

### III. Ueber die Krystallisation des Struvits.

Von Alexander Sadebeck.

Als nach dem grossen Brande in Hamburg im Jahre 1845 beim Grundbau der Nicolaikirche in einer aus Viehmist gebildeten Moorerde prachtvolle Krystalle von Ammonium - Magnesiumphosphat gefunden wurden, entspann sich ein heftiger Streit, ob diese Krystalle dem Mineralreich zuzuzählen seien oder nicht. Für den Krystallographen ist diese Frage ohne jegliche Bedeutung, da sich derselbe mit allen Krystallen, mögen es natürlich gebildete oder in Laboratorien gezogene sein, zu beschäftigen hat, um eine allgemeine Kenntniss der Krystallformen und ihrer Beziehungen zu einander zu erlangen.

Herr Dr. Ulex hat sich um die Förderung der Kenntniss, der von ihm „Struvit“ genannten Krystalle besonders verdient gemacht und alles darauf bezügliche in einer Schrift niedergelegt: „Controverse über die Frage: Was ist Mineral Species?“ veranlasst durch die im Herbst 1845 beim Grundbau der St. Nicolaikirche in Hamburg entdeckten Krystalle, nebst einer Charakteristik des Struvits in Hinsicht seines Vorkommens, seiner Krystallisation, seiner chemischen, physichen, optischen Verhältnisse etc. Von C. Marx, Hamburg 1846. Eine spätere Mittheilung gibt Ulex im Neuen Jahrb. f. Mineral. etc., 1851, S. 51. Ueber die Krystallformen des Struvits hielt Herr Dr. L. Meyn auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Kiel 1847 einen Vortrag, welcher im „Amtlichen Bericht“ S. 246 abgedruckt ist.

Ueber ein neues Vorkommen von Struvit in Hamburg berichtet J. H. C. A. Meyer in der Zeitschr. d. Deutsch. geol. Gesellsch. Bd. VI, S. 641, ohne jedoch nähere krystallographische Angaben zu machen.

Die Beziehung des schon von Marx betonten Hemimorphismus des Struvits zur Pyroelektricität wurde von Hausmann klargelegt, Nachr. d. G. A. Univ. u. d. Königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, 1846, S. 121. Ausser den Hamburger Krystallen beschreibt Marx noch kurz solche, die beim Ausbringen der Abzugscanäle einer Caserne in Dresden gefunden wurden und in der Form den Hamburgern sehr ähnlich sind.

Teschemacher hat grosse, messbare Krystalle im Guano der Küste von Afrika, Saldanha Bey gefunden und Guanit genannt, ein kurzer Bericht darüber findet sich im L'Institut, I. Sect., T. IV, Paris 1846, Nr. 628, die Winkelangaben und eine Krystallskizze stehen im Philosophical Magazine, III. Ser., XXVIII., 1846, pag. 546.

Neuerdings hat Herr Ottmer, N. Jahrb. f. Miner., 1873, S. 400, Kunde von Krystallen gegeben, die in einer verschütteten Düngergrube bei Erbauung der Synagoge in Braunschweig gefunden wurden. Einige dieser Krystalle hatte er die Güte mir für das mineralogische Museum der Universität Kiel zu verehren.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass sich aus alkalischem Harn mikroskopische Krystalle des Ammonium-Magnesium-Phosphates ausscheiden, von den Medicinern Tripelphosphat genannt und an der Sargdeckelform erkennbar, sie finden sich vielfach abgebildet z. B. in dem Atlas zu Robin und Verdeil, *Traité de chimie anatomique et physiologique*, Paris 1853; Neubauer und Vogel, *Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns etc.*, Wiesbaden 1876, S. 132, Taf. II, Fig. 3 und 5; Schmidt, *krystallonomische Untersuchungen*, Metau und Leipzig 1846 etc.

Kürzlich hat Herr Dr. C. Stein in Göttingen die Krystalle des Tripelphosphats wieder künstlich dargestellt und in dem Deutschen Archiv für klinische Medicin 1876, S. 207 beschrieben: „Ueber alkalischen Harn, bedingt durch Ueberschuss von fixem Alkali etc.“

Das Studium der Struvitkrystalle von Braunschweig veranlasste mich die wegen des Hemimorphismus so interessanten Krystalle überhaupt einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen. Durch schöne Hamburger Krystalle, welche ich der Güte des Herrn Dr. Zimmermann und Dr. L. Meyn verdanke, war ich in der Lage genaue Messungen mit dem Repetitionsgoniometer anzustellen, während bisher nur das einfache Reflexionsgoniometer angewendet worden war.

Ferner handelte es sich darum, die einzelnen Typen zu fixiren und die Zwillingsverwachsungen genau zu bestimmen.

Dann machte ich Aetzversuche, um die Beziehungen der Flächen zu den beiden Enden der hemimorphen Axe kennen zu lernen und untersuchte überhaupt die Veränderungen, denen die Krystalle durch die Aetzung unterliegen, um die Gestalt der Subindividuen, sowie den Bau der Krystalle zu bestimmen.

## 1. Krystallformen des Struvits.

Nach dem Vorgange Hausmann's und in Uebereinstimmung mit dem Kieselzinkerz empfiehlt es sich am meisten, die pyroelektrische Axe als Hauptaxe  $c$  anzunehmen und das positive Ende, also den antilogen Pol, als das obere, das negative, den analogen Pol, als das untere Ende zu betrachten. Für die Bezeichnung der Flächen sollen im Folgenden die von Marx eingeführten Buchstaben angewendet werden.

Es springen nun zunächst bei der Mehrzahl der Struvit-Krystalle zwei Flächenräume in die Augen,  $o$  die Längsfläche und  $r$  die Endfläche.

