Homogenität der Substanz nur letzteres wahrscheinlich. Die Rechnung liefert \*):

10 $CuO$	=	39,464
3 $Sb_2O_3$	=	43,539
19 $H_2O$	=	16,997

\*) Wäre nur Antimonpentoxyd vorhanden, so gäbe die analoge Formel

10 $CuO$	=	37,67
3 $Sb_2O_5$	=	46,11
19 $H_2O$	=	16,22

Zahlen die mit der Analyse noch in erträglicher Uebereinstimmung sind.

Die früher vielfach ignorirte Gruppe der Antimoniate und Antimonite (Rammelsberg) gewinnt nun im Thrombolith ein neues und paragenetisch wichtiges Glied. Es sind jetzt bereits bekannt die Antimonverbindungen

von Kalk :	Atopit, Romeit
Blei :	Bindheimit, Monimolit
Eisen :	Stibioferrit
Quecksilber :	Barcenit, Ammiolit
Kupfer :	Thrombolith von Rezbanya
	Partzit von Californien
	Stetefeldit von Peru, Nevada
	Rivotit von Lerida (Spanien).

Die vier letztgenannten Mineralien haben eine ähnliche Constitution. Namentlich stimmt mit Thrombolith der von Ducloux \*) aufgestellte Rivotit überein, welcher gleichen Strich (gelbgrün), gleiches Vorkommen auf Kalk mit etwas Malachit, gleiche Dichte 3,55 — 3,62, gleichen Kupfergehalt  $CuO = 39,5$  und fast gleichen Antimongehalt  $Sb_2O_3 = 42,0$  — wie Thrombolith besitzt. Ducloux giebt aber für Rivotit keinen Wassergehalt, sondern nur Kohlensäure als constituirenden Bestandtheil an. Thrombolith löst sich ohne Entwicklung von Gasblasen, während Ducloux solche beobachtete. Zur Verification der Thatsache, dass dieselben wirklich nur  $CO_2$  waren, bedarf es jedenfalls erneuter Versuche.

Durch die Constatirung des Antimongehaltes im Thrombolith gewinnen aber die Bemerkungen Peters' über dessen Paragenesis erhöhten Werth. Er sagt in seiner Monographie von Rezbanya \*\*) über unser Mineral: »Derbes Fahlerz mit eingesprengten Quarzkörnchen, im erzführenden Kalkstein sitzend, wurde, anstatt sich allsogleich in Azurit umzusetzen, in amorphen Thrombolith (Kupferphosphat Peters) umgewandelt. Die unzersetzten Reste desselben und des angrenzenden Thrombolith wurden hierauf von einer wenig intensiven Carbonatbildung ergriffen, der eine Silicatbildung auf dem Fusse folgte.« — Die Neubildung eines Phosphates aus Fahlerz kann nur durch eine Reihe secundärer Zersetzungen eingeleitet werden. Weit einfacher gestaltet sich der Vorgang in der Natur. Die Oxydation des kupferantimonreichen Fahlerzes in Verbindung mit der Affinität des Muttergesteins Kalk zur Schwefelsäure, wodurch letzteres Oxydationsproduct in Form von Gypslösung weggeschafft wird — genügt, um in situ jedes Fahlerzknotchen mit einer Hülle von Thrombolith zu umgeben.

Der Vorgang des Vitriolescirens ist in allen seinen Phasen studirt. In Zukunft wird man auch den Oxydationsproducten der Antimonerze erhöhte Aufmerksamkeit schenken müssen.

\*) Compt. rend. 1874, 78, 1472.

\*\*) Sitzb. Wien. Acad. 1864, vol. 44.

### Veszelyit.

Vorläufige Untersuchungen ermöglichten die Aufstellung dieser Species (Schrauf 1874). Seitdem kam neues Material mir (jetzt U. M.) zu Handen, und so konnte ich die früheren Beobachtungen in wesentlichen Punkten vervollständigen.

