XIV. Ueber einige Kupfererze und Beiträge zur Kenntniss der Zirkongruppe.

Von

S. Stevanović in Belgrad.

(Mit 7 Textfiguren.)

Ueber Stylotyp, Famatinit und Enargit.

In der mineralogischen Staatssammlung zu München befinden sich einige Kupfererze von der Grube »Caudalosa Costrovirroyna« in Peru. Nähere Untersuchungen ergaben das Vorhandensein folgender Mineralien an den Stufen: Stylotyp, Enargit und ein an Antimon reicher Luzonit (Antimon-Luzonit oder Stibio-Luzonit). Die Hauptmasse und die erste Bildung gehört dem Stylotyp an, dann folgt, immer begleitet von dichtem Quarz, Antimon-Luzonit, und auf diesem sitzen die Krystalle von Enargit. Die letzte Bildung ist Fahlerz und zwar Tennantit, dessen Krystalle oft auf den Enargitkrystallen sitzen. Hie und da kommen Krystalle von Quarz und Eisenkies, wohl auch Kupferkies, aber nur derb, vor.

Stylotyp. Die schwarze, grösstentheils derbe, metallisch glänzende Masse ergab bei den Analysen:

	I.	II.	III.
Schwefel	23,20	23,20	25,75
Antimon	22,15	26,31	16,86
Arsen	6,20	4,32	6,28
Wismuth	1,12	1,12	0,73
Kupfer	41,50	36,05	43,60
Silber	1,40	1,34	1,44
Eisen	2,24	2,76	3,98
Zink	1,54	3,43	0,80
Rückstand	0,34	1,11	0,41
Summe	99,69	99,94	99,85

Atomverhältnisse:

	I.	II.	III.
Schwefel	725	725	805
Antimon	184	218	140
Arsen	82	57	84
Wismuth	5	5	3
Kupfer	657	570	690
Silber	43	42	43
Eisen	40	50	71
Zink	24	54	42

Also

Schwefel : Antimon + Arsen : Metall

I.	2,67	:	1	:	2,94
II.	2,68	:	1	:	2,88
III.	3,54	:	1	:	3,82

Obwohl das Material sehr homogen aussieht, zeigen doch die Analysen, dass dies nicht der Fall ist. Die ersten zwei Analysen stimmen dem Atomverhältnisse nach gut überein, aber eine einfache Formel daraus abzuleiten ist nicht möglich. Deshalb wurde noch eine Analyse (III) von Krystallstücken und deren nächster Umgebung ausgeführt. Während die zwei ersten zuviel Antimon und Arsen für ein normales Sulfosalz zeigten, ergab die dritte, gerade umgekehrt, zu wenig von jenen Elementen. Nimmt man jedoch den Mittelwerth aus den drei Analysen, so ergibt sich ziemlich genau das Verhältniss Schwefel : Antimon-Arsen : Metall wie 3 : 4 : 3. Ebenso stimmen diese Analysen noch am besten mit der des von Scharizer¹⁾ beschriebenen Falkenhaynit von Joachimsthal überein, der ein normales Sulfosalz von der Formel QR_3S_3 ist, wobei Q = Arsen und Antimon, und R = Kupfer, Silber, Eisen und Zink ist. Also darf man es als ziemlich sicher annehmen, dass wir hier mit einem Minerale von der chemischen Formel $(Sb, As)S_3 \left(Cu, Ag, \frac{Zn}{2}, \frac{Fe}{2} \right)$ zu thun haben. Ein Fahlerz ist schon von vornherein ausgeschlossen, weil die Farbe etwas dunkler ist, und weil diese Erze sich viel leichter mit Säuren aufschliessen lassen, obwohl sie in anderen Merkmalen mit Fahlerzen viele Aehnlichkeiten haben. Auch die krystallographische Untersuchung spricht entschieden gegen Fahlerz. Nur ist die Frage, was diesem Erze beigemengt ist. Scharizer musste, um obige Formel zu construiren, von seiner Analyse neben SiO_2 und magnesiahaltigem Eisenspath auch etwas mehr als 3 % Kupferkies abziehen. Wenn ich von meiner III. Analyse 10,84 % Kupferkies abziehe und den Rest auf 100 umrechne, so bekomme ich genau obige Formel (s. unten). Was

1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. Wien 1890, 40, 433. Ref. diese Zeitschr. 22, 83.

aber dem Materiale beigemengt ist, von welchem die I. und II. Analyse gemacht wurden, kann man nicht mit Sicherheit sagen. Allerdings muss es ein Mineral sein, welches an Arsen und Antimon reicher ist, vielleicht Arsenkies, aber dieser ist nicht an der Stufe beobachtet worden.

Dieses Erz stimmt äusserlich vollkommen mit dem von v. Kobell beschriebenen Stylotyp überein ¹⁾, dessen Original die mineralogische Staatssammlung zu München besitzt und welches von der Grube Copiapó in Chile stammt. Kobell nahm an, dass er in seiner Analyse Verluste an Schwefel hatte, und stellte daher die schon erwähnte Formel auf, nur fand er mehr Silber und Eisen. Ich untersuchte dieses Erz noch einmal chemisch und fand, dass es zwar der obigen Formel sehr nahe steht, aber dass es ebenso wenig homogen ist, wie jenes von Grube Caudalosa in Peru.

Folgende Tabelle soll die Beziehungen zwischen diesen drei Erzen veranschaulichen.

	A.		B.	C.
	Stylotyp von Copiapó.	Stylotyp von Caudalos.	Falkenhaynit.	
	Kobell:	Stevanović:	Stevanović.	Scharizer:
		Nach Abz. v. 10,84 CuS_2Fe		
Schwefel	24,30	23,12	24,55	25,76
Antimon	30,53	28,58	18,99	24,30
Arsen	—	—	7,07	5,02
Wismuth	—	—	0,54	0,34
Kupfer	28,00	30,87	45,84	39,77
Silber	8,30	10,43	1,62	—
Eisen	7,00	6,27	—	2,82
Zink	Spur	Spur	0,90	1,99
Summe	98,13	99,27	99,51	100,00
Spec. Gew.	4,79	5,18	4,77	4,83

Atomverhältnisse nach meinen Analysen:

	A.	B.
	Copiapó:	Caudalosa:
Schwefel	722	767
Antimon	237	176
Arsen	—	75
Wismuth	—	3
Kupfer	487	726
Silber	97	15
Eisen	112	—
Zink	—	14
	237	254
	808	769

1) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in München 1865, 463.

Also:

	<i>S</i>	:	<i>Sb, As</i>	:	Metall:
A.	3,05	:	4	:	3,44
B.	3,02	:	4	:	3,02

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass der Falkenhaynit mit dem Stylotyp identische Formel besitzt und sich nur dadurch von diesem unterscheidet, dass er weniger Silber und Eisen enthält und dass etwas Antimon durch Arsen ersetzt ist. Dem Stylotyp von Caudalosa steht er noch näher. Die gemeinsame Formel dieser Mineralien können wir so darstellen:

Es sei noch erwähnt, dass das spezifische Gewicht 5,18 für Stylotyp besser in die Reihe passt, als 4,79.

Krystallographische Untersuchungen des Stylotyp. Der Stylotyp von Copiapó zeigt zwar grosse, aber schon zersetzte Krystalle, welche mit einer rauhen Rinde umhüllt und deshalb unmessbar sind. Diese Krystalle sind lange, fast rechtwinkelige Prismen, welche wieder so gruppiert sind, dass sie zu einander im Winkel von circa 90° stehen und ein gestricktes federförmiges Aussehen haben. Alles das veranlasste Kobell, den Stylotyp für »wahrscheinlich rhombisch« zu halten. Scharizer stellte seinen Falkenhaynit in die »Wittichenitgruppe«. Die nähere Beobachtung des Kobell'schen Stylotyp zeigt, neben rechtwinkeligen Prismen, noch einige Krystalle von anderem Habitus. Zwei solche wurden isolirt, von der rauhen Rinde mechanisch befreit, mit Schmirgel und Hirschleder polirt und gemessen. Mit Hülfe dieser Messungen konnte ich wenigstens eine angenäherte Bestimmung der Krystallform erhalten und diese ergänzen durch die Messungen, die ich an Krystallfragmenten des Stylotyp von Caudalosa ausgeführt hatte. Es erwies sich, dass Stylotyp dem Xantokon und der Feuerblende (Pyrostilpnit) isomorph ist.