Nach Marx sind die Krystalle nach der Längsfläche am deutlichsten spaltbar, während er eine Theilbarkeit nach der Endfläche nicht als Spaltbarkeit, sondern als die Folge schaliger Zusammensetzung auffasst. Bei genauerer Betrachtung jedoch erweist sich gerade die letztere Theilbarkeit als die deutlichste Spaltbarkeit, welche auch häufig in Form von Rissen und Spalten im Innern des Krystalles zur Erscheinung kommt, die Spaltbarkeit nach der Längsfläche ist zwar vorhanden, aber nie so deutlich. Demgemäss sind auch die Angaben in den Lehrbüchern über die Spaltbarkeit des Struvits umzuändern.

Die Längsfläche  $o$  kann durch den Hemimorphismus nicht beeinflusst werden, erscheint also an beiden Enden der  $b$ -Axe, sie ist uneben, häufig gewölbt, trübe, nur selten glänzend. Die Unebenheit rührt von Subindividuen her, welche theils nach einer Richtung, parallel der  $a$ -Axe angeordnet, eine unterbrochene Streifung auf den Flächen hervorrufen (Fig. 7), theils auch abgerundete niedrige Ecken bilden, deren Form (Fig. 9) weiterhin besprochen werden soll. Die Wölbung, welche wie die Streifung, in der Zone der  $a$ -Axe liegt, führt nach oben zu den Flächen des Hauptlängsprismas  $m$ . ( $\infty a : b : c$ ) (Fig. 1) und ist an der Combinationskante am stärksten, so dass man zuweilen eine nur wenig gegen  $o$  geneigte Abstumpfung der Combinationskante  $m/o$  zu sehen glaubt, welche Naumann<sup>1)</sup> als ( $\infty a : b : 4c$ ) angibt. Diese flache Abstumpfung erweist sich jedoch bei näherer Betrachtung als Scheinfläche, hervorgerufen durch die Intermittenz von  $m$  und  $o$ . Da die Einigung der Subindividuen in  $o$  keine vollkommene und gleichmässige ist, so erscheint die Combinationskante  $m/o$  vielfach gebogen und geknickt. Die Flächen  $m$  gehören nur dem positiven Ende der Hauptaxe an und lassen dadurch den Hemimorphismus deutlich hervortreten; sie sind glatt und glänzend, und geben bei Messungen gute Reflexe.

An der entgegengesetzten Seite von  $o$  sind bei vielen Krystallen keine weiteren Flächen vorhanden (Fig. 1), sondern  $o$  tritt direct an die untere Endfläche  $-r$  heran, bei anderen liegen zwischen  $r$  und  $o$  noch die Flächen eines Längsprismas  $h = (\infty a : b : 2c)$ , welche am oberen Ende fehlen (Fig. 2).

Die Endfläche  $r$  ist an den beiden Enden der Hauptaxe verschieden ausgebildet, am oberen Ende erscheint sie zuweilen als schmale Abstumpfung der Kante  $m/m$ , welcher parallel sie auch fein gestreift ist, so dass sie in die durch die  $a$ -Axe bestimmte Zone gehört, im Uebrigen ist sie ziemlich eben und glänzend. Häufiger ist sie am unteren Ende, wo sie in nur verhältnissmässig seltenen Fällen fehlt, hier ist sie auch grösser, aber meist uneben und wenig glänzend. Die Unebenheit rührt von unregelmässigen Erhöhungen her oder von Subindividuen, welche, parallel der  $b$ -Axe angeordnet, eine unterbrochene Streifung hervorrufen und häufig eine Wölbung der Fläche bewirken.

Die Wölbung geht über in die Flächen eines Querprismas  $u$  (Fig. 1), die in demselben Sinne, wie  $r$  gestreift (Fig. 4) eigentlich

<sup>1)</sup> Naumann, Elemente der Mineralogie.

nur Scheinflächen sind und als solche, so wie durch die Wölbung in der Zone der  $b$ -Axe keine sichere Bestimmung gestatten; zuweilen scheinen sie dem Hauptquerprisma ( $a : \infty b : c$ ) anzugehören, einzelne Messungen mit dem Anlegegoniometer führten auf ( $a : \infty b : \frac{1}{2}c$ ) und nach Naumann auf ( $a : \infty b : \frac{1}{3}c$ ). Ueber ihnen liegt mehr oder weniger ausgedehnt das obere Querprisma  $s = (a : \infty b : c)$ , dessen Flächen glatt und glänzend zu goniometrischen Messungen gut geeignet sind. Oben stoßen sie mit den  $m$ -Flächen in einer oktaëdrischen Ecke zusammen und unten erkennt man ihre Reflexe auf den Scheinflächen  $u$ , in denen sie mit der unteren Endfläche intermittieren.

Es sind also die Flächen aus der Zone der  $a$ - und  $b$ -Axe hemimorphisch ausgebildet.

Vollflächig erscheinen die Flächen  $p$  aus der verticalen Zone (Fig. 11), deren Zeichen ( $a : \frac{1}{2}b : c$ ) ist, so dass ihre stumpfe Kante durch die Längsfläche gerade abgestumpft wird; sie sind glänzend und messbar.

Marx gibt noch oktaëdrische Flächen  $t$  am unteren Ende an, welche in die Diagonalzone von  $p$  und  $u$  fallen sollen, so dass ihr Zeichen ( $a : \frac{1}{2}b : c$ ) sein müsste, auch sollen sie nicht vollflächig, sondern tetraëdrisch auftreten, eine Angabe, welche Meyn und Rammsberg wiederholen. An kleinen Krystallen habe ich Andeutungen derartiger Flächen gesehen und zwar in Intermittenz mit  $p$  und  $u$ , von dem hemiëdrischen Auftreten konnte ich mich jedoch nicht überzeugen. Es ist nicht unmöglich, dass bei einzelnen Krystallen gerade nur die der Hemiëdrie entsprechenden Flächen herrschend auftreten; dem liegt aber kein Gesetz zu Grunde, da sonst auch andere Oktaëderflächen der Hemiëdrie unterliegen müssten. Derartige Flächen  $s$  (Fig. 6) kommen zwischen  $s(u)$  und  $r$  vor, so dass die Combinationskanten mit  $r$  an  $o$  spitze Winkel bilden (Fig. 10). Die Flächen sind mit griechischen Buchstaben bezeichnet, dass es vicinale Flächen sind. Sie treten auch an den auf  $r$  erscheinenden Subindividuen auf, so dass auf  $r$  Streifen erscheinen, welche einen Rhombus bilden. Derartige Streifen sind mit einer Hemiëdrie durchaus unverträglich. Da die Flächen selbst gestreift und etwas gewölbt sind, war eine Ermittlung ihres krystallographischen Zeichens nicht ausführbar.

