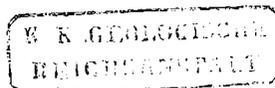


XVI. Kallait pseudomorph nach Apatit aus Californien.

Von

G. E. Moore in New York und V. von Zepharovich in Prag.

(Mit 2 Holzschnitten.)



I. Form und Gefüge*).

Ein nach Farbe und Härte als Kallait zu bezeichnendes Mineral in anscheinend hexagonalen Säulen wurde von Prof. J. D. Whitney, ehemaligem Staatsgeologen Californiens, gelegentlich einer geologischen Expedition im Jahre 1864 aufgefunden und zur näheren Untersuchung nach New York gebracht.

Dr. Moore's Analysen bestimmten in dem eigenthümlichen Vorkommen die Substanz des Kallait; die regelmässigen Formen erwiesen sich hingegen durch ihre krystallinische Structur als pseudomorphe und gaben sich — wie man nach den Messungsergebnissen wohl annehmen darf — als jene des Apatites zu erkennen.

Der vorliegende Fall ist demnach in mehrfacher Beziehung bemerkenswerth, indem er neuerlich die krystallinische Natur des Kallait bestätigt und den Nachweis einer epigenetischen Bildung dieses Minerals und zwar an Stelle eines anderen Phosphates liefert.

Die Kallaitfundstätte ist ein Versuchsbau im Granit an der nordwest-

*) Das Material zu den unter (I.) mitgetheilten Beobachtungen wurde mir von meinem Freunde Dr. G. E. Moore bei seinem Besuche Prags im Sommer 1883 mit den vorläufigen Resultaten einer von demselben ausgeführten chemischen Analyse übergeben. Unter (II.) folgt die letztere in der Fassung, wie ich sie unlängst nebst den auf Fundstätte und Vorkommen bezüglichen Daten von Dr. Moore erhielt. Bei dem mir zugefallenen Theile der Untersuchung hatte ich mich der ausgiebigen Mitwirkung meines verehrten Collegen Bücking zu erfreuen, und wollte ich dies schon hier dankend hervorheben.

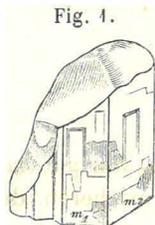
Zepharovich.

lichen Seite von Taylor's Ranch am Chowchilla Flusse*), Fresno Co. in Californien. Angeblich waren es Spuren von Kupferverbindungen (vielleicht der Kallait selbst) und von Graphit im Granit, welche hier das Abteufen eines bald wieder ausser Betrieb gesetzten Schachtes veranlassten. Es wurden daselbst nur zwei Exemplare der Pseudomorphose angetroffen.

Das eine Stück, von welchem das Material zur Analyse genommen wurde, war eine Gruppe kleiner parallel verwachsener Säulen mit nicht ausgebildeten Endflächen; theilweise waren dieselben von Granit umgeben und in letzterem fand sich ein kleines Säulchen, welches einerseits von Flächen begrenzt wird, an denen die Form des Apatites constatirt werden konnte.

Das zweite der aufgefundenen Stücke, welches in der beistehenden Figur 1, nach Absägung einer dünnen Platte am unteren Ende, in natürlicher Grösse dargestellt ist, wurde mir von Dr. Moore übergeben und befindet sich gegenwärtig wieder in dessen Sammlung.

Dasselbe ist ein Parallelaggregat zweier sechsseitiger Säulen, welche an beiden Enden durch unebene z. Th. muschelige Bruchflächen unregelmässig begrenzt wurden; die Dimensionen der grössern Säule (vor dem Schnitt) waren 20 mm Höhe und 11 mm Breite, die der kleineren 10 mm Höhe und 7 mm Breite (absol. Gew. 4,52 gr). Auf der rückwärtigen Seite ist das Stück mit einem Gemenge von Biotit und Quarz innig verwachsen, welche beiden zunächst der Grenze auch im Kallait als Einschluss erscheinen.