Angenommen $\beta = 90^\circ$ (bei Xantokon und Feuerblende steht β 90° sehr nahe) erhielt ich für die Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 1,9202 : 1 : 1,0355.$$

Es wurden folgende Formen beobachtet: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{210\}$, $\mu\{340\}$, $x\{111\}$, $r\{101\}$, $q\{313\}$, $o\{311\}$, $s\{401\}$, $t\{302\}$, $y\{332\}$, $d\{032\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : \mu = (100) : (340) =$	$34^\circ 35' - 32^\circ 12'$	$32^\circ 27'$
$a : n = (100) : (210)$	$*43^\circ 50'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$61^\circ 30' - 62^\circ 30'$	$62^\circ 30'$
$a : s = (100) : (401)$	$23^\circ 0' - 25^\circ 0'$	$24^\circ 52'$
$a : t = (100) : (302)$	$52^\circ 0'$	$51^\circ 0'$
$\mu : o = (210) : (311)$	$*27^\circ 40'$	—
$a : o = (100) : (311)$	$44^\circ 40'$	$43^\circ 41'$

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : y = (110) : (332) = 30^{\circ} 30'$		$29^{\circ} 42'$
$m : x = (\overline{1}\overline{1}0) : (\overline{1}\overline{1}1) \quad 44 \quad 24$		$44 \quad 25$
$x : r = (111) : (101) \quad 43 \quad 55$		$42 \quad 24$
$b : d = (010) : (032) \quad 32 \quad 40$		$33 \quad 45$
$d : x = (032) : (111) \quad 24 \quad 40$		$25 \quad 50$

$b(010)$ ist sehr unvollkommen, und man kann nicht sagen, ob sie natürliche Fläche ist oder gespalten. Die Fläche $q(313)$ ist durch die Zonen bestimmt worden. Alle Flächen sind stark gestreift und geben schlechte Reflexe, deshalb dürfen die Messungen nur als annähernd betrachtet werden. Eins ist jedoch sicher, nämlich dass Stylotyp mit Xantokon und Feuerblende isomorph ist, wie es schon vermuthet worden war (vergl. auch Groth, Tabellar. Uebers. d. Miner. S. 35).

Stellen wir diese drei Mineralien neben einander, so haben wir:

Xantokon AsS_3Ag_3 $a : b : c = 1,9487 : 1 : 1,0452$; $\beta = 91^{\circ} 43'$.

Spec. Gew. 5,45.

Feuerblende SbS_3Ag_3 $a : b : c = 1,9465 : 1 : 1,0973$; $\beta = 90^{\circ}$ ca.

Spec. Gew. 4,3 (?).

Stylotyp $(Sb, As, Bi)S_3\left(Cu, Ag, \frac{Fe}{2}, \frac{Zn}{2}\right)_3$ $a : b : c = 1,9202 : 1 : 1,0355$; $\beta = 90^{\circ}$ ca.
Spec. Gew. 4,77—5,18.

Ueber den Habitus der Krystalle sei noch erwähnt, dass die Zahl der beschriebenen Krystalle weit übertroffen ist von jenen, welche fast rechtwinkelige Prismen besitzen und deren Winkel Hensenberg¹⁾ zu $92\frac{1}{2}^{\circ}$ schätzte. Obwohl die Flächen $(210) : (\overline{2}10)$ den Winkel von $92^{\circ} 20'$ bilden, also dem obigen sehr nahe, so ist doch wenig wahrscheinlich, dass die Prismen von diesen Flächen gebildet sind. Viel wahrscheinlicher ist, dass wir hier beide Pinakoide, (100) und (010) , haben, folglich den Winkel von 90° . Unter dieser Annahme wäre auch die Vermuthung von Kobell bestätigt, dass die Prismen in Zwillingsstellung stehen. Nehmen wir $x(111)$ als Zwillingssebene, so bilden die Kanten dieser Prismen Winkel von $88^{\circ} 50'$ (zweimal $44^{\circ} 25'$), also auch einen Winkel, welcher 90° sehr nahe steht. Die Flächen (100) und (100) müssen dann Winkel von $38^{\circ} 30'$ umschliessen, und in der That beträgt dieser, an einem Kittabdrucke mit dem Contactgoniometer gemessen, 38° .

Antimon-Luzonit. A. Stelzner²⁾ nannte Famatinit einen Kies von dem Famatina-Gebirge in Argentinien, welcher die chemische Zusammensetzung des Enargit hatte, in welchem aber der grösste Theil des Arsens

1) Siehe die Arbeit von Kobell.

2) Mineral. Mitth. 1873, 240.

durch Antimon ersetzt ist. Ein Mineral, welches äusserlich dem obigen vollkommen gleich ist, aus den Kupfererzgängen von Mancayan auf der Insel Luzon, welches aber genau die Zusammensetzung des Enargit hat, wurde von Weisbach¹⁾ untersucht und Luzonit genannt. Eine Stufe von Cerro de Pasco in Peru untersuchte A. Frenzel²⁾ und fand Arsen und Antimon fast im Gleichgewicht; sonst stimmt auch dieses Erz vollkommen mit Famatinit und Luzonit überein, nämlich alle drei haben röthlichgraue Farbe, zeigen keine Spur von Spaltbarkeit und kommen immer dicht und eingesprengt vor.

In dem Stylotyp von der Grube Caudalosa ist ein Mineral von röthlicher Farbe eingesprengt, ohne Spuren von Spaltbarkeit. Die chemische Untersuchung ergab hier dieselbe Zusammensetzung, welche Frenzel bei dem Kiese von Cerro de Pasco fand, nämlich:

	I. Frenzel.	II. Stevanović.		
		a.	b.	Mittel:
Schwefel	30,45	31,04	30,99	31,01
Antimon	12,74	12,13	13,36	12,74
Arsen	8,88	9,20	8,98	9,09
Kupfer	47,93	45,50	45,36	45,43
Eisen	—	0,65	0,70	0,67
Rückstand	—	0,80	0,51	0,65
Summe	100,00	99,32	99,90	99,59
Spec. Gew.	4,39		4,47 bei 15°	

Atomverhältnisse nach den Mittelwerthen:

Schwefel	969		4,26
Antimon	106	} 227	1
Arsen	121		
Kupfer	719	} 733	3,23
Eisen	12		

Es ist leicht ersichtlich, dass etwas Eisenkies beigemengt ist, was unvermeidlich ist. Abgezogen 1,44 % FeS_2 und auf 100 umgerechnet (siehe unten) resultirt das Verhältniss $(As, Sb) : S : Cu = 1 : 4,11 : 3,13$, was unbedingt der Formel $(As, Sb)S_4Cu_3$ entspricht.

Die folgende Tabelle zeigt die Beziehungen zwischen diesen Kiesen.

1) Mineral. Mitth. 1874, 237.

2) N. Jahrb. f. Min. etc. 1874, 685.

	Luzonit:	Antimon-Luzonit:	Famatinit ¹⁾ :
Schwefel	33,14	34,02	29,40
Arsen	16,52	9,32	3,84
Antimon	2,15	13,07	21,44
Kupfer	47,51	46,59	44,72
Eisen	0,93	—	0,67
Zink	—	—	0,59
	<hr/> 100,24	<hr/> 100,00	<hr/> 100,66
Spec. Gew.	4,24	4,47	4,57

Ueber die Krystallform dieser Erze ist noch nichts bekannt. Frenzel hielt sie für wahrscheinlich monoklin. Zufälligerweise hat vom Rath²⁾ Krystalle von Enargit, welche ihm Stelzner überreichte, anstatt des Famatinit gemessen, und erklärte, Famatinit sei mit Enargit isomorph. Spätere Untersuchungen von Klockmann³⁾ an Luzonit von Sierra de Famatina zeigten, dass dies nicht der Fall war, sondern dass wir es hier mit einem dimorphen Körper zu thun haben. Einerseits sind Luzonit und Famatinit isomorph, wie schon Stelzner und Weisbach vermuthet haben, was auch der dazwischen stehende Antimon-Luzonit als isomorphe Mischung beider bestätigt, während andererseits der chemisch dem Luzonit entsprechende Enargit noch isolirt steht.

