## Zur Kenntniss der Thonerdehydrophosphate

VOL

# Herrn Dr. Theodor Petersen in Frankfurt am Main.

### 1. Coeruleolactin, $\ddot{\mathbf{H}}_1$ , $\ddot{\mathbf{P}}_2$ +10 $\dot{\mathbf{H}}$ , ein neues Mineral.

Vor einiger Zeit hat sich bei Katzenellnbogen in dem an Phosphaten so reichen Nassau ein Mineral gefunden, welches beim ersten Anblick dem Kalaït, insbesondere dem schlesischen, sehr ähnlich sich darstellt. Herr Bergrath Stein in Wiesbaden hatte die Freundlichkeit, mich mit diesem Vorkommen bekannt zu machen und mir zur Untersuchung geeignetes Material zur Verfügung zu stellen, mir auch die Nachrichten mitzutheilen, welche er von dem mit dem Funde näher bekannten Herrn Bergwerksdirector Herget in Diez darüber erhalten.

Werden die Eigenschaften und Bestandtheile dieses bemerkenswerthen Thonerdephosphates mit denjenigen verwandter ähnlicher Fossilien verglichen, so ergibt sich, dass dasselbe neu und etwa zwischen Kalaït und Wavellit in der Mitte steht, in physikalischer Beziehung dem ersteren, in chemischer dem letzteren sich nähernd. Wegen seiner gewöhnlich bläulich milchweissen Farbe habe ich die Bezeichnung "Coeruleolactin" dafür in Anwendung zu bringen mir erlaubt.

Dieses Mineral wurde auf der Grube Rindsberg bei Katzenellnbogen in einem Lager von Brauneisenstein, in dessen Hangendem Kieselschiefer ansteht, angetroffen. Es durchzieht hier in Schnüren und Adern von Papier- bis Zolldicke, an Kluftstellen mit traubig nierenförmigen Ausbildungen versehen, den häufig

Jahrbuch 1871. 23

Kieselschieferstückehen enthaltenden Brauneisenstein, einzelne Stücke stellen geradezu ein durch dasselbe verkittetes Conglomerat von Brauneisenstein und Kieselschiefertheilen dar.

Der Coeruleolactin ist matt und gewöhnlich milchweiss in schwach kupferblau, einzelne Partien erscheinen in etwas stärkerem Blau auf hellerem Grunde geflammt, zuweilen, besonders in dünnen Schnüren erscheint er fast weiss, häufiger grünlichweiss an der Oberfläche oder an verwitterten Stellen. Einige gefundene Stücke von ziemlich lebhaft blauer Farbe wären zum Schleifen wohl geeignet.

Der Körper ist krypto- bis mikrokrystallinisch, im Bruch muschelig, uneben bis lakig, schwach durchscheinend, etwas fettig anzufühlen, weiss im Strich, ebenso das Pulver. Unschmelzbar decrepitirt er beim Erhitzen auf der Kohle und wird dabei schwach röthlich bis grau (wohl von ausgeschiedenem Kupferoxydul resp. Oxyd herrührend), mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht schön blau, mit Schwefelsäure ebenso behandelt, zeigt die Löthrohrflamme grünliche Phosphorsäurereaction. Die klare Perle von Phosphorsalz und Borax reagirt schwach auf Kupfer.

Das Vol. Gew. wurde mit auserlesenen kleinen Stückchen zu 2,593 bei 18°, mit einem grösseren Stücke zu 2,552 bei 19° bestimmt (Mittel 2,57). Die Härte ist 5. Mineralsäuren bewirken leichte Auflösung, auch kaustisches Kali und Natron wirkt lösend.