Die Farbe wechselt von grünlichblau bis bläulichgrün; die kleinere Säule ist vorwiegend grün, auf den beiden nächsten Flächen der grösseren Säule sieht man im unteren Theile grüne Bänder oder Flecken zwischen blauen Partien vertheilt. Die polirte Fläche des von dem unteren Ende abgeschnittenen Plättchens zeigt ebenfalls die unregelmässige Vertheilung von blau und grün, letzteres vorwiegend an den Rändern auftretend; einzelne oder wolkenartig gehäufte, rundliche, seltener eckige, zuweilen länger gestreckte Fleckchen heben sich daselbst durch ihre hellere oder weisse Farbe aus dem grünen oder blauen Grunde deutlicher ab; auch finden sich auf der Schnittfläche zahlreich kleine Poren. Auf der entgegengesetzten flachmuschelig abgebrochenen Stelle herrscht eine gleichmässiger grünlichblaue Färbung, indem daselbst die erwähnte gefleckte Zeichnung fehlt.

Die schwachglänzenden Säulenflächen sind nur an wenigen Stellen eben, zumeist ist auf denselben die Tendenz zur Gliederung in rechtwinklige Elemente bemerkbar, die z. Th. schärfer contourirt als hoch rectangu-

*) An den (along the) Chowchilla's rivers, Fresno Co., findet man nach Dana Andalusit (Min. 1874, p. 373).

läre Tafelchen mit äusserst schmalen Randflächen hervortreten; an Stellen der deutlichsten Entwicklung erkennt man, dass die gegen oben liegenden Begrenzungen der »Subindividuen« einer horizontalen, die seitlichen aber prismatischen Flächen angehören*).

Bei dieser ungünstigen Beschaffenheit und dem geringen Glanze der Flächen liessen sich von der Messung der in Fig. 4 gezeichneten Form keine genauen Resultate erwarten. Mit einem horizontalen Goniometer (Fues II) wurden unter Anwendung des Websky'schen Spaltes, der stark dilatirt und undeutlich reflectirt wurde, für drei benachbarte verticale Kanten m_1 — m_4 die Werthe erhalten:

$$m_1 m_2 = 59^{\circ} 50'$$

$$m_2 m_3 = 60 \quad 21$$

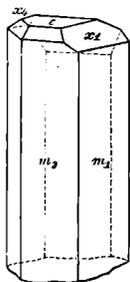
$$m_3 m_4 = 60 \quad 25$$

m_1 war gut, m_2 wenig, m_3 und m_4 sehr schwach glänzend. Das Mittel dieser unsicheren, durch mehrfache Repetition erhaltenen Zahlen ist

$$m m = 60^{\circ} 12'.$$

Das früher erwähnte hexagonale Säulchen, welches von der Granitmasse des ersten Exemplares umschlossen war, 6 mm hoch und 2,5 — 3,5 mm breit, ist an dem oberen grünlichblauen Ende von sechs ungleichmässig ausgedehnten Pyramidenflächen (x) und der Endfläche (c) begrenzt; an dem unteren grasgrünen Ende erscheint eine tiefgrubige (Bruch?) Fläche. Die lückenhafte Oberfläche der Pseudomorphose**) erinnert bei stärkerer Vergrösserung an ein etwas geebnetes, klein- und rundkörniges Aggregat; gegen das obere Ende hin wird sie einheitlicher und schwach glänzend. Fig. 2 (in sechsfacher Vergrösserung) zeigt die Flächenausdehnung mit Auslassung der kaum angedeuteten x_6 .

Fig. 2.



Die Kanten sind sämmtlich abgerundet.

Am horizontalen Goniometer (Fuess II) reflectirten die Flächen der Zone $m_1 m_4$ im Dunkelzimmer unter Anwendung des Signales a und des Oculares d sammt Vorstecklupe ein Lichtscheibchen, welches c , m_1 und m_4 ziemlich gut einstellen, die Position von x_1 und x_4 aber nur schwierig und sehr unsicher bestimmen liess. Die übrigen Pyramidenflächen sind fast matt und daher unmessbar, ebenso auch die sehr unebene m_5 .

Die Resultate der Messungen sind die folgenden:

*) Eine ähnliche Beschaffenheit von ∞P fand ich an einem grossen berggrünen Apatitkrystalle von Templeton in Canada.