Enargit. Nach der ausführlichen Arbeit über die Krystallformen des Enargits von L. S. Spencer¹⁾ kann ich mich beschränken nur auf das, was ich an dem Enargit beobachtet habe, ohne die Geschichte dieses Minerals zu wiederholen. Wie schon erwähnt ist, sitzen auf dem Stylotyp oder Antimon-Luzonit von Caudalosa in Hohlräumen kleine, glänzende, sehr flächenreiche Krystalle von Enargit. Es wurden 20 isolirt und gemessen. Im Ganzen zeigten sie 27 Formen, von denen zwölf zum ersten Male beobachtet und zwei bis jetzt zweifelhafte bestätigt wurden, nämlich: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $y\{640\}$, $S\{410\}$, $f\{520\}$, $x\{320\}$, $T\{430\}$, $F\{980\}$, $N\{230\}$, $h\{120\}$, $P\{250\}$, $l\{130\}$, $L\{270\}$, $R\{140\}$, $Q\{150\}$, $D\{160\}$, $e\{403\}$, $G\{044\}$, $J\{232\}$, $s\{011\}$, $M\{201\}$, $k\{101\}$, $n\{102\}$, $\delta\{051\}$, $B\{205\}$, $H\{061\}$. Alle mit grossen Buchstaben bezeichneten Formen ausser M und N sind neu.

Die Tabelle zeigt die beobachteten und berechneten Werthe, welche mit einander vorzüglich übereinstimmen. Die Rechnung bezieht sich auf

1) Mittelwerth von vier Analysen von Sievert, Mineral. Mitth. 1873, S. 240.

2) Sitzungsber. d. Niederrhein. Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde 1878, S. 179. Ausz. diese Zeitschr. 4, 426.

3) Diese Zeitschr. 19, 272.

4) The Mineralogical Magazine 1895, 11, Nr. 50, 44, 69—79, read April. Ref. diese Zeitschr. 1897, 28, 210.

mein Axenverhältniss $a:b:c = 0,8665:1:0,8299$, welches von jenem von Dauber $a:b:c = 0,8694:1:0,8308$ wenig verschieden ist.

	Beob.:	Zahl der Beobacht.:	Berechnet:	Grenzwerte:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *81^{\circ}59'$		25	—	$81^{\circ}46' - 82^{\circ}12'$
$c:\delta = (001):(051)$	$*76\ 27$	10	—	$76\ 14 - 76\ 49$
$a:y = (100):(610)$	$7\ 49$	1	$8^{\circ}12'$	—
$a:S = (100):(410)$	$12\ 26$	3	$12\ 13$	$11\ 15 - 13\ 15$
$a:f = (100):(520)$	$19\ 31$	8	$19\ 7$	$19\ 0 - 20\ 2$
$a:d = (100):(210)$	$23\ 28$	11	$23\ 24\ 40''$	$22\ 0 - 25\ 0$
$a:x = (100):(320)$	$30\ 39$	3	$30\ 0\ 43$	$30\ 35 - 30\ 45$
$a:T = (100):(430)$	$33\ 5$	2	$33\ 1$	$32\ 48 - 33\ 22$
$a:F = (100):(980)$	$37\ 50\frac{1}{2}$	9	$37\ 36$	$36\ 55 - 38\ 55$
$a:N = (100):(230)$	$51\ 35$	4	$52\ 25$	$50\ 45 - 52\ 59$
$a:h = (100):(120)$	$60\ 0$	10	$60\ 0\ 14$	$59\ 53 - 60\ 15$
$a:P = (100):(250)$	$65\ 25$	7	$65\ 13$	$64\ 0 - 66\ 48$
$a:l = (100):(130)$	$68\ 35$	10	$68\ 57\frac{1}{2}$	$68\ 22 - 69\ 5$
$a:L = (100):(270)$	$71\ 30$	6	$71\ 45$	$69\ 56 - 71\ 34$
$a:R = (100):(140)$	$73\ 18$	7	$73\ 54$	$72\ 30 - 74\ 47$
$a:Q = (100):(150)$	$77\ 20$	1	$77\ 0$	—
$a:D = (100):(160)$	$79\ 14$	1	$79\ 7$	—
$c:e = (001):(403)$	$51\ 45$	1	$51\ 56$	—
$c:G = (001):(041)$	$72\ 8$	1	$73\ 14$	—
$c:J = (001):(232)$	$57\ 25$	2	$57\ 34$	$57\ 25 - 57\ 25$
$J:J = (232):(\bar{2}32)$	$62\ 0$	1	$61\ 58$	—
$c:s = (001):(011)$	$39\ 38$	3	$39\ 41$	$39\ 16 - 40\ 0$
$c:M = (001):(201)$	$62\ 15$	1	$62\ 26$	—
$c:k = (001):(101)$	$43\ 40$	1	$43\ 46$	—
$c:n = (001):(102)$	$25\ 39$	1	$25\ 35$	—
$c:B = (001):(205)$	$20\ 33$	1	$20\ 58$	—
$c:H = (001):(061)$	$78\ 54$	1	$78\ 39$	—

Damit sind am Enargit im Ganzen 44 Formen beobachtet. Zur Berechnung der Axe c wurde $\{051\}$ genommen, weil diese Form gewöhnlich vorkommt und gute Reflexe liefert.

Die neuen Formen sind gewöhnlich mit sehr schmalen Flächen ausgebildet, aber diese sind glänzend, und wenn sie etwas grösser sind, treten sie an guter Ausbildung gegen die anderen Flächen nicht zurück. Manchmal sind alle fast im Gleichgewichte an einem Krystalle entwickelt, was demselben ein gerundetes Aussehen giebt. Die Form $x\{320\}$ wurde dreimal beobachtet, aber immer war sie sehr schmal; schon Spencer bemerkte, dass sie vorhanden sei, konnte sie aber nicht messen. Die Form $\{232\}$

ist sehr oft vorhanden, aber fast immer rau und unmessbar, nur an einem Krystalle war sie glatt und gab gute Reflexe. Zweifelhaft bleiben die Formen $F\{980\}$ und $G\{044\}$. Die erste, obwohl neunmal beobachtet, weil man nicht sagen kann, ob sie die Indices (980) oder (10.9.0) oder (870) hat. Die zweite ist nur einmal in der Zone mit $\{044\}$ beobachtet, war sehr gross, aber der berechnete Werth stimmt besser mit den Indices (0.15.4), als mit (044). Die Form $\{403\}$, welche von Dauber beobachtet wurde, aber welche Goldschmidt für zweifelhaft erklärte, wie auch die von Spencer beobachteten Formen $\{520\}$ und $\{640\}$ wurden bestätigt.

Die Krystalle sind von zweierlei Typus: tafelförmig nach (100) oder säulenförmig-pseudohexagonal, wobei die herrschenden Formen $a\{100\}$ und $h\{120\}$ sind. Merkwürdig ist, dass die Formen $\{051\}$ niemals, und die

$\{120\}$ und $\{010\}$ sehr selten und untergeordnet bei dem ersten Typus beobachtet sind (Fig. 1). Umgekehrt sind $k\{104\}$, $d\{210\}$ sehr selten, $J\{232\}$ gar nie an dem zweiten Typus beobachtet, wo immer die herrschende Form $h\{120\}$ ist (Fig. 2). Im Allgemeinen sind Endflächen selten und gewöhnlich matt.

Drillinge und Zwillinge sind häufig, aber niemals beim ersten Typus. Einige Drillinge (s. Fig. 3, Projection auf (001)) sind von ausgezeichneter Ausbildung. Aus meinen Messungen konnte ich keinen Grund sehen, die Fläche (320), welche vom Rath als Zwillingsebene angenommen hat und welche auch Spencer als solche bevorzugte, statt (120) als Zwillingsebene anzunehmen. Ja sogar wahrscheinlicher ist, dass $h\{120\}$, eine häufigere Form, welche den Krystallen den hexagonalen Habitus verleiht, Zwillingsebene ist, um so mehr, als die Zwillinge nur beim zweiten Typus beobachtet werden. Wenn die Form $b\{010\}$ bei den Drillingen etwas besser entwickelt ist, dann haben diese ein vollständig hexagonales Aussehen. In solchen Fällen verrathen nur die Streifensysteme auf der Basis, welche bei den einzelnen Individuen parallel mit der Makrodiagonale laufen, die Drillingsbildung.

Chemische Untersuchung des Enargits. Spaltungsstücke und schlechte Krystalle wurden für die Analyse verwendet, welche ergab:

		Atomverhältnisse:
Schwefel	32,42	1015 = 4,04
Arsen	19,08	253 = 1
Kupfer	48,53	769 = 3,04

Also Arsen : Schwefel : Kupfer wie 1 : 4 : 3, folglich die Formel AsS_4Cu_3 eines typischen antimonfreien Enargits.