Die Zusammensetzung des neuen Minerals ergibt sich aus den nachfolgenden Bestimmungen. Hinsichtlich der Analyse bemerke ich für diesen und ähnliche Fälle, dass nach Abscheidung der Kieselerde und Prüfung resp. Fällung mit Schwefelwasserstoff die am besten salpetersaure Auflösung mit Ammon beinahe neutralisirt, mit Essigsäure versetzt und wieder mit Ammon grösstentheils abgestumpft wird. Thonerde, Eisenoxyd (Chromoxyd) und Phosphorsäure fallen in der Wärme leicht aus (leichter wie mit Natriumacetat), das Filtrat kann nach dem Versetzen mit noch wenigem Eisenchlorid bis zur röthlichen Färbung und neuem Aufkochen von etwa noch nicht gefällter Phosphorsäure befreit und sodann auf Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien untersucht werden. Den Thonerde-Niederschlag

theile ich nach dem Glühen und Wiegen in zwei Theile. Der eine wird in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure mit Molybdänsäure \* ausgebracht, der andere mit Soda unter Zusatz von ein wenig Salpeter und einem Korn reinem Kaliumhydrat verschmolzen, dann mit Wasser ausgelaugt: Eisenoxyd ungelöst (nach dem Wiegen durch Titriren mit Chamäleon zu controliren); Filtrat, wiederum getheilt, in der einen Hälfte auf Chromsäure geprüft \*\*, in der anderen die Phosphorsäure zum zweiten Male bestimmt.

#### Versuche.

- Angew. 1,0343 Grm. Längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Glühverlust 0,2240 Grm. Kieselsäure 0,0188 Grm. Phosphorsäure 0,3753 Grm. Thonerde 0,3631 Grm. Eisenoxyd 0,0096 Grm. Kupferoxyd 0,0144 Grm. Zinkoxyd Spur. Kalk 0,0601 Grm. Magnesia 0,0020 Grm.
- Angew. 1,1559 Grm. Bei 100° getrocknet.
   Glühverlust 0,2438 Grm. Magnesiumpyrophosphat 0,6560 Grm.
- 3. Angew. 0,2960 Grm. Bei 100-105° getrocknet. Glühverlust 0,0620. Magnesiumpyrophosphat 0,1685 Grm.
- 4. Angew. 1,4578 Grm. Auserlesene Stückchen.

  Spec. Gew. im Fläschchen bestimmt 2,593 bei 18°.
- 5. Angew. 0,5320. Ein Stück.

Spec. Gew. durch Einhängen bestimmt 2,552 bei 190.

6. Konnte eine Spur Fluor und eine sehr geringe Spur Kohlensäure constatirt werden.

Aus vorstehenden Zahlen ergibt sich folgende Zusammensetzung:

T71 1				- 00
Kieselsäure				1,82
Phosphorsäi	are	)		36,33
Thonerde				35,11
Eisenoxyd				0,93
Kupferoxyd				1,40
Zinkoxyd				Spur
Kalk				2,41
Magnesia				0,20
Fluor .				Spur
Wasser .				21,23
				99,43.

<sup>\*</sup> S. meine Bemerkungen in den Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt in Wien, 1868, 347 und 1869, 80.

<sup>\*\*</sup> S. meine Bemerk, in diesem Jahrb. 1869, 39.

Das Eisenoxyd gehört wohl im Wesentlichen Spuren von anhängendem Brauneisenstein an. Wird es solchergestalt in Abrechnung gebracht, ebenso Kieselsäure, ferner Kupferoxyd, Kalk und Magnesia mit der betreffenden Phosphorsäure (2,04+0,23+1,00=3,27) als neutrale Orthophosphate (eine allenfalls auf Kupferphosphat entfallende, jedenfalls sehr geringe Wassermenge blieb dabei unberücksichtigt), so erübrigen

			A	uf	10	0 gebracl	ht
Phosphorsäure		33,06				37,04	
Thonerde .		35,11				39,34	
Wasser		21,09				23,62	
		89,26				100,00.	