Damit ist die Zahl der bis jetzt beim Struvit beobachteten Formen erschöpft.

## 2. Winkel des Struvits.

Zu scharfen Winkelmessungen konnte ich nur die Hamburger Krystalle benutzen und zwar besonders kleine lichtgelbe Krystalle. Bei den Messungen wurde der Websky'sche Spalt angewendet. Gut messbar waren die Flächen des Hauptquer- und Längsprismas  $m$  und  $s$ , ich fand:

$$\begin{aligned} s/s &= 63^{\circ} 41' \text{ in } c. \\ s/m &= 112^{\circ} 56' 30'' \\ m/m &= 95^{\circ} 16' \text{ in } c. \end{aligned}$$

Von diesen drei Messungen waren die zuverlässigsten die ersten beiden, wesshalb ich aus diesen den Winkel  $m/m$  zur Controle berechnete und auch gleich dem gemessenen fand. Es wurde jedoch der Winkel von  $95^{\circ} 16'$  genau nur dann gemessen, wenn der Spalt senkrecht gegen die zu messende Kante gestellt war, war dagegen der Spalt parallel der Kante gestellt, so erhielt ich schwankende Werthe.

Die Erklärung dafür ist leicht. Steht der Spalt parallel der Kante, parallel welcher auf den zu messenden Flächen eine Intermittenz von vicinalen Flächen stattfindet, also parallel der Flächenstreifung, so werden bei verschiedenen Messungen verschiedene Flächentheile die deutlichsten Reflexe geben; steht der Spalt dagegen senkrecht gegen die Streifung, so werden die einzelnen Reflexe in einen mittleren Reflex vereinigt und der gemessene Winkel bezeichnet die mittlere Lage der Flächen. Dies Verhalten darf man bei goniometrischen Messungen überhaupt nicht ausser Acht lassen.

Bei einem Instrument mit horizontalem Kreise ist das Einstellen auf einen, von horizontalem Spalt herrührenden Reflex bei einfachem Fadenkreuz schwierig, da man die Entfernung der Enden vom Mittelpunkt nur taxiren kann, wesshalb es sich dann empfiehlt, mehrere verticale Fäden anzubringen.

Auch grössere dunklere Krystalle gestatteten Messungen mit dem Repetitionsgoniometer, welche bei Stellung des Spaltes parallel der Kante  $m/m$  Winkel von  $95^{\circ} 6'$  bis  $95^{\circ} 18'$  für  $m/m$  ergaben.

Ausser den drei Winkeln konnte ich noch an einem kleinen weingelben Krystall  $h/h = 57^{\circ} 16'$  messen, dagegen waren die Flächen  $p$  zu scharfen Messungen nicht recht geeignet, zeigten aber doch Winkel, welche den berechneten entsprachen.

In der folgenden Uebersicht sind neben den von mir gemessenen und den nach meinen Messungen berechneten die von Marx, Meyn und Rammelsberg gemessenen Winkel zusammengestellt.

	Winkel nach A. Sadebeck	Marx	Meyn	Rammelsberg	berechnet
$m/m$ in $c$	$95^{\circ} 16'$	$95^{\circ} 10'$	$95^{\circ} 14'$	$95^{\circ} 6'$	
$m/o$	—	—	—	$132^{\circ} 40'$	$132^{\circ} 37'$
$p/p$ in $a$	—	$83^{\circ} 10'$	$83^{\circ} 12'$	—	$82^{\circ} 54' 20''$
$p/o$	—	—	—	$138^{\circ} 52'$	$138^{\circ} 33' 50''$
$h/h$	$57^{\circ} 16'$	$57^{\circ} 10'$	$57^{\circ} 15'$	—	$57^{\circ} 27' 50''$
$s/s$	$63^{\circ} 41'$	$63^{\circ} 30'$	$63^{\circ} 29'$	—	—
$m/s$	$112^{\circ} 56' 30''$	—	—	—	—

### 3. Stellung der Struvit-Krystalle.

Da die Flächen  $m$  und  $s$  am +Ende der pyroelektrischen Axe am häufigsten vorkommen und zu Messungen am besten geeignet sind, so empfiehlt es sich am meisten, Naumann und Quenstedt zu folgen und diese Flächen der Berechnung des Axenkreuzes als Hauptlängs- und Querprisma zu Grunde zu legen.

Meyn und Rammelsberg nehmen das verticale Prisma  $p$  als verticales Hauptprisma an und betrachten  $m$  als Hauptquerprisma.

Marx stellte die Fläche  $o$  als Basis, das Prisma  $p$  als Hauptlängsprisma, aber  $h$  als Hauptquerprisma. Es ist dann die optische Mittellinie Hauptaxe und die pyroelektrische Axe die  $a$ -Axe.

Derselben Stellung schliesst sich Dana<sup>1)</sup> an, mit dem Unterschiede jedoch, dass er dem Axenkreuze statt  $h$  die Flächen  $m = 1\bar{i}$  zu Grunde legt.

Folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Bezeichnungen der Flächen und die von den einzelnen Autoren angegebenen Verhältnisse der Axen in der Reihenfolge, dass die 1. Axe die ist, welche bei den Krystallen keine Normalfläche hat, die 2. Axe die Normale von  $o$  und die 3. diejenige von  $r$ .