**) Dr. Moore widmete dieselbe freundlichst meiner Sammlung.

	Mittel	z	Grenzwerthe	xc
$m_1 x_1 =$	49° 24'	8	48° 33' — 50° 45'	40° 39'
$x_1 c =$	40 44	8	39 32 — 40 47	40 44
$c x_4 =$	40 52	8	40 46 — 41 44	40 52
$x_4 m_4 =$	49 49	8	48 29 — 50 48	40 44

Aus diesen vier Bestimmungen ergibt sich im Mittel

$$xc = 40^{\circ} 35\frac{3}{4}'.$$

Ferner wurden gemessen:

	Mittel	z		Mittel	z	
$m_6 m_1 =$	60° 4'	(6)		$m_1 c =$	89° 42'	(4)
$m_1 m_2 =$	60 49	(4)		$m_2 c =$	89 48	(4)
$m_2 m_3 =$	59 58	(4)		$m_4 c =$	89 57	(4)
$m_3 m_4 =$	59 33	(4)				

Nachdem am Apatit

$$xc (10\bar{1}1 : 0004) = 40^{\circ} 6' - 40^{\circ} 18' *)$$

ist die Beziehung der Kallait-Pseudomorphose auf dieses Mineral wohl gestattet, um so mehr, als auch das vielverbreitete Vorkommen des Apatit im Granit für diese Annahme spricht **).

Von dem in Fig. 4 dargestellten Exemplare wurden quer gegen die Säulenrichtung ein paar Plättchen abgesägt und dünn geschliffen.

Die mikroskopische Untersuchung der Präparate hatte Prof. H. Bücking in Strassburg freundlichst übernommen und mir über die Resultate derselben das Folgende mitgetheilt:

»Die Dünnschliffe des Türkis aus Californien zeigen unter dem Mikroskope ein Aggregat aus lauter kleinen Sphärolithen von deutlich erkennbarer, radialfaseriger und concentrisch-schaliger Textur, wie Sie bereits vollkommen richtig bemerkt haben. Es liegt also in der That kein einheitliches Individuum, sondern ein Aggregat und demzufolge eine Pseudomorphose vor.

»Die Sphärolithe sind äusserlich nicht immer scharf begrenzt, sondern gehen oft an den Berührungsstellen gleichsam in einander über. Zeigen

*) Kokscharow, Min. Russl. 5. S. 404. — Nach Breithaupt (N. Z. Miner. 495) schwankt diese Kante zwischen 40° und 40° 30'.

***) Dr. Moore's Bemühungen wird es vielleicht gelingen, über die Frage, ob der Granit in der Nachbarschaft der californischen Kallait-Fundstätte Apatit führe, Nachricht zu geben. — Als neuestens bekannt gewordene Localitäten von (makroskopischem) Apatit im Granit seien hier aus dem N. Jahrb. f. Min. u. s. w. erwähnt: Amelia Co., Virginia (W. Fontaine und G. König 1885, I.), der Kypusan-Berg, Prov. Kai, Japan (Wada, ebd.); die Halbinsel Aanneröd, Moss O, Norwegen (W. C. Brögger 1882, I.), ferner aus dieser Zeitschrift die Umgebung von Lyon und das Dep. Puy de Dôme (F. Gonnard, VI. 303, IX. 594 und 595), endlich Striegau (Hintze, VII. 594).

sie aber eine deutliche Begrenzung, so werden sie umgeben von einer äusserst feinkörnigen Grundmasse, welche in ihrer Structur an die der früher untersuchten Türkise erinnert, oder es sind wohl auch die zwischen ihnen befindlichen Räume unerfüllt, so dass dadurch an einzelnen Stellen eine poröse Beschaffenheit entsteht. Zuweilen treten mehrere Sphärolithe zu perlschnurartigen mannigfach hin- und hergebogenen Reihen zusammen.

»Bei schwächerer (90facher) Vergrösserung wird in einigen etwas dickeren Präparaten eine eigenthümliche Maschenstructur sichtbar. Die genauere Untersuchung lehrt, dass sie dadurch hervorgerufen wird, dass die heller gefärbten Sphärolithe von kleinen dunkeln, anscheinend isotropen Körnchen umgeben werden, die sich zu mehr oder weniger geschlossenen schmalen Zonen rings um die Sphärolithe anordnen. Sie machen den Eindruck von Zersetzungsproducten, welche vielleicht die in den Zwischenräumen zwischen den Sphärolithen vorhanden gewesene Grundmasse geliefert hat.