Die Formel des Coeruleolactins wird daher durch  $\ddot{\mathbf{H}}_{13}$   $\ddot{\mathbf{F}}_{2}$  +  $10\ddot{\mathbf{H}}$  ausgedrückt, welche verlangt:

Kalaït und Wavellit stellen sich mit folgender Mischung daneben:

	Kalaït		Wavellit		
	$\ddot{\mathbf{A}}\mathbf{I}_{2}\ddot{\mathbf{P}}+5\dot{\mathbf{H}}$	$\ddot{\mathbf{H}}_{3}\ddot{\ddot{\mathbf{P}}}_{2}+10\dot{\mathbf{H}}_{3}$	$\ddot{\mathbf{H}}_{13}\ddot{\mathbf{P}}_{2}+12\mathbf{H}$		
Phosphorsäure	. 32,42 .	36,74	. 35,11		
Thonerde .	. 47,03 .	39,97	. 38,19		
Wasser	. 20,55 .	23,29	. 26,70		
	100,00	100,00	100,00		

Das Muttergestein des orientalischen und schlesischen Türkises, auch des sächsischen Variscits ist bekanntlich Kieselschiefer. Auch in unserem Falle ist Kieselschiefer, der übrigens in verschiedenen Niveau's der paläozoischen Gesteine Nassau's angetroffen wird, im Hangenden benachbart, der den Coeruleolactin bergende, reichlich Kieselschiefertrümmer enthaltende Brauneisenstein aber offenbar eine jüngere Bildung wie jener Schiefer. Auch Phosphoritlager befinden sich in dortiger Gegend, wenn auch vereinzelt, mit Kieselschiefer \* in Contact. Wenn ich aber früher die nassauischen Phosphoritlager auf den nicht unerheblichen Phosphorsäure-Gehalt der Diabase zurückzuführen nicht

<sup>\*</sup> Vergl. Stein, über das Vorkommon von phosphors. Kalk in der Lahn- und Dillgegend, p. 22, 41.

Anstand nahm, welche Ansicht ich noch heute vertrete, so glaube ich jetzt auch die natürlichste Phosphorsäurequelle des Coeruleolactins in demselben, in Nassau so verbreiteten Eruptivgestein der Übergangsperiode suchen zu müssen, umsomehr, als östlich von Katzenellnbogen mehrfach Diabas und ein ausgedehnter Zug von Schalstein (Diabastrümmergestein) vorkommt. Das Eisensteinlager ist an der Stelle, wo der Coeruleolactin sich gefunden hat, wegen zu grossen Phosphorsäuregehaltes des Erzes nicht mehr in Betrieb.

### 2. Variscit AIP + 4H.

Dieses von Breithaupt \* bestimmte Mineral ist zu Messbach bei Plauen im sächsischen Voigtlande mit Quarz im Kieselschiefer vorgekommen, aber bislang nicht näher chemisch untersucht worden. Seine Ähnlichkeit mit Coeruleolactin liess mich die Untersuchung desselben sehr wünschenswerth erscheinen, die in der That auch dadurch ermöglicht wurde, dass mir Herr Dr. C. Koch dahier ein in seinem Besitz befindliches altes Originalstück aus der ehemals v. Leonhard'schen Sammlung zur Verfügung zu stellen die Freundlichkeit hatte.

Der Variscit wird in den Mineralogien als amorph aufgeführt \*\*. Derjenige des in Rede stehenden Handstückes ist deutlich krystallinisch, schwach wachsglänzend, mehr oder weniger durchscheinend, gewöhnlich blass apfelgrün von Farbe, doch auch fast ungefärbt, etwas spröde, von uneben muscheligem Bruch und weissem Strich. Die Farbe des Pulvers ist beinahe weiss, nach dem Glühen ganz schwach röthlichgelb. Der Körper fühlt sich etwas fettig an. Das Vol. Gew. desselben wurde zu 2,408 bei 18° bestimmt (frühere Bestimmungen, wahrscheinlich mit amorphem Mineral ausgeführt, ergaben 2,34—2,38). Die Härte ist 5. Er durchzieht in dünnen Adern und Gangtrümmern den Schiefer und zeigt an kleinen Klüften traubig nierenförmige Ausbildung.