A. Sadebeck und Naumann Meyn und Rammelsberg

Axen:

$$a : b : c = 0.6213 : 1.0964 : 1 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1 : 0.8878 : 0.81202 \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1.2319 : 1.0931 : 1 \end{array} \right.$$

Flächen:

$u$	$u$	$s$	$=$	$(a : \infty b : c)$	$=$	$P\infty$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(\infty a : b : 2c)$
	$m$		$=$	$(\infty a : b : c)$	$=$	$P\infty$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(a : \infty b : c)$
	$h$		$=$	$(\infty a : b : 2c)$	$=$	$2P\infty$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(a : \infty b : 2c)$
	$o$		$=$	$(\infty a : b : \infty c)$	$=$	$\infty P\infty$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(a : \infty b : \infty c)$
	$r$		$=$	$(\infty a : \infty b : c)$	$=$	$0P$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(\infty a : \infty b : c)$
	$p$		$=$	$(a : \frac{1}{2}b : \infty c)$	$=$	$\infty P\frac{1}{2}$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(a : b : \infty c)$
	$t$		$=$	$(a : \frac{1}{2}b : c)$	$=$	$2P\frac{1}{2}$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$(a : b : 2c)$

Marx

Dana

$$\left. \begin{array}{l} 1.127 : 1 : 1.835 \cdot \cdot \cdot \\ 0.614 : 0.544 : 1 \cdot \cdot \cdot \end{array} \right\} \cdot \cdot \cdot 1.2283 : 1.0400 : 1$$

$u$	$u$	$s$	$=$	$(\frac{1}{2}a : b : \infty c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$i\bar{2}$
	$m$		$=$	$(\frac{1}{2}a : \infty b : c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$1\bar{i}$
	$h$		$=$	$(a : \infty b : c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\frac{1}{2}\bar{i}$
	$o$		$=$	$(\infty a : \infty b : c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$0$
	$r$		$=$	$(a : \infty b : \infty c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$i\bar{i}$
	$p$		$=$	$(\infty a : b : c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$1\bar{i}$
	$t$		$=$	$(a : b : c)$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$1\bar{2}$

### 4. Typen der Struvit-Krystalle.

#### a) Hamburger Struvit.

Als I. Haupttypus, oktaëdrischen (Fig. 1) kann man die grossen dunklen Krystalle betrachten, welche an dem positiven Ende der  $c$ -Axe eine oktaëdrische Endigung zeigen, gebildet vom Hauptquer- und Längsprisma, an dem negativen Ende dagegen unvollkommener ausgebildet sind, indem hier nur die Flächen des Querprisma's  $u$  auftreten. Diese Flächen sind stark gestreift und bilden theils allein die

<sup>1)</sup> Dana, a System of mineralogy, New-York und London 1872.

Endigung (Fig. 4), theils gehen sie in die bauchige Endfläche über. Die Längsflächen  $o$  sind sich mehr oder weniger genähert, ihr senkrechter Abstand ist aber meist kürzer, als die Hauptaxe; die über ihnen liegenden Flächen des Längsprismas  $m$  sind häufig stärker entwickelt, als die des Querprismas  $s$ , so dass die Krystalle im Allgemeinen eher in der Richtung der  $a$ -Axe, als der der  $b$ -Axe ausgedehnt sind und so übergehen in den

II. Haupttypus, den prismatischen (Fig. 13), bei welchem am +Ende das Längsprisma  $m$  stark ausgedehnt ist, das Querprisma  $s$  dagegen zurücktritt. Auf seine Kosten erweitern sich die Flächen des untern Querprismas  $u$  und gehen nach unten in die bauchige Basis über. Ein eigenthümlicher Subtypus von dreieckiger Gestalt (Fig. 8) entsteht durch starke Ausbildung der Flächen  $u$ , denen unten die Basis ganz fehlt; die Längsflächen  $o$  sind einander sehr genähert. Die diesem II. Typus angehörigen Krystalle sind gross und übertreffen häufig die des I. an Grösse, die Flächen sind aber bei den grösseren Krystallen vielfach zerfressen und überhaupt ungleichmässig entwickelt.

Den III. Haupttypus, welcher am meisten die dem Struvit eigenthümliche Sargdeckelform zeigt (Fig. 6, 7 und 10), bilden grössere bernsteingelbe Krystalle. Dieser Typus ist charakterisirt durch die Ausdehnung nach der  $b$ -Axe, also durch die vorwiegende Entwicklung des Querprismas.

Die Flächen des Längsprismas  $m$  sind meist nur klein, so dass die Krystalle seitlich hauptsächlich von den Längsflächen begrenzt sind.

Die oberen Flächen  $s$  herrschen vor, darunter  $u$  und zuweilen auch die schon erwähnten vicinalen Oktaeder  $\sigma$  (Fig. 6). Die untere Endfläche ist ziemlich eben, nicht so bauchig, wie bei dem I. u. II. Typus.

Der IV. Haupttypus (Fig. 2) ist bezeichnet durch das Auftreten der Flächen des verticalen Prismas  $p$  und des untern Längsprismas  $h$ , auch sind Andeutungen des von Marx angegebenen Oktaeders  $t$  vorhanden. Die Krystalle sind tafelförmig nach der Längsfläche und nähern sich zuweilen durch Ausdehnen in der Richtung der  $a$ -Axe dem II. Typus. Sie sind vollkommen wasserhell oder lichtgelb, erreichen aber keine so bedeutenden Dimensionen, wie die Krystalle der ersten drei Typen; zu Messungen sind sie am besten geeignet.

Schon Ulex macht auf die verschiedenen Typen in verschiedenen Lagen des Fundortes aufmerksam. Nach ihm finden sich zu oberst in einer Tiefe von ungefähr 3 Meter, also ungefähr 6 Meter unter der Oberfläche die trüben, schwärzlichen, vielfach verunreinigten Krystalle des II. Typus. Hier liegen auch die klaren Krystalle des IV. Typus, aber in einer besonderen, eigenthümlichen, pechschwarzen, glänzenden Masse, welche in der Nähe von stark verfaulten Holzfragmenten gefunden werden soll.