»Noch unzersetzt erscheint die letztere an einzelnen Stellen, welche im Dünnschliff auch durch einen mehr gelblichen Ton gekennzeichnet und weniger durchsichtig sind; sie kann insbesondere da, wo zwischen gekreuzten Nicols deutlich hervortretende Sphärolithe zu perlschnurartigen gewundenen Ketten sich aneinanderreihen, um diese herum beobachtet werden und scheint aus lauter kleinen doppeltbrechenden Körnchen zu bestehen. Bei gekreuzten Nicols treten aus ihr einzelne weitere Sphärolithe hervor; letztere besitzen aber, offenbar weil sie von der dunkelgrau erscheinenden Grundmasse überdeckt sind, nur undeutliche, verschwommene Contouren. Auch die isotrope Substanz, welche als Hülle um die Sphärolithe beobachtet wurde, scheint fein vertheilt in der Grundmasse einzelner Schriffe vorhanden zu sein, vielleicht als ein Zersetzungsproduct; wenigstens machten einzelne Körnchen vollkommen den Eindruck isotroper Partikel; bei der äusserst feinkörnigen Beschaffenheit der Grundmasse war aber eine sichere Bestimmung nicht möglich.

»An vielen Stellen und zumal da, wo sie in den Zwischenräumen zwischen den Sphärolithen eingeklemmt liegt, tritt die Grundmasse nur scheinbar in Gegensatz zu den Sphärolithen — und darin schliesse ich mich vollkommen Ihrer Auffassung an. Hier mag die Schlißfläche einzelne Sphärolithe tangential getroffen haben; die querdurchschnittenen Fasern der Sphärolithe machen dann zwischen gekreuzten Nicols ganz den Eindruck einer feinkörnigen Grundmasse.

»Was das optische Verhalten der Sphärolithe anlangt, so lässt sich in manchen von ihnen zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz sehr deutlich erkennen. Dasselbe liegt unter $30-45^{\circ}$ gegen die Nicolhaupt-schnitte geneigt. Die zu den Sphärolithen zusammentretenden Fasern werden deshalb wohl nur monosymmetrisch oder asymmetrisch sein können.

»Die früher von mir untersuchten Türkise zeigen in ihrer Structur keine Aehnlichkeit mit dem vorliegenden. Mit den Sphärolithen besitzen nur die in dem Türkise aus dem Columbusdistricte Nevada's (diese Zeitschr. 3, 84) beobachteten radialfaserigen Gebilde mit concentrisch-schaligem Aufbau eine vollkommene Analogie; doch sind diese in dem letzterwähnten Türkise lediglich auf die dünne Grenzschicht gegen das Nebengestein beschränkt. Die Chalcedon-ähnlichen Gebilde im Türkis von Nichabur (diese Zeitschr. 2. 165) und in jenem von Steine in Schlesien und Oelsnitz in Sachsen haben keinen so deutlich erkennbaren radialfaserigen Bau. Auch sind die Sphärolithe in den vorliegenden Präparaten weit kleiner, als die im Türkis vom Megarathale vorhandenen ringförmigen Partien; ihr Durchmesser beträgt durchschnittlich nur 0,02 — 0,04 mm; einzelne sind noch kleiner, wenige grösser.

»Bezüglich der Vertheilung des Farbstoffes liess sich nichts mit Sicherheit constatiren. Auch die an den beiden von Ihnen mir gütigst überlassenen Splintern angestellten Glühversuche führten zu keinem bemerkenswerthen Resultate.

»Es finden sich allerdings — darin ähnlich dem Türkis von Nichabur, von Steine und von Oelsnitz — neben stärker gefärbten auch schwächer gefärbte Stellen, dann aber auch vollkommen weisse, wolkig getrübe Partien von unregelmässiger Begrenzung. Ein eigentlicher Träger des Farbstoffes ist aber auch bei stärkster Vergrösserung nicht zu erkennen. Die helleren Partien scheinen nur gebleicht, die weissen, wolkig getrüben Stellen etwas mehr zersetzt zu sein; sie sind im Dünnschliff nicht so durchsichtig als die hellblaugrün gefärbten.

»Von den einzelnen Sphärolithen sind sehr viele vom Centrum bis zur Peripherie gleichmässig gefärbt, während bei anderen häufig das Innere stärker gefärbt erscheint als der Rand; letzteres dürfte wohl aber nicht durch eine ungleiche Vertheilung des Farbstoffes in den Fasern, sondern dadurch veranlasst sein, dass im Centrum der Sphärolithe die Fasern dichter an einander lagern als an der Peripherie, dort also mehr Zusammenstellungsflächen vorhanden sind, als in einem gleich grossen Raume weiter nach aussen. Immerhin mag aber die Kupferverbindung durch den ganzen Türkis nicht gleichmässig vertheilt sein.