Das spezifische Gewicht wurde an einer Partie zu 4,440, an einer anderen zu 4,488 bei 14° gefunden, im Mittel 4,464 (frühere Angaben: 4,36—4,47).

Auf den Krystallen von Enargit, innig mit diesen verwachsen, sitzen manchmal kleine, metallisch glänzende kubische Krystalle, an denen die Formen {110} herrschend, {211} und {100} beobachtet wurden. Aus Mangel an Material wurde nur eine qualitative Analyse ausgeführt, welche ergab: Arsen, Schwefel und Kupfer, also ein reiner Tennantit.

Methode der Analysen. An möglichst reinem Material wurde zuerst das spezifische Gewicht bestimmt. Etwa 0,6 bis 1 g Substanz wurde bei 95° getrocknet und nach dem schon bekannten Verfahren im Pyknometer behandelt. Für jede Bestimmung lagen wenigstens sechs Beobachtungen vor. Zuletzt der Sicherheit wegen, wo nur eine Portion zur Verfügung war, ist die Substanz getrocknet und noch einmal in der Luft gewogen worden. Die angegebenen Werthe sind Mittel von diesen Beobachtungen.

Dieselben Stücke wurden für die Analysen verwendet. Das fein gepulverte, getrocknete Material wurde nach den Methoden von Jannasch⁴⁾ anstatt im Chlor- im Bromstrome zersetzt. Die flüchtigen Bromide des Arsens, Antimons und Wismuths wurden von getrockneter CO_2 in eine mit Salzsäure, Weinsäure und etwas Salpetersäure gefüllte Vorlage getrieben. Aus der hier erhaltenen Lösung wurde zuerst Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt und abfiltrirt, dann überschüssiges Baryumchlorid mit verdünnter Schwefelsäure weggeschafft, in der Lösung Magnesium als Arsenat niedergeschlagen und als $As_2Mg_2O_7$ gewogen. Nach dem Abdampfen des Ammoniak wurden Antimon und Wismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt und mit Hülfe von Schwefelammonium getrennt. Wismuth wurde als Bi_2O_3 und Antimon als Sb_2S_3 gewogen. Die nicht flüchtigen Bromide des Kupfers, Eisens, Zinks und Silbers wurden mit frischem Chlorwasser behandelt, um in Chloride umgewandelt zu werden, vom Rückstande und Silberchlorid abfiltrirt und Kupfer als Cu_2S oder Rhodanür, Eisen und Zink als Oxyde gewogen. Um das Silber vom Rückstande zu trennen, wurde dieses mit Ammoniak behandelt, das Silber von Neuem in Chlorid umgewandelt und als $AgCl$ gewogen. Unlösliches in Ammoniak ist bei den Analysen als Rückstand oder Gangart angegeben.

Immer wenn mehr Material zur Verfügung war, wurde der Schwefel in einer anderen Portion bestimmt, weil bei Behandlung im Bromstrome sich immer etwas Schwefel als Element abscheidet, und dann ist es schwer ihn wieder in Lösung zu bringen. Allein wo wenig Material war, ist der Schwefel aus der Vorlage, nach genügender Behandlung mit Brom, in Lösung gebracht und mit Baryumchlorid gefällt worden.

4) Praktischer Leitfaden d. Gewichtsanalyse, Leipzig 1897.

Künstlicher Domeykit.

Der Domeykit wurde zuerst bei San Antonio in Copiapó (Chile) gefunden und von Zincken ¹⁾ Arsenikkupfer genannt. Später wurde er noch an einigen Orten Amerikas und Europas gefunden und von Hausmann Domeykit genannt. Er kommt immer in nierenförmigen, traubigen Massen und eingesprengten Partien vor, sehr selten homogen. Frisch ist er metallglänzend, von zinnweisser oder stahlgrauer Farbe, aber an der Luft wird er gleich matt und angelaufen. Dichte 6,7—7,8.

In neuerer Zeit beschäftigte sich G. A. Koenig ²⁾ mit dem Domeykit von der Halbinsel Keweenaw und fand einen nickel- und kobalthaltigen Domeykit, welchen er Mohawkit nannte; einen anderen, welcher etwas Antimon in Vertretung des Arsen zeigte, nannte er Stibiodomeykit. Die Dichte des Mohawkit fand er 8,07, des Domeykit 7,948.

Bei dieser Gelegenheit stellte Koenig einige Kupferarsenide künstlich dar, erhielt aber keine Krystalle (siehe l. c.). Spätere Versuche waren jedoch erfolgreicher, er erhielt Krystalle von Domeykit.

Die Krystalle des künstlichen Domeykit, welche Herr Prof. Koenig an das mineralogische Institut in München sandte, sind kleine sechsseitige Täfelchen, manchmal so dünn, dass sie biegsam sind, von stahlgrauer Farbe metallischem Glanze; aber an der Luft nehmen sie eine braune Anlauf-farbe an. Es wurden dreizehn Krystalle gemessen. Die Messungen erwiesen eine anscheinend vollständige hexagonale Symmetrie. Die Prismen- und Pyramidenwinkel unterscheiden sich nur um wenige Minuten von einander. Darstellung von Aetzfiguren ist nicht gelungen, aber es wurde doch ein Merkmal beobachtet, welches für die rhombische Symmetrie spricht, nämlich die Krystalle spalten nur in einer Richtung. Die Krystalle sind zu klein und nie ringsum ausgebildet, noch dazu sind die einander zur hexagonalen Symmetrie ergänzenden Formen immer da, so dass kein Mittel geboten war, um die Prismenflächen von Pinakoiden, resp. Pyramiden von Domen, zu unterscheiden. Doch muss der Unterschied sehr klein sein, weil die berechneten Werthe gut mit den beobachteten stimmen.

$$a : b : c = 0,5774 : 1 : 4,0206.$$

Combination: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $p\{111\}$, $d\{021\}$, $v\{112\}$, $g\{011\}$, $z\{113\}$, $e\{023\}$, $r\{043\}$, $t\{041\}$, $q\{0.5.12\}$. Der Habitus der Krystalle, wie die Combination selbst, sind denjenigen des Kupferglanzes so ähnlich, dass ich für zweckmässig finde, die Winkelwerthe dieser zwei Mineralien neben einander zu stellen.

Fig. 4.

1) Hintze, Mineralogie 1, 424.

2) Diese Zeitschr. 1904, 34, 67.

Domeykit:			Kupferglanz:	
$a : b : c = 0,5774 : 4 : 1,0206$			$0,5822 : 4 : 0,9704$	
Beobachtet:			Berechnet:	
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0) =$	$*60^0 \ 0' \pm 7'$	—	$60^0 25'$
$g : c =$	$(011) : (001)$	$45 \ 34 \pm 13$	$45^0 35'$	$44 \ 7\frac{5}{6}$
$e : c =$	$(023) : (001)$	$34 \ 52 \pm 55$	$34 \ 16$	$32 \ 53\frac{1}{2}$
$d : c =$	$(024) : (001)$	$*63 \ 54 \pm 10$	—	$62 \ 44$
$p : c =$	$(111) : (001)$	$63 \ 54 \pm 10$	—	$62 \ 35\frac{1}{2}$
$p : p =$	$(111) : (1\bar{1}1)$	$53 \ 24 \pm 5$	$53 \ 22$	$53 \ 31\frac{1}{2}$
$z : c =$	$(113) : (001)$	$34 \ 52 \pm 55$	$34 \ 16$	$32 \ 44$
$v : c =$	$(112) : (001)$	$45 \ 34 \pm 13$	$45 \ 35$	$43 \ 57$
$r : c =$	$(043) : (001)$	$54 \ 9 \pm 34$	$53 \ 44$	—
$t : c =$	$(044) : (001)$	$77 \ 45 \pm 9$	$76 \ 44$	—
$q : c =$	$(0.5.12) : (001)$	$23 \ 12$	$23 \ 12$	—

Pseudohexagonalen Charakter geben dem Domeykit hauptsächlich die Formen $\{111\}$ und $\{021\}$, $\{113\}$ und $\{023\}$. Die Form $\{112\}$ ist immer vorhanden und besitzt nach $\{111\}$ die besten Flächen, dagegen wurde $\{011\}$ nur zweimal durch die Lupe beobachtet. Die Formen $\{043\}$ und $\{044\}$ sind selten und geben immer schlechte Reflexe. Die Form $\{0.5.12\}$ ist nur einmal durch die Lupe gesehen worden und deswegen zweifelhaft.