Tiefer liegen die Krystalle des I. Typus, welche am +Ende klar und durchsichtig die deutliche Spaltbarkeit nach der Basis schön erkennen lassen, am —Ende dagegen durch fremdartige Beimengungen trübe und schwarz sind. Schliesslich in einer Tiefe von 10 Meter ist in einer Lettenschicht die Lage der Krystalle des III. Typus, welche der ganzen Masse nach klar sind und von bernsteinartiger Farbe.

Die Vollkommenheit dieser Krystalle erklärt Ulex daraus, dass die Bildung hier, in der grösseren Tiefe ruhiger vor sich ging, da die von aussen eindringenden Sickerwässer keinen schädlichen Einfluss ausüben konnten.

### b) Braunschweiger Struvit.

Unter den mir vorliegenden Krystallen ist der IV. Typus am häufigsten, nach der Längsfläche tafelförmige Krystalle (Fig. 11 und 12), die Streifung auf der Längsfläche führt auch hier nach dem Längs-Prisma  $m$ , auf welches sie sich fortsetzt, während die Flächen des verticalen Prismas  $p$  glatt und glänzend sind. Bei einigen Krystallen tritt der Hemimorphismus sehr zurück und ist zuweilen gar nicht wahrnehmbar, so stellt Fig. 11 einen Krystall dar, bei welchem die Flächen  $m$  oben und unten erscheinen. In den meisten Fällen jedoch ist am unteren Ende eine etwas bauchige Endfläche ausgebildet mit untergeordneten Flächen  $u$ , am oberen Ende  $s$  mit glänzenden Flächen. (Fig. 12.)

Tritt das verticale Prisma sehr zurück, so sind die Flächen  $u$ , welche allmählig in  $r$  übergehend eine gekrümmte Fläche darstellen und oben von  $s$  abgelöst werden, meist stark ausgebildet. Herrscht  $s$  vor, so sind die Krystalle den Hamburgern des III. Typus vergleichbar, unterscheiden sich aber wesentlich dadurch, dass sie, nach der Längsfläche tafelförmig, ihre Hauptausdehnung in der Richtung der  $a$ -Axe haben. Krystalle von der Gestalt (Fig. 13), denen  $s$  fehlt, entsprechen genau dem II. Hamburger Typus, und nähern sich dem triangulären, unterscheiden sich aber dadurch, dass die Flächen  $u$  am negativen Ende keine Kante, sondern eine Wölbung bilden. Diese Ausbildung ist häufig bei den Zwillingen (Fig. 14, 16 und 17).

Den eigentlichen III. und I. Typus der Hamburger Krystalle habe ich nicht gesehen.

### c) Guanit Teschemacher's.

Nach der im Philos. Magaz., III. Ser., Bd. XXVIII von Teschemacher gegebenen Krystallskizze und Liste der gemessenen Winkel haben die Krystalle am meisten Aehnlichkeit mit dem IV. Hamburger Typus. Der Prismenwinkel  $m/m$ , von  $57^{\circ} 30'$  stimmt gut zu dem Winkel  $h/h$ , Teschemacher's Fläche  $f$  mit  $r$ ,  $h$  mit  $o$  überein. Diese Flächen aus der Zone der  $a$ -Axe sind die herrschenden, sie werden begrenzt von den Flächen  $e$  und  $c$ , von denen die ersteren einem Oktaëder angehören. Krystallskizze und Winkelangaben sind zu unvollständig, als dass man weitere Vergleiche anstellen könnte.

### d) Mikroskopische Krystalle des sogenannten Tripelphosphates.

Robin und Verdeil (s. o.) bilden auf Taf. VII eine Reihe von Krystallen des Tripelphosphates ab, welche nach der eigenthümlichen



Sargdeckelform am meisten mit dem I. und III. Hamburger Typus vergleichbar sind, einzelne eigenthümlich dreieckige Formen (III. *c*), entstanden aus dem Urin eines Pferdes, gleichen gewissen Formen des II. Hamburger Typus.

Die von C. Stein (s. o.) dargestellten Sargdeckelformen stimmen mit denen aus dem Urin überein, sie liegen mit einer breiten Fläche auf und entsprechen den auf *o* projectirten Krystallen (Fig. 11), sind also Oblongoktaëder in Combination mit einer Basis. Die Winkel, welche die auf die Basis projectirten Kanten des Oblongoktaëders mit den Combinationenkanten bilden, hat C. Stein u. d. M. gemessen und gefunden:  $a = 120-121^\circ$ ,  $d = 147-151^\circ$ .

Die analogen Winkel bei Fig. 11 sind  $a = 121^\circ 9' 40''$ ,  $d = 148^\circ 50' 20''$ , also den Stein'schen nahestehend. Nimmt man nun aber an, dass die Basis der Oblongoktaëder der wirklichen Basis *r*, nicht der Längsfläche *o* entspricht, und das Oblongoktaëder selbst gebildet wird von den Flächen *m* und *s*, so werden die Winkel  $a = 119^\circ 31' 40''$  und  $b = 150^\circ 28' 20''$  sein. Auch diese Winkel stimmen mit den Stein'schen. Im ersteren Falle würden die Krystalle dem IV., im letzteren dem I. Hamburger Typus angehören. Der Umstand, dass Stein nichts von Hemimorphismus erwähnt, macht das letztere wahrscheinlicher, da mit der Basis aufliegende Krystalle die hemimorphe Ausbildung nicht erkennen lassen, welche bei solchen mit der Längsfläche aufliegenden kaum fehlen würde.