»Als Einsprenglinge von untergeordneter Bedeutung erscheinen Biotit und Quarz. In den bis 0,3 mm grossen Körnern des letzteren sind Flüssigkeitseinschlüsse mit einfacher Libelle nicht selten. Neben dem Quarz findet sich stellenweise recht reichlich ein schwach röthlich gefärbtes isotropes Mineral ohne ebenflächige Begrenzung, das ganz ähnlich wie Granat aussieht. Der Durchmesser der Körner betrug etwa 0,1 mm. Wie es sich gegen Säuren verhält, habe ich nicht untersuchen können.

»Wenn man annehmen darf, dass die in den untersuchten Dünnschliffen

vorhandene Structur der ganzen Türkismasse eigen ist, so würde das neue Türkisvorkommen sich recht wohl von allen sonst bekannten und untersuchten Türkisvorkommnissen unterscheiden lassen.«

II. Die Substanz*).

Das zur Analyse bestimmte Stück wurde gröblich zerkleinert und die reinsten Fragmente mittelst einer Lupe ausgelesen.

Ihre Härte wurde = 6, das Volumgewicht im Pyknometer = 2,798 bis 2,815, im Mittel = 2,806 bei 15° C. gefunden. Farbe hellgrünlichblau auf dem frischen flachmuscheligen Bruche, grünlich auf den natürlichen Flächen. Vor dem Löthrohre decrepitirend, die Probe schwärzt sich anscheinend gleichmässig und färbt die Flamme grün, schmilzt aber nicht, obwohl die geglühte Oberfläche unter der Lupe wie verglast erscheint. Im Kölbchen decrepitirt und schwärzt sich das Mineral und giebt viel Wasser von neutraler Reaction und brenzlichem Geruche ab.

Durch eine qualitative Analyse wurden Thonerde, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Phosphorsäure und Wasser nachgewiesen. Auf Eisenoxydul und Fluor wurde besonders, aber ohne Erfolg geprüft.

Für die quantitative Analyse wurde das feingepulverte Mineral in einem durch Chlorcalcium getrockneten Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur bis zum constanten Gewichte getrocknet. Da für die Analysen nur wenig Substanz verfügbar war, musste die Wasserbestimmung in derselben Menge, welche zur Ermittlung der übrigen Bestandtheile diente, vorgenommen werden. Aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer durch Glühen herbeigeführten Veränderung in der Basicität der Phosphorsäure wurde die Trennung der letzteren von den Basen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure ausgeführt. Die Phosphorsäure wurde unter Anwendung der üblichen Vorsichtsmassregeln als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rückstand der Schmelze wurde durch wiederholte Behandlung mit HCl und Eindampfen von Kieselsäure befreit, die filtrirte Lösung mit H_2S übersättigt und, nach Absetzen des Niederschlages, filtrirt. Der gewaschene Niederschlag wurde dann mit $HAmS$ zur Entfernung des vom Tiegel herrührenden Platinsulfids behandelt und das ungelöst bleibende Kupfersulfid nach der Rose'schen Methode geglüht und gewogen. Das Filtrat vom Niederschlage durch H_2S wurde mit frischbereitetem $HAmS$ versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in HCl gelöst und die Thonerde und Eisenoxyd in üblicher Weise mittelst Kalilauge getrennt. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Thonerdelösung wurde durch Uebersättigung mit HCl und Ein-

*) Von Dr. G. E. Moore.

trocknen von Kieselsäure befreit und hierauf aus der filtrirten Lösung die Thonerde mit *HAmS* gefällt. Durch Prüfung sämtlicher während der Analyse erhaltenen Niederschläge und rückständigen Lösungen wurde die Vollständigkeit der Trennung und Reinheit der gewogenen Verbindungen constatirt.

Nach der angegebenen Methode wurden zwei Analysen, die erste mit 0,7675, die zweite mit 0,9643 g der trockenen gepulverten Substanz ausgeführt.