Nehmen wir aber die zwar zwölf Mal beobachtete, aber immer untergeordnete Fläche $\{023\}$ als primäres Doma, d. h. $\{011\}$, so erhalten wir: $a : b : c = 0,5774 : 4 : 0,6802$, und die Combination: $e\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $p\{332\}$, $d\{031\}$, $v\{334\}$, $g\{032\}$, $z\{112\}$, $c\{011\}$, $r\{021\}$, $t\{064\}$ und $q\{058\}$. Vergleichen wir dies mit Diskrasit, so erhalten wir:

Domeykit:			Diskrasit:	
$a : b : c = 0,5774 : 4 : 0,6802$			$0,5775 : 4 : 0,6718$	
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0) =$	$60^0 \ 0'$	$60^0 \ 1'$	
$e : c =$	$(011) : (001)$	$34 \ 16$	$33 \ 53\frac{1}{2}$	
$z : c =$	$(112) : (001)$	$34 \ 16$	$33 \ 53$	
$r : c =$	$(021) : (001)$	$53 \ 44$	$53 \ 20\frac{1}{2}$	

Also sind die Werthe sehr nahe, aber die Combination weniger ähnlich. Diese zwei Körper könnten also als isomorph betrachtet werden, was für die Formel Ag_3Sb für den Diskrasit sprechen würde.

Spaltbarkeit nach (100) deutlich. An einer Partie von $0,4426$ g wurde das spezifische Gewicht bestimmt, so genau wie mit so wenig Material möglich war, und zu $7,92-8,10$ bei 14^0 C. gefunden (übereinstimmend mit der Bestimmung $7,94$ von Koenig). Diskrasit hat das spezifische Gewicht $9,4-9,9$.

Herr Prof. Koenig wird die Frage der Isomorphie dieser Körper weiter verfolgen und über die Darstellung derselben berichten.

Beiträge zur Kenntniss der Mineralien der Zirkongruppe.

Obwohl der Zirkon ein sehr verbreitetes Mineral ist und vielfach untersucht wurde, so blieben doch noch manche Verhältnisse desselben unaufgeklärt; so ist z. B. nach den Ansichten von J. W. Retgers¹⁾ und H. Traube²⁾ seine Isomorphie mit Rutil und Kassiterit als zweifelhaft zu betrachten. Ausserdem variiren manche seiner physikalischen Eigenschaften sehr. Besonders ist dies der Fall bei dem specifischen Gewichte, eine Erscheinung, welche schon lange bekannt, aber noch nicht genügend erklärt ist. In Lehrbüchern werden die Grenzen 4,5—4,7 angegeben, aber tatsächlich sind diese Grenzen noch weiter, von etwa 4,0—4,7, was bei keinem anderen Minerale vorkommt. Ferner ist auch bekannt, dass die Zirkone, welche niedrigeres specifisches Gewicht haben, dieses nach dem Glühen zu erhöhen pflegen. Diese Erscheinung wurde von L. Svanberg³⁾, Henneberg⁴⁾, A. H. Church⁵⁾ u. A. beobachtet⁶⁾; besonders wichtig ist in dieser Hinsicht die Arbeit von Church, aus welcher hervorgeht, dass die Zirkone nach ihren specifischen Gewichten in drei Kategorien getheilt werden können, nämlich: a) solche vom specifischen Gewichte 4,02 (die Localität ist nicht angegeben); b) solche mit 4,705 (Zirkon von Mudgee, New South Wales), welche ihr specifisches Gewicht durch Glühen nicht verändern, und c) zwischen diesen Grenzen liegende Zirkone, welche nach dem Glühen schwerer werden, sehr oft die obere Grenze von 4,705 erreichend oder wenigstens dieser sehr nahe kommend.

a) Zirkone vom specifischen Gewichte etwa 4. Unter den Mineralien, welche Dr. F. Grünling⁷⁾ im Jahre 1897 von Ceylon mitgebracht hat, befinden sich Geschiebe von einem braunen, sehr harten (H. 7,5), glaskglänzenden Minerale, welches nur in dünnen Splittern durchsichtig ist und keine deutliche Spaltbarkeit zeigt. Der Bruch ist splitterig oder muschelrig. Dieses Mineral wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Muthmann analysirt und nach Dessen Mittheilung ergab sich die chemische Zusammensetzung genau als diejenige des normalen Zirkons, aber das specifische Gewicht entsprach der untersten Grenze, nämlich 4,06.

Um mich zu überzeugen, ob dieses specifische Gewicht beim Erhitzen constant blieb, bestimmte ich es an denselben Stücken wiederholt vor und nach dem Glühen, und fand:

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 1895, **16**, 620; 1896, **20**, 344. Ref. diese Zeitschr. **29**, 175 und **30**, 636.

2) N. Jahrb. f. Min. etc. 1893—96, **10**. Beil.-Bd., 470. Diese Zeitschr. **30**, 470.

3) Berzelius, Jahresbericht 1848, **27**, 243.

4) Journal f. prakt. Chemie 1846, **37**, 508.

5) Geolog. Magazine 1875, **2**, 332.

6) Dana, System of Mineralogy 1892, 484.

7) Diese Zeitschr. 1900, **33**, 240.

vor dem Glühen	im Mittel	4,02 bei 21°
nach mildem Glühen	- -	4,00 - -
nach starkem Glühen (v. d. Gebläse)		3,965 - -

Während des Glühens beobachtete ich eine Farbenveränderung und eine plötzliche Lichtentwicklung. Schon bei dem milden Glühen verliert das Mineral seine braune Farbe und wird zeisiggrün. Diese Farbe behielt es auch nach dem starken Glühen. Das etwas niedriger gewordene specifische Gewicht wie auch das optische Verhalten (siehe unten) könnten für eine Umwandlung sprechen, aber die Stücke sind nach dem Glühen nicht trüb, sondern im Gegentheil durchsichtiger geworden, was dagegen spricht. Es scheint also wahrscheinlicher, dass obige Erscheinung mit den oft bei den Zirkonen beobachteten Phosphorescenzerscheinungen in Beziehung steht. Henneberg, welcher zum ersten Male diese Erscheinung bei den Zirkonen beobachtete, bemerkt, dass sie sich von der Phosphorescenz anderer Mineralien dadurch unterscheidet, dass sie nur einmal zu beobachten ist und dass sie mit der Veränderung des specifischen Gewichtes und daher mit der Natur des Zirkons selbst in Beziehung steht. G. Spezia¹⁾ beobachtete ebenfalls diese Erscheinung und meint, dass sie in keiner Beziehung zu den Farbstoffen stehe. Auch Scheerer²⁾ beobachtete sie bei dem Malakon von Hitterö in Norwegen. Ob die Erscheinung nun etwas mit dem Farbstoffe zu thun hat oder vielleicht von dem Gehalte an Argon und Helium herrührt, welcher in neuerer Zeit von W. Ramsay und M. W. Travers³⁾ in einigen Malakonen beobachtet wurde, bleibe dahingestellt.

Die optische Untersuchung des Ceyloner Minerals ergab Einaxigkeit mit äusserst schwacher Doppelbrechung positiven Sinnes. An einem von der Firma Voigt und Hochgesang geschliffenen und polirten Prisma vom brechenden Winkel 24° 18' wurde die Lichtbrechung bestimmt. Wegen der in dickeren Schichten starken Absorption konnte das Prisma nicht orientirt werden, und da die Doppelbrechung so schwach ist, dass die Bilder kaum mit dem Nicol'schen Prisma zu trennen waren, so konnten nur mittlere Einstellungen gemacht werden; diese ergaben die folgenden Werthe des mittleren Brechungsindex, welcher zwar ω sehr nahe, aber nicht damit identisch ist:

vor dem Glühen	$\left\{ \begin{array}{l} n_{Na} = 1,8259 \\ n_{Li} = 1,8163 \end{array} \right.$
nach mildem Glühen	$\left\{ \begin{array}{l} n_{Na} = 1,8125 \\ n_{Li} = 1,8067 \end{array} \right.$
nach starkem Glühen	$\left\{ \begin{array}{l} n_{Na} = 1,7914 \\ n_{Li} = 1,7872 \end{array} \right.$

1) Diese Zeitschr. 1877, 1, 399.

2) Berzelius, Jahresber. 1846, 25, 327.

3) Royal Soc. 1896, 60, 443; Ref. diese Zeitschr. 30, 88.

Die Einaxigkeit bleibt erhalten, und, wie man aus diesen Zahlen ersieht, auch die sehr schwache Doppelbrechung.