Veszelyit bildet dünne Krusten, welche theils auf unzersetztem Granatfels, theils auf dessen Zersetzungsproduct Brauneisen aufsitzen. Sie sind plattenförmig, rindenartig über das Muttergestein gelagert und bestehen aus einem körnigen Aggregate undeutlich krystallisirter Individuen. In einzelnen Fällen tritt auch Chalcedon als Begleiter auf, doch überlagert er unser Mineral nicht. Einzelne verstreute kleine Veszelyite zeigen schön entwickelte Krystallform. Farbe und Strich grünlichblau, Härte 3,5—4. Das Volumgewicht als Mittel mehrerer Versuche 3,531. Die Krystallform einfach, scheinbar monosymmetrisch. Die etwas grösseren Krystalle umschliessen meist Knötchen von Brauneisen, sind deshalb wenig consistent, und zerbröckeln beim Schleifen. Ihre Gestalt wird gebildet durch das vorherrschende Prisma  $e\epsilon$  (110) in Combination mit dem Doma  $mM$  (011); die Pyramide  $\sigma$  ( $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ ) ist selten, das Querdoma  $\delta$  (201) nur einmal beobachtet. Eigenthümlicherweise sind die Winkel  $e\epsilon$ ,  $mM$  nahe ident den gleichbezeichneten Werthen am Libethenit. Auch Adamin, das Zinkarseniat, hat ähnliche Winkel. An unserm Mineral sind aber die Kanten  $e|\epsilon : m|M$  zu einander so beträchtlich ( $76^\circ 10'$ ) geneigt, dass man mit freiem Auge diesen charakteristischen Unterschied gegen Libethenit wahrnimmt (vergl. Fig. 10).

Triklines Parametersystem :

$$a : b : c = 0,7101 : 1 : 0,9434$$

$$\text{oder } 1 : 1,4082 : 1,2863.$$

$$\alpha = 89^\circ 34' \quad \beta = 103^\circ 50' \quad \gamma = 89^\circ 34'.$$

		$a$ (100)	$b$ (010)	$c$ (001)
$a$ (100)	$\infty \bar{P} \infty$		$89^\circ 26'$	$76^\circ 10'$
$b$ (010)	$\infty \bar{P} \infty$	$90^\circ 34'$		$89^\circ 24'$
$c$ (001)	$o P$	$103^\circ 50'$	$90^\circ 36'$	
$e$ (110)	$\infty P'$	$35^\circ 41'$	$54^\circ 15'$	
$\epsilon$ ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	$\infty' P'$	$35^\circ 34'$	$55^\circ 0'$	
$m$ (011)	$\bar{P}' \infty$		$47^\circ 15'$	$42^\circ 9'$
$M$ ( $0\bar{1}\bar{1}$ )	$\bar{P} \infty$		$47^\circ 55'$	$42^\circ 51'$
$\sigma$ ( $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ )	$2, \bar{P} 2$	$63^\circ 38'$	$38^\circ 2'$	$72^\circ 8'$
$\delta$ (201)	$2, \bar{P} \infty$	$22^\circ 35'$		$81^\circ 15'$

Zwillingsstellungen der Flächen wurden beobachtet sowohl nach  $b(010)$ , als nach  $a(100)$ .

Krystall 21.  $m(011)$ ,  $e(110)$ ,  $\varepsilon(1\bar{1}0)$ ,  $\bar{m}_b$ ;  $\bar{m}_b$  circa parallel  $(0\bar{1}1)$ .

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$e\varepsilon$	$70^0 43'$	$70^0 45'$	$m\bar{m}_b$	$85^0 33'$	$85^0 30'$
$me$	$57 19$	$57 23$	$\bar{m}_b\varepsilon$	$57 48$	$57 47$
$m\varepsilon$	$104 3$	$104 43$	$\bar{m}_be$	$104 48$	$104 43$

Krystall 22.  $e(110)$ ,  $\varepsilon(1\bar{1}0)$ ,  $m(011)$ ,  $M(0\bar{1}1)$ ,  $\bar{m}_b$ ;  $\bar{m}_b$  circa parallel  $(0\bar{1}1)$  bildet mit  $M$  eine scheinbare Fläche, die in der Mitte einen einspringenden Winkel zeigt.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$mM$	$84^0 47'$	$84^0 50'$	$m\bar{m}_b$	$85^0 29'$	$85^0 30'$
$me$	$57 19$	$57 23$	$e\varepsilon$	$70 51$	$70 45$
$Me$	$104 46$	$104 20$	$\bar{m}_be$	$104 44$	$104 43$

Die Flächen  $\sigma(\bar{1}24)$  und  $\delta(\bar{2}01)$  sind gekrümmt und erlauben nur approximative Messungen:

Krystall 10.  $m'(0\bar{1}\bar{1})$ ,  $M'(01\bar{1})$ ,  $e(110)$ ,  $\bar{e}_a$  circa parallel  $(1\bar{1}0)$ ,  $\delta(20\bar{1})$ .