K. aus Californien.			Atomverhältniss				
	I.	II.	Mittel		(P = 1)		
Al_2O_3	35,88	36,07	35,98 = Al	19,167	0,702	1,498	} 1,578
Fe_2O_3	2,89	3,09	2,99 = Fe	2,094	0,037	0,080	
CuO	7,79	7,81	7,80 = Cu	6,231	0,098	0,210	
P_2O_5	33,35	33,08	33,21 = P	14,512	0,468	1,000	
H_2O	19,87	20,10	19,98 = H	2,225	2,225	4,747	
				99,96			

Das Verhältniss $\overset{III}{R} : \overset{II}{R} : P : H$ ist demnach 1,58 : 0,21 : 1 : 4,75 oder 3,15 : 0,42 : 2 : 9,50.

Unter den vorliegenden Kallait-Analysen entspricht wohl nur jene des Kallait von Nichabur, durch A. H. Church*), den heutigen Anforderungen bezüglich der Zuverlässigkeit und Genauigkeit.

K. von Nichabur (Church)			Atomverhältniss			
					(P = 1)	
Al_2O_3	40,49	= Al	21,413	0,784	1,691	} 0,221
FeO	2,21	= Fe	1,789	0,031	0,066	
MnO	0,36	= Mn	0,279	0,005	0,011	
CuO	5,27	= Cu	4,209	0,066	0,143	
P_2O_5	32,86	= P_2O_5	14,357	0,464	1,000	
H_2O	19,34	= H	2,154	2,154	4,644	
			100,23			

In diesem Falle ist das Verhältniss $\overset{III}{R} : \overset{II}{R} : P : H = 1,69 : 0,22 : 1 : 4,64$ oder 3,38 : 0,44 : 2 : 9,29, welches von dem aus der Analyse des californischen Kallait abgeleiteten Verhältnisse nicht mehr abweicht, als bei einem kryptokrystallinischen Aggregate dieser Art zu erwarten ist, zumal da aus den Untersuchungen H. Bücking's**) hervorgeht, dass im Nichabur-Kallait wohl eingestreute Feldspaththeilchen enthalten sein konnten.

Die Frage nach der Deutung der analytischen Resultate deckt sich mit

*) Chemical News 10. 290.

**) Diese Zeitschr. 2. 163.

jener, ob im Kallait eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge vorliege. Soweit unsere mikroskopischen Untersuchungsmittel zu urtheilen gestatten, scheint das Mineral homogen zu sein, doch ist die Möglichkeit nicht unbedingt ausgeschlossen, dass in den Sphärolithen, aus welchen das Mineral besteht, neben dem Hauptbestandtheile auch noch andere Substanzen vorhanden seien.

Aus den vorliegenden Kallait-Analysen ist ersichtlich, dass das Mineral hauptsächlich aus Thonerde-Phosphat besteht, dessen Färbung durch eine Kupferverbindung bedingt ist. Da Kupferbestimmungen schon genauer ausführbar waren zur Zeit als die Methoden zur sicheren Trennung der Thonerde und Phosphorsäure noch zu wünschen übrig liessen, dürfen wir in dem erheblich schwankenden Kupfergehalte der früheren Analysen den Beweis dafür sehen, dass die fragliche Kupferverbindung nicht wesentlich zur Constitution des Minerals gehört, sondern dass sie entweder als Beimengung oder etwa in isomorpher Vertretung des Hauptbestandtheiles vorkomme. Bezüglich dieser Frage schien es von Interesse, zu untersuchen, ob durch Einwirkung von Reagentien die Vertheilung der Kupferverbindung im Minerale nicht deutlicher sichtbar gemacht werden könne.

Zu den charakteristischen Eigenschaften des Kallait gehört die Braunfärbung, welche derselbe durch Glühen erfährt. Bücking*) hat die Einwirkung der Wärme am sogenannten »Persischen Türkis« und vom Megarathal studirt und gefunden, dass das geglühte Mineral nach wie vor dem Glühen aus einem Aggregate doppeltbrechender Individuen besteht, und dass die beim Glühen auftretende braune Farbe durch Abscheidungen von Kupferoxyd in unregelmässiger Vertheilung bedingt sei.

Um diese Veränderungen weiter zu verfolgen, wurden folgende Versuche angestellt.

Zur Ermittlung der Beziehungen zwischen der Farbenveränderung und dem Wasserverluste wurde die Wasserbestimmung in der Analyse II (Gew. = 0,9643 g) bei allmählig gesteigerter Temperatur ausgeführt.