Während das angewandte Prisma gleichmässig gefärbt war, zeigten gewisse Stücke Streifensysteme, welche von einem schaligen Aufbau herühren.

b) Zirkone von dem specifischen Gewichte etwa 4,7. Ausser dem von Church beobachteten Zirkon von Mudgee, welcher das spec. Gew. 4,7 hat, sind noch viele Zirkone bekannt, deren specifisches Gewicht der obigen Zahl sehr nahe steht. So fand es A. Schmidt¹⁾ bei einem australischen Zirkon 4,694—4,696 und beobachtete an ihm keine optischen Anomalien. Ich bestimmte das specifische Gewicht bei folgenden Zirkonen: von Rio Doce in Brasilien, welche Ihre Kgl. Hoheit Prinzessin Therese von Bayern von ihrer brasilianischen Reise mitgebracht hat, und fand 4,709 bei 21°. Ihrer Kleinheit halber konnten sie nicht optisch untersucht werden. An künstlichen Krystallen, welche A. Hautefeuille und A. Perrey²⁾ dargestellt hatten, fand ich 4,706 bei 22°. In seiner Publication sagt Hautefeuille, dass diese Stellen mit schwacher Zweiaxigkeit zeigen. Die Krystalle, welche ich zur Verfügung hatte und welche Herr Prof. Groth im Jahre 1900 von Herrn Hautefeuille zum Geschenk erhielt, zeigten einige Formen, welche Letzterer nicht beobachtet hat, daher sie wahrscheinlich aus einer späteren Darstellung herrühren. An farblosen Krystallen von der rothen Wand im Pfitschthale, Tirol, fand ich 4,645 bei 21°; aber diese Krystalle konnten nicht ohne Gefahr, sie zu zerstören, von dem Muttergesteine befreit werden, deshalb ist obiger Werth etwas zu klein; A. Gehmacher³⁾ hat diesen Zirkon optisch untersucht und gar keine Anomalien beobachtet. An einigen Krystallen von Ceylon, welche auch von Laterit nicht frei waren, fand ich 4,622. Diese waren ebenfalls optisch nicht anomal. Aus allem Diesen geht hervor, dass die normalen Zirkone das specifische Gewicht von 4,694—4,709 haben und dass sie keine optischen Anomalien zeigen. Für sie gelten die bisherigen Angaben über die Brechungsindices des Zirkon, nämlich:

$$\begin{aligned} \omega &= 1,92 \text{ für Roth (Sénarmont), } 1,9236\text{—}1,9313 \text{ für Gelb (Sanger),} \\ \varepsilon &= 1,97 \text{ - - - (- - -), } 1,9682\text{—}1,9934 \text{ - - - (- - -).} \end{aligned}$$

Durch die grosse Gefälligkeit des Herrn E. Tornow in Frankfurt a. M. bin ich in der Lage, die genauen Werthe der Brechungsindices mitzuthellen, welche Dieser mittelst eines schönen Prismas vom spec. Gew. 4,654 gefunden hat:

1) Diese Zeitschr. 1894, 19, 56.

2) Compt. rend. 1000, Ref. diese Zeitschr. 1894, 18, 328.

3) Diese Zeitschr. 1887, 12, 50.

Linie <i>C</i> (Wellenlänge 6563):	$\omega = 1,94778$,	$\epsilon = 1,97298$
- <i>d</i> (- 5616):	1,93045,	1,98320
- <i>F</i> (- 4862):	1,94279,	1,99612

c) Zirkone, deren spezifisches Gewicht zwischen den unter a) und b) gegebenen Zahlen liegt. Wie schon erwähnt, pflegen die Zirkone, deren spezifisches Gewicht grösser als 4 und kleiner als 4,7, dieses durch Glühen zu erhöhen. Es ist merkwürdig, dass wir heutzutage nur einen Versuch zur Erklärung dieser Erscheinung haben; Frank Rutley¹⁾ nämlich erklärt sie durch das Vorhandensein von Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen, welche er in der That bei gewissen Zirkonen beobachtet hat. Aber selbstverständlich ist damit nicht diese Erscheinung bei allen Zirkonen dieser Abtheilung zu erklären. Meiner Meinung nach steht diese Erscheinung in der innigsten Beziehung zu den optischen Anomalien, welche zuerst von Mallard²⁾, später auch von anderen Mineralogen beobachtet wurde. Der Hauptsache nach wurden die optischen Anomalien an Ceylonischem Zirkon studirt, und wie es scheint immer an derselben Varietät. So beobachtete Mallard an einer senkrecht zur Hauptaxe geschliffenen Platte eines grünlich gefärbten Zirkons einen vollkommen einaxigen Kern, der von einer gestreiften Hülle umgeben war; diese zeigte im convergenten Lichte Lemniscaten von verschiedener Richtung und wechselndem Axenwinkel. Nach diesen Eigenschaften hielt er den Zirkon für monoklin. Später beobachtete G. Grattarola³⁾ die Zweiachsigkeit an einem »olivengrünen«, bald an Epidot, bald an Olivin erinnernden Mineral, welches Dr. Beccari von Ceylon mitgebracht hatte; die Analyse zeigte hier einen Zirkon, welcher aber 2,52 Thonerde und 3,62 Kalk enthielt; er fand $2E = 19^{\circ} 44' 40''$; mit einem Prisma von $35^{\circ} 40' 20''$ bestimmte er $\gamma = 1,9820$, $\beta = 1,9277$, berechnete $\alpha = 1,9272$; $2V = 10^{\circ} 10' 28''$. Verschieden gefärbte Zirkone hatten auch verschiedene specifische Gewichte, so die hellgrünen 4,05—4,3, grüne 4,3—4,5, gelbe, rüthliche und farblose 4,69—4,75.

Meine Beobachtungen sind an Fragmenten von einem grösseren abgerundeten, ebenfalls grünlichen Krystallstücke von Ceylon ausgeführt, also unbedingt für alle Untersuchungen an dem gleichen Materiale. Das specifische Gewicht ergab sich:

vor dem Glühen zu 4,33 bei 18° ,
nach starkem Glühen 4,66 bei 20° .

Von der schon erwähnten Firma wurde ein Prisma und eine Platte

1) Min. Magaz. and Journal of the miner. Soc., Sept. 1894, Nr. 48; Ref. diese Zeitschr. 27, 107.

2) Annales des mines 1876, 10; Ref. diese Zeitschr. 1. 309.

3) Atti Soc. Tosc. d. Scienc. Natur., Pisa 1879 und 1890; Ref. diese Zeitschr. 4, 398 und 23, 170.

senkrecht zur Hauptaxe geschliffen und polirt. Die Dicke der Platte wurde mit dem Mikrometer zu 2,325 bestimmt und durch das Mikroskop controlirt. Unter dem Mikroskope war gerade das Umgekehrte von jenem, was Mallard beobachtete, zu sehen, nämlich: die Platte war in Partien getheilt. Die Mitte war vollkommen durchsichtig und regelmässig zweiaxig; der Abstand der Axen betrug etwa sechs Theilstriche im Fuess'schen Konoskope, was für die Richtigkeit der obigen von Grattarola gefundenen Zahl spricht. Dieser Kern war von zwei parallelen Streifensystemen umgeben, welche miteinander Winkel von 92° bildeten. Diese Partien zeigten das gestörte Bild eines zweiaxigen Minerals. Nach der Formel des Herzog von Chaulnes $\frac{c}{c-d}$ wurde $\alpha = 1,8825$ ($d = 1,090$) gefunden. Diese Zahl weicht sehr von 1,9272 ab, welche Grattarola gefunden hat, aber es scheint, dass sein Prisma von einem normalen Zirkon war, weil α und β sehr wenig von einander und alle drei sehr wenig verschieden von denjenigen des normalen Zirkons sind. Zuletzt wurde die Platte stark gegläht. Die schwach grüne Farbe verschwand vollkommen. Im Konoskope zeigte jetzt der Kern das Bild eines vollkommen einaxigen Minerals, ohne irgend welche Spuren von Zweiaxigkeit. An derselben Platte und nach derselben Methode wurde $\alpha = 1,9215$ ($d = 1,115$) gefunden; wenn diese Zahlen auch nur auf etwa zwei Decimalen als genau zu betrachten sind, so geht doch daraus unzweifelhaft hervor, dass dies der Brechungsindex ω des normalen Zirkons ist. Die gestreifte Hülle zeigte ebenfalls das schwarze Kreuz mit den Ringen, aber das Bild war etwas gestört, und die Durchsichtigkeit der Hülle ist sehr stark beeinflusst durch Streifen, deshalb wurde α nicht bestimmt. Leider war mein Prisma nicht für die Bestimmung der Brechungsindices orientirt, die brechende Kante war zwar parallel mit der Axenebene, aber fiel nicht mit einer Mittellinie zusammen. Trotzdem gebe ich hier die Werthe der Brechungsindices für Na-Licht, welche ich gefunden habe, nämlich:

Schwing. parallel d. brech. Kante: 1,8870

Schwing. senkrecht z. brech. Kante: 1,9415

Da die Zahl 1,8870 dem α entspricht, aber etwas grösser sein muss, so scheint der Werth 1,8825 richtig zu sein. Erste Mittellinie ist c.