## 5. Zwillinge des Struvits.

Zwillinge, ganz entsprechend denen des Kieselzinkerzes, sind schon von Marx beschrieben. Das Gesetz lautet: „Zwillingeaxe eine Nebenaxe“, wobei es gleichgiltig ist, ob man die *a*- oder *b*-Axe als Zwillingeaxe betrachtét. Die beiden Individuen des Zwillings haben vollkommen parallele Axen, aber das positive Ende der *c*-Axe des einen liegt da, wo das andere das negative hat und umgekehrt. Zusammensetzungsfläche ist die Basis und je nachdem dieselbe dem oberen oder unteren Ende angehört, kann man zwei Arten von Zwillingen unterscheiden; bei den Hamburger Zwillingen (Fig. 5) ist  $-r$  die Zusammensetzungsfläche, bei den Braunschweiger (Fig. 13) dagegen  $+r$ . In beiden Fällen wird durch die Zwillingsbildung der Hemimorphismus ausgeglichen und die Zwillinge zeigen holoëdrische Symmetrie.

Fig. 5 stellt einen Hamburger Zwillings dar, dessen Individuen dem prismatischen II. Typus angehören, die Längsflächen fallen an der Zwillingsgrenze in eine Ebene und die Flächen *u* bilden einspringende Winkel. Wären an Stelle von *u* nur die Flächen *s* vorhanden, so würde der einspringende Winkel fortfallen und die Flächen *s* ein vollflächiges Querprisma bilden.

Bei den Braunschweiger Zwillingen dagegen stoßen die *s*-Flächen an der Zwillingsgrenze unter einspringenden Winkeln zusammen (Fig. 15), desgleichen die *m*-Flächen, eine schmale Rinne bildend (Fig. 14), an welcher die Zwillingsgrenze auf den in eine Ebene fallenden Längs-

flächen leicht zu erkennen ist. Die Flächen  $s$  fehlen häufig ganz und es sind nur die negativen Flächen  $u$  vorhanden, welche mit der Endfläche intermittierend eine gewölbte Fläche bilden (Fig. 17), so dass der Zwilling an beiden Enden der Hauptaxe von den gewölbten Flächen begrenzt ist.

Von der vollkommen regelmässig gedachten Ausbildung weichen die natürlichen Zwillinge zunächst darin ab, dass die beiden Individuen eine verschiedene Grösse haben, dann aber zuweilen auch darin, dass sie gegen einander verschoben sind, so dass die der Zusammensetzungsfläche entsprechende Basis des einen Individuums über die des anderen herausragt und umgekehrt (Fig. 16).

Unter den mikroskopischen Krystallen des Ammonium-Magnesium-Phosphates erwähnt Stein eigenthümliche Andreaskreuz-ähnliche Formen, welche sich von den einfachen, rechteckig tafelförmigen Kryställchen dadurch unterscheiden, dass an den Mitten aller vier Seiten des Rechteckes einspringende Winkel zur Erscheinung kommen. Diese Formen könnten eventuell Durchwachsungszwillinge sein, erklären sich aber auch leicht durch parallele Verwachsung und unvollkommene Entwicklung.

## 6. Aetzung der Struvite von Hamburg.

Es wurden Krystalle des I. Typus mit stark verdünnter Essigsäure behandelt, welche schon nach fünf Minuten deutlich eingewirkt hatte. Auf den vorher glatten Flächen  $m$  erscheinen parallel der Kante  $m/m$  mikroskopisch feine Streifen, auf  $s$  winzige Vertiefungen, von kleinen glänzenden Flächen gebildet. Nach weiteren fünf Minuten wurden schiefe Abstumpfungen der Kanten  $m/s$  sichtbar, welche mit  $m$  den stumpfen Winkel bildeten, also vicinalen Oktaedern  $\nu$  angehörten, deren stumpfe Endkante über  $m$  lag. Bei fortgesetzter Aetzung wurden die Flächen immer grösser und flacher gegen  $m$  geneigt. Der Umstand, dass sie an allen Kanten gleichmässig zur Erscheinung kamen, beweist, dass der Struvit nicht tetraëdrisch ist.

Da die Sectionslinien der Flächen  $\nu$  in den Kantenzonenpunkten  $m/s$  liegen, also durch die Zonenpunkte  $x = a$ ,  $y = b$  gehen, so ist das allgemeine Zeichen der Oktaëder:

$$\left( m a : \frac{m}{m-1} b : c. \right)$$

Die Unbekannte  $m$  lässt sich aus dem Winkel, welchen  $\nu$  mit der Fläche  $m$  bildet, berechnen. Dieser Winkel wurde mit Lichtreflexen gemessen und betrug nach 1. Aetzung  $163^\circ$ , nach 2.  $172^\circ$ . Demnach wird das Zeichen für

$$\begin{aligned} \nu \text{ n. d. 1. Aetzung} &= \left( \frac{21}{4} a : \frac{21}{17} b : c \right) \text{ oder abgerundet } \left( 5 a : \frac{5}{4} b : c \right) \\ \text{„ „ „ 2. „} &= \left( \frac{21}{2} a : \frac{21}{19} b : c \right) \text{ „ „ } \left( 11 a : \frac{11}{10} b : c \right) \end{aligned}$$

Die durch weitere Aetzung erhaltenen Flächen waren gewölbt, so dass keine irgendwie zuverlässigen Messungen angestellt werden konnten. Zugleich änderten die Flächen  $m$  und  $s$  selbst ihre Neigung gegeneinander, die Winkel der Kanten  $m/m$  und  $s/s$  in  $c$  wurden stumpfer.

Diese Veränderungen bei starker Aetzung mathematisch zu bestimmen war wegen der trüben Beschaffenheit der geätzten Flächen nicht möglich. Ausser an den Kanten  $m/s$  bildeten sich auch an  $o/s$  und  $s/u$  Abstumpfungsf lächen, jedoch weniger scharf und gewölbt.