Im Kolben gibt der Variscit Wasser und färbt sich schwach

<sup>\*</sup> Journ. f. pract. Chem. X, 506.

<sup>\*\*</sup> Breithaupt macht in seiner Abhandlung in dieser Beziehung keine Angabe.

röthlichgelb. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, wird er blau, mit Schwefelsäure benetzt, ertheilt er der zugeführten Löthrohrslamme grüne Phosphorsäurereaction. In der Perle von Phosphorsalz und Borax löst er sich klar auf, die Perle zeigt indessen einen schwach gelblichgrünen Stich. Mineralsäuren lösen ihn ziemlich leicht, auch nach dem Glühen. Überhaupt ist die geglühte phosphorsaure Thonerde in selbst verdünnten Säuren leicht auslöslich, die geglühte Thonerde dagegen in Säuren sehr schwer löslich, was bei der Analyse von Phosphoriten wohl berücksichtigt werden muss. Auch starke Kali- oder Natronlauge lösen das Mineral.

Der Variscit ist vierfach gewässertes Thonerdeorthophosphat  $\ddot{\mathbf{H}}\ddot{\ddot{\mathbf{P}}} + 4\ddot{\mathbf{H}}$ 

#### Versuche.

1. Angew. 1,0085 Grm.

Spec. Gew. mit dem Fläschchen bestimmt 2,408 bei 18°.

 Angew. 0,9345 (bei 100° getrocknet). Nach Abzug von 0,0087 Grm. in Salpetersäure unlöslichem Eisenocker 0,9258 Grm.

Glühverlust 0,2116 Grm. Thonerde 0,2893 Gram. Eisenoxyd, nebst etwas Chromoxyd 0,0112 Grm. Magnesiumpyrophosphat 0,010 Grm. Calciumsulphat 0,0038 Grm. Magnesiumpyrophosphat (Phosphorsäurebestimmung) 0,6375 Grm.

3. Plattner hat dieselben Bestandtheile, die ich bestimmte, früher qualitativ nachgewiesen; Ammoniak, welches er angibt, konnte ich nicht entdecken, dagegen bei besonderer Prüfung sehr wenig Eisenoxydul.

	(	efunden	Berechnet für						
			$Al_2$	$\mathfrak{I}_3$ .	$P_2O_5 + 4H_2O$				
Phosphorsäure		44,05			44,80				
Thonerde		31,25			32,49				
Chromoxyd .	. ]								
Eisenoxyd .		1,21							
Eisenoxydul .									
Magnesia		0,41							
Kalk		0,18							
Wasser		22,85			-22,71				
		99,95			100,00.				

Der Variscit steht also in Eigenschaften und Zusammensetzung jenem Thonerdehydrophosphat nahe, welches in celtischen Gräbern zu Schmucksteinen verarbeitet aufgefunden und von DaMOUR \* als "Kallaïs"  $\ddot{\mathbf{H}} + 5\dot{\mathbf{H}}$  beschrieben wurde, vielleicht sind beide sogar identische Körper.

Ich stelle die bekannten Species natürlicher Thonerdehydrophosphate, welche immerhin noch genauer untersucht zu werden verdienen, schliesslich neben einander.

<sup>\*</sup> Compt. rend. LIX, 936 und dies. Jahrb. 1865, 475.

<sup>\*\*</sup> Wobei stets ein beträchtlicher Theil Thonerdephosphat durch  $\dot{R}_3\ddot{P}$  (R = Mg, Fe) ersetzt ist. Ob alle sogenannten Lazulithe ein und dasselbe Mineral darstellen, erscheint mir zu untersuchen nicht überflüssig.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: 1871

Autor(en)/Author(s): Petersen Theodor

Artikel/Article: Zur Kenntniss der Thonerdehydrophosphate 353-

359