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$e\bar{e}_a$	$70^0 47'$	$70^0 22'$	$M'm'$	$84^0 42'$	$84^0 50'$
$M'e$	$75 25$	$75 40$	$M'\delta$	$84 10'$	$83 35$

Krystall 4.  $e(110)$ ,  $\varepsilon'(\bar{1}10)$ ,  $m(011)$ ,  $M'(01\bar{1})$ ,  $\sigma'(\bar{1}24)$ .  $\sigma'$  liegt in der Zone  $m\varepsilon'$  und bildet eine Abstumpfung der Kante.

	beob.	gerechn.		beob.	gerechn.
$m\sigma'$	$40^0 50'$	$44^0 4'$	$\varepsilon'\sigma'$	$34^0 43'$	$34^0 43'$
$\sigma'e$	$84$ circa	$84 38$	$\sigma'M' = 71\frac{1}{2}$		$72 10$

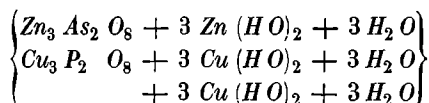
Der chemische Charakter unseres Minerals ward durch eine erneute Analyse festgestellt. Das mir jetzt vorliegende Material zeigt neben Kupfer noch Zink, neben Phosphorsäure noch Arsensäure. Das jetzt gefundene Procentverhältniss von Metall, Säure, Wasser, stimmt wohl annähernd mit meinen früheren (1874) Angaben, allein die damals vermuthete einfache Formel genügt nicht, und ist durch die unten gegebene zu ersetzen:

Zur jetzigen Analyse wurden verwendet nur 0,0956 Gr. über Schwefelsäure getrocknetes Pulver. Glühverlust bei  $450^0\text{C.} = 2,30\%$ , bei  $200^0\text{C.} = 4,39$ , bei Rothgluth  $47,05\%$ . Hierbei wird die Substanz schwärzlich-grün. Kupfer und Zink als  $\text{Cu}_2\text{S}$  resp.  $\text{ZnS}$  gefällt und gewogen. Das geglühte Schwefelzink ist vollkommen löslich und frei von Phosphorsäure, Thonerde, Mangan, Kieselerde, und enthält nur Spuren von Eisen. Arsen- und Phosphorsäure wurden mit Magnesia gefällt, mitsammen gewogen ( $\text{Mg}_2\text{R}_2\text{O}_7 = 28, 14\%$ ) und hierin ihr relatives Verhältniss, welches circa 1 : 1 ist, durch Molybdänlösung annähernd zu ermitteln gesucht.



	beobachtet %		gerechnet
$Cu O$	37,34	$9 Cu O$	37,68
$Zn O$	25,20	$6 Zn O$	25,62
$P_2 O_5$	9,04	$P_2 O_5$	7,48
$As_2 O_5$	10,44	$As_2 O_5$	12,13
$H_2 O$	17,05	$18 H_2 O$	17,08
	<u>99,04</u>		<u>100,00</u>

Nach diesem Resultate besteht Veszelyit aus



Ich habe hier mit Absicht das Zinkarseniat von dem Kupferphosphat getrennt, weil dadurch die Verwandtschaft unseres Minerals zu Libethenit und Adamin sich in der Formel erkennen lässt. Diese Verwandtschaft giebt sich (vergl. oben) schon von vornherein durch die Analogie der Winkelverhältnisse zu erkennen.

Der Fundort unseres Minerals ist Morawicza bei Bogsan im Banat. Dasselbst sind die Eisensteinlager das Object der bergmännischen Ausbeutung. Sie gehören dem grossen Zuge des Banatits an, welcher sich von Dognacska bis Bogsan erstreckt. Ihrer Genesis nach sind diese Eisenerzvorkommnisse Contactbildungen an der Grenze von Banatit, Kalk, Glimmerschiefer. Ein Theil der abbauwürdigen Erzmittel besteht vorherrschend aus Brauneisen, ein anderer aus Magneteisen mit Granatfels. Einer Kluftausfüllung im Granatfels gehört auch unser Veszelyit an.

Für die Kupfererze sind die Fundorte im Banat seit Langem bekannt, berühmt, wichtig. Dognacska, Moldawa, Orawicza, Szaszka lieferten prachtvolle Stufen. Seit Herr Bergingenieur Veszelyi den Bergbau von Morawicza leitet, tritt auch dieser Fundort in die Reihe der wichtigen Localitäten. Der Aufmerksamkeit des genannten Herrn verdanken wir die Kenntniss von dem Vorkommen des Ludwigit, Greenockit, sowie der Kupferzinkmineralien: Aurichalcit und Veszelyit. Letzteres habe ich daher nach ihm benannt.

Mineral. Museum Univers. Wien, 28. April 1879.