Ferner wurden Krystalle geätzt, an denen eine Fläche  $+r$  angeschliffen war. Die angeschliffene Fläche erhielt zunächst Streifen parallel der Kante  $m/m$ . Diese Streifen lösten sich unter dem Mikroskop in Rechtecke (Fig. 3) auf, deren längere Seiten der  $a$ -Axe parallel waren. Bei stärkerer Aetzung trat eine deutliche Wölbung der angeschliffenen Basis ein und zwar parallel der  $b$ -Axe. Die auf der Wölbung sichtbaren Hauptreflexe wurden von der  $c$ -Axe nach  $s$  hin gemessen =  $173^\circ$ ,  $153^\circ$ ,  $143^\circ$ ,  $133^\circ$ , daraus wurde das Zeichen der vicinalen Querprismen  $\omega$  berechnet =

$$\begin{aligned} & (13 a : \infty b : c) \\ & (3 a : \infty b : c) \\ & (2 a : \infty b : c) \\ & (1\cdot5 a : \infty b : c). \end{aligned}$$

Das letzte Zeichen gibt die Veränderung an, welche die Fläche  $s$  selbst in ihrer Lage erlitten hat, also die Fläche  $\sigma$ , da der Reflex der unveränderten Fläche mit einem Winkel von  $121^\circ 50' 30''$  nicht mehr zur Erscheinung kam. Die natürlichen Kanten und die Kanten  $r/m$  sind bedeutend weniger angegriffen, als  $r/s$ . Dies ist ein ganz analoges Verhalten zu der Art des Aufbaues von mechanisch verletzten Krystallen, da auch bei solchen, wenn man sie in eine Mutterlauge hängt, die Anlagerung der Subindividuen vornehmlich an den verletzten Stellen vor sich geht, gewissermassen um die dem Krystall fremden Flächen zu entfernen.

Die Combinationskanten von  $\sigma$  mit  $\omega$  sind nicht geradlinig, indem noch vicinale Oktaëder hinzutreten, welche den unteren Oktaëderflächen  $\rho$  entsprechen. Auf einer angeschliffenen Endfläche  $-r$  erscheint keine Streifung parallel der Kante mit  $o$ , überhaupt werden die künstlichen Kanten wenig angegriffen, was sich leicht daraus erklärt, dass die angeschliffene Fläche eine in dem Formenkreis des Struvits häufige ist.

Die Einwirkung des Aetzmittels fand nicht nur an der Oberfläche statt, sondern ging von ihr aus auch in das Innere des Krystalls. Es bildeten sich hohle Canäle von nahezu geradlinigem Verlauf, welche in der Nähe von  $+r$  nahezu parallel der Kante  $m/o$  liefen, von  $-r$  nach  $u$  hin convergirten, aber nahezu der Kante  $u/r$  parallel. Je mehr sich diese Canäle ausdehnten und je zahlreicher sie wurden, desto mehr erhielten die Krystalle ein zerfressenes Aussehen und verloren zuletzt ganz ihre äussere Form.

Die Auflösung der Struvit-Krystalle erfolgt also in ganz ähnlicher Weise, wie die Umwandlung z. B. der Olivinkrystalle in Serpentin, welche man in verschiedenen Entwicklungsstadien leicht u. d. M. beobachten kann.

## 7. Gestalt der Subindividuen.

Wie bei den Krystallen überhaupt geben uns auch hier die Aetzerscheinungen einen Einblick in die Gestalt der Subindividuen niederer

Stufe. Die deutlichsten Aetzeindrücke, die auf der angeschliffenen Fläche  $+r$ , sind gebildet von vicinalen Quer- und Längsprismenflächen, von denen die ersten stärker ausgebildet auch auf den Flächen  $m$  wieder zur Erscheinung kommen, während die Querprismenflächen kleiner, sich mit Sicherheit auf  $s$  nicht nachweisen liessen. In den Aetzeindrücken spiegelten Flächen mit den Aetzflächen ein, welche die Abstumpfungsfächen der Kanten  $m/s$  sind, somit sind auch vicinale Oktaëderflächen als Flächen der Subindividuen zu betrachten, dasselbe gilt von den Abstumpfungen der Kanten  $s/o$ .

Die Flächen  $\omega$  und  $\sigma$  sind vicinale Scheinflächen und lassen den Aufbau aus Subindividuen deutlich erkennen.

Auf den frischen Flächen kann man nur in seltenen Fällen deutliche Flächen an den Subindividuen wahrnehmen, da dieselben meist in Form von verschwommenen Höckern und Schmissen zur Erscheinung kommen. Einzelne Hamburger Krystalle sind jedoch durch gut ausgebildete Subindividuen niederer Stufe ausgezeichnet.

1. Auf den Flächen  $o$  kommen, abgesehen von den parallel der  $a$ -Axe verlaufenden Schmissen, welche von vicinalen Längsprismen herühren, Subindividuen von der Fig. 9 gezeichneten Gestalt vor. Dieselben sind begrenzt von einem oberen vicinalen Längsprisma  $\mu$ , einem desgleichen unteren  $\rho$ , einem nach  $s$  hinüberführenden, vicinalen Oktaëder  $\sigma$  und einem desgleichen  $\tau$ , welches in die Zone der Kanten  $o/u$  fällt.

Da die vicinalen Längsprismen herrschen, so ist die Zone der  $a$ -Axe als die tektonische Hauptzone zu betrachten.

Diese Zone ergibt sich auch aus den Aetzerscheinungen, indem die ihr angehörigen Flächen auf der angeschliffenen Endfläche  $+r$  herrschen. Auf der angeschliffenen Fläche  $-r$  trat diese Zone nicht hervor, es ist also eine Zone, welche vom positiven Ende ausgehend, nach dem negativen hin verkümmert, so dass man sie als charakteristisch für das positive Ende betrachten muss. Damit in Zusammenhang steht auch das verhältnissmässig seltenere Auftreten des unteren Längsprismas  $h$ .