Aus allem, was über diesen Zirkon gesagt ist, folgt: Die Krystalle zeigen Sectorentheilung, der Kern ist entweder optisch vollkommen einaxig, wie Mallard beobachtet hat, und die Hülle anomal, oder umgekehrt: der Kern ist zweiaxig und die Hülle anomal, wie an meinem Beispiele beobachtet wurde. Es ist ganz klar, dass im ersten Falle zuerst ein optisch einaxiges Mineral zu Stande gekommen ist und dass beim Fortwachsen veränderte Umstände eingetreten sind, welche den Anlass zur Entstehung eines zweiaxigen Minerals gegeben haben. Im zweiten Falle war es umgekehrt,

zuerst ist ein zweiachsiges Mineral (nach dem Axenbilde rhombisch) entstanden und dieses unter veränderten Bedingungen in eine einaxige Modification übergetreten. Auch der Winkel 92° , unter welchem sich die Streifensysteme schneiden, spricht dafür, dass hier zuerst ein zweiachsiges Mineral vorhanden war. Wir haben also hier eine metastabile Modification von kleinerem specifischem Gewichte. Die optischen Anomalien zeigen uns, dass sich die Bedingungen während seiner Entstehung änderten.

Die Zweiachsigkeit an den Zirkonen hat ferner noch A. Madelung¹⁾ beobachtet und gefunden: Slatoust (Ural), schwach aber deutlich zweiachsig; dunkel röthlicher Zirkon von Ceylon deutlich zweiachsig, und hell röthlicher, ebenfalls von Ceylon, zeigten abwechselnd auftretende Verdunkelung.

Während des Glühens beobachtete ich auch bei diesem Zirkon die Farbenänderung, aber keine Phosphoreszenzerscheinungen; das Mineral wird vollkommen farblos. Mir ist nicht gelungen, den einmal schon entfärbten Zirkonen wieder durch Reduction die Farbe zu geben, was sonst Niemandem ausser Spezia geglückt ist.

Fassen wir das Gesagte über die drei Zirkonvarietäten zusammen, so dürfte daraus hervorgehen, dass es sich bei c) um eine zweiachsig Modification vom spec. Gew. 4,3 ca. handelt, welche durch Glühen in den normalen Zirkon b) vom spec. Gew. 4,7 ca. umgewandelt wird. Völlig verschieden verhält sich das Mineral vom spec. Gew. 4,0, eine Erscheinung, welche zu der Vermuthung führt, dass dasselbe an Stelle des Zirkoniums ein anderes, demselben sehr nahestehendes Element enthält.

Krystallographische Notizen über normalen Zirkon. Die erste genaue Messung an dem Zirkon hat W. Haidinger i. J. 1817 ausgeführt und für den Grundwinkel $(111):(1\bar{1}1)$ den Werth $56^\circ 41'$ gefunden. Spätere Messungen von Kupffer²⁾, Kokscharow³⁾ und Dauber⁴⁾ unterscheiden sich sehr wenig von Obigem, so dass Dauber, welcher mehrere Krystalle von verschiedenen Localitäten gemessen hat, als Mittelwerth für den Grundwinkel $56^\circ 40' 3''$ gab, welcher auch heutzutage angenommen wird, obwohl er nicht für alle Zirkone gilt. So z. B. fand N. v. Kokscharow jun.⁵⁾ diesen Winkel an Zirkonen aus den südamerikanischen Seifen $56^\circ 45'$ im Mittel sorgfältiger Messungen.

Ich habe Krystalle von folgenden in der Münchener Sammlung befindlichen Localitäten gemessen:

Rio Doce in Brasilien (vielleicht identisch mit denen, welche

1) Mitgetheilt von A. Schrauf, diese Zeitschr. 1883, 7, 75.

2) Preisschrift 66.

3) Material. z. Miner. Russlands 1858, 3, 168.

4) Pogg. Ann. 1859, 57, 275.

5) Material. z. Min. Russl. 10, 23.

H. Gorceix¹⁾ beschrieben hat und welche vom Rio Matipo, einem Nebenflusse des Rio Doce, stammen). Kleine, farblose oder röthliche Krystalle, manchmal von ausgezeichneter Ausbildung, mit folgenden Formen: {400}, {410}, {444}, {344}, {404} und wahrscheinlich {441}, welche vom Rath einmal an Krystallen vom Pfitschthale beobachtet hat. Die Krystalle sind kurzprismatisch. Gewöhnlich sind beide Prismen {410} und {400} vorhanden mit {444} und {344}, aber häufig nur {400} und {344}. Die Form {404} ist gar nicht selten.

	Beobachtet:	Berechnet:
(444):(4 $\bar{1}$ 4) =	*56°44'	—
(444):(4 $\bar{1}$ 4)	84 27	84°26'
(400):(444)	25 23	24 53

Nord-Carolina. Den obigen sehr ähnliche Combination: {400}, {410}, {444}, {344}, {404}, {334}, {544} und die neuen Formen {404} und {535}.

	Beobachtet:	Berechnet:
(444):(4 $\bar{1}$ 4) =	*56°44'	—
(444):(4 $\bar{1}$ 4)	84 24	84°26'
(400):(404)	20 40	21 21
(344):(404)	17 49	17 34
(404):(535)	17 42	17 57 [Zone (444):(404)]

Rothe Wand im Pfitschthal. Zuerst von vom Rath²⁾ gemessen, welcher an ihnen die Combination {400}, {410}, {444}, {344}, {334}, {544}, und {441} beobachtet hat. Später wurden diese Krystalle von Dauber und Gehmacher gemessen. Diese haben die Form {441} nicht beobachtet. Ausser obigen beobachtete ich {304}, {884}, {994} und wahrscheinlich {544} und {655}, welche bis jetzt an den Zirkonen nicht beobachtet waren.

	Beobachtet:	Berechnet:
(444):(4 $\bar{1}$ 4) =	*56°37'	—
(444):(4 $\bar{1}$ 4)	84 18	84°44'
(400):(304)	27 29	27 30
(344):(304)	16 33	16 29
(410):(884)	7 34	7 51
(400):(994)	6 49	6 56
(444):(655)	4 30	4 36
(444):(544)	6 30	5 38

} Zone (344):(444)

Künstliche Krystalle, von Hautefeuille dargestellt. Den vorigen sehr ähnlich, aber nicht so flächenreich. Ausser den vom Autor angegebenen Formen {410}, {444} und {404} beobachtete ich noch {344}.

¹⁾ Compt. rend. 1884, 98, 4446; Ref. diese Zeitschr. 11, 639.

²⁾ Pogg. Annal. 108, 353.

	Beobachtet:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}1) =$	$*56^{\circ}36\frac{1}{2}'$	—
$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	84 42	$84^{\circ}43'$

Wie man sieht, variiren die Werthe für den Grundwinkel, und zwar nicht zufällig, weil die berechneten Werthe besser mit den beobachteten, als mit jenem von Dauber übereinstimmen. Wenn wir aber von diesen vier Werthen das Mittel nehmen, so erhalten wir $56^{\circ}40'30''$, was von dem von Dauber sehr wenig abweicht.

Die neuen Formen, ausser $\{304\}$, sind sehr selten, manche nur einmal beobachtet, und sehr schmal, gewöhnlich dort vorhanden, wo der Krystall von gestörter Bildung war. Nur $\{304\}$ ist dreimal gesehen worden, es ist glatt und gab gute Reflexe.