Farbe:	Temperatur:	Gewichtsverlust:	Proc. Wasser:
Weiss	180° C.	0,0248	2,57
beginnende Bräunung	anfang. Rothgluth	0,1642	16,72
	Dunkelroth	0,0040	0,10
	Kirschroth	0,0043	0,13
	Hochroth	0,0021	0,22
Chocoladebraun	Weissgluth	0,0034	0,35
		0,1938 g	20,09 %

Es scheint demnach die beim Erhitzen auftretende dunkle Färbung

*) Loc. cit.

weniger durch den Wasserverlust bedingt zu sein, als durch eine unter dem Einfluss der Wärme entstandene neue Kupferverbindung.

Um die, die Farbenveränderung begleitenden Veränderungen in der Structur des Minerals beobachten zu können, wurden zwei Bruchstücke bei sehr allmählig steigender Temperatur erhitzt, das erste bis zu anfangendem Rothglühen (bis die Farbe braun geworden), das zweite bis zur Weissgluth. Aus beiden Stückchen wurden dann Dünnschliffe angefertigt und in Balsam montirt.

Der Dünnschliff aus der bis zur Weissgluth erhitzten Probe hatte das Aussehen einer durchsichtigen braunen glasartigen Masse, welche sich nach allen Richtungen von Rissen durchsetzt und in sehr kleine Fragmente vertheilt zeigte. Die mittleren Theile dieser Fragmente waren sämmtlich dunkler als die peripherischen Partien gefärbt. Durch das ausgeschiedene Kupferoxyd war das Präparat fast undurchsichtig geworden und daher die Structur und Doppelbrechung kaum mehr zu erkennen.

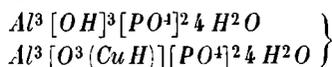
Der Dünnschliff von der bis zur beginnenden Rothgluth erhitzten Probe zeigte Folgendes. Die Masse war etwas rissig geworden, jedoch behielten die radialen Aggregate annähernd ihre ursprüngliche rundliche Gestalt. Die Sphärolithe waren im mittleren Theile braun geworden, gegen den Rand hin verlief die Färbung allmählig ins Gelbliche. In den weniger intensiv gefärbten Stellen liess sich die krystallinische Structur, sowie die Doppelbrechung noch recht deutlich erkennen, nicht aber in den dunkleren Partien.

Ein etwa 0,03 mm dicker Dünnschliff aus einem frischen Stücke wurde mittelst Aether von der Glasplatte abgelöst, wiederholt mit Aether, dann mit Alkohol, zuletzt mit Wasser gewaschen und hierauf in frischbereitetem Ammoniumsulfid durch zwölf Stunden liegen gelassen. Unter dem Mikroskope zeigte der auf diese Art behandelte und in Balsam montirte Dünnschliff ein an die schwach geglühte Probe erinnerndes Aussehen, nur waren die Verschiedenheiten in der Farbenvertheilung hier weit schöner und schärfer ausgeprägt. Die mittleren Theile der einzelnen Sphärolithe waren auch hier sämmtlich bräunlich gefärbt, die peripherischen Partien in der Mehrzahl beinahe oder ganz farblos. Im Allgemeinen war die Farbe der scheinbar körnigen Aggregate beinahe so dunkel wie die Mitte der Sphärolithe, das körnige Aussehen war aber weit deutlicher sichtbar als vor der Behandlung mit Ammoniumsulfid.

Die oben mitgetheilten Resultate scheinen den Schluss zu rechtfertigen, dass die blaufärbende Kupferverbindung nicht gleichmässig durch die Substanz des Kallait vertheilt sei, sondern dass sie hauptsächlich in den mittleren Partien der Sphärolithe vorkomme. —

Aus dem aus der Analyse folgenden Atom-Verhältnisse $\overset{\text{III}}{R} : \overset{\text{II}}{R} : P : H = 3,45 : 0,42 : 2 : 9,50$ lässt sich für den californischen Kallait die Formel

$Al^3 [O(H^{\frac{2}{3}} Cu^{\frac{1}{6}})]^3 [PO^4]^2 \cdot 4H^2O$ ableiten, welche sich der von Groth*) dem Wavellit zugeschriebenen Formel $Al^3 [OH]^3 [PO^4]^2 \cdot 4\frac{1}{2}H^2O$ nähert, worin aber ein Drittel des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt erscheint. Nach Verdoppelung obiger Formel lässt sich dieselbe wie folgt zerlegen:



Diese Formel stellt eine Mischung von zwei ähnlichen basischen wasserhaltigen Thonerdephosphaten dar, in deren einem 2 Atome des Hydroxylwasserstoffs durch 1 Atom Kupfer ersetzt sind. Die theoretische Zusammensetzung einer solchen Mischung wäre:

	Berechnet:	Gefunden**):	
		Californien	Nichabur
6 Al = 3 Al ₂ O ₃ = 307,44	36,48	38,38	39,99
4 P = 2 P ₂ O ₅ = 283,44	33,36	33,65	32,70
Cu = CuO = 79,26	9,32	7,90	8,07
20 H = 10 H ₂ O = 179,60	21,44	20,07	19,24
	<u>849,74</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Obige Formel, obwohl sie der Zusammensetzung des californischen Kallait annähernd entspricht, lässt die wichtige Thatsache unberücksichtigt, dass, wie die Versuche mit den Dünnschliffen erweisen, die kupferhaltige Verbindung durch Wärme leichter als die kupferfreie zersetzbar ist, welches Verhalten mit der Annahme zweier ähnlicher Phosphate wohl nicht gut im Einklange steht.

Die analytischen Resultate lassen aber auch die Annahme zu, dass neben dem Thonerdephosphat ein Kupfer-Aluminat vorhanden sei.

Bis jetzt ist nur ein Kupfer-Aluminat bekannt geworden, nämlich das von A. H. Church***) als Namaqualit beschriebene Mineral.

Namaqualit (Church).		Atom-Verhältniss:	
		(Al = 1)	
Al ₂ O ₃	45,29 = Al	8,446 = 0,298 =	1,000
CuO	44,74 = Cu	35,734 = 0,565 =	1,892
CaO	3,42 = Ca	2,443 = 0,064 =	0,205
MgO	2,04 = Mg	1,206 = 0,050 =	0,169
H ₂ O	32,38 = H	3,606 = 3,606 =	12,084
SiO ₂	2,25 = Si	1,054 = 0,038 =	0,126
	<u>100,09</u>		

Wenn man sich die Kieselsäure mit der entsprechenden Menge der

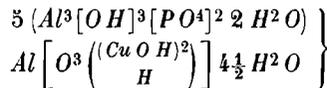
*) Tabellarische Uebersicht der Mineralien, 2. Aufl. S. 69.

**) Die Metalle $\frac{H}{2}$ als Al₂O₃ und $\frac{H}{2}$ als CuO gerechnet.

***) Journal of the Chemical Society [2] 8, 4.

Oxyde $\overset{H}{R}O$ zu einem neutralen Orthosilicate (Singulosilicate) verbunden denkt, so ist das Atom-Verhältniss $Al : \overset{H}{R} : H = 1 : 2,14 : 12,08$, welches für den Namaqualit zur Formel $Al \left[O^3 \left(\begin{smallmatrix} (Cu O H)^2 \\ H \end{smallmatrix} \right) \right] 4\frac{1}{2} H^2 O$ führt, dem Aluminium-Hydroxyde $Al[OH]^3 4H^2 O$ entsprechend, worin zwei Hydroxylwasserstoffatome durch den Rest $(Cu OH)^1$ ersetzt sind.

Unter der Annahme, dass das Kupfer im Kallait als Namaqualit enthalten sei, liesse sich demnach die Formel des ersteren Minerals schreiben:



worin das Thonerdephosphat die Constitution des Wavellit weniger $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser besitzt. Die theoretische Zusammensetzung eines solchen Gemenges wäre:

		Berechnet :	Gefunden :	
			Californien	Nichabur
16 Al	= 8 Al ₂ O ₃	= 819,85 = 38,87	38,38	39,99
10 P	= 5 P ₂ O ₅	= 708,60 = 33,60	33,65	32,70
2 Cu	= 2 CuO	= 158,50 = 7,59	7,90	8,07
47 H	= 23½ H ₂ O	= 422,05 = 20,01	20,07	19,24
		2109,00	100,00	100,00

Nach den heutigen Erfahrungen über das Verhalten des Kallait kann man sich weder für die eine noch die andere der angegebenen Formeln bestimmt entscheiden, wiewohl die Namaqualit-Formel den durch Wärme herbeigeführten Veränderungen besser Rechnung trägt als jene, welche auf der Voraussetzung von zwei analog zusammengesetzten und daher wohl isomorphen Thonerde-Phosphaten beruht.