2. Auf  $-r$  erscheinen zunächst einfache Streifen parallel der Kante mit  $u$ , welche sich auch auf  $u$  fortsetzen, indem  $r$  und  $u$  vielfach intermittiren, es herrscht also die Zone der  $b$ -Axe. Bei den grossen bernsteingelben Krystallen des III. Typus treten auf  $r$  und  $u$  vicinale Oktaëder auf, welche vicinalen Zonen der  $b$ -Axe angehören (Fig. 6). Diese Flächen begrenzen die  $s$ -Flächen in scharfen Kanten und sind nach  $r$  hin verschwommen, so dass letztere Fläche gewölbt erscheint.

Die Flächen  $s$  liessen keine bestimmteren Subindividuen erkennen und auf der angeschliffenen Fläche  $+r$  treten die vicinalen Querprismen sehr zurück. Die Zone der  $b$ -Axe gehört also zumeist dem negativen Ende an und verkümmert nach dem positiven hin, gerade umgekehrt wie die Zone der  $a$ -Axe, die obere Basis fällt somit in die Zone der  $a$ -Axe, die untere in die der  $b$ -Axe. Damit stimmt auch das Verhalten der Krystalle mit angeschliffener positiver Basis bei Aetzung überein. Da diese Fläche der Zone der  $b$ -Axe fremd ist, so treten an ihrer Stelle vicinale Querprismen auf, welche sich aus dem Bestreben, die

Fläche verschwinden zu lassen, erklären; vicinale Längsprismen dagegen kommen nicht oder mehr untergeordnet zur Erscheinung, weil die obere Endfläche in ihre Zone gehört.

### 8. Bau der Krystalle.

Nimmt man an, dass durch Einigung der Subindividuen niederer Stufe sich zunächst die Flächen  $m$  und  $s$  am  $+$ Ende bildeten, so wird eine Fortbildung in der Zone der  $b$ -Axe sich hauptsächlich auf das negative Ende erstrecken, eine in der Zone der  $a$ -Axe dagegen auf das positive. Bei den sehr vollkommen ausgebildeten Krystallen des II. Typus, welche nach Ulex ihre Entstehung einer ruhigen Bildung verdanken, war die tektonische Hauptaxe die  $b$ -Axe und die Zone dieser Axe gelangte am negativen Ende durch  $-r$ , als tektonische  $r$ -Fläche, zum Abschluss, wobei sich zugleich Flächen aus vicinalen Zonen bildeten. Die  $a$ -Axe ist hier als tektonische Nebenaxe zu betrachten, die Flächen ihrer Zone sind durch die der Zone der  $b$ -Axe getrennt, die Längsfläche ist die herrschende und macht sich als tektonische Fläche geltend. Auch bei den reinsten Krystallen, denen des IV. Typus, ist die Längsfläche tektonische Fläche und zwar tektonische Hauptfläche, die Zone der  $a$ -Axe herrscht, dann folgt die der  $c$ -Axe und die der  $b$ -Axe tritt zurück.

In letzterer Hinsicht stimmt die Tektonik mit den Krystallen des II. Typus, welche sich aus sehr unreiner Mutterlauge gebildet haben und zwar rasch, da sie reichlich Theile derselben einschliessen. Das Zurückbleiben der Bildung in der Zone der  $b$ -Axe thut sich schon dadurch kund, dass die Flächen  $s$  häufig Vertiefungen zeigen, und eingefallen erscheinen (Fig. 4), diese Vertiefungen setzen sich auch auf  $u$  fort, welche Flächen am  $-$ Ende keine scharfen Kanten bilden, sondern gewissermassen ausgehöhlt erscheinen, wobei im Innern der Höhlung  $-r$  zur Erscheinung kommt. Am meisten macht sich die  $a$ -Axe als tektonische Hauptaxe und die Längsfläche als tektonische Hauptfläche bei den dreiseitigen Krystallen des II. Typus (Fig. 8) geltend, bei welchen die Flächen aus der Zone der  $a$ -Axe fast ganz verdrängt werden und die Subindividuen in  $o$  zu Schalen geeinigt sind, die sich vielfach hypoparallel bedecken. Von diesen Krystallen sagt Ulex, dass sie, als zu oberst liegend, den meisten Störungen ausgesetzt waren, woraus sich ihr vielfach zerfressenes Aussehen erklärt.

Schliesslich bei den Krystallen des I. Typus scheinen beide tektonische Zonen ungefähr gleichmässig zur Ausbildung gelangt zu sein, obwohl öfters ein Zurückbleiben der Fortbildung in der Zone der  $b$ -Axe wahrnehmbar ist, und zwar an unvollkommener Ausbildung der  $s$ -Fläche, welche darin besteht, dass entweder die Mitte der Fläche rauh ist oder an der Kante  $s/m$  Vertiefungen vorhanden sind, wie es Fig. 4 zeigt.

### 9. Resultate.

Als die wichtigsten Resultate sind folgende hervorzuheben:

1. Die Hauptspaltbarkeit geht parallel der Basis, eine zweite Spaltbarkeit parallel der Längsfläche ist unvollkommener.

2. Die Gestalt der direct zur Erscheinung kommenden oder durch Aetzung erhaltenen Subindividuen beweist, dass der Struvit nicht tetraëdrisch ist.

3. Die Winkel der Krystalle sind veränderlich und zwar am meisten in der Zone der  $a$ -Axe, weniger in der der  $b$ -Axe.

4. Durch Aetzung entstehen nicht nur Eindrücke auf den Flächen und Abstumpfungsfächen der Kanten, sondern die Flächen selbst ändern ihre Lage.

5. Der Struvit hat dreierlei tektonische Zonen, welche durch die drei Grundaxen bestimmt sind. Von diesen sind in zweien, denen der  $a$ - und  $b$ -Axe die Flächen hemimorphisch entwickelt, in der Art, dass die Flächen der  $a$ -Axe vorwiegend dem negativen Ende angehören, die der  $b$ -Axe dagegen dem positiven, die Zone der  $c$ -Axe hat ringsum gleiche Beziehungen.

---