Künstliche Krystalle von Molybdändioxyd. Im J. 1884 haben F. Mauro und R. Panebianco¹⁾ krystallisirtes Molybdändioxyd dargestellt, indem sie Kaliumcarbonat mit den Anhydriden von Molybdän- und Borsäure in dem Verhältnisse gleicher Moleküle K_2O , MoO_3 und B_2O_3 schmolzen. Die undurchsichtigen, metallisch glänzenden Krystalle, von kupferrother bis bleigrauer Farbe, waren tetragonal; $a:c = 1:0,5774$. Gewöhnliche Combination: $\{110\}$, $\{101\}$, $\{221\}$ und $\{211\}$; seltener kommen noch dazu die Formen $\{001\}$, $\{510\}$, $\{201\}$, $\{301\}$, $\{401\}$, $\{111\}$, $\{332\}$, $\{132\}$, $\{532\}$ und $\{411\}$. Das spec. Gew. 6,44. Die Autoren bemerken, dass diese Krystalle Analogie mit den Mineralien der Zinnerzgruppe haben.

In neuerer Zeit erhielt Herr Prof. Muthmann bei der Elektrolyse von molybdänsaurem Kalium Krystalle von Molybdändioxyd. Dieselben stimmen in Farbe und Glanz vollkommen mit obigen überein. Sie zeigten kupferrothe Farbe auf den Domen- und bleigraue auf den Prismenflächen. Aber der Habitus der Krystalle, die Zwillingsbildung, sowie auch die Winkelwerthe sprechen für monokline, obwohl der tetragonalen sehr nahe stehende Symmetrie. Combination: $q\{011\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$ und selten noch $x\{121\}$ und $o\{111\}$. Um die Aehnlichkeit der Winkel besser zu veranschaulichen, stelle ich die beiden Modificationen neben einander.

	Monokline Mod.		Tetragonale Mod.	
	$a:b:c = 0,9869:1:0,5765$, $\beta = 94^{\circ}34'$		$a:a:c = 1:1:0,5774$.	
	Beobachtet:	Berechnet:	Berechnet:	
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	$*59^{\circ}55' \pm 2'$	—	$60^{\circ}0'$	
$q:r = (011):(101)$	$*44\ 20\frac{1}{2} \pm 19$	—	$44\ 25$	
$r:m = (101):(110)$	$*68\ 16 \pm 2$	—	$69\ 18$	
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$89\ 22 \pm 21$	$89^{\circ}44'$	$90\ 0$	
$m:q =$	$(110):(011)$	$68\ 31 \pm 50$	$69\ 18$	
	$(110):(011)$	70 24	$69\ 18$	

1) Accad. d. Linc. Memorie 1884. 9, 5 giugno; Ref. diese Zeitschr. 1882. 6, 285.

	Beobachtet:	Berechnet:	Berechnet:
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) = 51^{\circ}19'$		$51^{\circ}26'$	$50^{\circ}46'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) \quad 53 \quad 33 \quad (4)$		$53 \quad 34$	$53 \quad 8$
$p : x = (011) : (\bar{1}24) \quad 28 \quad 30 \pm 25$		$28 \quad 0$	—

Die Krystalle sind klein, gestreckt und niemals beiderseits entwickelt, wodurch die Bestimmung sehr erschwert wird. Um möglichst genaue Werthe zu erzielen, wurden etwa 30 Krystalle gemessen. Einfache Krystalle (Fig. 5)

Fig. 5.

Fig. 6a und 6b.

zeigen gewöhnlich q und r im Gleichgewicht entwickelt und oft sehr schmale Prismenflächen. Es wurden auch mehrere Zwillinge beobachtet, von denen einer vollständig entwickelt war (Fig. 6a); er zeigte am oberen Pole einen einspringenden Winkel $q : q = 42^{\circ}46'$, die Prismenflächen fallen fast zusammen und am unteren

Pole (Fig. 6b) erscheint eine fast rhombische Pyramide; das weist darauf hin, dass m (110) Zwillingsfläche ist und dass wir am unteren Pole q und q , und r und r haben; die beiden anderen q -Flächen sind durch die Verwachsung verschwunden. Die zurückgebliebenen Flächen bilden mit einander die Winkel:

	Beobachtet:	Berechnet:
$q : r = (011) : (101) = 44^{\circ}25'$		$44^{\circ}20'$
$r : r = (101) : (101) \quad 43 \quad 4$		$43 \quad 28$
$q : q = (011) : (011) \quad 42 \quad 46$		$42 \quad 58$

Sind die Krystalle nicht beiderseits entwickelt, was gewöhnlich der Fall ist, so ist bei diesen, manchmal sehr schlechten Krystallen die Zwillingsbildung sehr schwer zu erkennen.

Das spec. Gew. fand ich 6,342 bei 44° C., also auch demjenigen der tetragonalen Modification sehr nahe.

Die topischen Axen bei den Mineralien der Zinnerzgruppe.

Um zu sehen, in welcher Beziehung das Molybdändioxyd zu den Mineralien der Zinnerzgruppe und diese zu einander stehen, wurden die topischen Axen für alle Glieder dieser Gruppe ausgerechnet. Da aber das spec. Gew. des Zinnerzes in ziemlich weiten Grenzen angegeben ist, nämlich von 6,3—6,8435, so bestimmte ich es noch einmal an künstlichen Krystallen, welche die Firma Krantz in Bonn lieferte und welche A. Arzruni beschrieben hat¹⁾. Ich fand 6,992—7,044 bei 46° . Diese Kryställchen sind farblos oder violett

Fig. 7.

1) Diese Zeitschr. 4896, 25, 466.

gefärbt, manchmal von ausgezeichneter Ausbildung. Einige wurden gemessen und zeigten die Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $s\{431\}$ und $T\{410\}$. Da die beobachteten und berechneten Werthe sehr kleine Unterschiede zeigen, so gebe ich hier die Winkeltabelle.

	Beobachtet:	Berechnet.	
		Stevanović:	Arzruni:
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	$*67^{\circ}51'$	—	$67^{\circ}48'$
$r : m = (101) : (110)$	66 45	$66^{\circ}45\frac{1}{2}'$	66 45 $\frac{1}{2}$
$r : r = (101) : (011)$	46 29	$46^{\circ}28\frac{1}{2}'$	46 30
$s : s = (431) : (\bar{4}31)$	71 9	71 4	—
$s : m = (431) : (110)$	48 25	48 25	—
$s : s = (431) : (341)$	45 45	46 32	—
$T : a = (410) : (100)$	$44^{\circ}—46^{\circ}$ appr.	44 2	—

Das aus obigen Zahlen berechnete Axenverhältniss ist $a:c = 1:0,67259$. Die Formen s und T sind am Zinnerz zum ersten Male beobachtet, sie sind schmal, deshalb die Indices für T unsicher (sie können auch $\{720\}$ sein).

Stellen wir jetzt, nach ihren Molekulargewichten angeordnet, die Mineralien der Zinnerzgruppe nebst dem tetragonalen Molybdändioxyd zusammen, so haben wir:

	M	d	V	$a : c$	χ	ω
Rutil TiO_2	80,4	4,25	18,847	1 : 0,6444	3,084	1,984
Polianit MnO_2	87,0	5,04	17,262	1 : 0,6647	2,960	1,969
Zirkon $\frac{ZrSi}{2}O_2$	94,55	4,70	19,478	1 : 0,6404	3,122	1,999
Molybdändioxyd. MoO_2	128,00	6,44	19,876	1 : 0,5774	3,253	1,878
Zinnerz SnO_2	150,00	7,018	21,445	1 : 0,6726	3,608	2,136
Thorit $\frac{ThSi}{2}O_2$	162,45	5,40	30,803	1 : 0,6402	3,176	2,310
Plattnerit PbO_2	238,9	8,5	28,106	1 : 0,6764	3,468	2,345

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass von den Mineralien dieser Gruppe, deren Isomorphismus noch nicht angezweifelt ist, nämlich: Rutil, Polianit, Zinnerz und Plattnerit, das erste, dritte und vierte eine Regelmässigkeit zeigen, nämlich mit dem Steigen des Molekulargewichtes ein Steigen auch aller anderer Functionen, wie Volumina, Axenverhältniss, χ und ω , während Polianit abweicht. Bei dem Zirkon und Thorit für sich genommen scheint mit dem Steigen des Molekulargewichtes ein Sinken des Axenverhältnisses stattzufinden; die anderen Functionen steigen. Polianit und Molybdändioxyd zeigen gar keine Regelmässigkeit.

Ich benutze diese Gelegenheit, meinem geehrten Lehrer, Herrn Prof. P. v. Groth, für Alles, was er für meine mineralogische Ausbildung gethan hat, meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich dem Herrn Prof. Muthmann für freundliche Mittheilungen zu grossem Danke verpflichtet.